

# 用作电致变色器件的 $\text{LiNbO}_3$ 离子导体薄膜的研究

张旭苹

(东南大学电子工程系, 南京 210096)

**摘 要** 采用射频溅射方法制备用作电致变色器件的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜, 利用频率外推法和 Wangner 极化法对所沉积的  $\text{LiNbO}_3$  离子导体薄膜的离子电导率进行了测试和计算, 给出了薄膜的光谱特性, 分析和讨论了薄膜制备工艺对薄膜结构和离子电导率的影响和作用。

**关键词** 铌酸锂, 离子导体, 薄膜, 电致变色。

## 1 引 言

离子导体薄膜是电致变色器件全固态化的关键材料。除要求室温下具有高的离子电导率外, 用作电致变色器件中的离子导体还必须满足下列要求:

- 1) 在具有高离子电导率  $\sigma_i$  (要求  $\sigma_i$  不低于  $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 的同时, 具有非常低的电子电导率  $\sigma_e$  ( $\sigma_e \leq 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );
- 2) 在所要求的光谱区域内 (通常为可见光区域) 具有高的透射率或反射率, 一般要求可见光透射率大于 75%;
- 3) 对邻近的电致变色材料和对电极材料无化学腐蚀性, 且不会与它们发生不可逆的化学反应;
- 4) 传导离子在变色层中具有足够的迁移率;
- 5) 容易制成薄膜。

虽然许多离子导体具有很高的离子电导率, 但由于上述各项条件的限制, 可用作电致变色器件离子导体的固体材料并不多。例如银离子导体是很好的离子导体, 但由于  $\text{Ag}^+$  在电致变色材料如  $\text{WO}_3$  中的迁移率很小<sup>[1]</sup>, 不适于用作电致变色器件中的离子导体材料; 另外, 由于全固态电致变色器件薄膜化的要求, 材料能否制成薄膜也很关键。例如  $\text{Na}^+$  在电致变色材料  $\text{WO}_3$  中具有较高的迁移率<sup>[2]</sup>, 典型的  $\text{Na}^+$  固体电解质有  $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_3\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (简称 Nasicon), 但它们难以制成薄膜, 故仍无法实现电致变色器件的薄膜化。

锂离子是直径最小的金属离子, 它在  $\text{WO}_3$  中具有较高的离子迁移率。因此,  $\text{Li}$  离子固体电解质受到了人们极大的关注<sup>[3]</sup>。本文介绍作者采用射频溅射方法制备  $\text{LiNbO}_3$  薄膜, 并对其电学特性和光学特性进行测试的结果。

## 2 实验原理与方法

### 2.1 薄膜制备方法

以单晶  $\text{LiNbO}_3$  切片作靶材, 采用射频磁控溅射方法制备  $\text{LiNbO}_3$  离子导体薄膜。功率源为国产 LG-B-500 型晶控高频电源, 频率为 13.56 MHz, 并通过 SP-II 型射频匹配器与溅射系统进行阻抗匹配。靶直径为 60 mm, 靶-基片距离为 50 mm。基片采用卤钨灯烘烤加热, 其温度通过固定在基片座上的热电偶测量, 并以电子温度控制器使其保持在所要求的温度上。在无外加热烘烤时, 薄膜的整个沉积过程中, 基片温度低于 80 °C。溅射前的本底真空度优于  $2 \times 10^{-3}$  Pa。溅射时通入纯度均为 99.999%、气量可分别进行控制的氧气和氩气的混合气体。

### 2.2 性能测试原理与方法

#### 2.2.1 光学性能的测试

薄膜厚度采用 TP-83 型椭偏仪进行测量。测量入射光为波长 632.8 nm 的 He-Ne 激光。待测薄膜沉积在抛光单晶硅片表面。可见光透射率的测试仪器为 722 型光栅分光光度计。待测薄膜沉积在普通载玻片表面。可见光透射率  $T(\nu)$  定义为:

$$T(\nu) = \frac{\int \bar{i}(\lambda) \Phi_{\nu}(\lambda) d\lambda}{\int \Phi_{\nu}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

式中  $\Phi_{\nu}$  为 CIE 标准施照体  $D_{65}$  相对光谱功率分布与 CIE 明视觉光谱光效率函数乘积值, 波长范围为 380~780 nm;  $T(\lambda)$  为所测试电致变色薄膜的透射率与波长的函数关系。

#### 2.2.2 离子电导率的测试

离子电导率的直接测试通常很困难<sup>[4]</sup>, 因此, 本文采用先测出全电导率与电子电导率, 然后计算得出离子电导率的方法。

1) 全电导率的测试采用频率外推法<sup>[5]</sup>, 在频率  $f$  下测得的电阻值  $R$  可以表示为无极化电阻  $R_{\infty}$  和电极极化容抗相串联的等效电路, 用方程式表示为

$$R = R_{\infty} + K / \sqrt{f} \quad (2)$$

式中  $K$  为与测量电极性质有关的常数。测量电路如图 1 所示。改变测试频率, 测得相应的电阻值, 并作出  $R \sim 1/\sqrt{f}$  曲线, 然后外推至频率无限大即  $K/\sqrt{f} \rightarrow 0$  时, 所得的外推值则为实际电阻值  $R_{\infty}$ 。

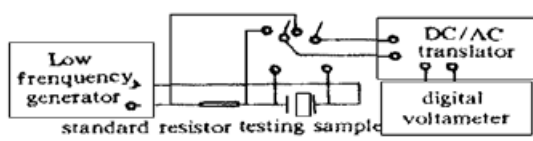


Fig. 1 Sketch drawing of total conductivity measuring circuit

2) 电子电导率的测试采用 Wagner 分极法<sup>[6]</sup>, 使用的测试单元结构为: 可逆电极|离子导体|不可逆电极。测试时, 可逆电极的极性为负, 不可逆电极的极性为正, 测量电压低于离子导体的分解电压。

对于一个固定尺寸的测试单元, 在保持测试环境温度(室温)不变, 测试电压高于 0.5 V 且低于电解质的分解电压的条件下, 测试单元的电流  $I$  为:

$$I = (RT/LF) [\sigma_e + \sigma_h \exp(VF/RT)] \quad (3)$$

式中  $\sigma_e$  和  $\sigma_h$  分别表示电子和空穴电导率,  $L$  为电解质厚度和面积之比,  $R$  和  $F$  分别为气体常数及法拉第常数,  $T$  为绝对温度。根据式(3), 由  $ILF/RT$  对  $\exp(VF/RT)$  作图, 所得直线的截距为  $\sigma_e$ , 而斜率为  $\sigma_h$ 。

电子电导率的测量电路与图 1 所示的全电导率测量电路相同, 只是使用直流稳压电源代

替低频信号发生器。与全电导率的测试单元结构相同,只是需以可逆电极取代 Ag 电极。测量在室温下进行。在恒定电压下,由于极化电势与时间有关,电流随时间有一定的下降趋势。因此,待电流值接近稳定时方能读数。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 薄膜制备工艺参数的控制

##### 3.1.1 氧含量

图 2 为溅射气体总压强 0.8 Pa,靶功率密度  $1.8 \text{ W/cm}^2$  时,溅射沉积速率随溅射气体中氧含量变化的关系曲线。图 2 表明,溅射气氛中氧含量与溅射沉积速率有密切的联系。在本实验系统中,当溅射气氛中  $\text{O}_2$  含量高于 45% 时,已不能产生放电,即沉积速率降低为零。而在  $\text{O}_2$  含量低于 12% 时,沉积速率基本不变,维持在  $6 \text{ nm/min}$  左右。氧含量在 12%~45% 之间时,随着 Ar- $\text{O}_2$  混合气体中  $\text{O}_2$  含量的增加,沉积速率下降。

##### 3.1.2 沉积温度

实验表明,基片温度对沉积速率有较大的影响。图 3 为溅射气体总压强 0.8 Pa,氧气分压强 0.08 Pa 时,沉积速率与基片温度的关系曲线。由图 3 可见,在 25~300  $^\circ\text{C}$  温度范围内,随着温度的升高,沉积速率单调下降。这表明基片表面是一个吸附控制反应。

此外随着基片温度的升高,基片表面沉积粒子的动能增加,粒子在基片表面的迁移率增高,从而使沉积薄膜晶格中的缺陷减小,密度随之增大;但进一步提高基片温度,沉积粒子团聚速度增加,晶粒尺寸变大,又会使密度降低。因此,将基片控制在适当温度上,可获得致密的沉积膜。本实验中的最佳基片温度为 150  $^\circ\text{C}$  左右。此时沉积膜呈非晶结构。

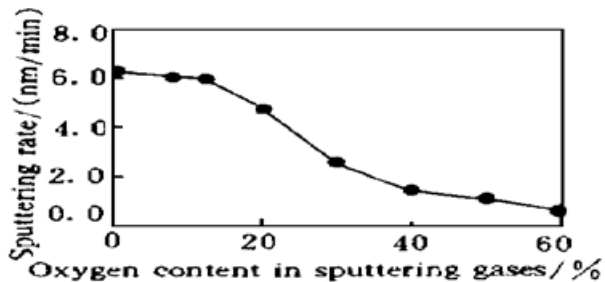


Fig. 2 The relationship between sputtering rate and oxygen content in sputtering gases

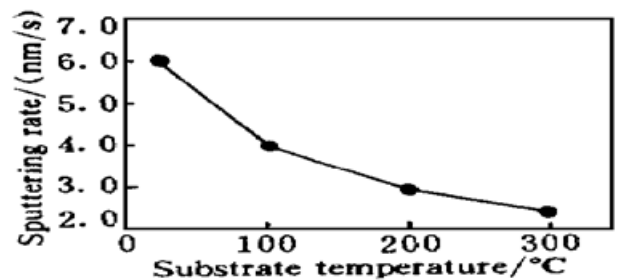


Fig. 3 The relationship between sputtering rate and substrate temperatures

##### 3.1.3 沉积速率

在沉积速率较低时,成核率也较低,因而薄膜的结构比较疏松,密度较小,且沉膜时间过长;随着沉积速率的增加,成核率随之增大,从而结晶细化,膜密度随之也增大。当沉积速率过高后,到达基片表面的沉积原子来不及规则排列,造成大量的晶格缺陷,因而密度再次呈下降趋势。实验中发现,当沉积速率高于  $6 \text{ nm/min}$  后,沉积膜中通孔数增加,薄膜两侧电极之间经常出现短路现象。

根据上述实验结果,本实验中制备  $\text{LiNbO}_3$  薄膜的最佳制备工艺确定为:溅射气体总压强 0.8 Pa,氧气分压强 0.1 Pa,基片温度 150  $^\circ\text{C}$ ,靶功率密度为  $1.5\sim 2 \text{ W/cm}^2$ ,沉积速率小于  $5 \text{ nm/min}$ 。

#### 3.2 全电导率

采用图1所示的测量电路,在 20 Hz~10 kHz 频率范围内,测量得到的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜样

品电阻与频率的关系曲线如图 4 所示。图中  $\text{LiNbO}_3$  薄膜的沉积采用上述最佳制备工艺, 薄膜厚度  $d = 5.4 \times 10^{-6} \text{ cm}$ , 电极面积  $S = 1 \text{ cm}^2$ 。根据(1)式, 将  $f$  推至  $\infty$  即  $1/\sqrt{f} \rightarrow 0$  时, 可得  $R_\infty = 26.5 \Omega$ , 由欧姆定律:

$$\sigma = d/RS \quad (4)$$

得  $\sigma_{\text{Li}} \approx 2 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。

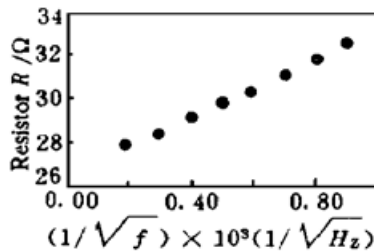


Fig. 4 The  $R \sim 1/\sqrt{f}$  curve for  $\text{LiNbO}_3$  thin film

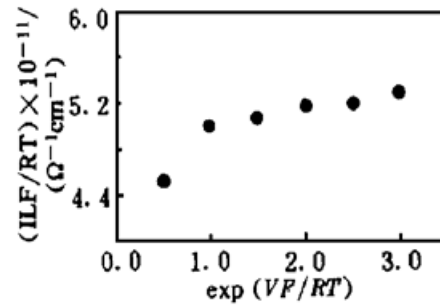


Fig. 5 A plot of  $ILF/RT$  vs.  $\exp(VF/RT)$

### 3.3 电子电导率

$\text{LiNbO}_3$  电子电导率的测试中, 可逆电极需采用锂或锂离子电解质。因锂极易氧化, 电极制作非常困难, 本实验中以  $\text{Li}^+$  电解质溶液作电极。图 5 给出了采用 Wanger 分极法对  $\text{LiNbO}_3$  电子电导进行测试的结果。由图 5 可见, 测试电压在  $0.5 \sim 3.5 \text{ V}$  范围内测得的电流与  $\exp(VF/RT)$  的关系曲线的斜率几乎为零, 由(3)式可知, 此时  $\sigma_h$  很小, 所测得的电导主要为电子电导。从图 5 中曲线的截距可得到  $\sigma_e = 5 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 即电子电阻率  $\rho_e = 2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 3.4 离子电导率

由全电导率  $\sigma_e$  的测量结果可知,  $\sigma_e \ll \sigma$ 。因此, 所测得的全电导率可认为就是离子电导率, 即  $\sigma_{\text{Li}^+} = \sigma = 2 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。

### 3.5 光谱特性

将  $\text{LiNbO}_3$  沉积在载玻片上, 以载玻片为参比样品, 对  $\text{LiNbO}_3$  薄膜进行可见光透射光谱分析, 测试结果如图 6 所示。由图 6 可见,  $\text{LiNbO}_3$  薄膜具有很高的可见光透射率, 根据(1)式可得其可见光平均透射率  $T_v = 92\%$ 。

### 3.6 薄膜结构对离子导体性能影响的讨论

电导测试结果表明, 与疏松的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜相比, 结构致密的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜具有较高的离子电导率和较低电子电导率<sup>[7]</sup>。作者认为致密的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜具有较高的离子电导率的原因是: 在致密的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜中,  $\text{Li}^+$  浓度较高, 并且  $\text{Li}^+$  位置之间相对靠得较近。因此, 可传导的  $\text{Li}^+$  较多, 也较容易; 而在密度较低的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜中, 不仅  $\text{Li}^+$  浓度低, 而且由于存在孔洞, 使部分  $\text{Li}^+$  的传导路径受阻或变长, 从而导致了较低的  $\text{Li}^+$  传导能力。同时, 孔洞处的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜较薄, 容易造成电子穿透, 使电子电导率增加。因此提高离子导体薄膜的致密度, 能使薄膜的离子电导率得到增加, 并使电子电导率降低。

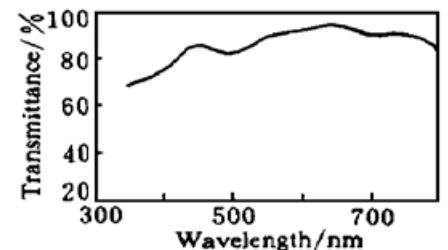


Fig. 6 The transmittance spectrum of  $\text{LiNbO}_3$  thin film

**结 论** 1) 射频溅射沉积 LiNbO<sub>3</sub> 离子导体薄膜具有离子导电性高、电子电导率低、可见光透射率高、易于制成薄膜且结构致密、牢固等特点。在本实验所选择的最佳制备工艺条件下获得的 LiNbO<sub>3</sub> 离子导体薄膜的离子电导率为  $2 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 电子电导率为  $5 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 透光率为 92%。已完全满足全固态电致变色器件的要求。

2) 制膜工艺对离子导体薄膜的结构以及离子导电性能影响较大。沉积速率和基片温度过高, 会导致沉积的 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜结构疏松, 而疏松多孔的薄膜离子电导率低且电子电导率高。因此, 要提高 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜的离子导电性能, 必须制备出致密均匀的薄膜。

感谢陈国平教授对本文工作的指导以及张浩康、朱民戟、茅昕辉等同志在本实验工作中给予的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] 彭国贤, 薛文进. 电子显示技术, 南京: 江苏科学技术出版社, 1987·173~ 174
- [2] G. G. Barma. Material and device properties of a solid state electrochromic display. *J. Electronic Materials*, 1979, **8**(2) ·153~ 173
- [3] R. B. Goldner, F. O. Arntz, G. Beretra *et al.*. A monolithic thin film electrochromic windows. *Solid State Ionics*, 1992, 53~ 56(Part 1) ·617~ 627
- [4] (日)工藤彻一, 笛木和雄 著, 董长治 译. 固体离子学, 北京: 北京工业大学出版社, 1992·46~ 54
- [5] 孙成文, 曹佳北. MgO 掺杂钠  $\beta$  氧化铝的电子电导. 硅酸盐学报, 1980, **9**(4) ·444~ 449
- [6] B. Ilschner. Determination of the electronic conductivity in silver halides by means of polarization measurements. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**(6) ·1109~ 1112
- [7] 张旭萍. 电致变色薄膜的研究. 博士论文, 南京: 东南大学, 1995·91~ 94

## Study on LiNbO<sub>3</sub> Ion Conductor Thin Film Used in Electrochromic Devices

Zhang Xuping

(Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

(Received 28 May 1997; revised 11 July 1997)

**Abstract** The LiNbO<sub>3</sub> ion conductor thin films used as ion conductors in all solid electrochromic devices were prepared by rf-magnetron sputtering. The ionic conductivity of deposited LiNbO<sub>3</sub> films were measured and calculated by means of frequency extension and Wagner polarization methods. The optical spectrum was given. The effect of film depositing technique on microstructure and ionic conductivity was discussed.

**Key words** LiNbO<sub>3</sub>, ion conductor, thin films, electrochromism.