

文章编号: 0253-2239(2009)05-1424-07

液氮冷却法全无机智能窗器件的制备及其性能研究

王怀义^{1,2} 刁训刚¹ 王武育³ 杨海刚¹ 郝维昌¹ 王 聪¹ 王天民¹

(¹北京航空航天大学理学院, 北京 100083; ²北京印刷学院基础部, 北京 102617)

³北京有色金属研究总院, 北京 100088

摘要 为降低溅射过程中基片温度的上升,进而成功制备非晶多孔、纳米微晶态电致变色薄膜和非晶态离子导电薄膜,介绍了一种配置于磁控溅射设备的液氮冷却装置。利用该装置制备了由 WO_3 、 NiO_x 和 LiNbO_3 薄膜组成的单基片全无机电致变色智能窗器件。采用分光光度计对该器件的电致变色性能进行了测试,并计算了它的漂白和着色态在 400 nm 到 800 nm 波长范围内的平均透射率。实验结果表明,经过 50 次循环后,该器件的漂白和着色态的平均透射率分别为 61.5% 和 5.5%。X 射线衍射和扫描电镜 (SEM) 图像显示,组成该器件的 WO_3 、 NiO_x 和 LiNbO_3 薄膜分别为非晶多孔、纳米微晶和非晶态结构。

关键词 薄膜; 磁控溅射; 液氮冷却; 全固态; 电致变色; 智能窗

中图分类号 O484.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092905.1424

Fabrication of All-Inorganic Smart Window Device by Cooling Substrate with Liquid Nitrogen and Study on Its Performance

Wang Huaiyi^{1,2} Diao Xungang¹ Wang Wuyu³ Yang Haigang¹

Hao Weichang¹ Wang Cong¹ Wang Tianmin¹

¹School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China

²Science Education Department, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102500, China

³General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China

Abstract In order to slow down the increase of substrate temperature during sputtering and then obtain electrochromic films with amorphous-porous or nano-microcrystalline structures and ion conductive film with amorphous state, a cooling facility based on liquid nitrogen, with magnetron sputtering installation has been proposed. By using the facility, a single-substrate all-inorganic electrochromic smart window device consisting of WO_3 , NiO_x , and LiNbO_3 films is prepared. Its electrochromic performance has been measured by spectrophotometer, and transmittance averages of its bleached and colored states in range of 400 ~ 800 nm wavelengths have been calculated. Experimental results reveal that after 50 cycles, transmittance averages of bleached and colored states of the device have reached 61.5% and 5.5%, respectively. X-ray diffraction and SEM images show that the structures of the WO_3 , NiO_x , and LiNbO_3 films are amorphous-porous, nano-microcrystalline, and amorphous states, respectively.

Key words thin films; magnetron sputtering; liquid nitrogen cooling; all-solid state; electrochromism; smart window

1 引 言

目前无机材料全固态电致变色器件^[1~3]中一种同时有阴极着色材料和阳极着色材料^[4]的所谓互补型五层膜电致变色智能窗^[5]受到了广泛的重视。而

WO_3 ^[6~8]作为阴极着色材料, NiO_x ^[9,10]作为阳极着色材料研究得最彻底,进而以它们作为电致变色层的互补型五层膜电致变色智能窗的制备受到了广泛的重视。但目前在该领域的工作中,器件的中间层

收稿日期: 2008-08-16; 收到修改稿日期: 2008-10-20

基金项目: 国家 973 计划(2007CB936300)资助项目。

作者简介: 王怀义(1967—),男,硕士,副教授,主要从事智能薄膜材料方面的研究。E-mail: wanghuaiyi8491@yahoo.com.cn

即离子导电层大多采用导电聚合物材料^[4,11]。该类智能窗器件必须采用双玻璃夹片式结构,存在着结构笨重且夹片易脱落的弱点。因此,寻找以无机离子导电层^[4]代替导电聚合物的单基片全无机薄膜智能窗器件的有效制备方法,是一项很有意义的工作。

根据目前国内外的有关报道在 WO_3 为非晶多孔态^[12,13], NiO_x 为纳米微晶态^[14,15] 时才可能有优异的电致变色性能, $LiNbO_3$ 为非晶态^[16] 才能呈现出良好的离子导电性。在应用磁控溅射制备电致变色层和离子导电层的溅射过程中,溅射靶材成分和等离子体溅射气氛中电子对基片的双重轰击造成的基片温度上升,极易使膜结构严重晶化,这严重制约了全固态电致变色器件的成功制备。要成功实现全无机薄膜电致变色智能窗的制备,必须找到一种有效地降低基片温度的方法。为此设计了一套与磁控溅射设备相配套的液氮低温基片冷却装置,取得了令人满意的结果。

2 实 验

2.1 全无机薄膜材料智能窗器件

一种单基片全无机薄膜材料智能窗器件的具体结构如图 1 所示:

ITO
NiO_x
$LiNbO_3$
WO_3
ITO
glass

图 1 Glass/ITO/ WO_3 / $LiNbO_3$ / NiO_x /ITO/

互补型全固态电致变色智能窗示意图

Fig. 1 Schematic diagram of complementary smart window device consisting of ITO/ WO_3 / $LiNbO_3$ / NiO_x /ITO

如图 1 所示, WO_3 为(高透明性)阴极着色材料, NiO_x 为(低透明性)阳极着色材料, 当外 ITO 透明导电层处于高电位, 而基片 ITO ($In_2O_3 - SnO_2$) 透明导电层处于低电位时, 来自于离子导电层 $LiNbO_3$ 的 Li^+ 离子及基片 ITO 层的 e^- 电子双注入 WO_3 膜层引起 WO_3 中的 W 元素部分价态发生变化造成 WO_3 层着色, 这样与 NiO_x 低透明态膜层一起使整个结构的透射率很低, 且触发直流小电压去掉后仍可保持这一性状很长时间。当内、外 ITO 所加的直流驱动小电压极性对调时, 来自于离子导电层 $LiNbO_3$ 的 Li^+ 离子及外 ITO 层的 e^- 电子双注入 NiO_x 层, 同时 Li^+ 从 WO_3 层内被拉出, 此时

WO_3 层恢复为透明态, NiO_x 膜层中部分 Ni 元素价态发生变化而使 NiO_x 层也变成透明态, 这样整个结构就会有高的透射率, 而且去掉小电压, 这一状态也能保持很长时间。这样, 利用该器件对可见光透射率的可存储、可循环和可记忆的调节作用, 就可以有效地利用太阳能并达到降低能耗的目的。

2.2 液氮低温基片冷却装置

如图 2 所示, 该液氮低温基片冷却装置主要由与溅射室连成一体的基片不锈钢冷却腔、冷却腔液氮导入管、液氮瓶(35 L)、液氮瓶氮气导入管、质量流量控制器、高压氮气瓶等组成。在溅射室内, 玻璃基片紧贴于冷却腔的壁表面, 通过调节高压氮气瓶进入密封液氮瓶的氮气流量, 由液氮瓶液氮液面上方的氮气给予液氮的压力, 压入并调节进入冷却腔的液氮流速来达到基片低温冷却的目的。采用的设备为中国科学院沈阳真空科学仪器厂生产的 GPJ-350 C 型超高真空磁控溅射设备, 此设备是 3 个靶位的溅射装置, 有永磁直流靶、励磁直流靶、永磁射频靶各一个。

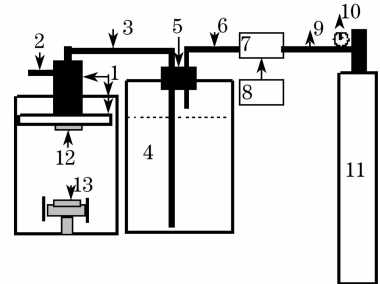


图 2 基片液氮冷却装置结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the cooling apparatus based on liquid nitrogen

图中各个装置分别表示为: 1: 基片冷却腔, 2: 冷却腔液氮排出口, 3: 冷却腔液氮导入管, 4: 液氮瓶, 5: 液氮瓶口密封装置, 6: 液氮瓶氮气导入管, 7: 质量流量控制器, 8: 流量显示仪, 9: 高压氮气瓶氮气导出管, 10: 氮气瓶压力表, 11: 高压氮气瓶, 12: 基片, 13: 溅射靶材

2.3 溅射参数的选择

WO_3 薄膜的制备采用永磁直流靶, 用直径为 60.0 mm, 厚度为 5.0 mm, 质量分数为 99.99 % 的金属钨(W)靶加 $O_2 + Ar$ 气气氛反应溅射制备生成。 NiO_x 薄膜的制备采用励磁直流靶, 用直径为 60.0 mm, 厚度为 3.0 mm, 质量分数为 99.99 % 的金属镍(Ni)靶, 加 $O_2 + Ar$ 气气氛反应溅射制备生成。 $LiNbO_3$ 薄膜的制备采用永磁射频靶, 用直径为 60.0 mm, 厚度为 4.0 mm 的单晶 $LiNbO_3$ 靶, 在

$O_2 + Ar$ 气氛下溅射制备生成。最外层 ITO 透明导电薄膜的制备采用永磁射频靶, 用直径为 60.0 mm, 厚度为 5.0 mm 的 ITO($In_2O_3-SnO_2$, 质量比 90:10) 陶瓷靶, 在 Ar 气氛下溅射制备生成。

WO_3 、 NiO_x 、 $LiNbO_3$ 和外层 ITO 薄膜的制备参数均分别为: WO_3 薄膜, 靶基距 7.0 cm, O_2/Ar 溅射气氛比为 $(30\text{ cm}^3/\text{min})/(70\text{ cm}^3/\text{min})$, 溅射压强 2.0 Pa, 溅射功率 $550\text{ V} \times 0.2\text{ A} = 110\text{ W}$ 。 NiO_x 薄膜, 靶基距 6.0 cm, O_2/Ar 溅射气氛比为 $(30\text{ cm}^3/\text{min})/(70\text{ cm}^3/\text{min})$, 溅射压强 3.0 Pa, 溅射功率 $300\text{ V} \times 0.3\text{ A} = 90\text{ W}$ 。 $LiNbO_3$ 薄膜, 靶基距 8.0 cm, O_2/Ar 溅射气氛比为 $(10\text{ cm}^3/\text{min})/(90\text{ cm}^3/\text{min})$, 溅射压强 0.7 Pa, 溅射功率 130 W。 外层 ITO 薄膜: 靶基距 9.0 cm, 溅射气氛 Ar 为 $50\text{ cm}^3/\text{min}$, 溅射压强 0.7~0.9 Pa, 溅射功率 100 W。

2.4 智能窗器件 Glass/ITO/ WO_3 / $LiNbO_3$ / NiO_x /ITO 的制备

设备仅有 3 个靶位, 在具体制备工作中, 先在深圳宝莱公司生产的厚度为 1.1 mm, 方块电阻为 $20\ \Omega$ 的 ITO 透明导电薄膜基底玻璃上依次溅射成 WO_3 、 $LiNbO_3$ 、 NiO_x 膜, 然后开腔装入 ITO 靶材溅射最外层 ITO 透明导电薄膜, 最后得到了尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的 Glass/ITO/ WO_3 / $LiNbO_3$ / NiO_x /ITO 单片式无机全固态电致变色器件。该器件的 WO_3 、 $LiNbO_3$ 、 NiO_x 和外 ITO 层的溅射参数分别同 2.3 所述。

在制备样品的 WO_3 、 $LiNbO_3$ 、 NiO_x 和外 ITO 层时, 为冷却基片, 加注液氮所用的氮气流量和溅射时间分别为 $(120\text{ cm}^3/\text{min}, 15\text{ min})$ 、 $(25\text{ cm}^3/\text{min}, 240\text{ min})$ 、 $(90\text{ cm}^3/\text{min}, 16.0\text{ min})$ 、 $(50\text{ cm}^3/\text{min}, 40\text{ min})$ 。

2.5 WO_3 、 $LiNbO_3$ 、 NiO_x 薄膜的 X 射线衍射和扫描电镜表征

为了获得智能窗器件的 WO_3 、 $LiNbO_3$ 和 NiO_x 薄膜的结构和形貌特征, 在分别与器件中的对应薄膜完全相同的溅射参数下, 在厚度为 1.1 mm, 尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的纯玻璃基片上, 分别制备了 WO_3 、 $LiNbO_3$ 和 NiO_x 薄膜, 获得了它们的 X-ray 射线衍射谱(XRD)和扫描电子显微(SEM)图像。

WO_3 、 NiO_x 和 $LiNbO_3$ 薄膜的 X-ray 射线衍射谱是使用 Japan Rigaku D/2200PC 衍射仪(X-ray Japan Rigaku D/2200PC diffraction meter)获取的,

它们的扫描电子显微图像是使用美国 FEI 公司生产的 SIRION 型场发射扫描电镜获得的。

液氮冷却腔可同时容纳 5 个基片, 将 5 个基片装入后起抽真空, 当达到基底真空后, 按 WO_3 、 NiO_x 和 $LiNbO_3$ 的顺序依次溅射成膜。首先在室温时溅射了 WO_3 薄膜, 溅射时间为 60 min, 该 WO_3 薄膜溅射完毕大约 60 min 左右后, 开始溅射液氮低温冷却基片时的 WO_3 薄膜, 溅射时间和驱动液氮用的氮气流量分别为 60 min 和 $120\text{ cm}^3/\text{min}$ (与器件中溅射 WO_3 薄膜时所用的驱动液氮用的氮气流量相同)。2 个 WO_3 薄膜溅射完毕后移走液氮导入管, 当冷却腔内自然升温到室温后, 重新插入液氮导入管开始溅射液氮冷却基片时的 2 个 NiO_x 薄膜, 溅射时间和驱动液氮用的氮气流量分别为(20 min, $10\text{ cm}^3/\text{min}$)和(20 min, $90\text{ cm}^3/\text{min}$ (与器件中溅射 NiO_x 薄膜时所用的驱动液氮用的氮气流量相同)), 按驱动液氮用的氮气流量增大的顺序实施溅射。 NiO_x 薄膜溅射完毕后移走液氮导入管, 当冷却腔内自然升温到室温后, 重新插入液氮导入管开始溅射液氮冷却基片时的 1 个 $LiNbO_3$ 薄膜, 溅射时间和驱动液氮用的氮气流量分别为 90 min, $25\text{ cm}^3/\text{min}$ (与器件中溅射 $LiNbO_3$ 薄膜时所用的驱动液氮用的氮气流量相同)。在以上所有液氮冷却基片溅射成膜时, 均将驱动液氮用的氮气流量设定为预定值大约 10 min 后, 再开始溅射制备相应薄膜。

图 3 为所制备的 2 个 WO_3 、2 个 NiO_x 和 1 个 $LiNbO_3$ 薄膜的 XRD 谱, 由于液氮冷却腔的结构限制, 已无法用电耦监测基片温度, 故图中相应标识了冷却基片时所用的驱动液氮用的氮气流量。

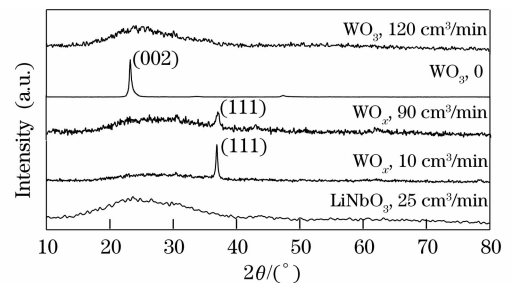


图 3 WO_3 、 NiO_x 和 $LiNbO_3$ 薄膜的 XRD 谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of WO_3 , NiO_x , and $LiNbO_3$ films

图 4 为所制备的 2 个 WO_3 薄膜的扫描电子显微图像。图 4(a)为室温条件下(即驱动液氮用的氮气流量为 0 时)制备的 WO_3 薄膜的扫描电子显微表面形貌图像。图 4(b)和图 4(c)为驱动液氮用的氮气流量为 $120\text{ cm}^3/\text{min}$ 时, 所制备的 WO_3 薄膜的扫描电子

显微表面形貌图像和扫描电子显微横截面形貌图像。

图 5 为所制备的 2 个 NiO_x 薄膜的扫描电子显微图像。图 5(a) 为驱动液氮用的氮气流量为 10 cm³/min 时所制备的 NiO_x 薄膜的扫描电子显微

表面形貌图像。图 5(b) 和图 5(c) 为驱动液氮用的氮气流量为 90 cm³/min 时, 所制备的 NiO_x 薄膜的扫描电子显微表面形貌图像和扫描电子显微横截面形貌图像。

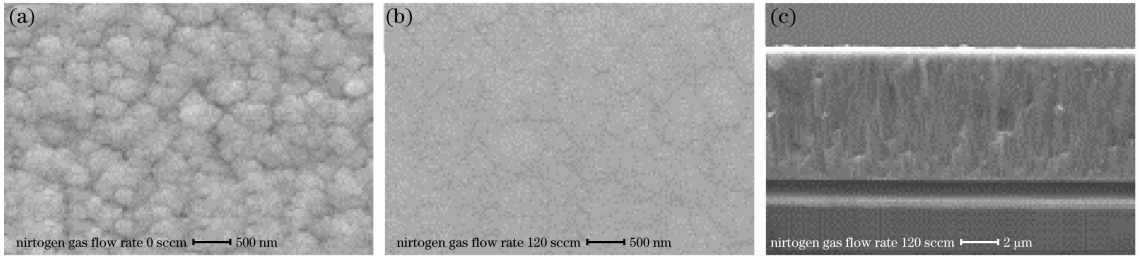


图 4 低温制备的 WO₃ 薄膜的扫描电子显微图像

Fig. 4 SEM images of WO₃ films prepared at a low temperature

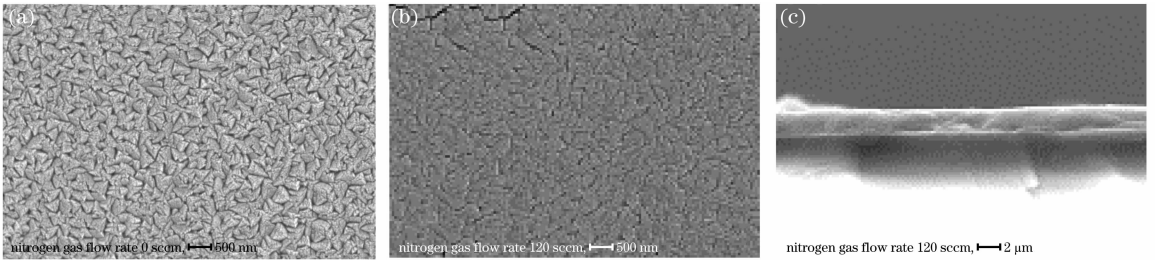


图 5 低温制备的 NiO_x 薄膜的扫描电子显微图像

Fig. 5 SEM images of NiO_x films prepared at a low temperature

图 6 为所制备的 LiNbO₃ 薄膜的扫描电子显微图像。图 6(a) 是它的扫描电子显微表面形貌图像, 图 6(b) 是它的扫描电子显微横截面形貌图像。

驱动电压的加载采用 DH1718D-5 型双路跟踪稳压稳流电源, 漂白/着色电压均由零伏开始启动, 在 10~15 s 的时间内加到 5.0 V 左右并保持 5 s 左右后再取掉加载电压。相关的透射率测试采用 A Hitachi U-3010 UV-VIS 型分光光度计, 测试波段范围选取 400~800 nm 的可见光波段, 分别测试了器件的原态和首次漂白/着色态的透射率, 及 50 次循环后的漂白/着色态透射率, 并分别计算了各态的平均透射率, 如图 7 所示。

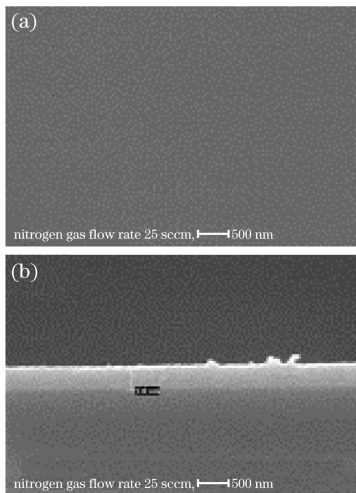


图 6 低温制备的 LiNbO₃ 薄膜的扫描电子显微图像

Fig. 6 SEM images of LiNbO₃ film prepared at a low temperature

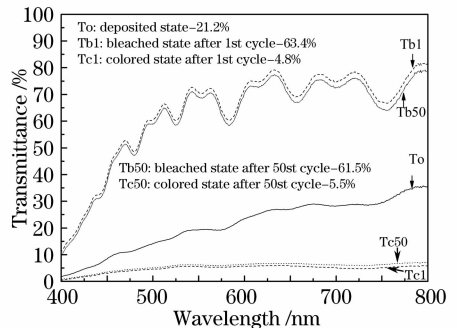


图 7 智能窗器件的漂白-着色透射率测试曲线
Fig. 7 Transmittance curves of bleached and colored states of the smart window device

2.6 智能窗器件 Glass/ITO/WO₃/LiNbO₃/NiO_x/ITO 的漂白/着色效果测试

对该智能窗器件的漂白/着色效果进行了测试,

3 实验结果与讨论

3.1 液氮冷却基片对 WO_3 、 NiO_x 和 LiNbO_3 薄膜的结构和形貌的影响

如图 3 所示,当室温溅射 WO_3 薄膜时,其 XRD 衍射谱出现了对应于 WO_3 单斜晶系,晶面指数为 (002) 的衍射峰位,说明室温溅射的 WO_3 薄膜结构为晶态(多晶)结构。而采用驱动液氮用的氮气流量为 $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时所制备的 WO_3 薄膜,其 XRD 衍射谱为漫散射谱形态,无任何衍射峰存在,这说明由于液氮对基片的有效冷却,其薄膜的成核率大大增加,导致了薄膜结构的无序非晶态结构。

结合室温条件下制备的 WO_3 薄膜的表面形貌图像图 4(a),进而可知,没有液氮冷却基片时制备的 WO_3 薄膜为尺度大约在 $300 \sim 500 \text{ nm}$ 的菜花状结构构成的晶态结构。从图 4(b)可得出:由于液氮对基片的有效冷却,其成核率大大增加,导致了薄膜呈现非常平坦的结构。而图 4(c)显示冷却基片时制备的 WO_3 薄膜有非常明显的孔状结构,其孔径可高达 100 nm 量级,根据溅射时间和该 WO_3 薄膜的厚度可得出它的成膜率高达大约 $60 \text{ nm}/\text{min}$ 。因此,本方法实现了高成膜率下非晶多孔 WO_3 薄膜的快速制备。

从图 3 的 2 个 NiO_x 薄膜的 XRD 衍射谱可知,驱动液氮用的氮气流量为 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $90 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时所制备的 NiO_x 薄膜,其 XRD 衍射谱都出现了明显的衍射峰,其衍射峰对应于 NiO 的晶面指数为 (111) 的简单立方结构。从这 2 个 NiO_x 薄膜的扫描电镜的表面形貌图像图 5(a)和图 5(b)可以看出,该 2 个 NiO_x 薄膜都是由相对均匀的,尺度明显小于 100 nm 的颗粒状结构组成,因此它们均为纳米微晶薄膜。由谢乐公式(Scherrer formula)计算出它们的晶粒尺度分别为 21.4 nm 和 13.3 nm ,注意到图 5(a)和图 5(b)的相对均匀的颗粒均由更细小的颗粒所构成,且图 5(b)的表面形貌更平坦细碎,可知计算结果与扫描电镜表面形貌图像也是相符合的。实际上,溅射功率相同时,较高的氮气流量必然导致更低的基片温度,进而会有更高的成核率,其晶粒尺度自然就会降低。

图 3 的冷却基片时所制备的 LiNbO_3 薄膜的 XRD 衍射谱没有任何衍射峰存在,结合图 6 该薄膜 SEM 图像,可知制备的 LiNbO_3 薄膜是非常平坦均匀的非晶态结构。较高的 LiNbO_3 溅射功率,其薄膜的离子导电性也较好。但 LiNbO_3 薄膜必须采用射频溅射^[17],高功率溅射时,靶材上方集聚的电子

对基片的热轰击效应会非常显著,易使薄膜成分晶化且增加了基片上已沉积膜成分的蒸发过程,而利用液氮优异的低温性能可以有效地克服这一矛盾。

低密度大比表面的非晶多孔 WO_3 薄膜有优异的漂白/着色性能^[18]。小颗粒度的纳米微晶 NiO_x 薄膜,由于其多晶界大比表面,更容易使 Li^+ 注入/拉出而产生漂白/着色效应^[19]。

如果在液氮冷却基片下,在 ITO 透明导电玻璃基片上依次溅射 WO_3 、 LiNbO_3 、 NiO_x 和 ITO(外)薄膜,就完全有可能实现单基片全无机薄膜电致变色智能窗的成功制备。

3.2 智能窗器件的测试结果的讨论与分析

根据得到的智能窗器件的 WO_3 、 LiNbO_3 和 NiO_x 的溅射时间,以及从图 4(c)、图 5(c)和图 6(b)所得到的 WO_3 、 LiNbO_3 和 NiO_x 薄膜的成膜率(分别为大约 $60 \text{ nm}/\text{min}$, $25 \text{ nm}/\text{min}$ 和 $1.46 \text{ nm}/\text{min}$),可知该器件的 WO_3 、 LiNbO_3 和 NiO_x 层的厚度分别为大约 900 nm 、 350 nm 和 400 nm 。如图 7 所示,该器件表现出了良好的漂白/着色性能。首次漂白和着色透射率的平均值分别为 63.4% 和 4.8% 。经过 50 次循环后,器件的漂白和着色透射率的平均值分别为 61.5% 和 5.5% 。第 1 次循环的透射率平均值的调制幅度为 58.6% ,50 次循环后仍然有高达 56.0% 的透射率平均值的调制幅度,说明该方法制备的智能窗器件有良好的循环特性。

表 1 给出了目前国际上已公开发表的^[20,21],以 WO_3 作为核心电致变色层的各种智能窗器件的测试结果。表中 T_{lim} 表示在可见光 ($400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$) 范围内的透射率的平均值, T_{550} 和 T_{788} 分别表示在波长为 550 nm 和 788 nm 时的透射率。表中第 1 到第 8 号器件为双玻璃夹片式结构,第 10 到第 12 号器件为单基片结构,第 9 号器件为本工作的单基片结构。仅就单波长 550 nm 的透射率调制幅度来看,本工作制备的器件均超过了表中给出的其它所有器件的对应指标,而透射率平均值的调制幅度,本工作制备的器件也均超过了表中给出的其它单基片结构的对应指标,这一结果对比证实了本文给出的制备方法的有效性。但对比表中的数据可以看出,单基片器件结构的漂白态平均透射率均明显低于双基片器件结构的对应值,这是由单基片结构的外层透明导电层的透射率较低造成的。因此,如何提高单基片电致变色器件的外层透明导电层的透明性,是改善提高器件漂白态性能的关键。

表 1 各种智能窗器件的电致变色性能

Table 1 Electrochromic performance of various smart window devices

Entry number	Device construction	$T / (^\circ\text{C})$	c/b cycles	Refs.
1	G/ITO/WO ₃ /ZrP·qH ₂ O/ZrO ₂ /NiO/ITO/G	17 < T ₅₅₀ < 75	—	[20]
2	G/ITO/WO ₃ /PAMPS/PB/ITO/G	17 < T ₅₅₀ < 69	2 × 10 ⁴	[20]
3	G/ITO/WO ₃ /PMMA-Li ⁺ /V ₂ O ₅ /ITO/G	22 < T _{lum} < 73	—	[20]
4	G/ITO/WO ₃ /PVB-Li ⁺ /TiO ₂ -CeO ₂ /ITO/G	7 < T _{lum} < 81	5 × 10 ⁴	[20]
5	G/ITO/WO ₃ /Silane-Li ⁺ /TiO ₂ -CeO ₂ /ITO/G	20 < T _{lum} < 80	—	[20]
6	G/ITO/WO ₃ /PMMA-PPG-Li ⁺ /ZrO ₂ -CeO ₂ /ITO/G	20 < T ₅₅₀ < 80	—	[20]
7	G/ITO/dye-TiO ₂ /electrolyte/WO ₃ /ITO/G	54 < T ₇₈₈ < 70	—	[20]
8	G/ITO/WO ₃ /TiO ₂ /TiO ₂ -CeO ₂ /ITO/G	18 < T ₅₅₀ < 58	360	[21]
9	G/ITO/WO ₃ /LiNbO ₃ /NiO _x /ITO	5.5 < T _{lum} < 61.5	50	our device
		6 < T ₅₅₀ < 70	50	our device
10	G/ITO/V ₂ O ₅ /LiBO ₂ /WO ₃ /ITO	13 < T _{lum} < 65	—	[21]
11	G/ITO/V ₂ O ₅ /LiBO ₂ -LiF/WO ₃ /ITO/MgF ₂	21 < T _{lum} < 60	2000	[21]
12	G/ITO/WO ₃ /LiNbO ₃ /LiCoO ₂ /In ₂ O ₃	12 < T ₅₅₀ < 65	1.8 × 10 ⁴	[21]

最外层 ITO 薄膜的制备(本工作外层 ITO 薄膜的成膜率为大约 11 nm/min)也采用了液氮冷却基片的方法,这可有效地降低外层 ITO 溅射时,由于热轰击造成电致变色层和离子导电层的晶化趋势。

WO₃ 的电致变色反应机理已有不少相关报道^[12,18],一般认为 WO₃ 的变色反应是由于 L⁺ 离子/e⁻ 电子对注入其膜层内,发生 W⁶⁺ → W⁵⁺ 的电化学反应而着色,当 L⁺ 离子/e⁻ 电子对拉出时恢复透明态(漂白)。非晶多孔态的 WO₃ 薄膜,由于其大比表面和多缺陷而更容易使 L⁺ 离子/e⁻ 电子对注入/拉出产生着色/漂白效应。由于液氮的使用,在不改变溅射参数的条件下,实现了高成膜率下非晶多孔态的薄膜结构。本方法提供了一种制备非晶多孔态 WO₃ 薄膜的有效手段。

关于 NiO_x 薄膜的电致变色反应机理,尽管观点不尽相同,但多数研究报道认为^[22],NiO_x 薄膜的电致变色反应是由于 L⁺ 离子/e⁻ 电子对注入其晶界内发生 L³⁺ → L²⁺ 的电化学反应而漂白,L⁺ 离子/e⁻ 电子对拉出时恢复着色态。显然,小颗粒度的纳米微晶态 NiO_x 薄膜,由于其多晶界大比表面,更容易发生上述可逆的电化学反应,本工作提供了一种不改变溅射参数的情况下,降低 NiO_x 薄膜的晶粒尺度的有效方法。

4 结 论

实现了单基片全无机薄膜电致变色智能窗器件 Glass/ITO/WO₃/LiNbO₃/NiO_x/ITO 的有效制备,该器件经 50 次循环后,其透射率的平均值仍有高达 56.0% 的调制幅度。在不改变溅射参数的条

件下,通过调节驱动液氮用的氮气流量来改变基片的低温状态,即可实现电致变色层和离子导电层结构上的调整。这给电致变色器件的成功制备带来了实际的方便,同时还有效地缩短整个器件的制备时间。

参 考 文 献

- 1 C. G. Granqvist. Electrochromic devices [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**: 2907~2912
- 2 R. David Rauh. Electrochromic windows; an Overview [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, **44**: 3165~3176
- 3 Prakash R. Somani, S. Radhakrishnan. Electrochromic materials and devices; present and future [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **77**: 117~133
- 4 Feng Boxue, Chen Chong, He Yuyang *et al.*. Advance in research on electrochromic materials and devices [J]. *Functional Materials*, 2004, **35**(2): 145~150
- 冯博学, 陈冲, 何毓阳等. 电致变色材料及器件的研究进展 [J]. *功料*, 2004, **35**(2): 145~150
- 5 E. Avendano, L. Berggren, G. A. Niklasson *et al.*. Electrochromic materials and devices; Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **496**: 30~36
- 6 Esra Ozkan, Se-Hee Lee, C. Edwin Tracy *et al.*. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **79**: 439~448
- 7 Tokuro Nanba, Tadashi Takahashi, Jun Takada *et al.*. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by RF magnetron sputtering method [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **178**: 233~237
- 8 Dai Fuping, Lu Shuyuan, Feng Boxue *et al.*. Study on electrochromic performances of amorphous WO₃ films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(4): 1003~1006
- 9 Junichi Nagai, Shegeyoshi Morisaki. Molecular properties of partially substituted nickel oxide clusters [J]. *Solid State Ionics*, 2003, **165**: 149~153
- 10 E. Avendano, A. Azens, J. Isidorsson *et al.*. Optimized nickel oxide-based electrochromic thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2003, **165**: 169~173
- 11 C. G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens. Electrochromic

- coatings and devices; survey of some recent advances[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **442**: 201~211
- 12 T. Nanba, M. Ishikawa, Y. Sakai *et al.*. Changes in atomic and electronic structures of amorphous WO_3 films due to electrochromical ion insertion [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **445**: 175~181
- 13 A. K. Srivastava, M. Deepa, S. Singh *et al.*. Microstructural and electrochromistics of electrodeposited and annealed WO_3 films [J]. *Solid State Ionics*, 2005, **176**: 1161~1168
- 14 S. R. Jiang, B. X. Feng, P. X. Yan *et al.*. The effect of annealing on the electrochromic properties of microcrystalline NiO_x films prepared by reactive magnetron rf sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2001, **174**: 125~131
- 15 Zhang Xuping, Chen Guoping. The microstructure and electrochromic properties of nickel oxide films deposited with different substrate temperatures [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **298**: 53~56
- 16 Zhang Xuping. Study on LiNbO_3 Ion Conductor thin film used in electrochromic devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(6): 803~807
张旭苹. 电致变色器件中 LiNbO_3 离子导电薄膜的研究 [J]. 光学学报, 1998, **18**(6): 803~807
- 17 Nguyen Can, P. V. Ashrit, G. Bader *et al.*. Electrical and optical properties of Li-doped LiBO_2 and LiNbO_3 films [J]. *Appl. Phys.*, 1994, **76**(7): 4327~4332
- 18 Yu. S. Krasnov, S. V. Volkov, G. Ya. Kolbasov. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2006, **352**: 3995~4002
- 19 A. O. G. Maia, C. T. Menezes, A. S. Menezes *et al.*. Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**: 3729~3733
- 20 C. G. Granqvist. Progress in electrochromics; tungsten oxide revisited [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, **44**: 3035~3015
- 21 C. G. Granqvist. Electrochromic tungsten oxide; review of progress 1993-1998 [J]. *Solar Energy Materials & Solar cells*, 2000, **60**: 201~262
- 22 S. R. Jiang, P. X. Yan, B. X. Feng *et al.*. The response of a NiO_x thin film to a step potential and its electrochromic mechanism [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **77**: 384~389