

反应溅射制备 NiO_x 薄膜及其电致变色响应 时间性能研究

杨海刚^{1,2} 宋桂林^{1,2} 王天兴^{1,2} 尤天友^{1,2} 常方高^{1,2}

(¹河南师范大学物理与信息工程学院, 河南 新乡 453007)
(²河南省光伏材料重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要 在 Ar 和 O_2 气氛下采用直流反应溅射制备了 NiO_x 薄膜, 利用 X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱技术 (XPS) 对薄膜的晶体结构、Ni 离子在不同化学态的结合能进行了表征。 NiO_x 薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 照片表明薄膜有较好的晶体结构, 晶粒尺寸为 10 nm 左右。 NiO_x 薄膜中 Ni 元素是 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 混合价态, 薄膜颜色为淡棕色, NiO_x 表现出阳极电致变色特征, 其电致变色的行为是由于 Li^+ 和 OH^- 在 NiO_x 薄膜中的注入和拉出引起的 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 发生转化所致。通过电致变色动态测试对样品的电致变色性能和相应的响应时间进行了研究, 讨论了沉积气压与 NiO_x 薄膜的电致变色性能之间的关系。当沉积气压为 3 Pa 时, 所制备的 NiO_x 薄膜样品具有较好的电致变色性能, 其在可见光范围的平均调色范围为 47%, 着色时间为 9 s, 漂白时间为 1 s, 具有较快的响应时间。

关键词 薄膜; 电致变色; 响应时间; NiO_x ; 磁控溅射

中图分类号 O484.4⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0531003

Electrochromic Response Time Performance of NiO_x Film Prepared by Reactive Sputtering

Yang Haigang^{1,2} Song Guilin^{1,2} Wang Tianxing^{1,2} You Tianyou^{1,2} Chang Fanggao^{1,2}

(¹College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)
(²Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang, Henan 453007, China)

Abstract Nickel oxide thin films have been prepared by direct current (DC) reactive magnetron sputtering from a metallic Ni target in an Ar and O_2 mixed atmosphere. X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) have been used for the study of the crystal structure and to detect binding energy of different chemical states. Scanning electron microscopy (SEM) observations reveal a dense fine-grained structure with the grain size about 10 nm. Both Ni^{2+} and Ni^{3+} ions exist in the NiO_x films. The films exhibit anodic electrochromism, and the coloration and bleaching of NiO_x film are associated with insertion and deinsertion of Li^+ , OH^- ions and electrons in the NiO_x film. In addition, electrochromic performance and response time of NiO_x film have been investigated. Results indicate that the modulation range of the visible optical transmittance can reach 47%, the colored response time is 9 s, and the bleached response time is 1s.

Key words thin films; electrochromic; response time; NiO_x ; magnetron sputtering

OCIS codes 310.6860; 160.2100; 310.1860

1 引 言

电致变色是指材料在交替的高低或正负外电场作用下, 通过注入或抽取电荷 (离子或电子), 从而在

低透射率的着色状态或高透射率的漂白状态之间产生可逆变化的一种特殊现象^[1]。电致变色器件由于能够调节对光线的透射、反射和吸收性能, 可用于建

收稿日期: 2010-06-08; **收到修改稿日期**: 2011-01-04

基金项目: 河南省重点科技攻关计划 (102102210184), 河南省教育厅自然科学研究项目 (2010B140008) 和河南师范大学引进博士科研启动基金 (080201) 资助课题。

作者简介: 杨海刚 (1977—), 男, 博士, 副教授, 主要从事光电功能薄膜材料方面的研究。E-mail: hgyang@htu.cn

筑玻璃、交通工具窗户、航空航天器窗口和汽车后视镜等领域。当今时代能源问题相当突出,能源的合理利用、节能产品的研制日益受到重视。电致变色器件可应用于建筑物、车辆等节能采光系统,根据气候、季节的变化动态控制太阳辐射能的透射率,最大限度地减少温控系统能耗,这种透射率、反射率可控的电致变色窗被研究学者称为“灵巧窗”,电致变色灵巧窗的研究与应用对于解决能源问题具有重要意义^[2,3]。

NiO_x 是具有 3d 电子结构的过渡金属氧化物,是一种典型的 p 型导电薄膜材料,室温下的禁带宽度为 3.6~4.0 eV,由于其电子结构的特殊性,该材料表现出一系列特殊的电学、光学性质,在 p 型透明导电、电致变色、气体检测,紫外探测器等领域显示出广阔的应用前景^[4~8]。作为电致变色薄膜材料, NiO_x 薄膜在可见光谱区域内具有较强的宽带吸收特性、较高的变色效率和中性色彩特性等特点;而且 NiO_x 薄膜对透射光没有附加颜色效应,能实现从透明到棕色的可逆转变。由于调色范围、响应时间和循环寿命是电致变色材料应用时很重要的性能指标,并且国内外对 NiO_x 薄膜的响应时间研究较少,本文采用反应溅射制备 NiO_x 薄膜,针对其电致变色响应时间、调色范围等性能进行了研究,并探讨了 NiO_x 薄膜的电致变色机制。

2 实验方法

2.1 样品制备

试样制备采用直流反应溅射,所用仪器为 JGP-560C 型磁控溅射仪,靶材为 $\Phi 60$ mm 镍靶(99.9%);衬底为清洗干净的镀有 ITO 透明导电膜的玻璃片(2 cm×2 cm),ITO 的方块电阻为 80 Ω ,可见光平均透射率约为 95%;靶-基距为 50 mm;溅射气氛为 Ar、 O_2 混合气体,溅射气压为 2~6 Pa;基片温度为室温。由薄膜沉积速率和时间控制所制备的 NiO_x 薄膜厚度为(400±10)nm。

2.2 测试分析方法

采用 Rigaku D/max 2200PC X 射线衍射(XRD)仪研究薄膜的晶体结构;Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM)研究试样表面形貌;Veeco Dektak 8 ADP 台阶仪测量薄膜厚度;Hitachi U-3010 紫外-可见分光光度计研究薄膜的可见光透射谱;利用 VG MKII X 射线光电子能谱(XPS)分析薄膜中 Ni 的化学键能。电致变色性能测试所用电解质为 0.5 mol/L 的 LiCl 溶液。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

图 1 为 NiO_x 薄膜样品的 XRD 图谱,薄膜沉积时基片温度为室温,靶基距为 50 mm,薄膜厚度为 400 nm。两个样品测试图谱中在 36.66°处较强的衍射峰为 NiO 沿(111)晶面的特征峰,表明 NiO 结晶性较好,并且沿(111)晶面择优生长。整个 XRD 图谱中没有出现 Ni_2O_3 的特征衍射峰,据文献[9]报道,单一成分的 NiO 薄膜为透明状,由于本文所制备的 NiO_x 薄膜为淡棕色,有关研究认为 Ni_2O_3 中 Ni^{3+} 表现为吸光中心,这表明 NiO_x 薄膜中有 Ni_2O_3 的成分,因此通常氧化镍薄膜表示为 NiO_x ,其中 $1 < x < 1.5$ 。在 XRD 图谱中没有出现 Ni_2O_3 衍射特征峰,结合薄膜的颜色为淡棕色,说明 NiO_x 薄膜在 Ni_2O_3 以非晶结构存在。图 2 为 NiO_x 薄膜的 SEM 照片,沉积气压为 3 Pa,可以看出薄膜表面颗粒大小比较均匀,并且薄膜的结晶性很好,平均粒径尺寸为 10 nm。结合 XRD 和 SEM 分析结果,可以得知 NiO_x 薄膜为纳米晶结构,因此具有较大的晶粒比表面积和较多的晶粒界面。由于 NiO_x 的电致变色行为发生在晶粒的边界和晶粒的表面^[10,11],

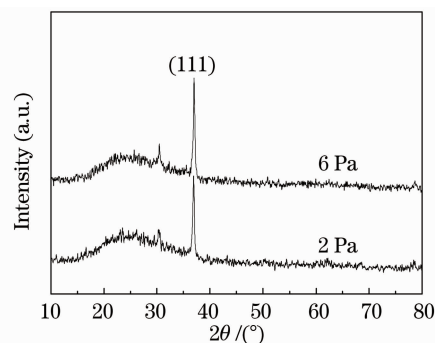


图 1 不同溅射气压条件下制备的 NiO_x 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the NiO_x films with different deposition gas pressures

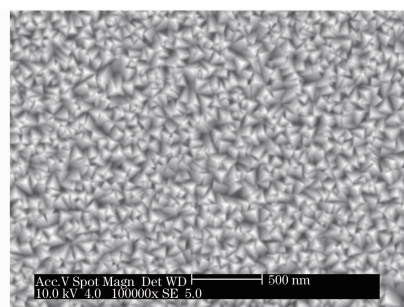


图 2 NiO_x 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photo of the NiO_x film

因此纳米晶 NiO_x 薄膜的结构特征有利于提高其电致变色性能。

3.2 电致变色性能分析

为了研究 NiO_x 薄膜的电致变色调色范围以及着色-漂白的转变响应时间,我们对所制备的样品进行了电致变色动态测试,采用镀有 ITO 透明导电薄

膜的玻璃片作为对电极,电解质为 0.5 mol/L 的 LiCl 溶液,所加电压为±2 V,电压极性转化时间间隔为 30 s。随着 NiO_x 薄膜上所加电压极性的转变,薄膜发生着色-漂白变化。在发生转变的同时利用分光光度计(波长 $\lambda = 550$ nm)进行动态测试,得到了透射率-时间曲线图谱,如图 3 所示。

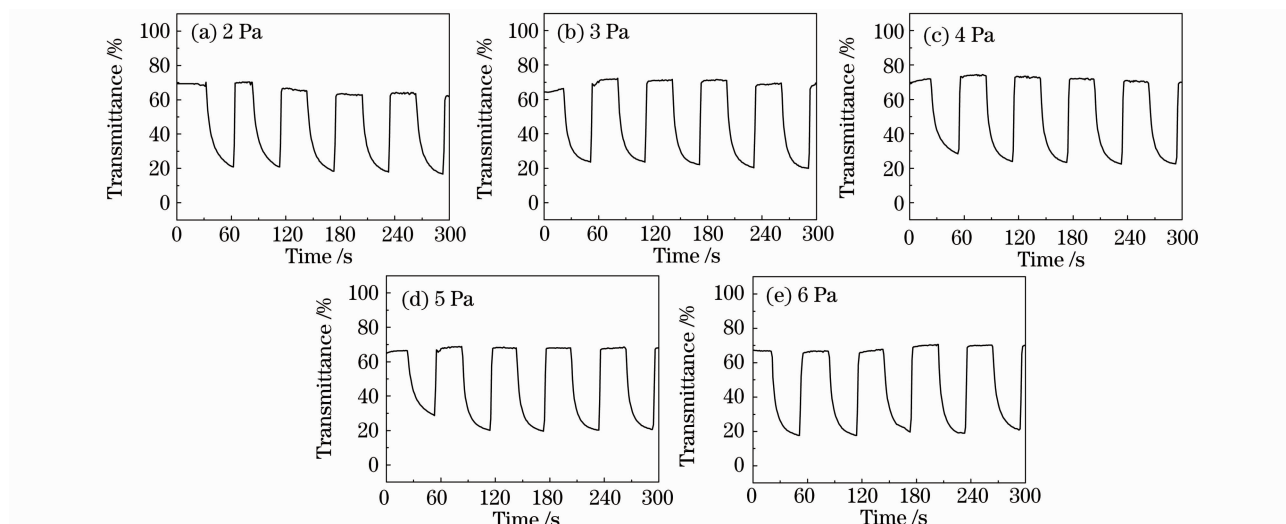


图 3 不同溅射气压条件下制备的 NiO_x 薄膜着色漂白动态透射谱

Fig. 3 Transmittance versus time for the coloring and bleaching cycle of the NiO_x films with different deposition gas pressures

由图 3 可以看到, NiO_x 经过五次着色-漂白循环测试,调色范围没有明显的衰减,表明 NiO_x 薄膜的电致变色循环性比较好。通过分析动态变色过程,也可以对其着色-漂白响应时间进行评估。将透射率的调节范围达到总调节范围的 90% 时所用的时间,定义为响应时间,包括漂白响应时间(着色态→漂白态)和着色响应时间(漂白态→着色态)。如图 3(a) 所示,对于溅射气压为 2 Pa 时制备的 NiO_x 薄膜样品,漂白态的透射率为 65%,经着色变化,着色态的透射率为 18%,因此总的调色范围为 47%。当透射率达到 22.7% ($65\% - 47\% \times 90\% = 22.7\%$) 时所用的时间为其着色响应时间。同样,在漂白的过程中,透射率达到 60.03% ($18\% + 64\% \times 90\% = 60.3\%$) 所用的时间为漂白响应时间。通过对图 3 的分析可以得到,在溅射气压分别为 2, 3, 4, 5 和 6 Pa 时制备的 NiO_x 薄膜样品的着色时间分别为 14, 9, 12, 12 和 11 s, 漂白时间分别为 1, 1, 4, 3 和 3 s, 这与相关研究工作相比,着色响应时间相当,但其漂白响应时间更短^[12,13]。在所有样品中,溅射气压为 3 Pa 时所制备的 NiO_x 薄膜具有较短的着色和漂白响应时间。图 4 为溅射气压为 3 Pa 时 NiO_x 薄膜在可见光区的电致变色性能测试图谱,测试结果

表明, NiO_x 在可见光范围的平均调色范围为 47%, 具有较好的电致变色性能, 并且其可见光区的吸收曲线比较平滑, 因此 NiO_x 薄膜对透射光没有附加颜色效应。

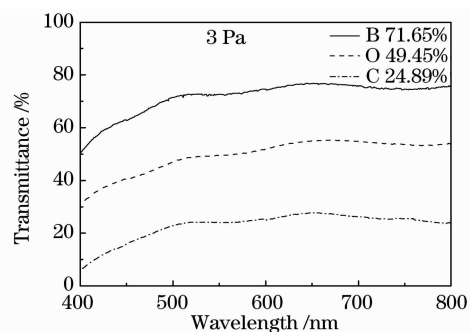


图 4 溅射气压为 3 Pa 条件下制备的 NiO_x 薄膜的电致变色性能

Fig. 4 Electrochromic performance of the NiO_x film with deposition gas pressure of 3 Pa

NiO_x 薄膜着色-漂白响应时间的不同归因于薄膜微结构和成分的差异。当溅射气压为 3 Pa 时,靶材的溅射速率较快,同时到达基片的粒子的能量不是很大,粒子横向迁移受到限制,因此比较容易形成疏松、多孔的薄膜结构。而疏松、多孔的薄膜具有较为通畅的通道,因此发生电致变色时离子迁移受到

的阻力较小,离子注入/抽出都较容易,表现出较高的变色范围和较短的响应时间^[13,14]。另外也发现, NiO_x 薄膜的着色时间要比漂白时间长。这是由于在着色态时, NiO_x 薄膜中 Ni_2O_3 和 NiOOH 成分含量较多,且 Ni_2O_3 和 NiOOH 的导电率要比 NiO 的高,因此在漂白的过程中,离子注入/抽出比较容易,响应时间也就较短^[15]。

3.3 NiO_x 薄膜的XPS测试分析

为了探讨 NiO_x 薄膜发生电致变色的机制,对 NiO_x 薄膜在原色态、漂白态和着色态下进行了XPS测试分析,研究在发生电致变色过程中Ni的价态以及结合能的变化情况。图5为处于原色态、漂白态和着色态 NiO_x 薄膜中Ni2p的结合能图谱。利用分峰软件(XPSPEAK)对 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 结合能峰进行分峰处理,可以得知,对于原色态 NiO_x 薄膜的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 峰是由位于853.9 eV和857.3 eV两个结合能峰叠加构成。其中 $\text{Ni}2p_{3/2}$ (853.9 eV)对应于 Ni^{2+} 的结合能, $\text{Ni}2p_{3/2}$ (857.3 eV)对应于 Ni^{3+} 的结合能^[16]。这也证明了所制备的 NiO_x 薄膜为原色态时,其成分中既有 NiO ,同时也有 Ni_2O_3 。这是由于在反应溅射制备 NiO_x 薄膜的过程中,薄膜中存在有一些 Ni^{2+} 的空位,为了保持近邻 Ni^{2+} 的电中性,

部分 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} 。根据结合能峰的面积,计算出 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的比例为1.47。对 NiO_x 薄膜进行电致变色漂白时,对应于 Ni^{2+} 的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 结合能峰853.9 eV强度增大,而对应于 Ni^{3+} 的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 的结合能峰857.3 eV强度减小,这时 NiO_x 薄膜中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的比例为1.66。这表明当 NiO_x 薄膜被漂白时,由于 Li^+ 注入到 NiO_x 薄膜内, Ni^{3+} 被还原为 Ni^{2+} ,薄膜中部分 NiO_x 转变为 Li_yNiO_x 。对于电致变色着色态的 NiO_x 薄膜,从其XPS图谱中可以发现,对应于 Ni^{3+} 的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 结合能峰857.3 eV有所增强,表明 Ni^{3+} 成分增多,这时 NiO_x 薄膜中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的比例为1.27,因此作为吸光中心 Ni^{3+} 的增加,导致 NiO_x 薄膜有透明色转变为深棕色。这是由于 Li^+ 从 NiO_x 薄膜内被抽出,部分 Li_yNiO_x 转变为 NiO_x ,同时 OH^- 注入到 NiO_x 薄膜内,部分 NiO_x 转变为 NiOOH ^[17]。XPS测试分析结果表明 NiO_x 薄膜发生电致变色的机理为:由于 Li^+ , OH^- 及 e^- 在膜层中的注入-抽出引起了Ni离子的价态发生变化,导致价电子层的电子密度发生改变,相应的内层轨道电子的结合能也会发生变化,进而改变了其对可见光的吸收性能。

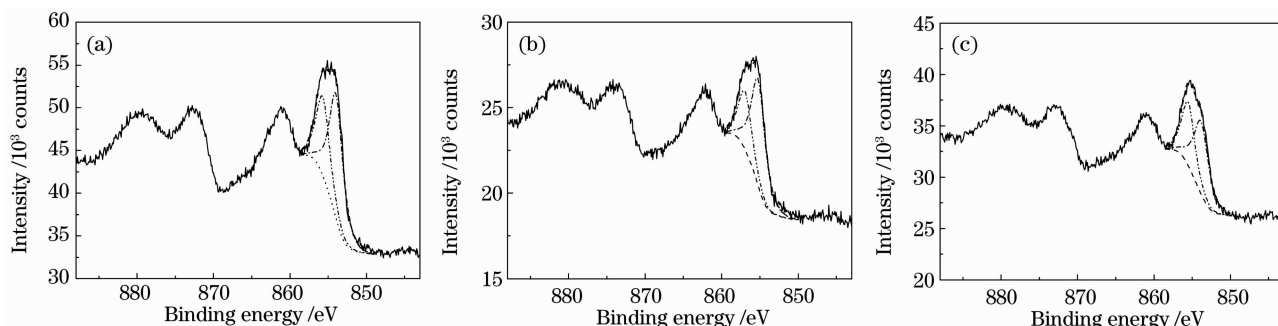


图5 NiO_x 薄膜中Ni2p的结合能峰位。(a)原色态,(b)漂白态,(c)着色态

Fig. 5 XPS spectra of the Ni2p for NiO_x films. (a) as-deposited, (b) bleached, (c) colored

4 结 论

采用直流反应溅射制备了纳米晶 NiO_x 薄膜,研究了溅射气压对 NiO_x 薄膜电致变色性能的影响。研究表明,在溅射气压在2~6 Pa的变化过程中, NiO_x 薄膜的电致变色调色范围和响应时间有较大的变化,当沉积溅射为3 Pa时所制备的 NiO_x 薄膜样品在可见光范围的平均调色范围为47%,并且具有较快的响应时间,其着色时间为9 s,漂白时间为1 s。对处于原色态、漂白态和着色态的 NiO_x 薄膜进行XPS测试,分析结果表明,所制备的

NiO_x 薄膜为原色态时,薄膜中Ni为 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的混合价态, Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的比例为1.47,其成分包含纳米晶 NiO 和非晶 Ni_2O_3 ; NiO_x 薄膜发生电致变色漂白时,薄膜中部分的 Ni^{3+} 被还原为 Ni^{2+} , NiO_x 薄膜中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的比例为1.66;当 NiO_x 薄膜处于着色态时,薄膜中部分的 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} , NiO_x 薄膜中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的比例为1.27。因此, NiO_x 薄膜发生电致变色的原因是薄膜中Ni离子发生氧化还原反应,使其中的 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的含量发生相应的改变所致。

参 考 文 献

- 1 Granqvist C. G.. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **60**(3): 201~262
- 2 Wang Lige, Hu Yuanrong, Li Guoqing *et al.*. Electrochromism of WO₃ films deposited by mid-frequency dual target magnetron sputtering method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(6): 938~942
王丽阁, 胡远荣, 李国卿等. 中频孪生磁控溅射 WO₃ 薄膜及变色性能研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(6): 938~942
- 3 Hu Yuanrong, Wang Lige, Li Guoqing *et al.*. Structure and properties of Ti-doped WO₃ films prepared by magnetron sputtering method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 559~562
胡远荣, 王丽阁, 李国卿等. 磁控溅射法制备钛掺杂 WO₃ 薄膜结构和性能的研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 559~562
- 4 Weng Jianxin, Huang Tingting, Lan Xinren. Preparation of electrochromic materials by electrodeposition[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2005, **26**(3): 382~385
翁建新, 黄婷婷, 蓝心仁. 电沉积法制备电致变色材料[J]. *太阳能学报*, 2005, **26**(3): 382~385
- 5 Ahn K. S., Nah Y. C., Sung Y. E.. The role of defects on the electrochromic response time of sputter-deposited Ni oxide films [J]. *Solid State Ionics*, 2003, **156**(3~4): 433~437
- 6 Makimura Y., Rougier A., Tarascon J. M.. Cobalt and tantalum additions for enhanced electrochromic performances of nickel-based oxide thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(13): 4593~4598
- 7 Yang H. G., Wang C., Diao X. G. *et al.*. A new all-thin-film electrochromic device using LiBSO as the ion conducting layer[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(11): 115301~115305
- 8 Wang Xitao, He Zhong, Zhong Shunhe. Preparation and photo absorption property of coupled semiconductor NiO-TiO₂ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 215~220
王希涛, 贺忠, 钟顺和. 介孔复合半导体 NiO-TiO₂ 的制备与光响应性能[J]. *无机材料学报*, 2009, **24**(2): 215~220
- 9 Porqueras I., Bertran E.. Electrochromic behaviour of nickel oxide thin films deposited by thermal evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 2001, **398**~**399**: 41~44
- 10 Granqvist C. G.. Electrochromic devices [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(12): 2907~2912
- 11 Wang Huaiyi, Diao Xungang, Wang Wuyu *et al.*. A novel means for preparing nano-microcrystalline NiO_x films by magnetron sputtering[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2009, **23**(4): 426~430
王怀义, 刁训刚, 王武育等. 基于磁控溅射制备纳米微晶 NiO_x 薄膜的方法[J]. *材料研究学报*, 2009, **23**(4): 426~430
- 12 Lin Shenghui, Chen Furong, Kai Jijung. Electrochromic properties of nano-structured nickel oxide thin film prepared by spray pyrolysis method [J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(1): 2017~2022
- 13 Sonavane A. C., Inamdara A. I., Shinde P. S. *et al.*. Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **489**(21): 667~673
- 14 Wang Huaiyi, Diao Xungang, Wang Wuyu *et al.*. Fabrication of all-inorganic smart window device by cooling substrate with liquid nitrogen and study on its performance [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(5): 1424~1430
王怀义, 刁训刚, 王武育等. 液氮冷却法全无机智能窗器件的制备及其性能研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(5): 1424~1430
- 15 Ahn K. S., Nah Y. C., Sung Y. E. Surface morphological, microstructural, and electrochromic properties of short-range ordered and crystalline nickel oxide thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **199**(1~4): 259~269
- 16 Jiang S. R., Yan P. X., Feng B. X.. The response of a NiO_x thin film to a step potential and its electrochromic mechanism [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **77**(2): 384~389
- 17 Ahn H. J., Shim H. S., Kim Y. S.. Synthesis and characterization of NiO-Ta₂O₅ nanocomposite electrode for electrochromic devices [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**(6): 567~571