

电致变色器件中 WO_3 薄膜高温环境性能退化机理

周超, 周晖, 张凯锋, 左华平, 何延春, 熊玉卿

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理国防科技重点实验室, 兰州 730000)

摘要: **目的** 研究 $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{LiTaO}_3/\text{NiO}_x/\text{Al}$ 反射式无机全固态薄膜中 WO_3 薄膜在高温环境中的性能退化机理。**方法** 采用直流反应磁控溅射法制备电致变色器件和 WO_3 单层薄膜, 并进行高温加热试验。对电致变色整体器件进行反射率变化量的测试, 对 WO_3 薄膜进行微观结构分析和电化学循环特性分析。**结果** 电致变色器件经不同温度加热后, 350°C 以下, 反射率变化量下降不明显, 350°C 以上反射率变化量明显降低, WO_3 薄膜发生了非晶结构向晶体结构的转变。 WO_3 薄膜的电化学循环特性为: 随着加热温度的升高, 电致变色响应时间增大, 350°C 以上, 响应时间急剧增大, 电致变色性能降低明显, 但电致变色循环稳定性更好。**结论** WO_3 薄膜疏松多孔的非晶结构能提供更多的离子(电子)注入和传输通道, 电致变色性能更好, 但疏松多孔结构循环稳定性较差。致密的晶体结构因通道闭合, 离子(电子)不易注入和传输, 电致变色性能较差, 但致密结构循环稳定性较好。

关键词: 反射式无机全固态薄膜; 电致变色; WO_3 薄膜; 高温环境; 退化机理

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0033-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.006

Degradation Mechanism of WO_3 Film in Electrochromic Device in High Temperature Environment

ZHOU Chao, ZHOU Hui, ZHANG Kai-feng, ZUO Hua-ping, HE Yan-chun, XIONG Yu-qing

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory,
Lanzhou Institute of Physics CAST, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The work aims to study performance degradation mechanism of WO_3 film in $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{LiTaO}_3/\text{NiO}_x/\text{Al}$ reflective inorganic all-solid-state films at high temperature. Electrochromic device and WO_3 monolayer film were deposited in the method of DC magnetron sputtering and heated at high temperature. Reflectance variations of the electrochromic device were tested. Microstructure and electrochemical cycle performance of WO_3 film were analyzed. The reflectance variation decreased little at temperature below 350°C , and decreased obviously at the temperature over 350°C . WO_3 film transformed from amorphous to crystal structure. The electrochemical cycle characteristic showed that the electrochromic response time extended as heating temperature increased, response time soared and electrochromic property degenerated at the temperature below 350°C while electrochromic stability increased. The porous amorphous structure of WO_3 film can provide more injection and transmission routes for ions, electrochromic property is better while cycling stability of porous amorphous structure is worse. Electrochromic property of compact crystal structure is worse since routes are closed and ions (electrons) cannot be injected or transmitted easily.

收稿日期: 2017-10-28; 修订日期: 2017-11-30

Received: 2017-10-28; Revised: 2017-11-30

基金项目: 真空技术与物理国防科技重点实验室基金 (No.6142207040104)

Fund: Supported by the Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory for the Research Project (No.6142207040104)

作者简介: 周超 (1987—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHOU Chao (1987—), Female, Master, Engineer, Research focus: surface engineering.

ly, but its cycling stability is better.

KEY WORDS: reflective inorganic all-solid-state films; electrochromism; WO₃ film; high temperature environment; degradation mechanism

电致变色是指材料在高低或正负交替电场的作用下通过注入和抽取离子或电子,使其光学性质(反射率、透过率等)随外加电场发生可逆变化的过程^[1,2]。电致变色器件广泛应用于汽车、建筑、航空航天等领域^[1-3],如在航天领域,电致变色可用于红外可变发射率器件、航天器的智能热控和变反射率光压调节等^[4]。

在各种电致变色器件中,无机全固态薄膜器件具有特殊优势。首先,全薄膜器件可用磁控溅射法连续制备,避免了制备过程中与空气接触造成的污染。其次,与固胶态或固液态器件相比,无机全固态薄膜器件空间环境适应性更好^[5,6]。全薄膜器件中,阴极着色材料和阳极着色材料的所谓互补型五层膜结构 ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO_x/ITO(透射式)和 ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO_x/Al(反射式)受到了广泛重视^[6-8]。其中,WO₃为电致变色层,NiO_x为离子储存层^[9],透明导电膜 ITO(Indium-tin oxide)为透明电极^[10,11],高反射层 Al 可做底电极,同时可提供高的反射率,用作反射式薄膜器件。两层电极 Li⁺和 e⁻在 NiO_x和 WO₃中的嵌入脱出提供均匀电场,离子导体层 LiTaO₃提供阳离子及其输运通道,使 NiO_x和 WO₃同时着褪色,继而提高器件变色调节能力^[6-8,12]。

在航天应用中,电致变色器件可能经受地面储存的湿热环境,在轨运行时经受高温、低温、辐照等环境作用。由于全固态薄膜器件为多层薄膜体系,存在膜层界面,且薄膜结构发生变化时会导致电致变色性能的退化^[13-16]。目前,无机全固态薄膜器件存在电致变色稳定性方面的不足,该不足可以通过退火来提升,但高温加热会影响电致变色性能。本研究针对五层膜系的反射式无机全固态薄膜电致变色器件及其 WO₃膜层,通过高温加热进行退火来研究其在高温环境中的电致变色性能退化机理。

1 试验

1.1 电致变色薄膜器件的制备

在室温下,采用直流反应磁控溅射法在透明玻璃上按照表 1 的参数依次沉积各膜层,制备出 ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO_x/Al 反射式全固态薄膜电致变色器件,结构示意图如图 1。为了便于高温试验前后对 WO₃膜层进行性能分析,在透明玻璃上按照表 1 的工艺参数制备单层 WO₃薄膜。

表 1 电致变色器件各膜层溅射参数
Tab.1 Sputtering parameters of electrochromic films

Film	Sputtering gas pressure/Pa	Sputtering power/W	Distance between base targets/cm	Gas flow/(cm ³ ·min ⁻¹)		Deposition rate/(nm·min ⁻¹)
				Ar	O ₂	Ar
Al	0.3	180	12	50	0	50
NiO _x	3	90	6	30	70	30
LiTaO ₃	0.7	100	8	10	90	10
WO ₃	3	120	9	30	70	30
ITO	0.8	100	9	50	0	30

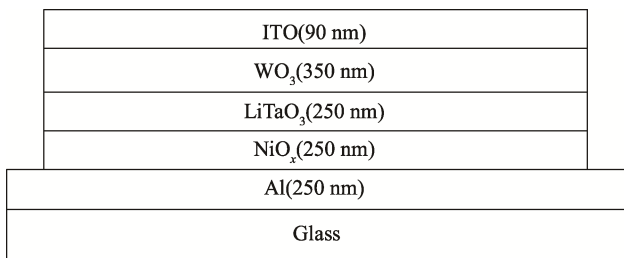


图 1 电致变色薄膜器件结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of electrochromic film device structure

1.2 高温环境试验

高温环境试验针对五层膜系的反射式无机全固态薄膜器件和 WO₃单层薄膜进行电致变色性能退化分析。加热试验温度分别为 250、300、350、400、450、500 ℃,加热时间为 1 h。

1.3 性能测试

用 SSR-ER 型太阳光谱反射计对电致变色薄膜器件高温试验前后的反射率进行测试。采用 Rigaku D/max 2200PC X 射线衍射仪研究薄膜的晶体结构。

薄膜的表面结构利用美国 FEI 公司生产的 SIRION 型场发射扫描电镜进行分析。WO₃ 薄膜的电化学特性在 1 mol/L 的高氯酸锂-碳酸丙烯酯(1 mol/L LiClO₄-PC) 溶液中, 通过电化学工作站三电极系统进行测试, 对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。

2 结果及分析

2.1 电致变色薄膜器件的宏观性能

图 2 为电致变色薄膜反射率变化量随加热温度的变化曲线。可以看出, 从室温到 350 ℃, 电致变色

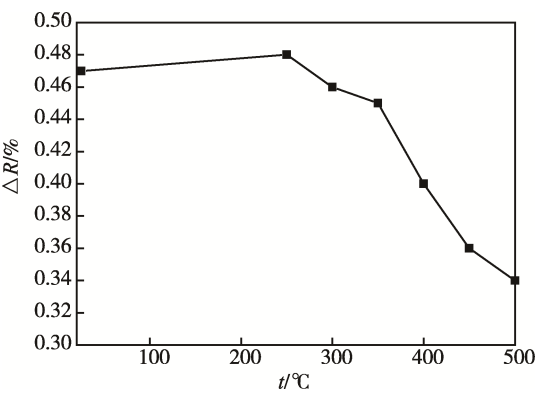


图 2 反射率变化量随加热温度的变化曲线
Fig.2 Variation curve of reflectance as a function of heating temperature

薄膜的反射率变化量下降不明显, 当高于 350 ℃时, 反射率变化量下降较快。ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO_x/Al 膜系中, ITO 和 LiTaO₃ 薄膜在 700 ℃以上才开始发生结构变化, 晶体结构的 NiO_x 在高温加热时可能会发生晶粒的长大, 从而降低电致变色性能, 而电致变色层 WO₃ 可能发生非晶向晶体的转变, 该转变对器件的性能影响最大。因此, 着重研究高温加热对电致变色层 WO₃ 薄膜的影响。

2.2 WO₃ 薄膜的微观结构

开展高温加热试验, 对 WO₃ 单膜层进行性能及退化机理分析, 图 3 为 WO₃ 膜在不同温度下加热试验后的 XRD 图谱。图 4 为 WO₃ 薄膜室温沉积态和

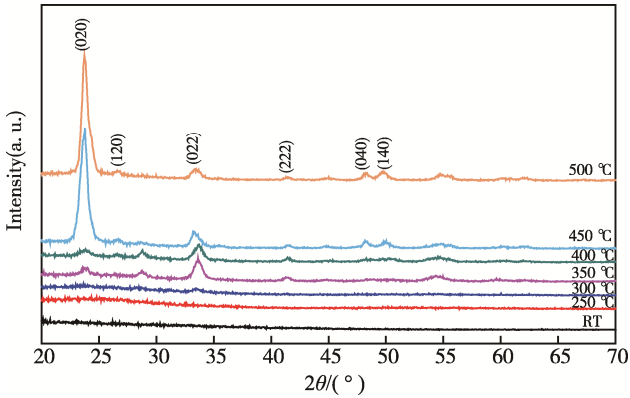


图 3 WO₃ 薄膜在不同温度加热试验后的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of WO₃ film at different temperature

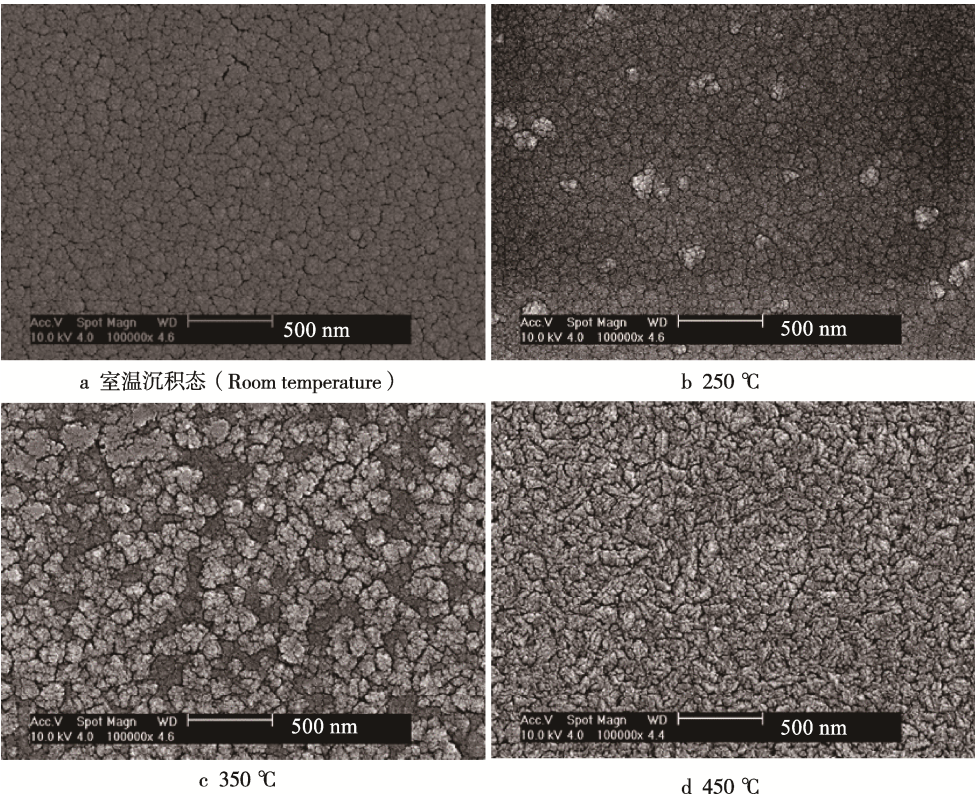


图 4 WO₃ 薄膜表面结构
Fig.4 Surface morphology of WO₃ film

同温度加热后的表面结构。

由图 3 可以看出,加热温度低于 300 °C 时,XRD 图谱上没有出现衍射峰,说明在 300 °C 以下 WO_3 基本保持非晶态,350 °C 加热时开始有部分衍射峰显现,此时可认为是从非晶结构向晶体结构转变的过渡阶段。加热温度高于 400 °C 时,XRD 图谱出现明显的不同强度的衍射峰,说明 WO_3 发生了不同程度的非晶结构向晶体结构的转变。

由图 4 可知, WO_3 薄膜的室温沉积态为非晶态,随着加热温度的升高,逐渐发生非晶结构向晶体结构的转变。250 °C 加热后仅存在很少的晶体结构,350 °C

高温加热后,膜层的非晶结构部分转变为晶体结构,450 °C 时膜层结构基本全部转变为晶体结构,说明 450 °C 高温加热后 WO_3 的结晶程度较高。

2.3 WO_3 薄膜的电致变色性能

图 5 为 WO_3 膜的计时电流 (CA) 曲线,可以看出随着基底温度的增大, WO_3 的电致变色响应时间也在增大,这是获得具有较好稳定性的 WO_3 时需要克服的困难之一。很明显,只有当温度达到 400 °C 以上时才会出现响应时间急剧增大的现象,而在 400 °C 以下,虽然响应时间有所增大,但仍然在合理范围内。

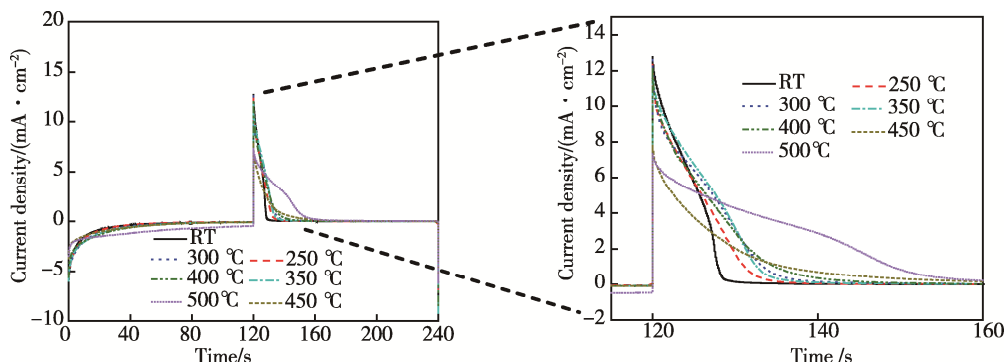


图 5 WO_3 薄膜循环电流曲线
Fig.5 Cyclic current curve of WO_3 film

薄膜的电致变色能力与单位面积注入薄膜的电荷密度有关,单位面积注入的电荷密度越大,薄膜着色越深,反映在循环伏安曲线上就是曲线所包围的面积越大,即注入的电荷越多,电致变色能力越好,反之,面积越小,电致变色能力越差^[17-19]。对 WO_3 薄膜进行电化学循环伏安 (CV) 曲线测试,如图 6。测试结果表明,随着加热温度的升高,在 350 °C 以下, WO_3 薄膜电化学循环伏安曲线包络面积所对应的氧化还原反应电荷量变化不大,说明电致变色性能基本不变。当温度高于 350 °C 时,氧化还原反应电荷量明显减小,即电致变色性能明显下降。因为非晶态 WO_3 薄膜疏松多孔,具有很多通道,有利于离子的注入和传输,而具有类钙钛矿结构的多晶 WO_3 薄膜往往比较致密,结构越致密,薄膜的表面及内部通道就越闭合,不利于离子的注入和传输,因此变色性能较差^[20,21]。

非晶态 WO_3 的化学性质和疏松多孔结构导致其电致变色稳定性较差。晶态 WO_3 薄膜虽然存在相对低的电荷密度和较低的着色效率等缺点,但因其结构致密,性能较稳定。对 WO_3 薄膜的循环稳定性进行测试,测试结果如图 7。可见,室温沉积态的 WO_3 具有较差的循环稳定性,经过 3000 次循环后,曲线包络面积明显减小,电致变色性能发生了巨大的衰减。而 250 °C 高温加热后, WO_3 虽然仍处于非晶态,但结构有向颗粒化转变的趋势,无定形状态逐渐向规

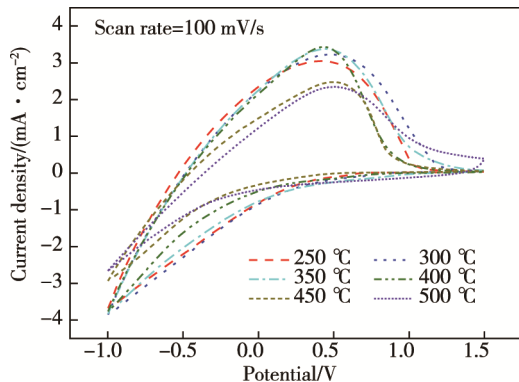


图 6 WO_3 薄膜循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammograms of WO_3 film

则态转变,孔隙减少,稳定性有较大提高。350 和 450 °C 加热后, WO_3 薄膜发生不同程度的结晶,具有优良稳定性,电致变色性能几乎无衰减。

由高温试验结果可知,当加热温度在 350 °C 以下时,虽然 WO_3 仍处于非晶态,但是其循环稳定性有较大提高,特别是在 350 °C 加热的 WO_3 ,其稳定性与 400 °C 以上的 WO_3 基本无异,却同时保留了优良的电致变色性能。这说明通过高温加热试验,使 WO_3 同时存在结晶态和非晶态,以实现稳定性和电致变色性能的兼顾是可行的,最优加热温度为 350 °C。

由于电致变色器件为多层薄膜,高温加热对器件中晶体结构的 NiO_x 膜层的影响可能较大^[22],不适宜

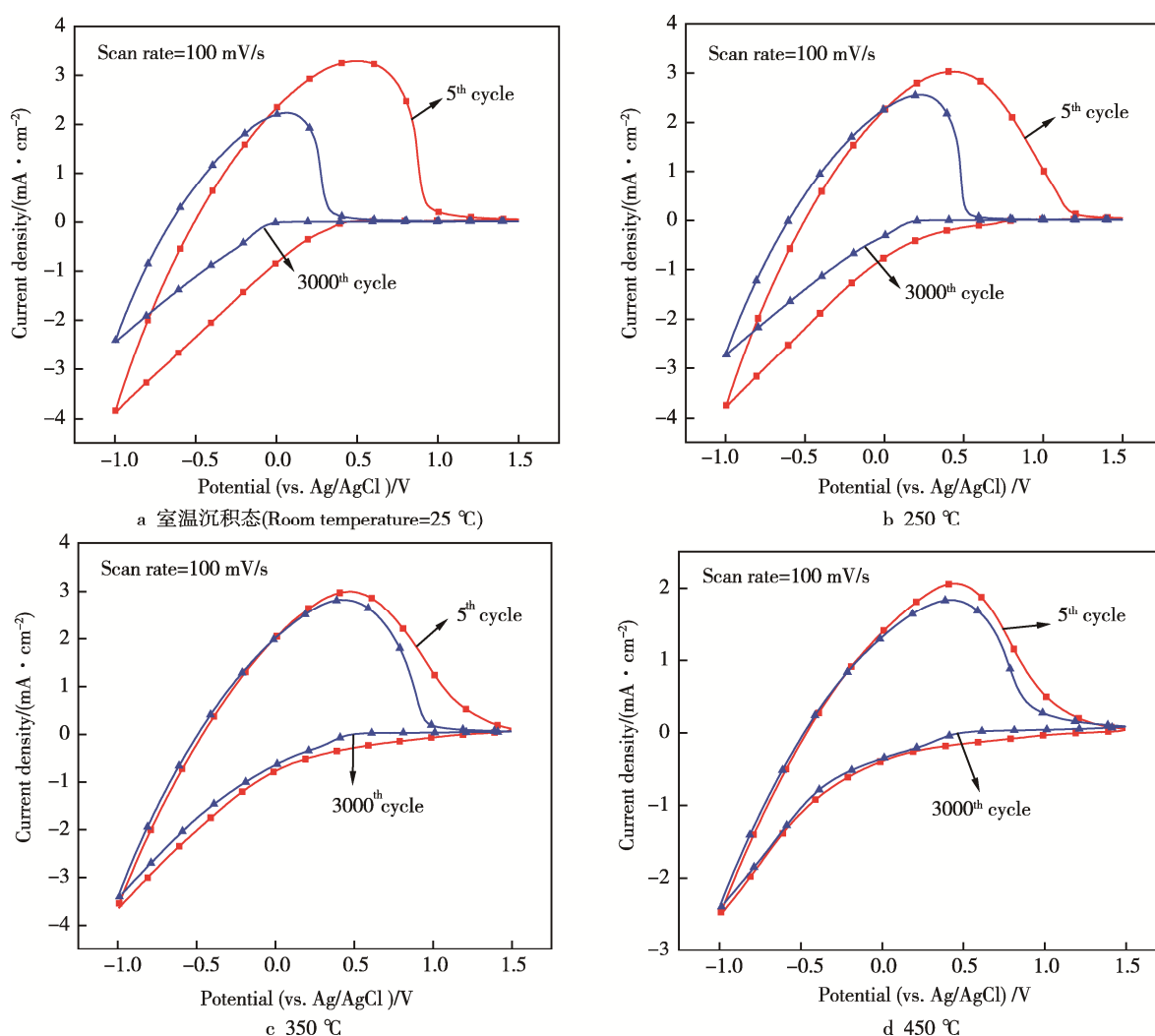


图 7 WO_3 薄膜电化学循环 5 次和 3000 次的循环伏安曲线
Fig.7 Cyclic voltammograms of WO_3 film in 5th and 3000th electrochemical cycle

对电致变色整体器件进行高温加热。因此 WO_3 薄膜高温加热后性能退化分析结果可以为改进电致变色薄膜的工艺设计提供基础,在磁控溅射制备 WO_3 薄膜时,可以通过加热镀膜基底得到结晶态和非晶态共存的 WO_3 薄膜。

3 结论

1) $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{LiTaO}_3/\text{NiO}_x/\text{Al}$ 反射式无机全固态薄膜电致变色器件在 350 °C 以上高温加热后,发生电致变色性能的退化,在 350 °C 加热后,开始发生非晶结构向晶体结构的转变。

2) WO_3 薄膜的电致变色性能与其结构有着密切的关系,疏松多孔的非晶结构能提供更多的离子(电子)传输通道,电致变色性能更好,但疏松多孔结构循环稳定性较差。致密的晶体结构因离子(电子)注入和传输的通道闭合,因此变色性能较差,但循环稳定性较好。

3) WO_3 薄膜在 350 °C 加热时,非晶态和结晶态可以共存,能兼顾电致变色性能和稳定性。由此可以推断在磁控溅射制备 WO_3 薄膜时,通过加热镀膜基底得到结晶态和非晶态共存的 WO_3 薄膜,使电致变色薄膜既具有较好的电致变色性能,又具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] GRANQVIST C G. Electrochromics for Smart Windows: Oxide-based Thin Films and Devices[J]. Thin Solid Films, 2014, 564: 1-38.
- [2] 韦友秀, 陈牧, 刘伟明, 等. 电致变色技术研究进展和应用[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 108-123.
WEI Y X, CHEN M, LIU W M, et al. Recent Process and Application of Electrochromism[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 108-123.
- [3] 佟洪波, 柳青. 薄膜电致发光材料的研究进展[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 65-67.

- TONG H B, LIU Q. Research Development on Thin Film Electroluminescent Phosphor Materials[J]. Surface Technology, 2008, 37(3): 65-67.
- [4] 张传鑫. 智能热控涂层在航天器上的应用及展望[J]. 科技创新导报, 2015(1): 1-2.
- ZHANG C X. Spacecraft Application and Prospect of Thermo-controllable Coatings[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2015(1): 1-2.
- [5] LIU Q, DONG G, XIAO Y, et al. An All-thin-film Inorganic Electrochromic Device Monolithically Fabricated on Flexible PET/ITO Substrate by Magnetron Sputtering[J]. Materials Letters, 2015, 142: 232-234.
- [6] DONG D, WANG W, DONG G, et al. Electrochromic Properties of NiOx: H Films Deposited by DC Magnetron Sputtering for ITO/NiO_x:H/ZrO₂/WO₃/ITO Device[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 799-805.
- [7] 张金伟, 刁训刚, 王怀义, 等. ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO_x/ITO 全固态电致变色器件的制备及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(9): 1688-1692.
- ZHANG J W, DIAO X G, WANG H Y, et al. Preparation and Properties of Electrochromic Device of ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO_x/ITO in Full Solid Film[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(9): 1688-1692.
- [8] 宋兴旺, 董国波, 刘齐荣, 等. 全薄膜电致变色器件 Glass/ITO/NiO_x/ZrO₂: H/WO₃/ITO 中单层膜的表征及器件的光学性能[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2016, 29(1): 23-27.
- SONG X W, DONG G B, LIU Q R, et al. Characterization of Single Layers in All-thin-film Electrochromic Device (Glass/ITO/NiO_x/ZrO₂:H/WO₃/ITO) and Optical Performance of Device[J]. Journal of Liaocheng University (Nat. Sci.), 2016, 29(1): 23-27.
- [9] LIU Q, DONG G, XIAO Y, et al. Electrolytes-relevant Cyclic Durability of Nickel Oxide Thin Films as an Ion-storage Layer in an All-solid-state Complementary Electrochromic Device[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 157: 844-852.
- [10] 周宏明, 易丹青, 杨小玲. ITO 薄膜的生产技术概况及发展趋势探讨[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 1-4.
- ZHOU H M, YI D Q, YANG X L. Technology Survey and Development Tendency Investigation on ITO Films[J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 1-4.
- [11] 王敏, 蒙继龙. 透明导电氧化物薄膜的研究进展[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 5-7.
- WANG M, MENG J L. Development of Transparent Conductive Oxide Films[J]. Surface Technology, 2003, 32(1): 5-7.
- [12] 常光, 许旻. WO₃ 电致变色薄膜的研究进展[J]. 真空与低温, 2013, 19(3): 182-186.
- CHANG G, XU M. Research Progress of WO₃ Electrochromic Films[J]. Vacuum & Cryogenics, 2013, 19(3): 182-186.
- [13] TAJIMAN K, IKEYAMA M, NAKAO S, et al. Si Incorporated Diamond-like Carbon Film-coated Electrochromic Switchable Mirror Glass for High Environmental Durability[J]. Ceramics International, 2013, 39: 8273-8278.
- [14] MORALES L M, ARVIZU M A, GRANQVIST C G, et al. Sputter Deposited W_{1-x-y}Ni_xTi_yO₃ Thin Films: Electrochromic Properties and Durability[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2016, 682: 012021.
- [15] ARVIZU M A, TRIANA C A, STEFANOV B I, et al. Electrochromism in Sputter-deposited W-Ti Oxide Films: Durability Enhancement Due to Ti[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2014, 125: 184-189.
- [16] INAMDAR A I, KIM Y S, JANG B U, et al. Effects of Oxygen Stoichiometry on Electrochromic Properties in Amorphous Tungsten Oxide Films[J]. Thin Solid Films, 2012, 520: 5367-5371.
- [17] WANG C, SAHU D R, WANG S, et al. Structural Evolution and Chemical Bonds in Electrochromic WO₃ Films during Electrochemical Cycles[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45: 225303.
- [18] BALOUKAS B, ARVIZU M A, WEN R, et al. Rejuvenation of Electrochromic WO₃ Thin Films: Ion Trapping and Detrapping Observed by Optical Measurements and by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry[J]. ACS Applied Material & Interfaces, 2017, 9: 16995-17001.
- [19] WEN R, GRANQVIST C G, NIKLASSON A. Eliminating Degradation and Uncovering Ion-trapping Dynamics in Electrochromic WO₃ Thin Films[J]. Natural Materials, 2015, 14: 996-1001.
- [20] HEPEL M, REDMOND H, DEL I. Electrochromic WO_{3-x} Films with Reduced Lattice Deformation Stress and Fast Response Time[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 3541-3549.
- [21] LIAO C, CHEN F, KAI J. Annealing Effect on Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Nanowires[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91: 1258-1266.
- [22] ATAK G, COŞKUN Ö D. Annealing Effects of NiO Thin Films for All-solid-state Electrochromic Devices[J]. Solid State Ionics, 2017, 305: 43-51.