

文章编号: 1000-7032(2016)02-0187-05

新型无铟透明导电-电致变色双功能 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ 薄膜的制备及性能研究

刘 岩^{1,2}, 吕 莹¹, 何龙桂³, 刘星元^{1*}

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 福建省捷创电子科技有限公司, 福建 福清 350301)

摘要: 研制了集电致变色和透明导电功能为一体的 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ (MAM) 双功能薄膜。MAM 薄膜采用电子束热蒸发技术在室温下制备。作为透明电极, MAM 薄膜显示出良好的光电性能, 可见光平均透过率为 59.4%, 方块电阻为 $12.2 \Omega/\square$ 。作为电致变色材料, MAM 薄膜具有较快的响应时间(着色时间 4.3 s, 褪色时间 11.1 s), 25% 的光学对比度(528 nm), 良好的稳定性(100 次循环), 以及较高的着色效率($40.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$), 在已报道的 MoO_3 着色效率中处于较高的水平。

关键词: 电致变色; MoO_3 ; 介质/金属/介质; 稳定性

中图分类号: TN389 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20163702.0187

Preparation and Properties of New Type of Transparent Conductive and Electrochromic Bi-functional Indium-free $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ Thin Films

LIU Yan^{1,2}, LYU Ying¹, HE Long-gui³, LIU Xing-yuan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Fujian Jiechuang Electronic Technology Co., LTD., Fuqing 350301, China)

* Corresponding Author, E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn

Abstract: $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ (MAM) films were utilized for constructing bi-function electrochromic devices, which served as both transparent electrodes and electrochromic materials. MAM films were prepared by E-beam evaporation at room temperature. As a transparent electrode, MAM film has a good photoelectric performance with an average transmittance of 59.4% and a sheet resistance of $12.2 \Omega/\square$. As an electrochromic material, MAM film shows a fast response time (coloration time 4.3 s, bleaching time 11.1 s), a larger optical contrast of 25% at 528 nm, a good stability (100 cycles) and a higher coloration efficiency of $40.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, which is at a high level among the reported data.

Key words: electrochromism; MoO_3 ; dielectric-metal-dielectric; stability

1 引 言

电致变色是指材料的光学属性(吸收率、透射率或反射率等)在外加电场的作用下发生稳定、可逆变化的现象,外观上表现为颜色和透明度的可逆变化^[1-2]。近些年来,电致变色器件(Electrochromic devices, ECDs)的发展极为迅速,在智能窗、显示、防伪、军事等领域取得了巨大的进展,并且部分产品如智能窗、防眩后视镜等已经实现产业化,但其高昂的价格限制了电致变色产品的进一步推广。电致变色器件一般为 5 层结构^[3]:透明导电层、电致变色层、电解质层、离子存储层和透明导电层。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)薄膜电阻率低、透过率高,在各种透明电极中综合性能最好,是商品化的主流产品。但是 ITO 透明导电薄膜存在两个问题^[4-6]:一是铟元素为稀有元素,价格昂贵,不利于降低电致变色器件的成本,且随着应用量的增加,面临铟元素枯竭的威胁;二是 ITO 柔韧性能差,限制了柔性电致变色器件的发展。因此开发适用于电致变色器件的低成本、高性能的无铟透明电极是电致变色技术领域的一个重要研究目标。介质/金属/介质(Dielectric-metal-dielectric, DMD)结构^[7]具有高透过率、低电阻、生产成本低等特点,是一种较为理想的取代 ITO 薄膜的电极材料,目前已广泛应用于各种光电子器件中,如 OLED, OPV 等。我们对其进行进一步研究^[8],发现以电致变色材料 WO_3 作为介质层,则可获得集电致变色层和电极层功能为一体的双功能薄膜,而且获得了快速的响应时间、高着色效率等优异电致变色性能,为后续研究奠定了基础。

MoO_3 是典型的阴极电致变色材料,具备响应速度快、着色效率高、化学及环境稳定性好等优点^[9-10]。与 WO_3 相比, MoO_3 在可见光范围内的光吸收较均匀,显示出更柔和的中性色彩,并且表现出良好的开路记忆效应^[11-13]。基于 MoO_3 叠层的电致变色器件尚没有研究报道,本文采用 DMD 结构,以 MoO_3 作为介质层, Ag 作为金属层,利用电子束蒸镀技术在玻璃衬底上制备 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ (MAM)薄膜,并对其电致变色性质进行了研究。

2 实 验

2.1 预处理

采用电子束蒸镀技术在室温下制备 MAM 薄

膜,衬底为 $18\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ 的 K9 玻璃片,清洗方式为去离子水、丙酮、乙醇依次超声清洗 10 min,超声完毕后置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中烘干备用。

以 LiClO_4 为支持电解质研究薄膜的电致变色性质。电解质放入 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中烘干过夜。取出后与一定体积的碳酸丙烯酯(PC)溶液混合,配置浓度为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiClO_4/PC 支持电解质溶液。

2.2 样品制备

将清洗后的玻璃片放入电子束腔体中,当真空度低于 $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 后开始蒸镀。 MoO_3 和 Ag 层的蒸镀速率分别为 $0.1 \sim 0.2$ 和 $0.7 \sim 1.0\text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。蒸镀的 MAM 薄膜的厚度为 30/11/50 nm。

2.3 性能测试

采用 Shimadzu SPM 9700 原子力显微镜测试薄膜的表面形貌, Jandel RM300 四探针测试仪测试薄膜的面电阻, Shimadzu UV-3101PC 紫外-可见分光光度计测试薄膜的光学性能。电化学性能测试采用标准的三电极方法,以 MAM 薄膜为工作电极, Ag/AgCl (3.5 M KCl) 电极为参比电极,一块 $5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的钛板为对电极,所有的电化学性能测试均在实验室自己搭建的上海辰华 CHI 920 电化学工作站和 Maya 2000 光纤光谱仪联合下完成。

3 结果与讨论

薄膜的光电性质和表面微结构对其电致变色性质有着重要影响。我们测试了 MAM 薄膜的表面形貌,如图 1 中插图所示。MAM 薄膜表面没有明显的凸起和凹陷,粗糙度仅为 1.9 nm ,这样平整的表面形貌有助于获得高电导率,而且有助于电解质离子均匀地扩散到电致变色薄膜中^[14]。我们也测试了 MAM 薄膜的电学和光学性质,其面电阻仅为 $9.3\text{ }\Omega \cdot \square^{-1}$,与一般商品化的 ITO 薄膜的面电阻($10\text{ }\Omega \cdot \square^{-1}$)相当。电阻值的大小对电致变色薄膜的影响巨大,高电阻值可能会造成电极层电压和电解质溶液电流的不均匀分布^[13,15]。图 1 为 $400 \sim 800\text{ nm}$ 光谱范围内 MAM 着色状态和褪色状态透射光谱,这个波长范围内的平均透过率可达到 59.4%,最高透过率为 64.3% (522 nm)。在 -0.45 V 电压下(30 s),薄膜由初始浅灰色变为深蓝灰色,透过率降低;再施加 0.5 V 电压(30 s),薄膜由深蓝灰色逐渐转变为浅灰

色,透过率升高。着色和褪色过程随施加电位的交替变换表现为可逆循环,施加电位的大小对着色程度和褪色程度有着重要影响。

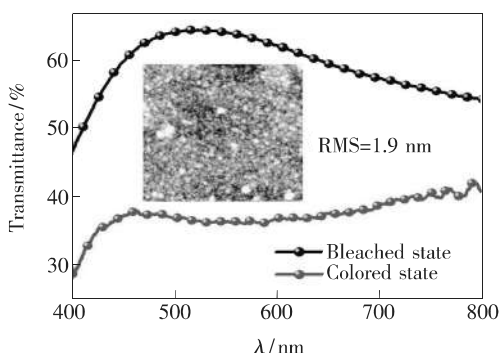


图1 MAM在着色态和褪色态的透射光谱,插图为MAM薄膜的原子力显微镜图像。

Fig. 1 Transmittance spectra of MAM film in bleached and colored states. Inset shows AFM image of MAM film.

图2表示MAM薄膜在施加不同电位(持续30 s)情况下,528 nm处透过率的变化曲线及相应的光学对比度和响应时间数据。光学对比度是指

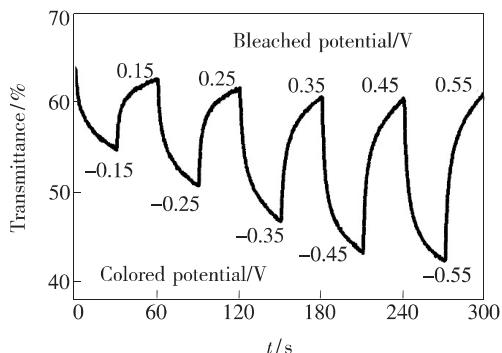


图2 电压对MAM薄膜528 nm处透过率的调节作用

Fig. 2 Effect of voltage on the transmittance at 528 nm of MAM film

因此,要获得良好的光学对比度就要对MAM薄膜施加合适的电压。综合考量光学对比度、稳定性等因素,本文选择(-0.45 V, 0.5 V)电位系统分析MAM薄膜的响应时间、着色效率和稳定性等电致变色性质。响应时间指着色和褪色过程中透过率变化90%所需时间,表征电致变色薄膜变色速度的快慢。图3为MAM薄膜的透过率变化(528 nm)曲线及电流响应曲线,测试均采用多电位阶跃模式,施加电压均为-0.45 V(40 s)和0.5 V(50 s)。MAM薄膜在该电位下,褪色态透过率为64.3%,着色态透过率为39.3%,光学对比度为25%。由此可以算出MAM薄膜的着色响应时间为4.3 s,褪色的响应时间为11.1 s,这个

某一波长下,褪色态和着色态的透过率的差值,表征薄膜对光的调制能力。由图2可以看出,在电位从0.15 V逐渐增加到0.45 V的过程中,MAM薄膜的透过率依次减小。这是因为在循环过程中,部分离子被MAM薄膜捕获并留存在MAM薄膜中,使得薄膜不能从着色状态完全回复到初始态^[16]。而当电压增加到0.55 V时,虽然褪色状态程度加深,但是并不利于获得良好的稳定性。对于着色状态来说,随着反向电位的不断增大,着色状态的透过率依次降低。MAM薄膜的光学对比度也随着电位的增加而增大。当电压增大到±0.55 V时,光学对比度达到最大的18.8%,相比于±0.15 V时(9.1%)增大了一倍。电压对光学对比度的调节作用明显,施加较小电压时,氧化还原反应进行得不完全,光学对比度较小;随着电压的增大,氧化还原反应程度不断增大,光学对比度随之变大。但如果电压过高,则可能对电致变色薄膜造成破坏,降低薄膜的稳定性,甚至使得电致变色材料失活。

Potential/V	T_b /%	T_c /%	ΔT /%
±0.15	63.9	54.8	9.1
±0.25	62.4	50.6	11.8
±0.35	61.3	46.6	14.7
±0.45	60.4	43.2	17.2
±0.55	61.0	42.2	18.8

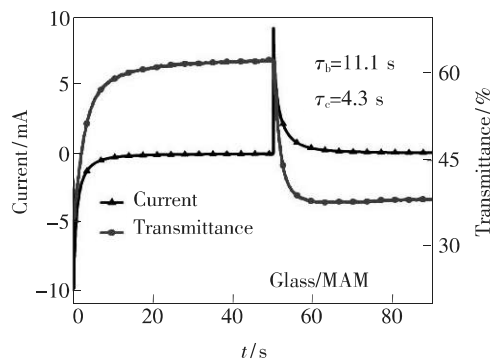


图3 MAM薄膜的透过率(528 nm)变化曲线及电流响应曲线

Fig. 3 Variations in transmittance (528 nm) and current response curve of MAM film

响应速度已经满足将其应用于器件的要求。

着色效率也是电致变色器件的一个重要参数,表征单位面积上的电荷量引起光学密度的变化,计算方法如下:

$$\eta = \Delta D / \Delta Q = \log(T_b / T_c) / \Delta Q, \quad (1)$$

其中 ΔD 为光学密度变化量, ΔQ 为进入薄膜的电荷量。图 4 为 MAM 薄膜在 528 nm 处的光学密度-电荷密度变化曲线。在电化学反应初期,光学密度变化与电荷密度成正比;随着反应的不进行,膜内物质不断消耗,光学密度的变化逐渐变缓,最后趋于平缓。由图 4 中直线部分的斜率可以求出 MAM 薄膜的最大着色效率为 $40.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 在已报道的同类数据中处于较高的水平^[11,17-18]。

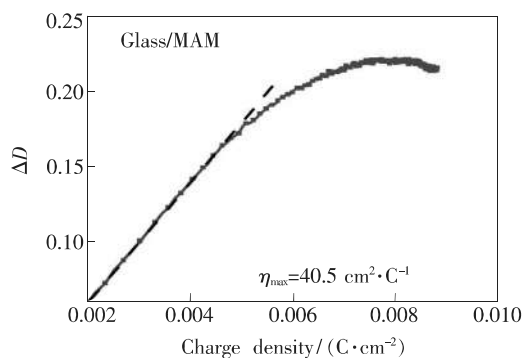


图 4 MAM 薄膜的光学密度-电荷密度变化曲线(528 nm)
Fig. 4 Optical density vs. charge density of MAM film at 528 nm

快速的响应时间、较强的光学调制能力和高着色效率都表明 MAM 薄膜的电压利用率较高,这也增强了 MAM 薄膜的电化学稳定性。如图 5 所示,在 $-0.45 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$ 电压下,以响应时间循环 100 圈,MAM 的光学调制能力仍然保持在初始状态的 83%,可以看出 MAM 结构的稳定性优

异。其褪色状态透过率逐渐升高、光学对比度降低的原因可能是:在循环过程中出现薄膜脱落现象,导致薄膜的透过率逐渐升高,光学对比度降低;另外还存在离子捕获现象,使得部分离子存留在 MAM 薄膜中,随着电化学反应的持续进行,被捕获的离子数量增加,导致氧化还原反应的程度减小,光学对比度也随之下降。

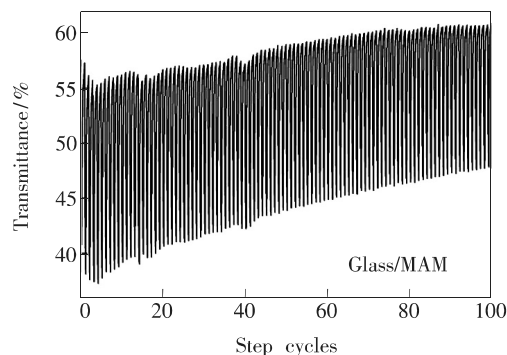


图 5 MAM 薄膜循环稳定性-透过率随循环圈数的变化曲线

Fig. 5 Cyclic stability of MAM film-transmittance change with different scan cycles

4 结 论

利用电子束蒸镀技术,在玻璃衬底上获得了导电性优异和透过率良好的 MAM 薄膜,其面电阻仅为 $9.3 \Omega \cdot \square^{-1}$,可见光(400 ~ 800 nm)平均透过率为 59.4%。同时,MAM 表现出优异的电致变色性质,具有快速的响应时间(4.3 s, 11.1 s)、较高的着色效率($40.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)、较大的光学对比度(25%, 528 nm),且循环稳定性优异,为进一步替代 ITO 薄膜并制备高性能、低成本电致变色器件提供了结构设计方面的新方法和新思路。

参 考 文 献:

- [1] LLORDÉS A, GARCIA G, GAZQUEZ J, *et al.*. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites [J]. *Nature*, 2013, 500(7462):323-326.
- [2] WEI Y X, ZHOU J L, ZHENG J M, *et al.*. Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V_2O_5 film [J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 166:277-284.
- [3] THAKUR V K, DING G Q, MA J, *et al.*. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(30):4071-4096.
- [4] YU W J, SHEN L, MENG F X, *et al.*. Effects of the optical microcavity on the performance of ITO-free polymer solar cells with $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ transparent electrode [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 100:226-230.
- [5] ZHU Y M, OTLEY M T, ZHANG X Z, *et al.*. Polyelectrolytes exceeding ITO flexibility in electrochromic devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(46):9874-9881.

- [6] QI Z, CAO J M, DING L M, *et al.* . Transparent and transferrable organic optoelectronic devices based on $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ electrodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2015, 106(5) :053304-1-4.
- [7] ELLMER K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes [J]. *Nat. Photon.* , 2012, 6(12) :808-817.
- [8] LI H L, LV Y, ZHANG X, *et al.* . High-performance ITO-free electrochromic films based on bi-functional stacked $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ structures [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , 2015, 136:86-91.
- [9] SAJI V S, LEE C W. Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry [J]. *Chemosuschem* , 2012, 5(7) : 1146-1161.
- [10] BREZESINSKI T, WANG J, TOLBERT S H, *et al.* . Ordered mesoporous $\alpha\text{-MoO}_3$ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors [J]. *Nat. Mater.* , 2010, 9(2) :146-151.
- [11] HSU C S, CHAN C C, HUANG H T, *et al.* . Electrochromic properties of nanocrystalline MoO_3 thin films [J]. *Thin Solid Films* , 2008, 516(15) :4839-4844.
- [12] DASGUPTA B, REN Y, WONG L M, *et al.* . Detrimental effects of oxygen vacancies in electrochromic molybdenum oxide [J]. *J. Phys. Chem. C* , 2015, 119(19) :10592-10601.
- [13] WANG Z C, HU X F, HELMERSSON U. Peroxo sol-gel preparation; photochromic/electrochromic properties of Mo-Ti oxide gels and thin films [J]. *J. Mater. Chem.* , 2000, 10(10) :2396-2400.
- [14] KOBAYASHI N P, ISLAM M S, WU W, *et al.* . Ultrasoother silver thin films deposited with a germanium nucleation layer [J]. *Nano Lett.* , 2009, 9(1) :178-182.
- [15] WANG K, WU H P, MENG Y N, *et al.* . Integrated energy storage and electrochromic function in one flexible device: an energy storage smart window [J]. *Energy Environ. Sci.* , 2012, 5(8) :8384-8389.
- [16] WEN R T, GRANQVIST C G, NIKLASSON G A. Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO_3 thin films [J]. *Nat. Mater.* , 2015, 14(10) :996-1001.
- [17] GUERFI A, PAYNTER R W, DAO L H. Characterization and stability of electrochromic MoO_3 thin films prepared by electrodeposition [J]. *J. Electrochem. Soc.* , 1995, 142(10) :3457-3464.
- [18] YAO D D, RANI R A, O'MULLANE A P, *et al.* . Enhanced coloration efficiency for electrochromic devices based on anodized Nb_2O_5 /electrodeposited MoO_3 binary systems [J]. *J. Phys. Chem. C* , 2014, 118(20) :10867-10873.



刘岩(1991 -),女,吉林长春人,硕士研究生,2013年于吉林大学获得学士学位,主要从事电致变色方面的研究。

E-mail: 584526076@qq.com



刘星元(1970 -),男,黑龙江伊春人,博士,研究员,1999年于中科院长春物理所获得博士学位,主要从事分子光电子方面的研究。

E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn