

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<sup>1,2</sup>, 吕 营<sup>1</sup>, 何龙桂<sup>3</sup>, 刘星元<sup>1\*</sup>

(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  $\text{MoO}_3$  着色效率中处于较高的水平。

**关 键 词:** 电致变色;  $\text{MoO}_3$ ; 介质/金属/介质; 稳定性

中图分类号: TN389

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20163702.0187

## 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<sup>1,2</sup>, LYU Ying<sup>1</sup>, HE Long-gui<sup>3</sup>, LIU Xing-yuan<sup>1\*</sup>

(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;  $\text{MoO}_3$ ; dielectric-metal-dielectric; stability

收稿日期: 2015-10-16; 修订日期: 2015-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(6140031454)资助项目

## 1 引 言

电致变色是指材料的光学属性(吸收率、透过率或反射率等)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<sup>[1-2]</sup>。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<sup>[3]</sup>: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<sup>[4-6]</sup>: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<sup>[7]</sup>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<sup>[8]</sup>,发现以电致变色材料  $\text{WO}_3$  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。

$\text{MoO}_3$  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<sup>[9-10]</sup>。与  $\text{WO}_3$  相比,  $\text{MoO}_3$  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<sup>[11-13]</sup>。基于  $\text{MoO}_3$  叠层的电致变色器件尚没有研究报道,本文采用 DMD 结构,以  $\text{MoO}_3$  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  $\text{LiClO}_4$  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  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  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。 $\text{MoO}_3$  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,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $3.5\text{ M KCl}$ ) 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  $1.9\text{ nm}$ ,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<sup>[14]</sup>。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<sup>[13,15]</sup>。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% ( $522\text{ nm}$ )。在  $-0.45\text{ V}$  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  $0.5\text{ V}$  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。

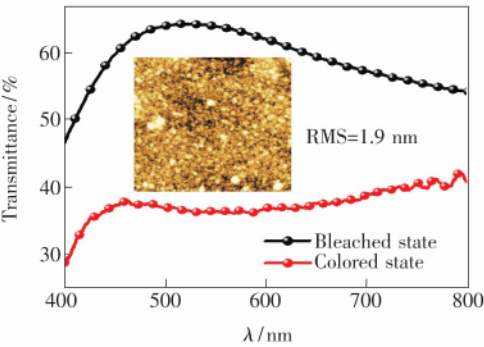


图1 MAM 在着色态和褪色态的透射光谱,插图为 MAM 薄膜的原子力显微镜图像。  
Fig. 1 Transmittance spectra of MAM film in bleached and colored states. Inset shows AFM image of MAM film.

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

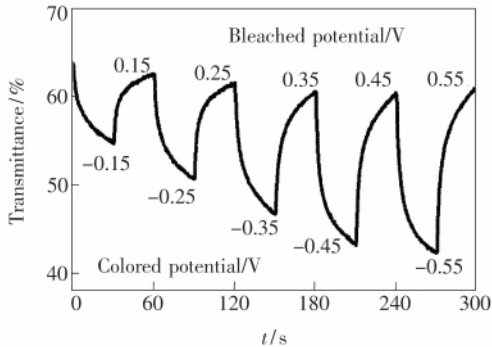


图 2 电压对 MAM 薄膜 528 nm 处透过率的调节作用  
Fig. 2 Effect of voltage on the transmittance at 528 nm of MAM film

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<sup>[16]</sup>。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 | $T_b$ /% | $T_c$ /% | $\Delta T$ /% |
|-------------|----------|----------|---------------|
| ±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          |

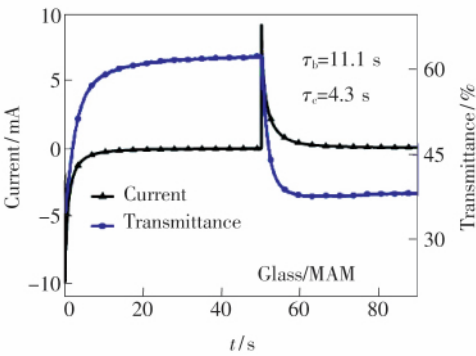


图 3 MAM 薄膜的透过率(528 nm) 变化曲线及电流响应曲线  
Fig. 3 Variations in transmittance (528 nm) and current response curve of MAM film

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  $\Delta D$  为光学密度变化量,  $\Delta Q$  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;随着反应的不断进行,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<sup>[11,17-18]</sup>。

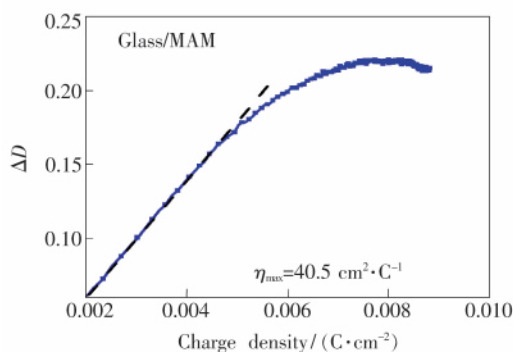


图 4 MAM 薄膜的光学密度-电荷密度变化曲线(528 nm)  
Fig. 4 Optical density vs. charge density of MAM film at 528 nm

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。

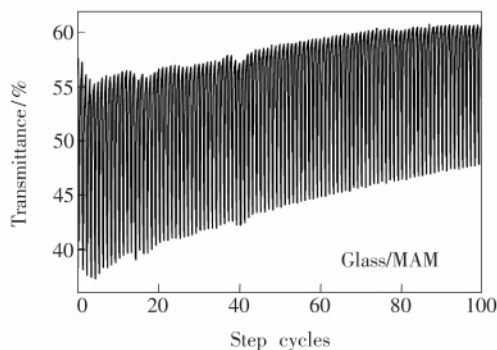


图 5 MAM 薄膜循环稳定性-透过率随循环圈数的变化曲线  
Fig. 5 Cyclic stability of MAM film-transmittance change with different scan cycles

## 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、低成本的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  $\text{V}_2\text{O}_5$  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  $\text{MoO}_3$  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  $\text{WO}_3$  thin films [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(10): 996-1001.
- [17] GUERFI A, PAYNTER R W, DAO L H. Characterization and stability of electrochromic  $\text{MoO}_3$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /electrodeposited  $\text{MoO}_3$  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