

射频溅射微晶 NiO_xH_y 膜电致变色性能 及其机理研究*

冯博学 谢亮 王君 蒋生蕊[†] 陈光华

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2000 年 2 月 24 日收到, 2000 年 5 月 20 日收到修改稿)

研究了射频溅射制备的 NiO_x 膜的电致变色性能, 发现富氧非理想化学配比的 NiO_x ($x > 1$) 膜具有变色活性, 这种膜出现 Ni^{3+} 和 Ni^{2+} 的混合价态, 当 H^+ 注入并占据 Ni 空位时, 导致 Ni^{3+} 的 t_{2g} 能级被填满, Ni^{3+} 被阴极还原为 Ni^{2+} 引起光学透明, 即为漂白态; 反之, H^+ 被萃取出 NiO_x 膜, 导致 Ni^{2+} 的 t_{2g} 能级出现空穴, Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} 引起光吸收, 则为着色态.

关键词: NiO_xH_y 膜, 电致变色

PACC: 7820J, 4279W

1 引 言

NiO_x 膜是一种 p 型半导体材料^[1], 经水合作用变为 NiO_xH_y 后, 具有电致变色特性, 即在外加电压感应下, 具有多色性. 利用电致变色涂层制作的电致变色器件, 具有记录(着色)、储存(去除电压, 记录保存)、擦除(加反向电压可漂白)的功能, 可用作图像信息显示. 用其制作的“灵敏窗(smart window)”可用于光调制, 这将在现代科学技术和民用工业中有特殊的用途^[2].

近年来发现的 NiO_x 膜与 WO_3 相比, 具有成本低、阳极着色、显色对比度高等优点, 其与 WO_3 类阴极显色材料构成 EC 器件时, 具有互补显色性. 国际国内均有不少研究, 取得了比较理想的结果^[3,4], 但对于机理的研究尚且不足, 看法也不一. 本文采用射频溅射法制备非理想化学配比的 NiO_x ($x > 1$) 膜, 研究其变色特性, 从能带论的观点探讨变色机理.

2 实验方法

试样制备, 采用射频溅射法, 其中所用靶为 $\phi 80$ mm 的纯镍(99.9%)片. 衬底为清洗干净的镀有

SnO_2 透明导电膜的玻璃片, SnO_2 膜的方块电阻为 $10 \Omega/\square$, 可见光透过率约 80%, 衬底到靶之间的间距为 50 mm. 溅射气氛采用不同氧分压的 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合气体. 工作室气压保持在 1.3—0.65 Pa 之间.

采用 Dimention310 隧道扫描显微镜 (STM) 研究试样表面形貌; 采用 D/max-2400 X 射线衍射仪研究膜的结构; 采用 DLM2000 UV/VIS 双光束分光光度计研究膜的光透射谱; 采用 BAS100B 电化学综合分析仪研究膜的电化学特性及电致变色的电化学过程. 其中电解池为标准的三电极系统, 计数电极为 Pt 电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 电解质为 0.5—1 mol/L KOH 溶液. 利用 XPS 精细谱分析膜中 Ni 所处的化学环境.

3 结果与讨论

1. 对所制试样在三电极系统中进行着色、漂白的电化学过程. 随之测量极化曲线 ($I-V$ 曲线). 图 1 为未经热处理的 NiO_x 薄膜的 $I-V$ 曲线, 由图知, 该膜在第一个电化学循环中, 就已出现了明显的阳极和阴极电流峰. 相应发生阳极着色和阴极漂白. 这表明溅射所制的 NiO_x 膜本身就具有电变色活性, 这与有关文献报道有所不同^[5]. 经 $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ 处理的

* 国家自然科学基金(批准号 69876018)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

试样,不出现电流峰,表明 600℃ 热处理使 NiO_x 膜的变色活性消失.

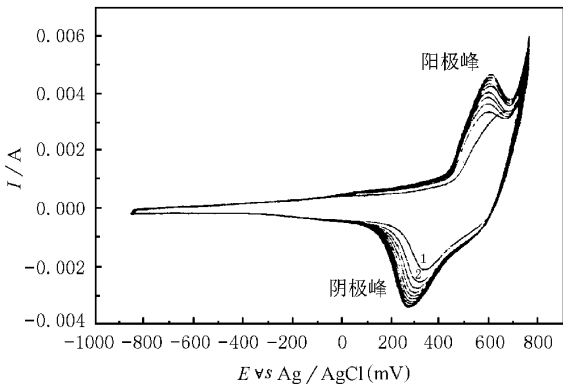


图 1 未热处理的 NiO_x 薄膜的 I-V 曲线

2. 图 2 是溅射气氛中 O₂:Ar 分别为 1:2, 1:13 和 1:5 所制 1, 2 和 3 试样着色态和漂白态的光透射谱. 图 3 是由图 2(a) 所得的 1 和 2 试样光密度改变 $\Delta OD = \lg(T_b/T_c)$ (T_b 和 T_c 分别为漂白和着色态的光透射率) 谱线, 由该谱线可以看出, 试样 1 在 $\lambda < 550 \text{ nm}$ 的光区 $\Delta OD > 1$, 在 $600 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$ 的光区 $0.7 < \Delta OD < 1$, 即在可见光区具有优良的变色性. 对于试样 2, 在 $\lambda > 400 \text{ nm}$ 的整个光区 $\Delta OD < 0.7$, 变色性比试样 1 差, 这主要是试样 1 比试样 2 含有更多的氧原子, 即含有更多的 Ni 空位所致. 图 2(b) 是 600℃/2 h 热处理试样经多次循环后着色态和漂白态的光透射谱, 两谱线几乎重合, 说明该热处理使 NiO_x 膜的电变色性能消失.

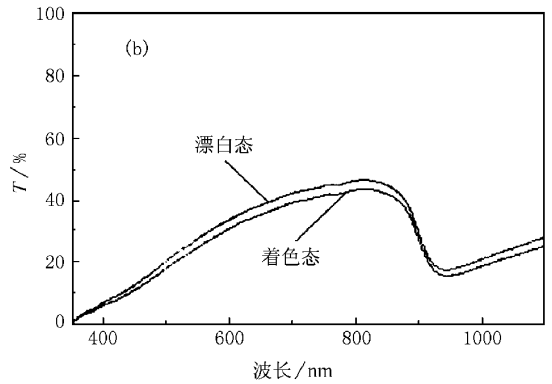
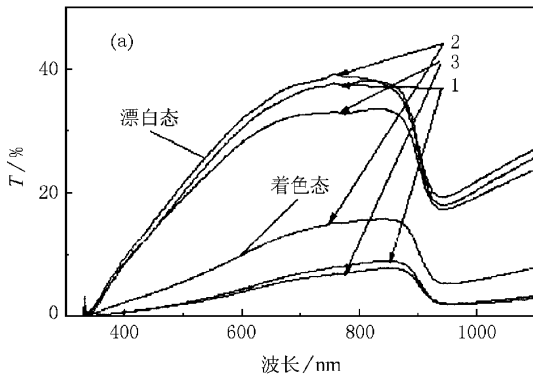


图 2 NiO_x 膜着色态和漂白态的光透射谱 ((a) 1, 2 和 3 试样; (b) 600℃/2 h 热处理试样)

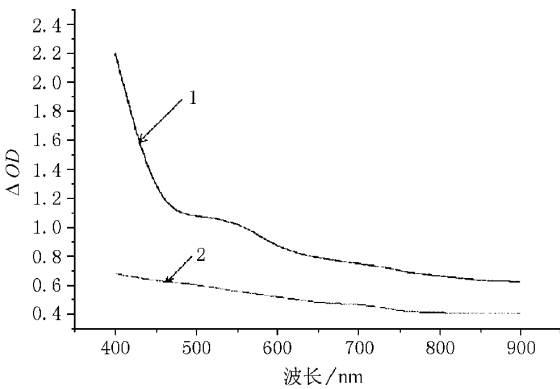


图 3 溅射样品光密度变化谱线

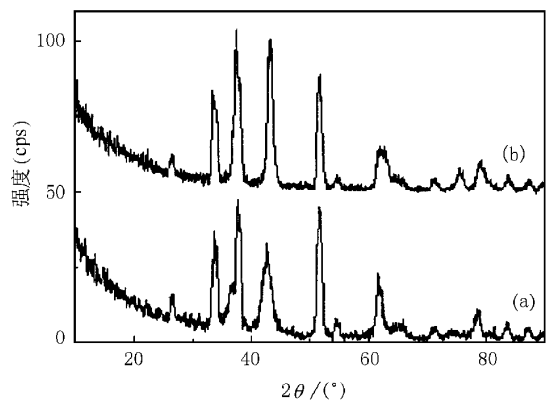


图 4 氧分压为 1:2 沉积在 SnO₂ 衬底上 NiO_x 的掠角衍射谱 ((a) 沉积后未作处理 (b) 600℃/2 h 热处理)

3. 经 X 射线结构分析表明, 热处理并未引起结构的改变(见图 4), 只是 2θ 为 42.78° 处 NiO(012) 的衍射峰加强. 说明热处理使理想配比的具有化学惰性的 NiO 成分增多, 具有变色活性的非理想配比

的 NiO_x 减少, 而使变色性能减退.

图 5 是原态的 STM 表面形貌照片. 原态的 NiO_x 晶粒尺寸在 60 nm 左右, 属微晶材料. 图 6 是

着色与漂白态的 STM 照片,着色态是球状的,晶界清晰.而漂白态晶界拓宽而模糊,表明电致变色的电化学反应在晶界进行.

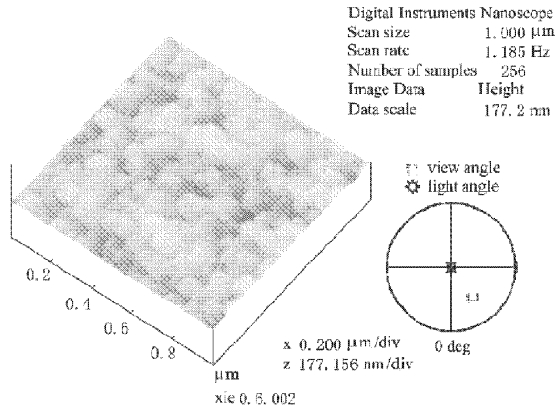
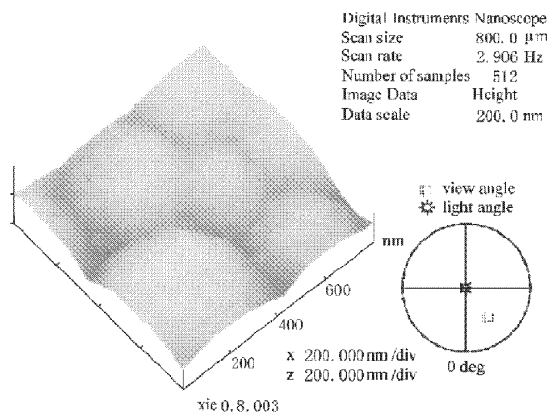
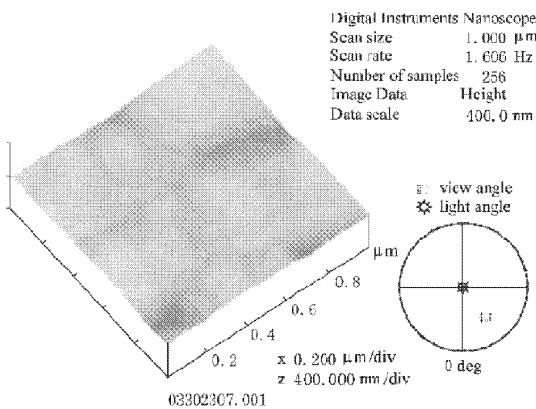


图 5 氧分压为 1:2 溅射样品热处理前 STM 图



(a) 着色态



(b) 漂白态

图 6 氧分压为 1:2 溅射样品漂白态和着色态 STM 图

$\text{Ni}2p$ 和 $\text{O}1s$ 电子的 XPS 精细谱.在原态中, $\text{Ni}2p_{3/2}$ 主峰由峰位在 853.7 eV 和 861.5 eV 两个支峰组成. $\text{O}1s$ 主峰也分为峰位分别在 529.5 eV 和 532 eV 的两个峰.其中 853.7 eV 的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 峰和 529.5 eV 的 $\text{O}1s$ 峰,分别对应 NiO 中的两种电子结合能^[6],而 861.5 eV 的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 峰和 532 eV 的 $\text{O}1s_{1/2}$ 峰分别对应 Ni_2O_3 中的两种电子的结合能^[7].这表明原态试样即有 Ni^{2+} ,也有 Ni^{3+} .这是因为 NiO_x 膜中,存在大量的 Ni^{2+} 空位,为了保持局部的电中性, Ni^{2+} 空位处的 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} 离子.在漂白态中, $\text{Ni}2p_{3/2}$ 电子仅有 856 eV 一个峰,其相对于 853.7 eV 峰发生了 2.3 eV 的位移,这是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中该电子的结合能^[4],而 $\text{O}1s_{1/2}$ 电子 532 eV 峰比原态的强度升高,529 eV 峰比原态的降低.这表明大部分 NiO 在漂白态中转变为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$.在着色态, $\text{Ni}2p_{3/2}$ 电子峰位移到 857 eV,这是该电子在 Ni^{3+} 态时的结合能. $\text{O}1s_{1/2}$ 电子的峰位未移动,但强度发生了变化,529 eV 峰比漂白态进一步降低,而 532 eV 峰进一步升高,这就是说,与 Ni^{2+} 结合的 O^{2-} 减少,而与 Ni^{3+} 结合的 O^{2-} 增多,或者说, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转变为 NiOOH .

4 机理探讨

1. 由 XPS 成分分析可知, NiO_x ($x > 1$) 是非理想化学配比的富氧结构,这种结构含有大量的 Ni 空位,具有电致变色活性.由以上讨论可知,这种膜经热处理变为理想化学配比的 NiO 膜后,则失去变色活性.

2. 由于大量 Ni 空位的形成,使化学计量偏离.为保持整体的电中性, Ni 以不同氧化态存在,即在 $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ 中每少 δ 个 Ni 原子,相应应有 2δ 个 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} ,出现 Ni 的混合价态,这与 XPS 分析是一致的.

3. NiO 晶体是 NaCl 型结构,也可看成是 NiO_6 八面体在空间共边排列而成^[2].对无定形 NiO_x ,则是无规则排列.八面体之间有大的通道,有利于小离子(如 H^+ , Li^+)在其中迁移.也正是这种结构,导致了高的离子电导率和低的电子电导率.在八面体晶场中, Ni 的一组简并 d 轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} 两组轨道^[8](见图 8),其中 t_{2g} 轨道下降,而 e_g 轨道上升. O 的 p 能级分裂为带有 p_{\parallel} 及 p_{\perp} 两部分轨道的能级.随着 H^+ 的注入并占据 Ni 空位时,相当于一部分

4. 图 7 是 NiO_x 膜的原态、漂白态和着色态的

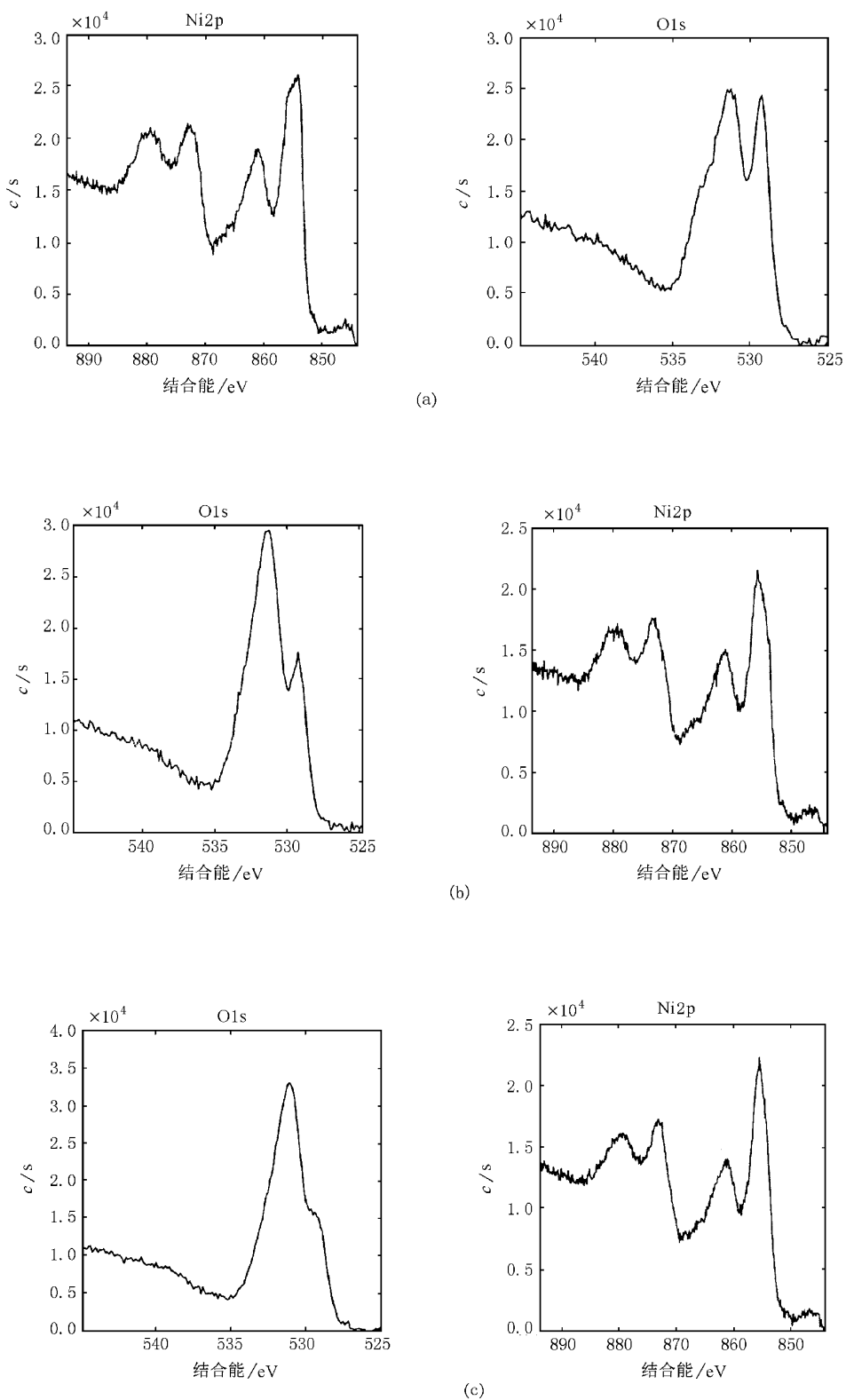


图7 溅射样品的精细XPS
(a)为原态;(b)为漂白态;(c)为着色态

Ni^{3+} 离子的 t_{2g} 能级被电子添满,变为 Ni^{2+} ,导致光透明. Ni^{3+} 离子的减少和 Ni^{2+} 离子的增加,这就是 NiO_x 的漂白态. 当 H^+ 萃取出膜后,使 Ni^{2+} 的 t_{2g} 能级出现空穴,变为 Ni^{3+} ,导致光吸收. Ni^{3+} 离子的增多和 Ni^{2+} 离子的减少,这就是 NiO_x 的着色态.

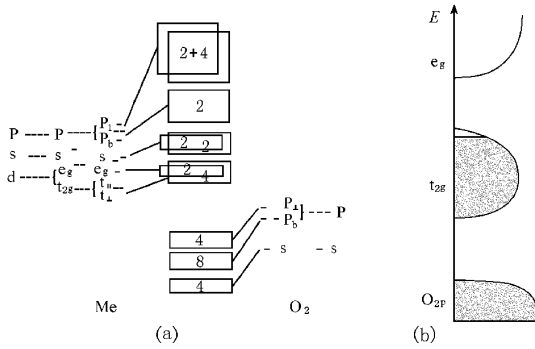
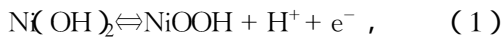


图 8 NiO 八面体晶场简并能级分裂示意图

4. NiO_x 膜电致变色的有效成分是正价小离子(如 H^+)其相应阳极氧化和阴极还原的化学反应式应写为



这种反应主要发生在晶界上.

5 结 论

1. 射频溅射所制 NiO_x 膜是有 Ni^{2+} 空位的非理想化学配比的 NiO_x 膜,这种膜出现 Ni^{3+} 和 Ni^{2+} 的混合价态,具有电变色活性. 热处理又使化学惰性的理想配比 NiO 成分增多,导致膜的变色性能降低,直至 $600^\circ C$ 处理后,完全失去变色活性.

2. 由于 H^+ 的注入或萃取,导致 Ni^{3+} 减少或增加,相应引起光透明(漂白态)或光吸收(着色态)的电化学反应.(1)式表示的反应发生在晶界上.

[1] Eiji Fujii, Atsushi Tomozawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996), 328.
 [2] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **193/194** (1990), 730.
 [3] C. Natarajan, H. Matsumoto, G. Nogami *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997).
 [4] E. L. Miller, R. E. Rocheleau, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997), 1995.
 [5] Yan-zhong Xu, Mu-qin Qiu, Nai-ping Li, *Solar Energy Journal*, **17** (1996), 141.
 [6] Wang Jianqi, Wu Wenhui *et al.*, *Electron Spectrometry (XPS/XAEA/UPS)* (National Defense Industry Press, 1992), 542.
 [7] R. T. Ng, D. M. Hercules *J. Phys. Chem.*, **80** (1976), 2094.
 [8] C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **32** (1994), 369.

STUDY ON ELECTROCHROMIC PERFORMANCES AND MECHANISM OF MICROCRYSTAL NiO_xH_y THIN FILMS FABRICATED BY R. F. DEPOSITION*

FENG BO-XUE XIE LIANG WANG JUN JIANG SHENG-RUI CHEN GUANG-HUA

(*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 24 February 2000; revised manuscript received 20 May 2000)

ABSTRACT

In this article, the electrochromic (EC) properties of R. F. deposited NiO_x thin films are investigated. It was found that non-stoichiometric NiO_x ($x > 1$) thin films which are rich in O element have EC activation. In NiO_x thin films exist both Ni^{3+} and Ni^{2+} ions. The insertion of H^+ ions and their sequential occupation of Ni vacancy render t_{2g} energy levels of Ni^{3+} ions completely filled. Thus, Ni^{3+} is reduced to Ni^{2+} ions and the NiO_x films get light transparent. On the contrary, the extraction of H^+ ions from NiO_x films will produce vacancies in the t_{2g} energy levels of Ni^{2+} . Ni^{2+} ions are oxidized to Ni^{3+} ions, which makes NiO_x films absorb light. The film is then colored.

Keywords : NiO_xH_y Thin films, Electrochromic

PACC : 7820J, 4279W

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69876018).