

48-54

第4卷第5期  
1996年10月光学 精密工程  
OPTICS AND PRECISION ENGINEERINGVol. 4, No. 5  
October, 1996

## 全固态电致变色薄膜器件的研制

陈杰 严义埭

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

0484.41

**摘要** 论述了全固态电致变色薄膜器件的结构和变色机理, 讨论了制备工艺参数对  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜特性的影响。提出了一种新的电致变色薄膜的锂化方法。通过电子枪蒸镀锂单质, 提高了锂的离化率, 从而提高了锂化效果。对  $\text{mLiF}:\text{nAlF}_3$  离子导体的离子导电特性和导电机理作了进一步的研究。研制了透射式和反射式全固态电致变色薄膜器件, 获得的变色调制度分别为 50%—5% 和 70%—20%, 响应时间为 10 s—20 s, 寿命为  $10^4$  开关次数。

**关键词**  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜;  $\text{mLiF}:\text{nAlF}_3$  离子导体; 全固态电致变色薄膜器件

## 1 引言

电致变色材料是指在外加电场作用下其光学特性发生变化, 而在反向电场作用下又恢复至原来特性的材料<sup>[1-3]</sup>。基于这一特性研制的全固态电致变色薄膜器件可以通过外加电场自由控制输入输出能量, 属于主动式变色玻璃, 通常被称为 smart window。

早在 1965 年 J. F. Dreger 提出了电致变色用于信息显示的专利, 1969 年 S. K. Deb 提出了固态电致变色的实验成像器件。直到七十年代, 尤其是七十年代后半期才进入了电致变色显示 (ECD) 的发展期。随着新效应、新材料和新器件的不断问世, 电致变色薄膜的应用潜力逐渐从显示领域转移到能量控制窗口方面。现代高层建筑采用的热性能控制薄膜玻璃和汽车顶窗、侧窗、后视镜都可通过电致变色薄膜玻璃自由控制窗口输入输出能量, 降低空调费用, 防止强光通过后视镜对人眼强烈刺激引起的交通事故。因此高性能电致变色薄膜器件的优点使其在建筑窗口玻璃和汽车窗口玻璃方面具有十分巨大的应用潜力<sup>[4-6]</sup>。

本文主要论述了电致变色薄膜器件的结构和变色机理, 讨论了制备工艺参数对薄膜特性的影响, 提出了一种新的电致变色薄膜的锂化方法。采用蒸镀 Li 单质, 提高了 Li 离化率, 从而提高了锂化效果。研究了  $\text{mLiF}:\text{nAlF}_3$  离子导体的导电特性和导电机理。实际研制了透射式和反射式全固态电致变色薄膜器件  $\text{ITO}/\text{WO}_3:\text{Li}/\text{mLiF}:\text{nAlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Au}(\text{Al})$ , 获得了较好的变色特性。

## 2 结构及变色机理

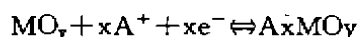
全固态电致变色薄膜器件通常为五层的多层膜结构, 由夹在两透明导电膜 (ITO) 之间的

收稿日期: 1996 年 8 月 1 日

电致变色层(EC),离子导体层(IC)和离子存储层(IS)构成。电致变色层通过离子注入和抽取获得着色和褪色效果,具有离子和电子导电性,其厚度约为 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 。离子导体层可以为固体快离子导体和电解质材料,要求具有较高的电子电导率。离子存储层提供离子运动的存储区,其厚度约为电致变色层的一半。根据采用的材料不同可以有多种结构,但基本上分为两大类,即单片式和夹层式。单片式是指所有膜层依次制在一个基片上,其不足在于外层膜的镀制对内层膜的性能有影响。夹层式是指两片分别镀制了 EC 层和 IC 层的玻璃基片通过有机离子导体材料发生聚合反应而胶合在一起,其不足在于离子导体层的厚度受两块玻璃基片的面形影响较大,均匀性不好。

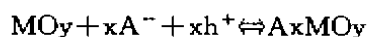
当阴极电致变色薄膜接通电源负极时,存储在离子存储层中的着色离子通过离子导体层进入电致变色层,与阴极注入的电子一起与电致变色材料生成有色物质,即着色。反之当电致变色层接通电源正极时,上述过程可逆出电致变色材料,即褪色,其电化学过程如下式所示。

阴极着色:



其中  $\text{A}^+$  一般为  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  等,  $0 < y < 1$ ,

阳极着色:



其中  $\text{A}^-$  一般为  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  等,  $0 < y < 1$ 。

电致变色层和离子存储层材料主要采用过渡金属氧化物  $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}_x$ 。离子导体层材料主要为含自由  $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  或  $\text{OH}^-$  离子的材料。

### 3 实验研究

典型的无机电致变色薄膜有非晶和结晶的  $\text{WO}_3$ 、 $\text{IrO}$  或  $\text{NiO}$ ,最常用的材料是非晶的  $\text{WO}_3$ ,离子存储材料一般应采用具有较大离子存储能力的材料,如  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。 $\text{Li}^+$ 离子导体的离子电导率小于  $\text{H}^+$ 离子导体的离子电导率, $\text{Li}^+$ 离子的扩散速度也小,器件的响应速度较慢。但  $\text{Li}^+$ 离子导体不易氧化,记忆效应好,稳定性好。无定形膜  $\text{LiF}$  的离子电导率为  $10^{-12}$  S/cm,透明性好,但其离子电导率较小。 $\text{LiAlF}_4$  不仅克服了  $\text{LiAlCl}_4$  严重潮解的缺陷,具有较高的离子电导率。

实验采用  $\text{WO}_3$  薄膜作为电致变色层, $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜作为离子存储层, $m\text{LiF}$ ; $n\text{AlF}_3$  作为离子导体层, $\text{Li}^+$ 离子作为注入离子。电致变色层的锂化采用电子枪蒸镀  $\text{Li}$  单质实现。样品是在上海曙光机械厂生产的 KD-500 箱式真空镀膜机上制备的,其工艺条件为:

膜料	光谱纯 $\text{WO}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Li}$	$m\text{LiF}$ ; $n\text{AlF}_3$
蒸发方法	热蒸发	电子束蒸发	热蒸发
背景真空度	$(2\sim5)\times 10^{-3}$ Pa	$\leq 1\times 10^{-3}$ Pa	$2\times 10^{-3}$ Pa
充氧后真空度	$(1\sim4)\times 10^{-2}$ Pa		
基底温度	25 $^\circ\text{C}$ ~200 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$ ~200 $^\circ\text{C}$
蒸发速率	1~3 nm/s	5 nm/s	1 nm/s
膜厚	400~500 nm		200~400 nm

锂化程度的控制采用光学膜厚控制仪监控透过率的下降幅度。实验采用 ZC43 型超高阻计测量  $\text{WO}_3$  薄膜的电阻率, 采用 PE-Lambda2S 分光光度计测量电致变色薄膜的变色光谱特性, 采用二次离子质谱(SIMS)分析锂化效果, 采用循环伏安法测量锂化后变色薄膜中离子迁移效果, 使用 EG&G 锁相放大器测试离子导体层离子电导率。

## 4 特性及讨论

### 4.1 $\text{WO}_3$ 薄膜和 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜<sup>[7]</sup>

基底温度对薄膜的特性影响较大。随着基底温度的升高, 膜层的聚集密度增大, 附着力提高。氧压的增加引起薄膜折射率的降低。电子束蒸发的薄膜更容易失氧, 膜层的吸收较大, 为获得吸收小的薄膜, 蒸发时需要充入更多的氧气和更慢的蒸发速率。 $\text{WO}_3$  薄膜的电阻率在  $10^5 \Omega\text{cm}$  量级左右, 是一种离子和电子导体薄膜。随着基底温度的升高和氧压的降低, 薄膜的表面电阻率增大。

X 射线衍射分析表明当基底温度小于  $200^\circ\text{C}$  时,  $\text{WO}_3$  薄膜表现出极弱的衍射峰, 薄膜为非晶态, 当  $T_s \geq 200^\circ\text{C}$  时,  $2\theta = 51.88^\circ$  处的衍射峰强度增大, 薄膜逐渐结晶。 $\text{WO}_3$  薄膜的热处理温度在  $300^\circ\text{C}$  以下是非晶态的。 $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜在  $2\theta = 20.2^\circ$  表现出极弱的衍射峰, 薄膜为非晶态。随着基底温度的升高, 当  $T_s = 150^\circ\text{C}$  时, 衍射峰逐渐增强, 薄膜结晶。

XPS 谱表明  $\text{WO}_3$  薄膜显示  $\text{W}4f_{7/2}$ 、 $\text{W}4f_{5/2}$  双峰结构。由  $\text{W}4f_{7/2}$  的结合能为  $35.5 \text{ eV}$  确定薄膜为  $\text{WO}_3$ 。氧压对  $\text{WO}_3$  薄膜的价态基本没有影响, 但基片温度较高时, 由于氧悬空键的产生, 氧压会对化学计量产生影响。 $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜的  $\text{V}2p_{3/2}$  的结合能为  $517.1 \text{ eV}$ , 由此确定薄膜为  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。随着基板温度的升高,  $\text{V}2p_{3/2}$  峰的结合能减少, 出现  $\text{VO}_2$  的成分, 这是由于基板温度的升高引起失氧造成的。

图 1 所示为热蒸发  $\text{WO}_3$  薄膜循环伏安曲线。由图可知, 所有曲线平滑表明了  $\text{WO}_3$  薄膜没有相变发生。对于低温下制备的薄膜, 峰值电压和电流响应随循环周期的增大而增大, 这是由于初始时  $\text{WO}_3$  膜由于吸水, 通过氢键与钨原子结合的  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子逐渐被  $\text{Li}^+$  代替, 从而导致注入离子量的逐渐增大。而高温下制备的薄膜, 峰值电压和电流响应随循环周期的增大而减小, 这是由于高温下形成无水  $\text{WO}_3$  薄膜和部分形成不可逆  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  的缘故。对于  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜峰值电压和电流响应随循环周期的增大而减小, 这是因为  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜逐渐被溶解, 膜层厚度减小和部分形成了不可逆的  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  的缘故。

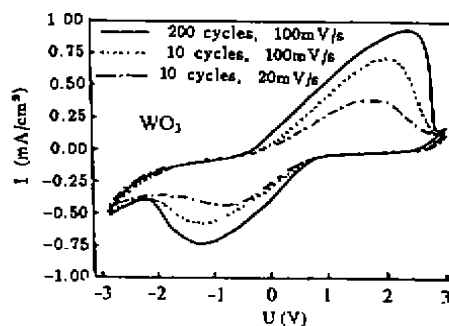


图 1  $\text{WO}_3$  薄膜的电化学特性

Fig. 1 The electrochemical property of  $\text{WO}_3$  thin film

图 2 为热蒸发制备的  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜的变色光谱特性。无定形  $\text{WO}_3$  薄膜具有较好的变色深度和变色速度, 但牢固度较差。电子束蒸发制备的  $\text{WO}_3$  薄膜的变色光谱特性较差, 而且可逆性较差。非晶态  $\text{WO}_3$  薄膜和晶态的  $\text{WO}_3$  薄膜变色后表现出相似的透过率调制。非晶态

薄膜的反射率在 10~20%，为吸收调制；而晶态薄膜主要表现为反射调制。 $V_2O_5$  薄膜着色效率较小，一般在  $10 \text{ cm}^2/\text{C}$  以下，离子注入时变色不明显，但  $V_2O_5$  薄膜具有较大的  $\text{Li}^+$  离子存储能力。 $V_2O_5$  薄膜在长波处表现为阴极着色材料，短波处表现为阳极着色材料。

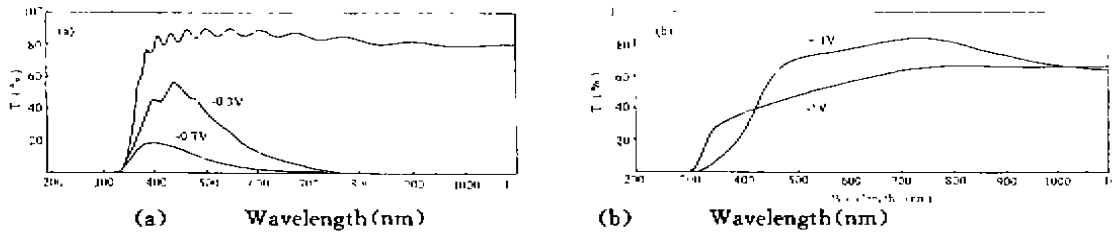


图 2 (a)  $\text{WO}_3$  薄膜和 (b)  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜着色褪色态透过光谱特性  
Fig 2 The electrochromic properties of thin film (a)  $\text{WO}_3$  and (b)  $\text{V}_2\text{O}_5$

#### 4.2 电致变色薄膜锂化

由于  $\text{H}^+$  离子的扩散速度快，并且  $\text{H}^+$  离子导体的离子电导率较大，因此采用  $\text{H}^+$  离子作为注入离子可以具有较大的透过率调制、较快的响应速度和较低的驱动电压。但是  $\text{H}^+$  离子受周围环境的影响较大，而且易氧化，所以实用的全固态电致变色薄膜器件一般不采用  $\text{H}^+$  离子作为注入离子。 $\text{Li}^+$  离子的扩散速度低，但由于其具有不易氧化、记忆效应好和稳定性高的优点，因此普遍采用  $\text{Li}^+$  离子作为注入离子。

目前，一般采用的  $\text{Li}^+$  离子的注入方式是通过加热  $\text{Li}$  的化合物，如  $\text{Li}_3\text{N}$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等，分解出  $\text{Li}$  和气体，沉积在基底上的  $\text{Li}$  通过扩散来实现电致变色膜的锂化。但是由于产生的  $\text{Li}$  中离子态的  $\text{Li}^+$  较少，因此锂化效率不高，而且过多的  $\text{Li}$  原子及  $\text{LiO}_2$  造成器件性能降低，稳定性变差。采用热蒸发蒸镀  $\text{Li}$  对  $\text{WO}_3$  薄膜进行锂化。实验表明  $\text{WO}_3$  薄膜经热蒸发蒸镀  $\text{Li}$  后基本不变色，热蒸发  $\text{Li}$  获得的离化率较低， $\text{Li}$  易氧化，锂化效果不好。采用电子枪蒸镀  $\text{Li}$  对  $\text{WO}_3$  薄膜进行锂化，实验表明采用电蒸镀  $\text{Li}$  单质，离子离化率较大， $\text{WO}_3$  薄膜可以从透明变为深兰色，这表明发生了大量的  $\text{Li}^+$  注入成了  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ 。

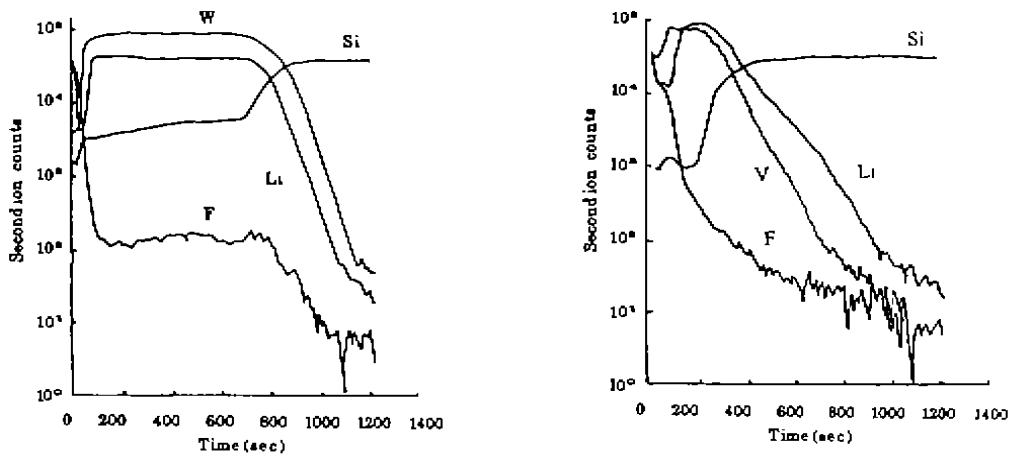


图 3 样品  $\text{Si}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{MgF}_2$  和  $\text{Si}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}/\text{MgF}_2$  二次离子质谱

Fig. 3 The SIMS profile of  $\text{Si}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{MgF}_2$  and  $\text{Si}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}/\text{MgF}_2$

对样品  $\text{Si}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{MgF}_2$  和  $\text{Si}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}/\text{MgF}_2$  进行二次离子质谱 (SIMS) 分析，如图 3 所

示。在  $\text{WO}_3$  和  $\text{MgF}_2$  膜层之间,  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{MgF}_2$  膜层之间都不存在明显的 Li 层,大量的  $\text{Li}^+$  注入到  $\text{WO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜中,进一步证实了电子枪蒸镀 Li 具有较大的离子离化率,而且在  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜中的离子注入量较多,表明  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜具有较大的离子存储能力,适于作为离子存储层材料。

将锂化的  $\text{WO}_3$  薄膜样品置于 PC 溶液中,加正反向电压后薄膜褪色和着色,循环伏安法测试其电化学特性,结果同  $\text{WO}_3$  薄膜在  $1\text{M LiClO}_4 + \text{PC}$  液体电解质中的电化学特性基本一致,结果表明经这种方法注入到电致变色薄膜中的  $\text{Li}^+$  是可以迁移的。这种新的锂化方法对进一步研制全固态电致变色薄膜器件提供了关键技术。

#### 4.3 $m\text{LiF}:n\text{AlF}_3$ 离子导体

X 射线衍射分析表明只有 LiF 薄膜具有明显的衍射峰,(111)晶相趋向于平行薄膜表面排列; $\text{AlF}_3$  和  $\text{LiF-AlF}_3$  没有衍射峰,表明薄膜为无定形结构。热处理后仍无明显的衍射峰出现,这可能是由于  $[\text{AlF}_6]^{-3}$  八面体结构能够抑制热激发产生的原子序列的重排。

当  $m/n = 5/3$  或  $1/1$  时,  $m\text{LiF}:n\text{AlF}_3$  薄膜的  $\text{Li}^+$  离子电导率最大,室温下大于  $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ ,比 LiF 或  $\text{AlF}_3$  薄膜的离子电导率高 6 个量级, LiF 和  $\text{AlF}_3$  的成分过多都会引起离子电导率的降低。  $m\text{LiF}:n\text{AlF}_3$  薄膜的电导率受基板温度的影响较小。

在  $\text{LiF-AlF}_3$  混合物中,  $\text{Al}^{3+}$  离子与周围的 6 个  $\text{F}^-$  离子形成八面体结构  $[\text{AlF}_6]^{-3}$  离子。 LiF 和  $\text{AlF}_3$  的分子比例变化造成八面体结构的不同顶点共用形式以及八面体结构同单价正离子之间的不同结合键,从而形成不同的氟铝化物晶体。在真空中蒸镀 LiF 和  $\text{AlF}_3$  形成的非晶态混合物是一些平衡的和非平衡的中间态。平衡态的发生需要热激发和时间。考虑到气体淀积过程是在基底上从气相到固相的一个快速冷却过程,很难实现。因此由于缺乏足够的热重组而导致的长程周期性,淀积形成的非平衡中间态  $\text{LiAlF}_4$  薄膜是非晶的,具有层状结构,相邻的  $\text{AlF}_6$  层之间的空隙对于  $\text{Li}^+$  离子半径足够大,因而对  $\text{Li}^+$  具有较高的离子电导率。

### 5 全固态电致变色薄膜器件的研制<sup>[8-9]</sup>

全固态电致变色薄膜器件基本上为透明导电膜(ITO)、电致变色层(EC)、离子导体层(IC)、离子存储层(IS)和透明导电膜夹层结构。电致变色层通过离子注入和抽取而获得着色和褪色和褪色效果,具有离子和电子导电性,其厚度约为  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。离子导体层为固体快离子导体,具有较高的离子电导率。离子存储层则提供离子存储区域,其厚度约为电致变色层的一半。根据采用的材料不同可以有多种构成,但基本上分为两大类,即单片式和夹层式,如图 4 所示。单片式是指所有膜层依次镀制。

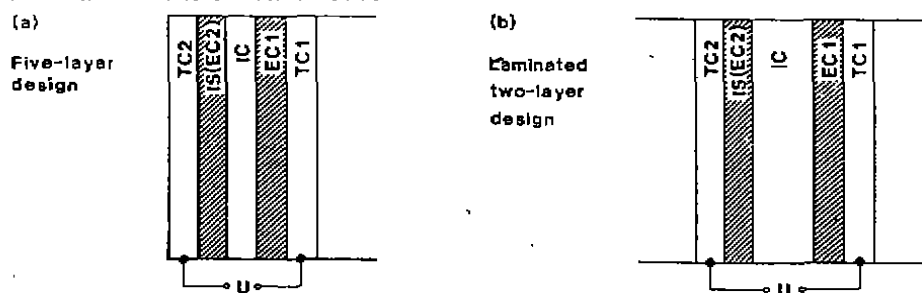


图 4 全固态电致变色薄膜器件基本结构

Fig. 4 The structure of all-solid-state electrochromic device

在一个基片上,其不足在于外层膜的镀制对内层膜的性能有影响。夹层式是指两片分别镀制了 EC 层和 IC 层的玻璃基片通过有机离子导体材料发生聚合反应而胶合在一起,其不足在于离子导体层的厚度受两块玻璃基片的面形影响较大,均匀性不好。

着色深度主要由变色层特性和注入离子量决定,着色时间由电极的电导率来控制,同时也受到离子导体的离子电导率的限制。另外离子注入和抽取的难易程度依赖于变色材料和离子大小。器件的温度稳定性则取决于离子在器件中的移动稳定性。

实际研制的器件采用  $\text{WO}_3$  薄膜作为电致变色层,  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜作为离子存储层,  $\text{mLiF}$ :  $\text{nAlF}_3$  为离子导体层。透射式器件结构为  $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{mLiF}:\text{nAlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Au}$ 。图 5a 为器件在完全着色和完全褪色状态下的光谱透过率曲线。由图可知器件可以在 50%~5% 之间调制。褪色态和透过率不高是由于 Au 电极的影响。器件达到的性能指标:光学特性(0.55  $\mu\text{m}$ )为 50%~5%, 响应时间为 20 s~30 s(2V), 记忆功能为 24 h, 寿命为  $10^4$  开关次数, 面积为 4  $\text{cm}^2$ 。反射式全固态器件结构为  $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{mLiF}:\text{nAlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$ 。图 5b 为器件完全着色和完全褪色状态下的光谱透过率曲线。器件达到的性能指标:光学特性(0.55  $\mu\text{m}$ )为 70%~20%, 响应时间为 20 s~30 s(2V), 记忆功能为 24 h, 寿命为  $10^4$  开关次数。

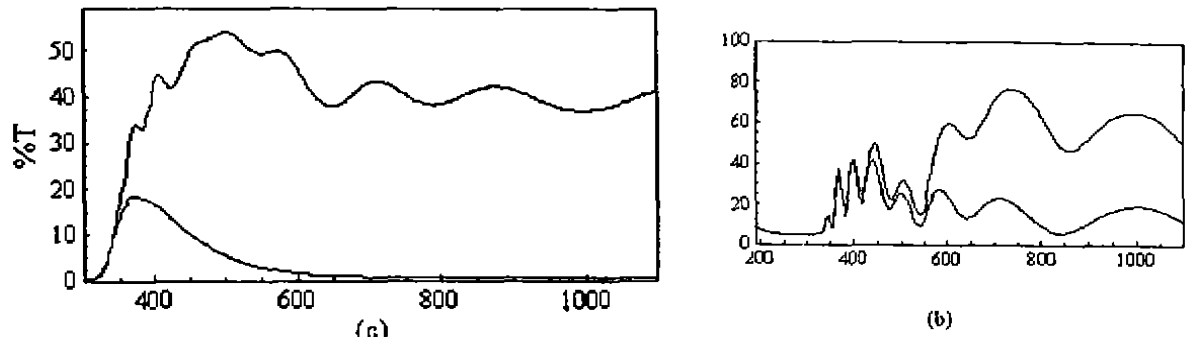
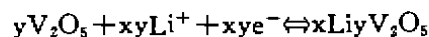
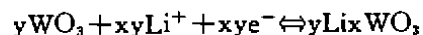


图 5 (a)透射式(b)反射式器件  $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{mLiF}:\text{nAlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Au}(\text{Al})$  变色特性

Fig.5 The electrochromic property of (a) Transmissive and (b) Reflective devices  $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{mLiF}:\text{nAlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Au}(\text{Al})$

要获得最佳的调制度,必须在  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜之间进行厚度匹配。当  $\text{Li}^+$  注入量较多时,如果  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜较薄,器件的变色效果降低,这并不是因为没有发生离子的注入和抽取,而是由于当  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  中的  $x$  较大时,褪色时不可逆现象严重,同时形成的  $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$  的透过率也降低的缘故。因此有必要对  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜的厚度进行匹配。设  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  和  $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$  分别为  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜的最佳着色态,则由如下化学反应:



理论上,如果要求不存在剩余  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  和  $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ ,使  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜达到最佳着色态,则  $\text{WO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  的分子数之比为  $y/x$ ,由此可以得出  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜之间的厚度关系。实际上,研究最佳的  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  和  $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$  比较困难,而且控制 Li 的注入量也比较困难。离子注入量影响器件的变色性能。当注入量较多时,虽然着色较深,但褪色时仍存在部分  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ,影响了器件透过率调制度。

## 6 结 论

全固态电致变色器件作为一种新型的控制能量的智能窗口正引起人们广泛关注。本文从

实际应用的角度出发,对全固态电致变色器件的材料,结构和变色特性等方面作了深入的研究。非晶态  $\text{WO}_3$  薄膜具有较好的电致变色特性, $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜具有较大的离子存储能力,且着色效率较小。采用电子枪蒸镀锂单质可以提高锂的离化率,提高锂化效果。SIMS 分析表明大量的锂离子注入到电致变色薄膜层和离子存储层,电化学特性测试表明注入到电致变色层的锂离子在外加电场驱动下可以抽取和注入。 $\text{LiF}$  掺杂三价氟化物  $\text{AlF}_3$  提高了  $\text{LiF}$  薄膜的离子电导率。 $m/n=5/3$  或  $1/1$  制备的  $m\text{LiF}:n\text{AlF}_3$  薄膜获得了最高电导率  $10^{-6} \text{ S/cm}$ 。研制的透射式和反射式全固态电致变色薄膜器件变色性能分别为  $50\% \sim 5\%$  和  $70\% \sim 20\%$ ,响应时间为  $20 \sim 30 \text{ s}(2\text{V})$ ,寿命为  $10^4$  开关次数。

#### 参 考 文 献

- [1] C. M. Lampert and C. G. Granqvist, Introduction to Chromogenics. Proc. SPIE, 1990, IS4, 2-19
- [2] G. Granqvist, Windows Coatings for the Future. Thin Solid Films, 1990, 193/194, 730-741
- [3] Niall R. Lynam and Anoop Agrawal, Automotive Application of Chromogenic Materials. Proc. SPIE, 1990, IS4, 46-85
- [4] Hulya Demiryont, Electrochromics and Potential Automotive Application. Proc. SPIE, 1990, 1323, 171-192
- [5] Stephen E. Selkowitz and Carl M. Lampert, Application of Large-area Chromogenics to Architectural Glazings. Proc. SPIE, 1986, IS4, 22-45
- [6] Tadatashi and Kamimori, Junichi Nagai and Mamoru Mizubashi, Electrochromic Devices for Transmissive and Reflective Light Control. Proc. SPIE, 1986, 653, 2-9
- [7] 陈杰,朱振才,王汝笠,严义坝,  $\text{WO}_3$  薄膜的电致变色特性的研究. 光学学报, 1996, 16, 12(待发表)
- [8] Jie Chen, Zhencai Zhu, Ruli Wang and Yixun Yan, All-solid Lithiated Electrochromic Devices for Transmissive Light Control. Proc. SPIE, 1994, 2321, 98-101
- [9] Jie Chen, Zhencai Zhu, Ruli Wang and Yixun Yan, All-solid-state Electrochromic Device:  $\text{WO}_3/\text{LiAlF}_4/\text{Li}/\text{VO}_2$ . Proc. SPIE, 1995, 2531, 34-40

### Development of Transmissive All-solid-state Electrochromic Devices

Chen Jie, Yan Yixun

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia, Shanghai 200083)

#### Abstract

The structure and the electrochromism device of all-solid-state electrochromic device are described. The effects of preparation conditions on the properties of  $\text{WO}_3$  film and  $\text{V}_2\text{O}_5$  film are discussed. A novel lithiation of electrochromic films is proposed. The increasing of ionization and lithiation can be obtained by egun evaporating Li on the electrochromic films. Research on the ion conductivity and mechanism of  $\text{LiAlF}_4$  film are studied. The transmissive and reflective electrochromic devices are fabricated and the transmittance and the reflectance can be varied from  $50\%$  to  $5\%$  and  $70\%$  to  $20\%$  respectively, The switching time is about 10 to 20 seconds and the life time is  $10^4$  about cycles.

**Key words:**  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  film,  $\text{LiAlF}_4$  ion conductor, All-solid-state electrochromic device.

**陈 杰** 男, 1969 年 4 月出生, 1993 年 3 月毕业于浙江大学光电与科学仪器工程学系光学仪器专业, 获工学硕士学位, 从 1996 年 3 月毕业于中科院物理研究所物理学与光电子学专业, 获工学博士学位。主要从事光学薄膜, 光电子薄膜及器件的研究工作。