DOI:10.20038/j.cnki.mra.2025.000208



Al₂SiO₅N 阻挡层厚度对全固态电致变色器件性能的影响

王晓萌^{1,2},苏一凡²,张程²,唐鹏²,林松盛²,付志强¹,石倩²

(1. 中国地质大学(北京)工程技术学院,北京 100083; 2. 广东省科学院新材料研究所/广东省现代表面工程技术重 点实验室/粤港现代表面工程技术联合实验室,广东 广州 510650)

摘要:为解决全固态电致变色器件中LiNbO₃电解质层漏电问题,以Al₂SiO₅N作为阻挡层,利用其优异的 介电性能,改善器件的综合性能。采用磁控溅射法,以99.95% 纯度的Al₂SiO₅K作为靶材,在射频功率为 150 W、气压为1.5 Pa条件下,在纯氮气氛中制备了Al₂SiO₅N薄膜。采用XRD、SEM和AFM对Al₂SiO₅薄 膜微观结构及表面形貌进行表征,通过循环伏安法及结合紫外-可见光谱对ITO/WO₃/Al₂SiO₅N/LiNbO₃/ Al₂SiO₅N/NiO_x/ITO器件进行电致变色性能测试,系统地研究了Al₂SiO₅N薄膜层厚度对该器件光电性能 的影响及其作用机制。结果表明,随着沉积时间的延长,Al₂SiO₅薄膜的厚度增加,致密性逐渐提高,纳米团 簇趋于均匀并呈现小岛状结构。Al₂SiO₅薄膜作为电致变色器件的阻挡层,可明显改善器件的漏电现象。 当Al₂SiO₅N层的厚度为90 nm时,全固态电致变色器件的电流密度从无阻挡层时的300.83 μA·cm⁻²降至 15.70 μA·cm⁻²,有效地抑制了漏电现象。同时,器件最大光调制率为52.31%,着色时间为9s,脱色时间为 4 s,最大着色效率为60.67 cm²·C⁻¹。通过优化Al₂SiO₅N阻挡层与其他功能层之间的界面匹配性,揭示了 Al₂SiO₅N层对电致变色器件光电性能的提升作用,为开发高性能无机固态电致变色器件提供了新思路。 **关键词**: 全固态电致变色;器件;阻挡层;LiNbO₃;电流泄漏;Al₂SiO₅N;Al³⁺/Li⁺;光电性能 **文献标志码**: A **文章编号**:1673-9981(2025)02-0283-10

引文格式:王晓萌,苏一凡,张程,等.Al₂SiO₅N阻挡层厚度对全固态电致变色器件性能的影响[J].材料研究与应用,2025,19 (2):283-292.

WANG Xiaomeng, SU Yifan, ZHANG Cheng, et al. Impact of Al₂SiO₅N Barrier Layer Thickness on Performance of All-Solid-State Electrochromic Devices[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2):283-292.

0 引言

电致变色(Electrochromic)是指通过施加较小 的正负低电压可调节宽范围波段光透射率的特 性^[14]。电致变色器件具有响应速度快、功耗低、可 调节性强等优点,在可穿戴设备、汽车、航空航天等 领域中有广泛的应用前景,其中最常见的应用是在 智能窗户或智能眼镜方面^[5]。电致变色器件 (Electrochromic device, ECD)由透明导体、电致变 色层、电解质层(离子传导层)、离子存储层和透明导 体组成。ECD中各功能层的结构、形貌和厚度会直 接影响器件的光学调制幅度、响应时间和循环寿命 等重要性能^[6-10]。其中,电解质层作为ECD的核心 功能层,是变色层和储存层之间的离子传导通道,决 定了ECD的褪色和着色的转换时间、开路记忆效应 等综合性能。由此可见,固态电解质的离子电导率 及其与相邻界面的相容性、匹配度是制约器件性能 进一步提升的关键因素^[4]。

LiNbO₃因具有高的结构稳定性及离子电导率 等优势,是全固态电致变色器件潜在的电解质材料 之一。但是,LiNbO₃本身材料存在体缺陷和孔洞缺 陷,在器件循环过程中存在较大的电流泄漏现象,使 器件的循环性能和记忆性能下降,导致ECD在开路 下的快速自漂白、增加功耗和着色不均匀等问 题^[11]。在电致变色电解质膜表层中加入一层保护 层,可以避免这些情况的出现。因此,如何减小电解 质的泄漏电流对开发高性能电致变色器件具有重要 的理论和实际意义。S.Bogati^[12]等进行了关于SiO₂ 作为缓冲层材料在固态电致变色器件中的应用研 究,结果表明SiO₂层的厚度对性能有较明显的影 响。SiO₂层具有较高的禁带宽度,当其厚度为5—

收稿日期:2024-06-04

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(52102358);广东省科技计划项目(2023B1212060045;2023B1212120008) 作者简介:王晓萌,硕士研究生,研究方向为变致变色材料。E-mail:Wxmeng111@163.com。

10 nm 时可有效地阻挡电荷而不会影响 WO₃薄膜中 阳离子的注入与抽出。Huang 等^[13]选用 Si₃N₄薄膜作 为电子阻挡层使得器件的漏电电流从 216.0 μ A·cm⁻² 减少到 32.1 μ A·cm⁻², 开路记忆效应得到显著提升, 从而证明了阻挡层的加入可改善全固态电致变色器 件的综合性能。Li 等^[14]的研究结果表明, Al₂SiO₅N 是良好的 Al³⁺导体, 作为电解质层时电致变色器件 具有良好的光电性能, 在沉积过程中形成的 Si₃N₄能 够有效地阻挡电流泄漏。

本研究为解决 LiNbO₃电解质层存在的漏电问题,利用 Al₂SiO₅N的较好介电性能,将其作为电致变 色器件的阻挡层。从优化 Al₂SiO₅N 在电致变色器件 中的厚度入手,采用磁控溅射法制备了5种厚度的 Al₂SiO₅N薄膜,并研究了作为阻挡层的 Al₂SiO₅N薄 膜厚度对器件光电性能的影响。同时,制备了ITO/ WO₃/Al₂SiO₅N/LiNbO₃/Al₂SiO₅N/NiO_x/ITO 全固 态电致变色复合器件,通过提高 Al₂SiO₅N阻挡层与 其他功能层之间的界面匹配性,系统探讨 Al₂SiO₅N 层对电致变色器件光电性能的影响规律,从而提高 无机固态 Al³⁺基电致变色器件的性能。

1 试验部分

1.1 Al₂SiO₅N薄膜及电致变色器件的制备

采用 MS4-550 型多功能磁控溅射镀膜设备制 备 Al₂SiO₅N 薄膜。其中,本底真空度小于 5× 10^{-4} Pa,使用纯度为 99.95%的 Al₂SiO₅作为靶材, 射频功率为 150 W,纯氮气氛,气压为 1.5 Pa。在溅 射过程中,为保证溅射薄膜的均匀性,样品台的转速 始终维持在 25 r·s⁻¹。通过控制溅射时长来调节沉 积的薄膜厚度,设置 5 组样品,溅射时长分别为 2、3、 4、5 和 6 h, Al₂SiO₅N 薄膜厚度分别为 30、50、70、90 和 110 nm。

采用直流和射频连续磁控溅射方法,在多靶系 统中连续沉积WO₃、NiO_x、Al₂SiO₅N、LiNbO₃和ITO 层,详细的溅射条件列于表1。其中,靶和基底之间 的距离为16 cm,在沉积过程期间没有额外的加热, ECD的有效电极面积为3 cm×2.5 cm。根据溅射 时长将含有不同厚度Al₂SiO₅N阻挡层的器件分别 命名为ECD-30 nm、ECD-50 nm、ECD-70 nm、ECD-90 nm和ECD-110 nm,同时将对比试验的五层器件 命名为ECD-LNO。

表 1 具有 Al₂SiO₅N 复合离子导体的 ECD 的多层配置的沉积参数

Table 1 Deposition parameters for multilayer configurations of ECD with Al₂SiO₅N composite ionic conductors

薄膜	靶材	气体Ar、O ₂ 、N ₂ 用量/(cm ³ ·min ⁻¹)	气压/Pa	溅射功率/W	层厚/nm
WO_3	W	50/50/0	2.4	DC,270	300
$\mathrm{Al}_2\mathrm{SiO}_5\mathrm{N}$	$\mathrm{Al}_2\mathrm{SiO}_5$	0/0/70	1.5	RF,150	30/50/70/90/110
$LiNbO_3$	$LiNbO_3$	70/0/0	1.5	RF,150	700
NiO_x	Ni	95/5/0	2.4	DC,190	200
ITO	ITO	50/0/0	0.4	DC,200	90

1.2 结构表征及测试

利用 XRD、SEM、AFM 对 Al₂SiO₅N 薄膜的微观结构和表面形貌进行表征,采用循环伏安电化学和紫外-可见分光光度计等测试手段对电致变色器件进行光电测试,其中循环伏安电化学主要对器件的响应时间、着色效率、循环稳定性进行表征,紫外-可见分光光度计通过对样品的透过率变化来反应薄膜对光调节的作用。

2 结果与讨论

2.1 Al₂SiO₅N薄膜的微观结构

图1为不同厚度Al₂SiO₅N薄膜的XRD图。从 图1可以看到,不同厚度Al₂SiO₅N薄膜所呈现的衍 射峰与ITO基体衍射峰一致。结果表明,所制备的 薄膜是非晶态无定形结构。非晶态无定形结构意味 着薄膜中的原子或分子没有明确定序的排列方式, 而是呈现出无序结构。



图 1 镀在 ITO 玻璃上不同厚度 Al₂SiO₅N 薄膜的 XRD 图 Figure 1 XRD patterns of Al₂SiO₅N films with varying thicknesses deposited on ITO glass substrates

图2为不同厚度Al₂SiO₅N薄膜的SEM表面及 截面形貌。从图2可见,随着沉积时间的增加, Al₂SiO₅N薄膜的表面形貌特征发生了相应的改变。 结果表明,随着沉积时间的延长,Al₂SiO₅薄膜的厚 度增加,致密性也逐渐提高,纳米团簇逐渐均匀,并 呈现出小岛状结构。这种变化是由于在溅射过程 中,原子或分子被激发并沉积在基底表面,从而形成 薄膜^[15]。随着溅射时长的增加,沉积的原子或分子 数量增加,导致薄膜的致密性增加。同时,溅射过程 中的能量和动力学效应也会影响薄膜的形貌和结 构。溅射时间越长,沉积的粒子获得的能量越多,越 有利于扩散聚集形成纳米团簇,纳米团簇之间存在 微小的空隙,有利于着色和褪色过程中离子的 传输^[16]。



(a)-30 nm; (b)-50 nm; (c)-70 nm; (d)-90 nm; (e)-110 nm_o

图 2 不同厚度 Al₂SiO₅N 薄膜的 SEM 表面及截面形貌

Figure 2 SEM surface and cross-sectional morphologies of AI_2SiO_5N films with different thicknesses

图 3 为不同厚度 Al₂SiO₅N 薄膜(30-110 nm)的 三维 AFM 图。从图 3 可以看到, Al₂SiO₅N 薄膜表面 较为致密,不存在大范围的缝隙。因此,该 Al₂SiO₅N薄膜可以防止器件电流短路。同时,薄膜



(a)-30 nm;(b)-50 nm;(c)-70 nm;(d)-90 nm;(e)-110 nm;(f)-粗糙度随厚度的变化趋势图。 (a)-30 nm;(b)-50 nm;(c)-70 nm;(d)-90 nm;(e)-110 nm;(f)-roughness variation trend with thickness.

图 3 不同厚度的 Al₂SiO₅N(30—110 nm)的三维 AFM 图及粗糙度随厚度的变化趋势图

Figure3 3D AFM images of Al₂SiO₅N films with varying thicknesses (30 nm to 110 nm), and the trend of surface roughness variation with thickness

呈岛状颗粒的分布均匀意味着能够有效地填充薄膜 表面的潜在裂缝和孔洞,防止形成短路。Al₂SiO₅N 薄膜的表面粗糙度随着溅射时长的增加而增加,当 其厚度为30、50、70、90和110 nm时,粗糙度分别为 2.96、3.01、3.29、3.78和3.91 nm。岛状颗粒的均 匀分布及尺寸的增加,有助于增强薄膜的防护性能, 可有效地防止电流短路和泄漏的发生。岛状颗粒的 大小随着薄膜厚度的增加而增大,大颗粒可提供更 好的电流泄漏封闭效果^[17]。

为了研究Al₂SiO₅N薄膜作为阻挡层,对全固态

电致变色器件性能尤其是电流泄漏的影响,分别制备了结构为ITO/WO₃/LiNbO₃/NiO_x/ITO的五层结构和阻挡层厚度不同的ITO/WO₃/Al₂SiO₅N/LiNbO₃/Al₂SiO₅N/NiO_x/ITO七层结构电致变色器件。图4(a)为未添加阻挡层的五层器件结构,其总厚度约为1350 nm;图4(b)为添加90 nm厚的Al₂SiO₅N为阻挡层时,全固态电致变色器件的截面形貌,该器件总厚度为1530 nm。从图4可以看出,器件结构致密,各功能层间无裂纹、孔隙等缺陷。由于成分差异,薄膜与薄膜之间有较为明显的分层。



(a)—不含阻挡层的五层器件的SEM截面图;(b)—厚度为90 nm的Al₂SiO₅N薄膜作为阻挡 层时全固态电致变色器件截面形貌。

(a)—SEM cross-sectional image of a five-layer device without barrier layer; (b)—cross-sectional topography of an all-solid-state electrochromic device with a thickness of 90 nm Al₂SiO₅N film as the barrier layer.

图 4 ITO/WO₃/LiNbO₃/NiO_x/ITO和ITO/WO₃/Al₂SiO₅N/LiNbO₃/Al₂SiO₅N/NiO_x/ITO结构的电 致变色器件截面形貌

Figure 4 Cross-sectional morphology of electrochromic devices with ITO/WO₃/LiNbO₃/ NiO_x/ITO and ITO/WO₃/Al₂SiO₅N/LiNbO₃/Al₂SiO₅N/NiO_x/ITO structures

2.2 Al₂SiO₅N作为阻挡层时全固态电致变色器件 的性能

CV曲线的氧化或还原峰是判断电化学反应好 坏的一个重要指标,氧化峰峰位值越小,氧化反应越 容易发生,说明Al³⁺/Li⁺导体在电致变色中电化学 反应发生的阻力越小。图5(a)为器件在-2-2V 的电压下,扫速为0.05V·s⁻¹时的循环伏安曲线。 从图5(a)可见,在施加电压在-1.5—-1V范围内 时,器件均出现了峰值。说明,Li⁺和Al³⁺进入WO₃ 电致变色层中使得W的化合价态发生变化,进而使 器件发生着色。从图5(a)还可以看出,不同厚度的 Al₂SiO₅N阻挡层其氧化和还原的峰值位置基本相 同。表明,七层器件的反应结构相对稳定。在1— 1.5V时出现氧化反应峰值,说明此时Li⁺和Al³⁺逐 渐从WO₃电致变色层移除,随后在0—-2V时,Li⁺ 和 Al³⁺进入 NiO_x离子储存层,最终器件表现出褪色 反应。电致变色器件反应过程如下所示。

WO₃(褪色) +*x*Li⁺+*y*Al³⁺+ (*x*+3*y*) e⁻

$$Li_xWO_3$$
+Al_yWO₃(着色)
NO((葦色)) + Li⁺+ Al³⁺+ (*x*+2)) = >

NiO_x(着色)+xLi⁺+yAl³⁺+(x+3y) e⁻ Li_xNiO_x +Al_yNiO_x(褪色)

图 5(b)为对伏安循环曲线面积进行积分得到的电荷量。从图 5(b)可以看出,七层结构的器件均 具有较大的电荷转移量,随着阻挡层 Al₂SiO₅N 膜厚 的增加,ECD器件的转移电荷量逐渐减少^[12]。这是 由于 Al₂SiO₅N 薄膜厚度的增加,导致薄膜表面逐渐 致密,使得薄膜与薄膜之间的电荷转移受阻。通过 观察 CV 循环曲线图可知,含阻挡层的器件其曲线 斜率均较为平缓,可知器件的整体泄漏电流有所 缓解。





CA曲线的电流密度峰值的大小与电致变色过 程中着色和褪色状态密切相关。为了进一步分析 Al₂SiO₅N薄膜对泄漏电流的阻挡效果,对器件在 -2-2V电压下进行CA测试,以30s为一个周期, 进行10次着色和褪色循环,结果如图6(a)所示。从 图6(a)可以看出,ECD-90nm在褪色和着色状态下 具有较高的电流密度。根据奥布莱恩,漏电流定义 为颜色变化率变为零时的稳态电流^[18]。显然,具有 Al₂SiO₅N阻挡层的ECD表现出较低的漏电流。当 ECD器件反应达到平衡时,CA电流趋近于零,器件 达到稳定时电流越趋向于零,表明ECD器件的泄漏 电流越小。通过CA测试发现,无阻挡层的ITO/WO₃/LiNbO₃/NiO/ITO无机全固态电致变色器件的中,反应稳定电流为300.83 μ A·cm⁻²,而含阻挡层的ECD-30 nm、ECD-50 nm、ECD-70 nm、ECD-90 nm、ECD-110 nm器件在反应稳定时的电流分别为35.16、28.11、51.72、15.70和85.22 μ A·cm⁻²。表明,添加Al₂SiO₅N作为阻挡层,确实是有效的阻挡了器件的漏电现象。ECD-70 nm在施加负电压着色过程稳定后,其具有较大电流,可能存在电子击穿的现象。这是因为Al₂SiO₅N薄膜表面纳米团簇分布不均匀,导致漏电现象相对其他4个ECD器件较明显^[19]。



图 6 不同厚度 Al₂SiO₅N 阻挡层的 ECD 在持续 20 s 施加±2 V 电压下的 CA 曲线及 1 个完整着 色和褪色周期下 ECD 的 CA 曲线放大图

Figure 6 CA curves of the ECD with Al_2SiO_5N barrier layers of different thicknesses under an applied voltage of ± 2 V voltage for 20 s, and enlarged CA curves of the ECD showing a complete coloring and fading cycle

通过稳定时电流大小计算电子电导率(σ_e), $\sigma_e = d \frac{I_i}{U \cdot a}$ 。其中: σ_e 为电子的电导率,S·cm⁻¹;d为薄 膜厚度, cm; I_i为反应平衡时泄漏的电流大小, A; U 为施加的电压, V; a 为电机活跃的面积, cm²。研 $\hat{\mathbf{R}}^{[20]}$ 表明,无机全固态电致变色器件的电子电导率 低于 10⁻¹¹数量级时才能有效的阻挡电子。通过上式 计算得到 ECD-30 nm—ECD-110 nm 的电子电导率 分别为 5.274 5×10⁻¹¹、7.027 5×10⁻¹¹、1.810 2× 10⁻¹⁰、7.065 0×10⁻¹¹和 4.687 1×10⁻¹⁰ S·cm⁻¹,而 ECD-LNO 器件的电子电导率为 6.750 9×10⁻¹⁰ S·cm⁻¹。由此可见,Al₂SiO₅N 作为LiNbO₃的阻挡层 在一定程度上对电子的泄漏有一定的效果,且 ECD-90 nm的阻挡电流泄漏效果较好。

根据光调制幅度公式 $\Delta T = T_b - T_c$,分析不同厚度的 Al₂SiO₅N 阻挡层的全固态电致变色器件在 550 nm 下持续施加 – 2—2 V 电压的光调制幅。其中, T_b 为器件在褪色状态下的透射率、 T_c 为器件在着色 状态下的透射率。图7为施加 – 2—2 V 电压下电致变

色器件的原位透射率,一个周期为30s,共10次周期循环,总时长为300s。从图7可见,七层器件结构的透过率随着Al₂SiO₅N厚度由30—90nm的增加而增加,在550nm下ECD-90nm具有最大的光学调制幅度为52.31%,其着色态、褪色态透过率分别为21.39%和73.7%。在ECD-30nm中,器件在着色状态下透射率低至6.76%,具有优良的着色性能,但褪色状态下透过率仅为33.33%。当阻挡层Al₂SiO₅N厚度由90nm增加到110nm时,ECD-110nm器件的光调制幅度有所下降。同时,从Al₂SiO₅N的结构进行分析,Al—N键的存在使较多的Al³⁺能够挣脱出,从而提高了器件的光调制幅度。综合对比,ECD-90nm具有较为良好的光调制幅度^[21]。



(a)—ECD-30 nm;(b)—ECD-50 nm;(c)—ECD-70 nm;(d)—ECD-90 nm;(e)—ECD-110 nm;(f)—ECD-器件在550 nm 下光调制幅度的对比图。

(a)—ECD-30 nm;(b)—ECD-50 nm;(c)—ECD-70 nm;(d)—ECD-90 nm;(e)—ECD-110 nm;(f)—bar chart comparison of light modulation amplitude at 550 nm.

图 7 不同厚度 Al₂SiO₅N 阻挡层的全固态电致变色器件在 550 nm 下持续施加一2—2 V 电压下光调制幅度 Figure 7 Optical modulation amplitudes at 550 nm for an all-solid-state electrochromic device with different thicknesses of Al₂SiO₅N barrier layers under continuous application of -2 V to 2 V

通过波长 550 nm 的原位透射率中光调制幅度 变化,可获得不同厚度的 ECD 器件内部的电化学信 息。在此基础上,利用透射率曲线的变化趋势,确定 了电致变色器件中发生氧化-还原反应的电压位点, 并通过曲线斜率来定性地判断氧化还原反应的速 度。图 8 中(a)—(e)表明了 5 个 ECD 器件在波长为 550 nm 处的褪色和着色状态下的响应时间,ECD 器 件的响应时间为一个周期光调制幅度达到最终状态 的 90% 的时长。其中,ECD-30 nm 具有最快的褪色 时长为4 s, ECD-50 nm 具有最快的着色时长为9 s, ECD-90 nm 具有优异光调制幅度的褪色、着色时长 分别为10和12 s。图8(f)为不同厚度的Al₂SiO₅N 阻挡层的全固态电致变色器件褪色状态和着色状态 下的转换时间变化图。褪色和着色的响应时间与器 件内部电荷的转移数目、薄膜与薄膜之间的表面形 貌紧密度、离子导体的厚度有关,随着阻挡层 Al₂SiO₅N 膜厚的增加,有较多的Al³⁺参与反应,使 的器件的着色时间变短^[22]。



(a)—ECD-30 nm;(b)—ECD-50 nm;(c)—ECD-70 nm;(d)—ECD-90 nm;(e)—ECD-110 nm;(f)—不同厚度 Al₂SiO₅N 阻挡层的各器件褪色状态和着色状态下的转换时间变化图。

(a) - ECD-30 nm; (b) - ECD-50 nm; (c) - ECD-70 nm; (d) - ECD-90 nm; (e) - ECD-110 nm; (f) - fading state of each device with different thicknesses of Al₂SiO₅N barrier layer Graph of transition time variation in colored state.

图 8 不同厚度 Al₂SiO₅N 阻挡层的全固态电致变色器件的褪色和着色响应时间

Figure8 Fading and coloring response time of the all-solid-state electrochromic devices with different thicknesses of Al₂SiO₅N barrier layer

图 9 为不同阻挡层厚度全固态电致变色器件在 循环 1 000 次的光调制幅度曲线。采用 UV-可见光 分光光度计在550 nm 处原位对器件施加-2-2 V 的电压,使其进行褪色和着色,一个周期时长为



图 9 不同厚度的 Al₂SiO₅N 阻挡层离子导体全固态电致变色器件的 1 000 次循环曲线

Figure 9 1 000-cycle curves of an all-solid-state electrochromic device with Al₂SiO₅N barrier layer ion conductor of different thicknesses

30 s,持续时常为 30 000 s。从图 9 可以看到:经 500 次循环之后,所有的 ECD 的光学调制保持相对稳 定;经1 000次循环之后 5 个器件的光调制幅度分别 降低至 15%、29%、35%、43%和 37%。ECD-90 nm 的循环性能较为优良,在结束循环时光调制幅度可 达 43%,与首次循环相比仅下降 9.31%,具有较为 良好的循环性能。这主要是由于 AlSiON 中 Si—N 键形成的 Si₈N₄组分,该物质具有很强的介电性,能 够阻止电子流动,且随着厚度的增加电子阻挡效果 提升。同时,该物质还会增加 Al³⁺的数量,从而改善 循环性能。

着色效率(CE)是衡量电致变色器件的性能之一,表示单位面积的颜色变化所需的电荷量。较高的着色效率意味着器件可以在较小的电荷输入下实现更大的颜色变化,这对于实际应用中的能效和响应速度都是有益的。图 10为不同厚度 Al₂SiO₅N 阻挡层离子导体全固态电致变色器件的着色效率变化示意图。从图 10可见,随着 Al₂SiO₅N 薄膜厚度的增加,着色面积呈现先增加后减少再增加的趋势,其中 ECD-50 nm 和 ECD-70 nm 具有差不多的光调制幅度,而 ECD-90 nm 器件的着色效率。



图 10 不同厚度 Al₂SiO₅N 阻挡层全固态电致变色器件的 着色效率变化示意图

Figure10 Schematic diagram of color efficiency changes of the all-solid-state electrochromic devices with different thickness of Al₂SiO₅N barrier layers

通过优化Al₂SiO₅N阻挡层离子导体厚度,使器件的漏电性能有所改善,但其光电性能仍维持在平均水平。表2为5个不同厚度的Al₂SiO₅N阻挡层离子导体全固态电致变色器件的光电性能。

Table 2 Performance parameters of five composite ionic conductor ECD with varying thicknesses							
器件	$T_{\rm b}/\sqrt[9]{0}$	$T_{\rm c}/\%$	$\triangle T/ \frac{0}{0}$	$\triangle \text{OD}$	$CE/(cm^2 \cdot C^{-1})$		
ECD-30 nm	40.09	6.76	33. 33	0.773	47.90		
ECD-50 nm	62.45	15.62	46.83	0.602	52.53		
ECD-70 nm	65.10	17.90	47.20	0.561	47.98		
ECD-90 nm	73.70	21.39	52.31	0.537	60.67		
ECD-110 nm	61.69	14.13	47.56	0.640	58.50		

表 2 5 个不同厚度的复合离子导体 ECD 的性能参数 2 Performance parameters of five composite ionic conductor ECD with varving thickness

3 结论

通过研究不同厚度的Al₂SiO₅N离子导体作为 LiNbO₃电解质层的阻挡层可得出以下结论。

(1)Al₂SiO₅N具有良好的介电性能,可以有效 地隔离和保护电致变色薄膜和器件,减少电流泄漏, 提高器件的稳定性和可靠性。说明,Al₂SiO₅N作为 LiNbO₃电解质的阻挡层是一个有效的选择。

(2)随着 Al₂SiO₅N 离子导体厚度的增加,表面 形貌逐渐由小尺寸团簇的疏松形貌向大尺寸团簇的 致密形貌转变,发现电解质疏松有致的表面形态具 有更好的光电性能。ECD-90 nm 具有优良的光电 性能,光调制率高达 52.31%,着色时间为9 s,脱色 时间为4 s,最大着色效率为 60.67 cm²·C⁻¹。添加 90 nm 厚的 Al₂SiO₅N 保护层可以显著降低电流密 度,从 300.83 μ A·cm⁻²降至 15.70 μ A·cm⁻²。表明, Al₂SiO₅N 作为保护层在改善整个器件的性能方面 发挥了积极的作用。

参考文献:

- [1] 张翔,李文杰,李垚,等.无机全固态电致变色器件研究 进展[J].材料科学与工艺,2020,28(3):140-149.
- [2] ZHU Y, XIE L, CHANG T, et al. Synergistic effect of Al³⁺/Li⁺-based all-solid-state electrochromic devices with robust performance [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2020(2) :2171-2179.
- [3] WANG J, WANG X, ZHANG C, et al. Influence of N-doped aluminosilicate as an electrolyte on the properties of all-solid-state electrochromic devices [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 257: 112352.

- [4] WANG J, KHOO E, LEE P S, et al. Controlled synthesis of WO₃ nanorods and their electrochromic properties in H₂SO₄ electrolyte [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009,113: 9655-9658.
- [5] JAGADEESH S, CHANDRA V, SREEDHARA P, et al. Effect of postdeposition annealing on the structural, electrical, and optical properties of DC magnetron sputtered Ta₂O₅ films [J]. Proceedings of SPIE—The International Society, 2007, 7101(1):12-35.
- [6] ZHANG Z, SHAO Y, LOTSCH B, et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors [J] Energy & Environmental Science, 2018 (11) : 1945-1976.
- [7] GAMZE A, ÖZLEM D C. LiNbO₃ thin films for allsolid-state electrochromic devices [J].Optical Materials, 2018, 82:160-167.
- [8] TIAN Y, ZHANG W, CONG S, et al. Unconventional aluminum ion intercalation/ deintercalation for fast switching and highly stable electrochromism [J]. Advanced Functional Materials, 2015,25: 5833-5839.
- [9] LI H, FIRBY C J, ELEZZABI A Y. Rechargeable aqueous hybrid Zn²⁺/Al³⁺ electrochromic batteries [J]. Joule, 2019(3):2268-2278.
- [10] SILORI G K, CHIEN S C, LIN L C, et al. A memory-rich conjugated microporous polymer-based electrochromic framework through two-in-one metal catalyst free route [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 484: 149417.
- [11] HYO JIN A, HEE SANG S, YOUN SU K. Synthesis and characterization of NiO-Ta₂O₅ nanocomposite electrode for electrochromic devices
 [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(6): 567-571.
- BOGATI S, GEORG A, GRAF W. Sputtered Si₃N₄ and SiO₂ electron barrier layer between a redox electrolyte and the WO₃ film in electrochromic devices
 [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 159: 395-404.
- [13] HUANG Qingjiao, DONG Guobo, DIAO Xungang, et al. Electrochemical studies of silicon nitride electron blocking layer for all-solid-state inorganic

electrochromic device [J]. Electrochimica Acta, 2017, 252:331-337.

- [14] LI R, LI K, WANG G, et al. Ion-transport design for high-performance Na⁺-based electrochromics [J]. ACS Nano, 2018(12):3759-3768.
- [15] DONG D, WANG W, ROUGIER A, et al. Lithium trapping as a degradation mechanism of the electrochromic properties of all-solid-state WO₃/NiO devices [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018 (6):9875-9889.
- [16] 谢宇,曾林勇,傅焰鹏,等.氧化锂基复合正极补锂材 料的制备及对电池电化学性能的影响[J].材料研究与 应用[J].2024,18(2):215-224.
- [17] QIRONG L, GUOBO D, XUNGANG D. Chargetransfer kinetics and cyclic properties of inorganic allsolid-state electrochromic device with remarkably improved optical memory [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 174:545-553.
- [18] 杨应昌,黄小艳,向阳.低温固相法合成锰酸锂及其储 锂性能研究[J].广东化工,2019,46(5):33-35.
- [19] MOON H S, PARK J W. Improvement of cyclability of Li Mn₂O₄ thin films by transition-metal substitution [J].Journal of Power Souurces, 2003, 119:717-720.
- [20] KARTHICK S N, GNANAKAN S R P, SUBRAMANIA A, et al. Nanocyrstalline LiMn₂O₄ thin film cathodematerial prepared by polymer spray pyrolysis method for Li-ion battery [J]. Journal of Alloysand Compounds, 2010, 489(2):674-677.
- [21] LEE J H, KIM K J. Superior electrochmical properties of porous Mn₂O₃-coated LiMn₂O₄ thin film cathodes for Li-ion microbatteries [J]. Electrochimica Acta, 2013, 102(15):196-201.
- [22] ZHUOCHENG Y, YUYU B, JUN R, et al. Triggering superior sodium ion adsorption on facet of mesoporous WO₃ nanosheet arrays for enhanced supercapacitance [J]. Chemical Engincering Joural, 2018, 345:165-173.
- [23] YIXIN Y, YUAN P, ZELANG J, et al. Novel highperformance and low-cost electrochromic prussian white film [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(6): 8157-8162.

Impact of Al₂SiO₅N Barrier Layer Thickness on Performance of All-Solid-State Electrochromic Devices

WANG Xiaomeng^{1,2}, SU Yifan², ZHANG Cheng², TANG Peng², LIN Songsheng², FU Zhiqiang¹, SHI Qian² (1. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences/Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology/Guangdong-Hong Kong Joint Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China)

Abstract: To address the leakage issues in LiNbO₃ electrolyte layer of all-solid-state electrochromic devices, Al_2SiO_5N was used as a barrier layer due to its dielectric properties, aiming to enhance the overall device performance. Utilizing the magnetron sputtering method, an electronic barrier layer was incorporated into traditional solid-state devices, resulting in the fabrication of ITO/WO₃/Al₂SiO₅N/LiNbO₃/Al₂SiO₅N/NiO₄/ITO structures. This study investigates the impact of Al₂SiO₅N barrier layer thickness on the photoelectric performance and underlying mechanisms of the devices. The microstructure and surface morphology of the films were characterized using XRD, SEM and AFM, while electrochromic properties were evaluated through cyclic voltammetry and UV-VIS spectroscopy. Results indicate that as the deposition time increases, the Al₂SiO₅N layer is 90 nm, the current density of the all-solid-state electrochromic device decreases from 300.83 μ A·cm⁻² (without the barrier layer) to 15.70 μ A·cm⁻². This reduction is attributed to the minimized gaps between nanoclusters in the Al₂SiO₅N layer, facilitating ion transport during coloring and fading processes. In conclusion, the optimized all-solid electrochromic device exhibits a maximum optical modulation rate of 52.31%, a coloring time of 9 s, a decolorization time is 4 s, and a maximum coloring efficiency of 60.67 cm²·C⁻¹. The addition of the Al₂SiO₅N barrier layer effectively enhances the photoelectric performance of the device.

Keywords: all-solid electrochromism; devices; barrier layer; LiNbO₃; current leakage; Al₂SiO₅N; Al³⁺/Li⁺; photoelectric performance

(学术编辑:孙文)