



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110282880 A

(43)申请公布日 2019.09.27

(21)申请号 201910633708.3

(22)申请日 2019.07.15

(71)申请人 吉林农业科技学院

地址 132000 吉林省吉林市经济技术开发区翰林路77号

(72)发明人 姜龙 陈殿元 于晓明 于海燕  
孙艳梅 李剑明 南楠

(74)专利代理机构 北京汇捷知识产权代理事务所(普通合伙) 11531

代理人 李宏伟

(51)Int.Cl.

C03C 17/34(2006.01)

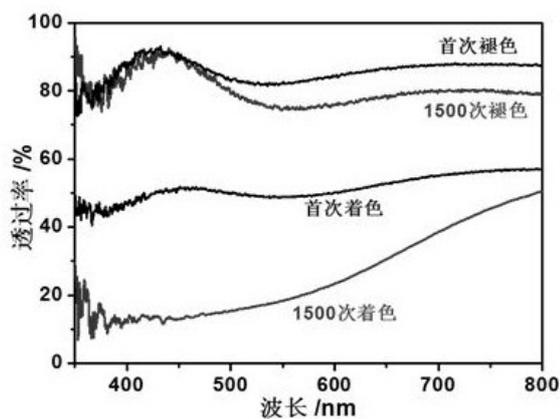
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种引入离子扩散层的双层氧化镍薄膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种引入离子扩散层的双层氧化镍薄膜的制备方法,本发明使用射频反应磁控溅射技术在结晶态氧化镍薄膜表面制备了铜掺杂非晶态氧化镍作为离子扩散层,该类型NiO薄膜与传统的结晶态薄膜或非晶态薄膜相比优势明显。首先,薄膜上层的非晶态部分由于内部晶格排布无序度较大,会导致非晶态薄膜内部的存在大量的晶格缺陷,这会为离子的嵌入与脱出提供天然孔道,使离子可以快速进出薄膜,从而缩短该结构薄膜的电致变色响应时间。其次,薄膜下层所沉积的NiO属于结晶状态,其晶格排布紧密,有序度良好,在循环过程中不易降解,这就保证了该结构薄膜在循环过程中的稳定性。



1. 一种引入离子扩散层的双层氧化镍薄膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将覆盖有ITO的玻璃基片分别于三氯乙烯、丙酮、乙醇中超声清洗5-10min,除去表面覆盖的灰尘及油脂,之后使用去离子水对基片进行清洗,除去上面残留的乙醇,最后使用氮气吹干,得到洁净的ITO基片;

(2) 结晶层生长过程:本实验采用射频反应溅射方法制备NiO薄膜,使用的靶材为纯度为99.99%的金属镍;首先将得到的洁净的ITO玻璃装入磁控溅射生长托盘中后将托盘放入腔室中的相应的衬底托盘卡位;接下来对真空室抽真空,当腔室内的压强达到 $4 \times 10^{-4}$ Pa以下时打开加热器对衬底进行加热,当温度达到设定温度时开始对腔室内充气;设定温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,所充入气体为 $\text{O}_2$ 与Ar的混合气, $\text{O}_2$ 在混合气体中的比例为1%~90%,生长过程中保持腔室内的压强恒定,压强为0.1Pa~5Pa;溅射功率为10W~200W;生长时间为1min~100min;

(3) 扩散层生长过程:本实验采用射频反应共溅射方法制备铜掺杂非晶态氧化镍薄膜,使用的靶材为纯度为99.99%的金属镍与纯度为99.9%的金属铜;制备时首先将长有结晶态氧化镍薄膜的ITO玻璃装入磁控溅射生长托盘中后将托盘放入腔室中的相应的衬底托盘卡位,设定温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,所充入气体为 $\text{O}_2$ 与Ar的混合气, $\text{O}_2$ 在混合气体中的比例为1%~90%,生长过程中保持腔室内的压强恒定,压强为0.1Pa~5Pa,镍靶溅射功率为10W~200W,铜靶溅射功率为10W~200W;生长时间为1min~100min。

## 一种引入离子扩散层的双层氧化镍薄膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种引入离子扩散层的双层氧化镍薄膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 材料的透过率、吸收率以及反射率等光学属性在外加电场的作用下发生稳定可逆的变化现象被称为电致变色现象,具有电致变色现象的材料被称为电致变色材料。电致变色材料在许多领域都有着十分重要的应用,如可以用来制备防炫目后视镜,电致变色显示器,电致变色智能窗等。

[0003] 无机电致变色材料按其电致变色特性可以分为阳极电致变色材料与阴极电致变色材料。阳极电致变色材料在还原态时为褪色态,氧化态时为着色态,阴极电致变色材料与之相反。氧化镍作为一种重要的阳极电致变色材料,具有着色效率高,原料易得、制备方法简单多样等诸多优点。但是由于其响应速度较慢、光学调制范围较窄且循环稳定性较差,使其商业化推广收受到了一定的限制。

[0004] 研究表明,薄膜的结晶状态与电致变色性能有着紧密的联系。晶态薄膜由于自身的晶格有序排布导致了薄膜内部的缺陷较少,这会导致薄膜在循环过程中离子嵌入脱出困难,同时也会延缓薄膜在变色循环阶段的降解速率,其直接的反映即是晶态薄膜的响应速度较慢、着色效率较差但循环稳定性较好。非晶态薄膜与之相反,由于非晶薄膜中原子排布的无序度较大,因此起有利于电解质离子向薄膜内部进行嵌入/脱出,因此与结晶态薄膜相比,非晶态薄膜具有较快的响应速度以及较大的着色效率。据此,本发明采用磁控溅射技术在结晶态氧化镍薄膜的表面制备了一层掺杂非晶态氧化镍作为离子扩散层,以期将结晶态薄膜与非晶态薄膜的优点进行整合,从而提高氧化镍的电致变色性能。

[0005] 由于薄膜上层属于非晶状态,故在变色过程中离子的嵌入/脱出所克服的能量势垒较小,这样既可提高离子与电子的注入效率,又可提高注入/脱出速率;薄膜底层呈结晶态,这可以延缓薄膜在循环过程中的降解速率,提高薄膜的循环稳定性。故此方法可以使制备的氧化镍薄膜的电致变色性能得到提高,有利于氧化镍后期的商业化推广。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的就在于为了解决上述问题而提供一种引入离子扩散层的双层氧化镍薄膜的制备方法。

[0007] 本发明通过以下技术方案来实现上述目的:

本发明利用磁控溅射方法制备结晶性梯度变化的氧化镍电致变色薄膜的方法是按以下步骤实现:

1. 将覆盖有ITO的玻璃基片分别于三氯乙烯、丙酮、乙醇中超声清洗5-10min,除去表面覆盖的灰尘及油脂,之后使用去离子水对基片进行清洗,除去上面残留的乙醇,最后使用氮气吹干,得到洁净的ITO基片。

- [0008] 2. 结晶层生长过程:本实验采用射频反应溅射方法制备NiO薄膜,使用的靶材为纯

度为99.99%的金属镍。首先将得到的洁净的ITO玻璃装入磁控溅射生长托盘中后将托盘放入腔室中的相应的衬底托盘卡位。接下来对真空室抽真空,当腔室内的压强达到 $4 \times 10^{-4}$ Pa以下时打开加热器对衬底进行加热,当温度达到设定温度时开始对腔室内充气。设定温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,所充入气体为 $\text{O}_2$ 与Ar的混合气, $\text{O}_2$ 在混合气体中的比例为1%~90%,生长过程中保持腔室内的压强恒定,压强为 $0.1\text{Pa} \sim 5\text{Pa}$ 。溅射功率为 $10\text{W} \sim 200\text{W}$ 。生长时间为 $1\text{min} \sim 100\text{min}$ 。

[0009] 3. 扩散层生长过程:本实验采用射频反应共溅射方法制备铜掺杂非晶态氧化镍薄膜,使用的靶材为纯度为99.99%的金属镍与纯度为99.9%的金属铜。制备时首先将长有结晶态氧化镍薄膜的ITO玻璃装入磁控溅射生长托盘中后将托盘放入腔室中的相应的衬底托盘卡位,设定温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,所充入气体为 $\text{O}_2$ 与Ar的混合气, $\text{O}_2$ 在混合气体中的比例为1%~90%,生长过程中保持腔室内的压强恒定,压强为 $0.1\text{Pa} \sim 5\text{Pa}$ ,镍靶溅射功率为 $10\text{W} \sim 200\text{W}$ ,铜靶溅射功率为 $10\text{W} \sim 200\text{W}$ 。生长时间为 $1\text{min} \sim 100\text{min}$ 。

[0010] 本发明的有益效果在于:

本发明是一种引入离子扩散层的双层氧化镍薄膜的制备方法,与现有技术相比,本发明使用射频反应磁控溅射技术在结晶态氧化镍薄膜表面制备了铜掺杂非晶态氧化镍作为离子扩散层,该类型NiO薄膜与传统的结晶态薄膜或非晶态薄膜相比优势明显。首先,薄膜上层的非晶态部分由于内部晶格排布无序度较大,会导致非晶态薄膜内部的存在大量的晶格缺陷,这会为离子的嵌入与脱出提供天然孔道,使离子可以快速进出薄膜,从而缩短该结构薄膜的电致变色响应时间。其次,薄膜下层所沉积的NiO属于结晶状态,其晶格排布紧密,有序度良好,在循环过程中不易降解,这就保证了该结构薄膜在循环过程中的稳定性。综上,我们所制备的晶态-非晶态结晶性梯度变化薄膜能够将晶态薄膜与非晶态薄膜的优点结合起来,使薄膜不仅具有优异的变色性能而且具有稳定的循环性能。

[0011] 在制备过程中,生长条件,如氧气含量、总压强、溅射功率以及衬底温度等对所制备样品的质量会有很大的影响,各层的生长时间也会在很大程度上影响双层薄膜的工作性,因此对上述条件的控制是本发明的技术重点。

## 附图说明

[0012] 图1是双层NiO薄膜经过1000个循环后的原位透过对比。

## 具体实施方式

[0013] 下面结合附图对本发明作进一步说明:

如图1所示:具体实施方式一:本发明利用磁控溅射方法制备双层氧化镍电致变色薄膜的方法是按以下步骤实现:

1. 将ITO玻璃分别于三氯乙烯、丙酮、乙醇超声清洗5-10min,除去表面覆盖的灰尘及油脂,之后使用去离子水对基片进行清洗除去上面残留的乙醇,最后使用氮气吹干,得到洁净的ITO基片。

[0014] 2. 结晶层生长过程:本实验采用射频反应溅射方法制备NiO薄膜,使用的靶材为纯度为99.99%的金属镍。首先将得到的洁净的ITO玻璃装入磁控溅射生长托盘中后将托盘放入腔室中的相应的衬底托盘卡位。接下来对真空室抽真空,当腔室内的压强达到 $4 \times 10^{-4}$ Pa

以下时打开加热器对衬底进行加热,当温度达到设定温度时开始对腔室内充气。设定温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ ,所充入气体为 $\text{O}_2$ 与Ar的混合气, $\text{O}_2$ 在混合气体中的比例为 $1\%\sim 90\%$ ,生长过程中保持腔室内的压强恒定,压强为 $0.1\text{Pa}\sim 5\text{Pa}$ 。溅射功率为 $10\text{W}\sim 200\text{W}$ 。生长时间为 $1\text{min}\sim 100\text{min}$ 。

[0015] 3. 扩散层生长过程:本实验采用射频反应共溅射方法制备铜掺杂非晶态氧化镍薄膜,使用的靶材为纯度为 $99.99\%$ 的金属镍与纯度为 $99.9\%$ 的金属铜。制备时首先将长有结晶态氧化镍薄膜的ITO玻璃装入磁控溅射生长托盘中后将托盘放入腔室中的相应的衬底托盘卡位,设定温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ ,所充入气体为 $\text{O}_2$ 与Ar的混合气, $\text{O}_2$ 在混合气体中的比例为 $1\%\sim 90\%$ ,生长过程中保持腔室内的压强恒定,压强为 $0.1\text{Pa}\sim 5\text{Pa}$ ,镍靶溅射功率为 $10\text{W}\sim 200\text{W}$ ,铜靶溅射功率为 $10\text{W}\sim 200\text{W}$ 。生长时间为 $1\text{min}\sim 100\text{min}$ 。。

[0016] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一所述的ITO玻璃用FTO玻璃替代。其它与具体实施方式一相同。

[0017] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:预生长时衬底的温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。其它与具体实施方式一或二相同。

[0018] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:溅射生长时 $\text{O}_2$ 在混合气体中的比例为 $20\%\sim 70\%$ 。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0019] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:溅射生长时腔室内的总压强为 $1\text{Pa}\sim 4\text{Pa}$ 。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0020] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:镍靶溅射生长时溅射功率为 $50\text{W}\sim 100\text{W}$ 。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0021] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:铜靶溅射生长时溅射功率为 $50\text{W}\sim 100\text{W}$ 。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0022] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征及本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

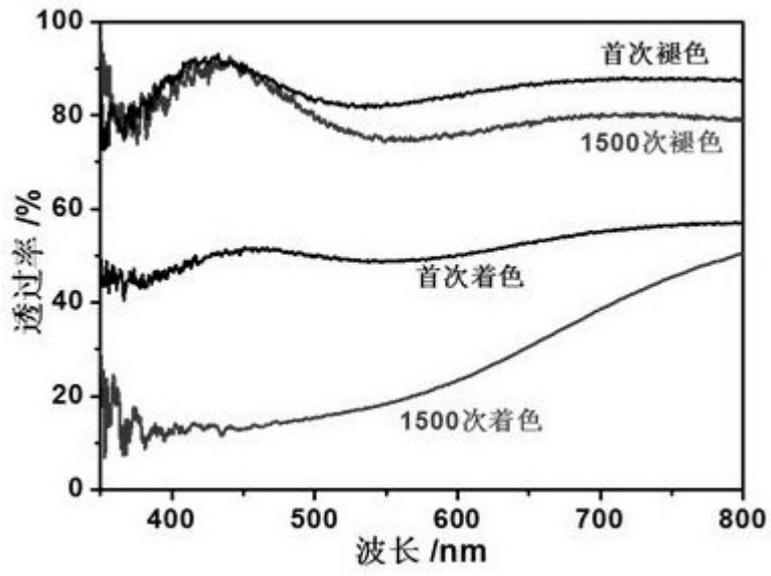


图1