University of Minho
School of Sciences

Hai-Ning Cui

Preparation and Characterization of Optical Multilayered Coatings for Smart Windows Applications

Ph.D. Thesis

Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Vasco M. P. Teixeira
Co-supervisor: Prof. Dr. Bernardo Almeida

July 2005

Anexo 3

DECLARAÇÃO

Nome

Hai-Ning Cui____

Endereço electrónico: cui@fisica.uminho.pt__________ Telefone: 253 604320_5335_Braga/
____

Número do Bilhete de Identidade: __G04430351_________

Título dissertação □/tese □ __Preparation and Characterization of Optical Multilayered Coatings for of Smart Windows Applications
____

Orientador(es):

Prof. Dr. Vasco M. P. Teixeira
Prof. Dr. Bernardo Almeida

____ Ano de conclusão: _July 2005___

Designação do Mestrado ou do Ramo de Conhecimento do Doutoramento:

__Ciências____

Nos exemplares das teses de doutoramento ou de mestrado ou de outros trabalhos entregues para prestação de provas públicas nas universidades ou outros estabelecimentos de ensino, e dos quais é obrigatoriamente enviado um exemplar para depósito legal na Biblioteca Nacional e, pelo menos outro para a biblioteca da universidade respectiva, deve constar uma das seguintes declarações:

1. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

2. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE/TRABALHO (indicar, caso tal seja necessário, nº máximo de páginas, ilustrações, gráficos, etc.), APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, , MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

3. DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, 07 / 28 / 2005

Assinatura: ____

ACKNOWLEDGMENTS

The work of this thesis was finished under the supervision of Professor Vasco M. P. Teixeira. I am extremely grateful to him for all his help and advice. There are also my co-supervisor Prof. Dr. Bernardo Almeida and many other people, both inside and outside University of Minho, who I am indebted to for helping to make this thesis a reality.

I gratefully acknowledge the constant encouragement and interest in my research work of colleagues, my friends and my family. A very special "thank you" is to my wife and daughter for their patience and understanding during the entire period of my study and thesis work, in which we were separated.

My sincere thanks are also due to the good scientific environment in the Physics Department and the use of its facilities during the preparation of this dissertation.

Finally I would like to give my thanks for **Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) grant (Ref. SFRH/BD/1302/2000)** from Portugal. This work was also partially supported by FCT under the PRAXIS program, research project 'Spectrally selective coatings for solar applications', PRAXIS/P/CTM/11235/1998 and POCTI/CTM/11235/2001.

Preparation and Characterization of Optical Multilayered Coatings for Smart Windows Applications

Abstract

Multilayer films with a tungsten oxide (WO_3) layer were deposited by reactive dc magnetron sputtering onto glass substrates for electrochromic (EC) applications. The configuration of the smart EC devices (ECDs) or window is ITO (Indium-tin-oxide)/WO_3/Li^+-electrolyte/counter electrode film/ITO. Depending on the choice of different counter electrodes such as SnO_2, V_2O_5, ZrO_2 and the doped Mo (or Fe) films, a total of 15 different window structures were fabricated and studied. The multilayer ECD between two pieces of glass exhibited maximum optical transmittance of 84 % and minimum of 16% before and after applying 5 V voltages. The change from bleached to coloured state takes two seconds in visible light range, counter to operation it takes 5 seconds. Without glass substrate the multilayer exhibited a maximum of 97 % transmittance at bleached state.

The discussion of the structural model based on hexagonal WO_3, in which three- and six-membered rings of octahedra are displayed, exhibits suitable kinetic behaviour of ions insertion / extraction functions. The tunnel size data for transition of ions in different structures of the WO_3 film are deduced and given. A forced intercalation model was proposed to explain some EC phenomenon such as no reversibility, and different κ_d (diffusion constant) to a normal κ_d value. A simulation model of ECDs for charge injection was developed. A differential equation was hypothesized and discussed. The model was analyzed for a particular case in the coloration state of the EC devices.

The influence of the deposition conditions and Mo (or Fe) doping concentration on the microstructure and the properties of the films (ITO, $WO_{3,}$ SnO_2, V_2O_5 and ZrO_2) were systematically studied. Suitable conditions for deposition of the films were obtained by changing the following parameters: (i) ratio of O_2/(Ar + O_2) pressure ($P_{O2:}$ 0%~80%); (ii) bias voltage (-100~+100 V); (iii) substrate temperature (RT-400 ^{0}C); (iv) sputtering power (50~120W); (v) distance between target and substrate (40~70mm) and (vi) post annealing (80-700 ^{0}C) in vacuum and air atmosphere. Room temperature (RT) and other temperature depositions of the films were also studied and implemented for possible application. This was done because many materials, such as the electrolyte, do not sustain higher temperature processes in functional multilayer films as well the possibility to deposit on polymeric substrate. V_2O_5 films for ECDs, but also for thermochromic (TC) and thermotropic (TT) applications were proposed and investigated. It can be concluded that V_2O_5 films doped with and without the optimum amount of Mo are potential candidates for advanced TC, TT and EC devices.

The deposited films were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive X-ray (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The films were analyzed in the range of mid infrared (IR), near IR, and visible-ultraviolet (Vis-UV) spectral regions. The transmission, absorption, and reflection spectrum techniques were used to analyse the films. We obtained structural information on the $WO_{3,}$ V_2O_5 and their Mo doped films by IR and Raman spectroscopy. Since

glass substrate of EC device has a limited IR transmission range of 2000-4000 cm^{-1} in practical applications, we present a study of the films (WO_3, V_2O_5 , etc.) by IR reflective absorption spectra using near grazing incidence angle technique. It was found that Raman together with IR spectroscopy is a powerful technique that enables to distinguish the phase and structure of these inorganic thin films.

The roughness (δ) of the film surface is an important parameter, especially for charge transfer in thin film and multilayer material. The roughness was investigated by the following methods: total integrated scattering (TIS); Laser integral micro-topography (LIMT); SEM; AFM; and AFM statistical analysis. The TIS equation is TIS=DR/(DR+SR), in which DR is diffuse reflectance and SR is specular reflectance. The LIMT inspection was used to map a multilayer and its cross section. The two pre-treatment processes before measurement were proposed. From the processes we can obtain the clear micro-photographs of the films. The resulting values of δ and cross section of the film using TIS and LIMT methods are consistent with AFM and SEM respectively. The average δ values of the different films produced are in the range from 3.5 nm to 20 nm.

One important layer for the EC system is the transparent electrodes. Generally it is a transparent conducting oxide (TCO) and in this study ITO layers were selected as the TCO. The prepared transparent and conductive ITO films yield the lowest sheet resistance (R_s) 26.5 Ω/Sq. and highest transmission 94% at low P_{O2} (10%). The equations of the dielectric function and photon energy were derived by using a physical model (Drude theory, Section 5.3). The refractive index (n), the extinction coefficient (κ) and energy band gap (E_g) were derived and calculated from the measured spectra under hypothesized physical models such as Swanepoel model (Section 3.6), scattering model (Section 5.2), direct transition semiconductor model (Section 3.7). The expression and calculation of electric charge density (n_c) and carrier mobility (μ) from optical measurements are given. The micro electrical characterization parameter n_c and μ were investigated by experimental measurements and by theoretical calculation using Mathematica-4.1 software. Both measured and calculated values are in agreement in magnitude. The ITO films which exhibit high optical transmittance and conductivity are suitable for many technological applications. Depending on the requirements of the application, both amorphous and polycrystalline ITO film could be obtained by controlling the sputtering deposition conditions.

The bi-layer CdS/ITO films were also deposited using physical and chemical methods. The CdS was grown using the ultrasonic colloid deposition (USCD) method. The USCD technique has been proposed to produce bar-shaped ultra fine particle films of cadmium sulfide via a simple, low cost process. The CdS/ITO film is a promising system to produce high efficiency photovoltaic (PV) solar cells. These bi-layer and the other studied films have potential application in ECDs and integrated PV self-powered EC windows. This thesis also provides a preparation and characterization data and references for both research and industrial production.

Preparação e Caracterização de Revestimentos Ópticos Multicamada para Aplicações em Janelas Inteligentes

Resumo

Revestimentos multicamada à base de óxido de tungsténio (WO_3) foram depositados por pulverização DC reactiva em magnetrão sobre substratos de vidro para aplicações electrocrómicas (EC). A configuração das nossas janelas inteligentes é de forma ITO/WO_3/Li^+-electrólito/eléctrodo contrário/ITO. No total foram fabricadas e estudadas 15 estruturas diferentes dependendo da escolha dos eléctrodos contrários depositados (SnO_2, V_2O_5, ZrO_2) e da quantidade de dopante (Mo ou Fe) utilizada nesses revestimentos. A estrutura multicamada aplicada entre dois vidros exibe uma transmitância óptica máxima de 84% e mínima de 16% na região visível do espectro electromagnético, antes e após a aplicação de um potencial de 5V (ou em estado de descoloração e cor). Estas estruturas multicamada apresentam uma transmitância de 97 % sem o efeito do substrato e quando não têm potencial aplicado.

Foi discutida a formação do modelo estrutural baseado na estrutura hexagonal WO_3, em que três e seis células unitárias se ligam em forma de anel, exibindo um comportamento cinético apropriado para a função de inserção e/ou extracção de iões. As dimensões dos túneis de transmissão de iões nas diferentes estruturas dos filmes de WO_3 são deduzidas e apresentadas. O modelo da interligação forçado foi proposto. O modelo pode explicar o fenômeno da EC tal como a não rerversibilidade e dá um efeito forte para a constante de difusão normal κ_d. Foi também desenvolvido um modelo de simulação para a carga e descarga nos revestimentos EC. Equações diferenciais da física matemática são desenvolvidas e discutidas. A aplicação do modelo a estruturas de EC para o estado colorido é apresentada para um caso particular.

A influência dos parâmetros de deposição bem como a concentração dos materiais dopantes (Mo ou Fe) na microestrutura e propriedades dos filmes (ITO, WO_3, SnO_2, V_2O_5 and ZrO2) foi sistematicamente estudada. As condições optimizadas para a deposição dos filmes foram encontradas variando os seguintes parâmetros: (i) A razão de pressões O_2/(Ar+O_2), (P_{O2}: 0~80%), (ii) Polarização Bias (-100~+100v), (iii) Temperatura do substrato, (iv) Potência de deposição (50~120 W), (v) Distância entre o substrato e o alvo (40~70mm), (vi)Temperatura de recozimento (80-700º) ao ar e em vácuo. Os filmes estudados e obtidos para aplicações práticas foram depositados à temperatura ambiente e a baixas temperaturas (inferiores a 200ºC). A deposição a estas temperaturas deve-se ao facto de alguns dos materiais utilizados como é o caso do electrólito não suportarem temperaturas elevadas assim como a possibilidade de deposição sobre substratos poliméricos.

Foram também propostos e estudados, os revestimentos de V_2O_5 para aplicações termocrómicas (TC) e termotrópicas (TT). Deste estudo pôde concluir-se que os filmes de V_2O_5 dopados com e sem a quantidade desejada de Mo são potenciais candidatos para este tipo de aplicações e também para aplicações em estruturas EC avançadas.

Os filmes produzidos foram caracterizados por Difracção de Raios-X (XRD), Espetroscopia de Fotoelectrões de Raios-X (XPS), Microanálise de Raios-X por Dispersão de Energias (EDX), Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Microscopia de Força Atómica (AFM). Foram também analisados por espetrofetometria Raman de onde se obtiveram para estudo espectros de transmissão, absorção e reflexão na gama que vai desde o ultravioleta à região do infravermelho próximo do espectro electromagnético.

Foi ainda obtida informação estrutural dos filmes de WO_3, e V_2O_5 simples e dopados com Mo por Espetroscopia de Infra-Vermelho (IR) e Raman. Dado que em aplicações práticas o WO_3 deve ser depositado em vidros normais para janelas inteligentes e estes vidros devem ter uma área de transmissão limitada de 2000-4000 cm^{-1} no infravermelho, apresentam-se estudos de filmes por espectros de absorção reflectiva de infravermelho usando ângulos incidentes rasantes. Foi demonstrado que as técnicas Raman e Espectroscopia de IR são poderosas para a distinção de fases e estruturas de filmes finos inorgânicos.

A rugosidade superficial (δ) dos revestimentos é um parâmetro importante para o estudo das multicamadas e em especial da transferência de carga. A rugosidade foi estudada pelos seguintes métodos: Dispersão Total Integrada (TIS ou cálculo espectral), Microtopografia Laser Total Integrada (LIMT), SEM e AFM (análise estatística). A equação TIS é deduzida como TIS = DR/(DR+SR), onde DR é a reflectividade difusa e SR é a especular. A inspeção de LIMT foi utilizada para avaliar a multicamada em secção transversal transparente. Dois processos de pré-tratamento antes da medida foram propostos (secção 9.4.5). Destes processos, nós podemos obter imagens topográficas das camadas. Os resultados da inspecção superficial obtidos pelos métodos TIS e LIMT estão em concordância com os obtidos por AFM e SEM, respectivamente. Os valores médios de rugosidade variam entre 3.5 nm e 20 nm.

Uma camada importante para o sistema do EC é o eléctrodo transparente. Geralmente é um óxido condutor transparente (TCO) e neste estudo as ITO camadas foram seleccionadas como o TCO. Os revestimentos transparentes e condutores preparados, de óxido de índio-estanho (ITO), apresentam a mais baixa resistência (Rs), cerca de 26.5 Ohm/Square e a mais elevada transmissão (94%) a baixa PO_2 (10%). As equações sobre a função dieléctrica e foto energia foram derivadas por um modelo físico baseado na teoria de Drude (secção 5.3). O índice de refracção (n), o coeficiente de extinção (k) e a banda de energia (E_g) foram calculados a partir dos espectros medidos segundo modelos físicas hipotéticos tais como o modelo de Swanepoel (secção 3,6), o modelo de dispersão (secção 5,2), modelo directo do semicondutor da transição (secção 3,7). A expressão e cálculo da concentração de carga eléctrica (n_c) e a sua mobilidade (μ) foram obtidos a partir dos parâmetros ópticos. As características micro eléctricas n_c e μ foram determinadas por medidas experimentais e cálculos teóricos usando o software Mathematica-4.1, sendo os valores obtidos coincidente em ambos os casos na amplitude. Os filmes de ITO que exibem elevada transmitância e condutividade servem para muitas aplicações. Dependendo da necessidade de aplicação (película amorfa ou policristalina), o ITO foi obtido em filme controlando as condições de deposição.

Os filmes bicamada de CDS/ITO foram depositados em substratos de vidro e de quartzo usando em conjunto métodos físicos e químicos. O filme de CDS foi produzido através de deposição ultra sónica coloidal (USCD) mergulhando e retirando os substratos na solução. A técnica de USCD é uma boa técnica para produzir filmes ultra-finos de sulfito de cádmio a baixo custo. Os filmes de CDS/ITO são filmes promissores para aplicações em células solares foto voltaicas (PV) de elevada eficiência. Estes revestimentos em bicamada, bem como todos os filmes referidos, poderão ser aplicados em ECDs e em janelas EC com integração PV (janelas EC auto-alimentadas). Estes estudos de preparação e caracterização de filmes fornecem informação e referências detalhadas tanto para a produção industrial como para futuro trabalho de pesquisa.

PUBLICATIONS RESULTED FROM THIS THESIS WORK

1. Journal Articles - Papers in international scientific periodicals with referees

1.1 **Hai Ning Cui,** V. Teixeira, L. J. Meng and H. J. Zhang, "Studies on microstructure bilayer film of ultrasonic Dipped cadmium sulfide and d.c. sputtered indium tin oxide", Thin Solid Films (Elsevier Science Limited), 447/448(**2004**)663-668.

1.2 **Hai-Ning Cui**, Shu Jia, L J Meng, V. Teixeira, X-ray Analysis of Multi-film for Electrochromic Device Application, Microchimica Acta (Publisher: Springer Verlag Wien, Vol. 145 (**2004**)19-23.

1.3 **Hai-Ning Cui**, V. Teixeira, A. Monteiro, E. Fortunato, R. Martins, E. Bertran, Physical Properties of Sputtered ITO and WO_3 Thin Films, Advanced Materials Forum II, Volume 455&456 (Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, ISBN:0-87849-941-5, (**2004**) PP7-11.

1.4 **H. N. Cui** , M. F. Costa, V. Teixeira, I. Porqueras, E. Bertran, Electrochromic coatings for smart windows, Surface Science, Vol. 532(**2003**) 1127-1131.

1.5 **Hai Ning Cui**, V. Teixeira, A. Monteiro, "Microstructure study of indium tin oxide thin films by optical methods", Vacuum, 67(**2002**) 589-594.

1.6 V. Teixeira, **Hai Ning Cui**, L. J. Meng, E. Fortunato, "Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications", Thin Solid Films, 420-421 (**2002**) 70-75.

1.7 **Cui Hai-Ning**, TEIXEIRA Vasco, MENG Li-Jian, WANG Dong-Mei, WANG Jin, Characterization of Amorphous Tungsten Oxide Thin Film by Spectra, Journal of iron and steel research (international, ISSN 1006-706X), Special issue - 3rd international forum on advanced material science and technology, June (2002) 446-450.

2. Chapters in Books

2.1 Li-jian Meng, R. Silva, **Hai Ning Cui**, V. Teixeira and M. P. Sos Santos, " Residual stress effects on Raman spectra of RuO2 thin films ", Materials Science Forum Vols. 490-491 (**2005**) pp. 583-588, Trans Tech Publications, Switzerland, online at http://www.scientific.net.

2.2 **H.-N. Cui**, V. Teixeira, "Characterization of Sputtered Thin Films of Indium tin Oxide", Frontiers of Solid State Chemistry, Ed. S. H. Feng and J. S. Chen, homepage: www.wspc.com/books/chemistry/5056.html, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (Singapore), (**2002**) 369-376.

2.3 **Hai Ning Cui**, V. Teixeira, "Study of Low Temerature Annealing of DC Sputtered ITO Films by

Optical Methods", Mechanics and Material Engineering for Science and Experiments, Edited by Y. Zhou, Y. Gu, Z.Li, Science Press New York Ltd (New York, USA), (**2001**) 292-295.

3. Conference Proceedings

3.1. V. Teixeira, **Hai Ning Cui**, E. Fortunato, R. Martins, E Bertran, **"**Characterization of Magnetron Sputtered ITO and WO3 Films for Transparent Smart Devices", 47th Annual Technical Conference Proceedings, ISSN 0737-5921, Published by Society of Vacuum Coaters (SVC), Dallas, Texas, USA, April 24 –29 (**2004**), www.svc.org.

3.1 **H. N. Cui**, Manuel F. Costa, Vasco M. Teixeira, I. Porqueras, E. Bertran, Electrochromic tungsten oxide multilayer thin films for use in smart windows, Proceedings of SPIE Volume: 4829, 19th Congress of the International Commission for Optics: Optics for the Quality of Life, Editor(s): Giancarlo C. Righini, Anna Consortini (Publication Date: Nov **2003**; 1234 pages; p.522).

3.2 **H. N. Cui**, V. Teixeira, M. F. Costa, E. Fortunato, R. Martins, Influence of substrate temperature on the properties of DC-sputtered ITO films for electrochromic applications, in Advanced Coatings on Glass & Plastics for Large-Area or High-Volume Products, ed. C.P. Klages, H.J. Gläser, M. A. Aegerter, Braunschweig, Germany, p. 693-695, **2002**.

3.3 V. Teixeira, **H. N. Cui**, A. Monteiro, I. Porqueras, E. Bertran, Univ. do Minho (Portugal) [4458-39], Physical characterisation and electrochromism behavior of tungsten oxide sputtered films, Proceedings of SPIE Vol. 4458, (Conference Chairs: Carl M. Lampert, Star Science; Claes-Göran Granqvist, Uppsala Univ. (Sweden); Keith L. Lewis, Defence Evaluation and Research Agency Malvern (UK), Program Committee: Michael G. Hutchins, Oxford Brookes Univ. (UK); Nilgun Ozer, Univ. of California/Berkeley), Conv. Ctr. Room 6D, Wednesday-Thursday 1-2 August **2001**, Switching Materials Conferences, Conference 4458 B, Homepage: www.spie.org/ Conferences/Programs/ 01/am/confs/4458B.html.

List of Symbols and Abbreviations

AFM: atomic force microscopy
ATR: attenuated total reflection
a.u.: arbitrary units, or Arb.
CBD: Chemical bath deposition
CE: counter electrode
d: thickness of film
d_e: thickness got by fitting of ellipsometric parameter
D: relative density
DR: diffuse reflectance
D_T: turning point of relative density
EDX: energy dispersion of x-ray
EC: electrochromic
ECDs: electrochromic devices
E_g : energy band gap
Eq.: equation
Fig. : figure
FWHM: full width half maximum
GIXD: graze incidence X-ray diffraction
IR: infrared
IRE: internal reflection element
ITO: In_2O_3 and 1 0 wt % SnO_2-doped
IS: ion storage
LIMT: Laser integral microtopographic
MeO_6: Me=metal; O=oxygen
m-WO_3: monoclinic WO_3
Min.: minute
n: refractive index
n_c: carrier concentration
NGIA: near graze incidence angle
NIR: near infrared
PC: photochromic
PVD: Physical vapour deposition
P_{Ar}: argon partial pressure
P_{O2}: (ratio of) oxygen partial pressure
P_T: total pressure of sputtering
rms: root-mean-square = S_q
RT: room temperature
R_a: mean roughness
R_{2p}: resistance of two points
R_s: sheet resistance
Samp.: sample
SEM: scanning electron microscope
SR: specular reflectance
S_q: rms

T: temperature

TC: thermochromic

TCOs: transparent conducting oxides

TIS: total integrated scattering
T_a: annealing temperature.

T_c: critical temperature.

T_l: transmission of light

T_M: the maximum transmittance of the envelope of interference

T_m: the minimum transmittance of the envelope of interference

T_{mp}: melting point of material temperature

T_{max}: maximum transmitance of spectrum

T_{min}: minimum transmitance of spectrum

T_{ts}: transmitance of spectrum

T_s: substrate temperature

TT: thermotropic

T_d: deposition time of the film
T_{pa}: post annealing temperature

$T\alpha$: the interference-free transmission, $T\alpha = (T_M / T_m)^{1/2}$

UFP ultrafine particle

USCD: ultrasonic colloid deposition

UV: ultraviolet

U_{bias} : a bias potential

Vis: visible

XPS: x-ray photoelectron spectroscopy

XRD: x-ray diffraction

α-WO_3: amorphous WO_3

α_a: absorption of light

α_e: extinction loss

α_s: scattering coefficient

δ: surface roughness
δ': spin-orbit splitting constant
δ^0: in-plane bending vibrations
γ: out-of plane wagging
ν: stretching vibrations
ν_a: anti symmetric stretching vibrations
ν_s: symmetric stretching vibrations
Φ_{max} : Figure of Merit, $\Phi_{max} = T_{max}/R_s$
κ: extinction coefficient

κ_d: diffusion constant (or coefficient) of ions

μ: carrier (or Hall) mobility

ρ: resistivity

$\Omega/\square$: ohm/square or Ω/sq.

Contents