

α -WO₃ 功能性光学薄膜阴极着色的研究

禹 芳

(南京钟山电子技术研究所)

提 要

本文主要讨论 α -WO₃ 功能性光学薄膜在半固态电解质中的阴极着色现象、实验结果及其原理。

一、前 言

材料在电场作用下,能显示一定的颜色,这种着色是由于膜中离子化合价的改变,或者是形成色中心,这种现象就叫做电致变色^[1]。

有一些材料,在电解质中,加正电压时着色,如 IrO₂^[2]、Ni(OH)₂ 等,就叫做阳极着色。相反,另一类材料,如 WO₃、MoO₃、V₂O₅、Nb₂O₅ 等,加负电压时着色,就叫做阴极着色。

材料的电致变色,在液体或固体电解质中均可发生^[3],我们把这种功能性光学薄膜的导电着色机理用于图形、符号或数字显示,就叫做电色显示。

二、实 验

1. 实验器件

图1为 α -WO₃ 功能膜阴极着色的实验器件。按序号:由1-玻片、2-SnO₂ 透明导电层、

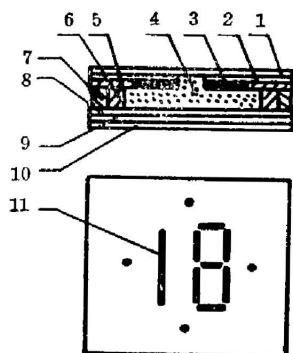


图1 α -WO₃ 功能膜阴极着色的实验器件

Fig. 1 Cathodic coloration experiment device of the function films based on α -WO₃

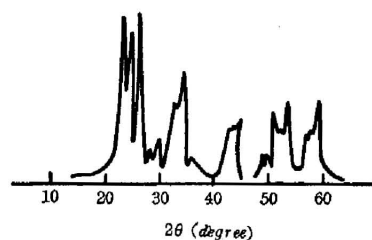


图2 粉末晶体 WO₃ 和 α -WO₃ X 线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of crystal powder WO₃ and α -WO₃
X-ray diffraction spectrum of α -WO₃ (upper);
X-ray diffraction spectrum of crystal powder WO₃ (under)

3- α -WO₃ 功能膜组成显示电极。由 4-0.5 M 硫酸加适量的 TiO₂ 白色粉末、甘油、细 WO₃ 粉组成半固体粘性电解质, 提供功能膜变色时所需的质子源。用 5-电子束蒸发 0.5~1 μ m 厚的 SiO₂ 保护膜, 来保护 α -WO₃ 之外的所有面积, 这样可使 SnO₂ 透明导电层免受电解质的腐蚀, 并可减少器件的电流和功耗。用 6-厚 1 mm 的聚四氟乙烯隔片保持显示电极和背电极之间的等距离, 有利于器件的均匀着色。用 7-SW-3 室温胶使器件密封。由 8-HxWO₃、9-SnO₂ 和 10-玻片组成背电极, 它的作用是通导电子, 储存质子并使电极反应完全可逆。用刻有字型的金属掩模形成 α -WO₃ 字形, 加负电压时, 这种无色透明的膜就变成 11-蓝色字型。

2. α -WO₃ 膜的制备

我们用一种斜方晶系(淡黄色的 WO₃ 粉末, 比重为 7.16 g/cm³), 压制成直径为 3 mm 长为 8 mm 的柱状体。用铂舟蒸发, 在敷以 SnO₂ 的透明导电层上沉积 5,000~10,000 Å 厚的 α -WO₃ 膜, 基片加热到 120~180°C, 制成的膜呈疏松多孔结构, 比重为 4.2~5.5 g/cm³, X 线衍射谱无明显峰值出现, 系属无定形膜, 见图 2 所示。

三、结 果

在阴极和阳极之间, 施加 1.5 V 的直流脉冲电压, 阴极就会很快地呈现出鲜艳的蓝色, 波长为 4500 Å 左右。有深浅色度变化, 灰度等级在 7 级以上。电压反向时, 着色迅速向背电极转移; 由正极(原先的阴极)转移到负极(原先的阳极), 即由原来的阴极着色转移到新的阴极着色, 也就是说, α -WO₃ 功能性光学薄膜总是阴极着色。

切断电源时, 显色被维持着。这就表明了 α -WO₃ 膜的阴极着色具有维持显色的特性, 去掉着色必须加反向电压。经测量, 着色和退色时电流在毫安级, 而维持显色时的电流仅为微安级, 因此, α -WO₃ 功能性光学薄膜的阴极着色具有低功耗维持显色的特性。

测量了 α -WO₃ 膜的比重; 用洗净烘干的 1.5 mm 厚的制板玻璃, 置于 10×10 cm² 的金属掩膜之上, 真空室的压强为 5×10⁻⁵ mmHg, 基片加热到 180°C, 蒸发舟的温度控制在 1150~1250°C 之间, α -WO₃ 的蒸发速率为 25~30 Å/sec, 总蒸发时间为 5 min, 压制成粒状体的 WO₃ 结晶粉末大致被蒸发完。用 TG328A 电光分析天平称量; 蒸发前、后 100 cm² 制板玻璃片的重量差为 W_a (=38.4 mg)。用 6J₁₀₂₃₉ 型条纹干涉仪测出 α -WO₃ 膜的平均厚度 d_a (=0.7 μ m), 从而求出 α -WO₃ 膜的比重 ρ_a 约为 5.5 g/cm³。

我们还以同样的方法测出不同基片温度、真空度和蒸发速度下的 α -WO₃ 的比重:

表 1 不同基片温度下的 α -WO₃ 膜的比重

(真空室压强 $P=5 \times 10^{-4}$ mmHg, 舟温 $T_r=115.0^\circ\text{C}$)

Table 1 Densities of as-deposited WO₃ films in different temperature of substrate

基片温度(°C)	室 温	100	150	200
α -WO ₃ 膜的比重 (g/cm ³)	4.2	4.7	5.0	5.3

表 2 不同环境压强下的 α - WO_3 膜的比重(基片温度 $T_s=180^\circ\text{C}$, 舟温 $T_r=1150^\circ\text{C}$)Table 2 Densities of as-deposited WO_3 films of different background pressure

真空室环境压强 mmHg	1×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-5}	1×10^{-5}
α - WO_3 膜比重 (g/cm^3)	4.4	4.6	4.8	5.5	6.1

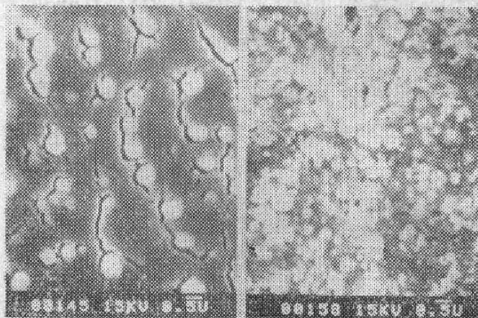
表 3 不同蒸发速率下的 α - WO_3 膜的比重 $(P=5 \times 10^{-5} \text{ T}_s=180^\circ\text{C})$ Table 3 Densities of as-deposited WO_3 films in different vaporization rate ($P=5 \times 10^{-5} \text{ T}_s=180^\circ\text{C}$)

钨舟温度 ($^\circ\text{C}$)	1000	1150	1250	1400
蒸发时时 (min)	15	5	2	0.5
平均蒸发速率 ($\text{\AA}/\text{sec}$)	10	27	60	240
α - WO_3 的比重 (g/cm^3)	5.1	5.5	5.8	6.2

显然, α - WO_3 膜的比重和基片温度, 真空室的环境压强以及蒸发速度有关。

此外, 我们用 WGG2-201 型光学高温计观察到; 舟温在 1250°C 以下蒸发的膜是无色透明的, 而舟温在 1300°C 以上蒸发的膜呈淡紫蓝色。这种膜的着色反应不完全可逆, 显色退除以后呈现淡黄色的残留底色, 再着色仍然是蓝色。

我们还对着色的和未着色的 α - WO_3 膜进行 X 线衍射和扫描电子显微镜分析, 见图 3 所示, 并得出结论: 着色了的 α - WO_3 膜是一种非晶的氢钨青铜 (H_xWO_3) 结构, 具有疏松多孔和局部网状结构, 是一种非晶态的快离子导体。x 值代表每个 W 离子所束缚的质子数, 也



(a) (b)

图 3 着色前、后 α - WO_3 扫描电子显微镜相片Fig. 3 Photograph of scanning electron microscope before and after α - WO_3 colored(a) Photograph of scanning electron microscope before α - WO_3 colored(b) Photograph of scanning electron microscope after α - WO_3 colored

(Magnifying power = 6,000)

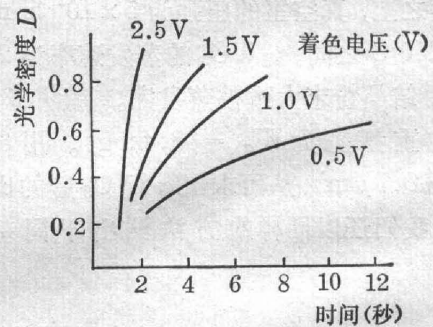


图 4 光学密度随着着色时间而变化

Fig. 4 Optic densities as a function of coloration time

意味着每个 WO₃ 分子所产生的色中心数。因此, x 值决定着光学密度的变化, 见图 4 所示。只有当 $0 < x < 1$, 着色才是可逆的, 它取决于质子的注入量, 也就是着色电压和着色时间的乘积, 或者说, 取决于着色的电荷量。

着色和退色 5×10^5 次无疲劳和明显损坏, 响应速度受 α -WO₃ 膜中及电解质中质子迁移率的影响, 见图 5 所示。

用 VsU₂XG 分光光度计测出吸收峰在 $1.1 \mu\text{m}$ 处, 透过峰在 4500 \AA 左右, 透过率随波长变化的情况见图 6 所示。

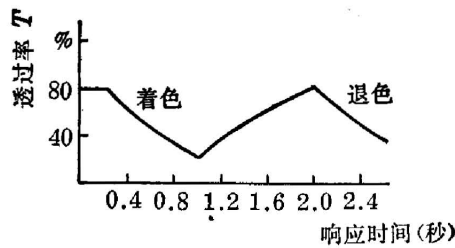


图 5 α -WO₃ 膜阴极着色的响应特性

Fig. 5 Response characteristics of the cathodic coloration films based on α -WO₃

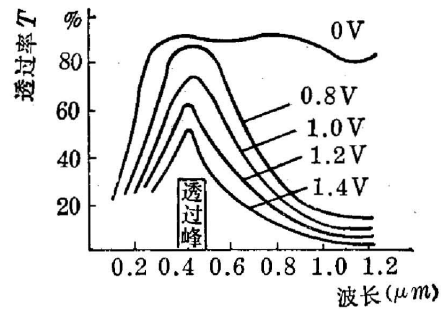


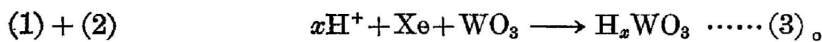
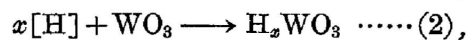
图 6 透过率随波长而变化

Fig. 6 Wavelength dependence of the transmission ratio

四、导电着色机理

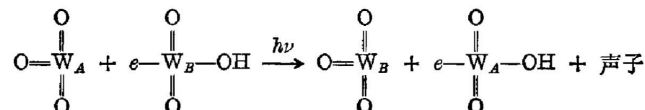
α -WO₃ 功能性光学薄膜的导电着色机理是十分复杂的^[4], 我们认为: α -WO₃ 膜的导电着色机理是快离子导电电化学着色。 α -WO₃ 功能膜系无定形膜, 疏松多孔, 且有很多通道, 是良好的质子导体。在电场作用下, 质子顺着电场方向 α -WO₃ 膜移动, 进入膜后, 可以在膜中自由迁移。 α -WO₃ 膜总会吸收某些水份, 这些水含量又会大大地增加离子的迁移速度, 这种膜的激活能为 $0.21 \sim 0.4e\text{V}$ 左右, 是一种快离子导体膜。

质子在 α -WO₃ 膜迁移过程中, 相继被 W^{+6} 离子束缚, 成为一个电子陷阱, 它捕获从 SnO₂ 一侧注入的电子而形成色中心。同时产生含净质量转移的电化学反应, 方程为:



无色 蓝色

生成新的染色化合物 H_xWO_3 , α -WO₃ 膜中的部份 W^{+6} 变成了 W^{+5} , 也就是由质子注入所形成的陷阱捕获的电子在相邻的 W^{+6} 和 W^{+5} 之间振动, 产生了由价键的转换跃迁, 吸收长波可见光和近红外线, 并把这一能量转换成声子跃迁。即:



只透过蓝光, 呈现蓝色。

五、结 论

α - WO_3 功能性光学薄膜的阴极着色是一种快离子导电电化学着色^[5]。膜中导电的是自由电子和自由离子,吸收某些水份的 α - WO_3 膜,其离子迁移率,电导率在常温下已达到强液体电解质的范围,并具有快离子相,它的离子迁移率很快,所以 α - WO_3 膜的阴极着色,也叫做快离子导电或超离子导电着色。

参 考 文 献

- [1] Brian W. Fanghnan *et al.*; *RCA Rev.*, 1975, **36**, No. 5(May), 197.
- [2] S. Gottesfeld, D. E. Moltyre; *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**, No. 5(May), 742.
- [3] B. Tell; *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**, No. 11(Nov), 2451.
- [4] 松广宪治;《真空》,1980, **23**, No. 11(Nov), 503.
- [5] 禹芳;《化学通报》,1982, **18**, No. 7(July), 27.

Study of cathodic coloration in the function-optical films based on α - WO_3

YU FANG

(*Chungshan Institute of Electronic Technology, Nanjing*)

(Received 21 March 1983; revised 10 August 1983)

Abstract

Phenomena of cathodic coloration in function-optical films based on α - WO_3 in semisolid electrolyte and to the experiment result as well as their mechanisms are described.