

电致变色氧化钨薄膜锂离子 阈值注入量的研究

叶永红 顾培夫 刘旭 唐晋发

(浙江大学光科系薄膜室, 杭州 310027)

摘 要 探讨了 WO_3 薄膜与 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液之间的界面电位差的变化规律及测量方法。制备了三种具有不同电致变色性能的 WO_3 薄膜, 并对它们进行了界面电位差随 Li^+ 注入量大小变化的测量。通过实验发现: 界面电位差的变化趋势能够反映出氧化钨薄膜的 Li^+ 离子阈值注入量的大小。进而找到了用电阻热蒸发方法制备电致变色氧化钨薄膜的最佳工艺条件。

关键词 电致变色, 界面电位差, Li^+ 离子阈值注入量.

1 引 言

氧化钨薄膜是最为常用的无机阴极变色材料, 它具有着色效率高、性能稳定、可逆性好、容易制备、成本低等优点。常用于解释 WO_3 电致变色现象的模型为双注入模型, 如对 Li^+ 离子, 双注入模型可描述为:



随着 Li^+ 和电子的双注入/抽取, 氧化钨薄膜的光学性质发生连续可逆的变化。 Li^+ 离子的注入量越大, WO_3 的变色效果越明显。但 Li^+ 离子的注入量有一个阈值, 注入量超过这一阈值, WO_3 薄膜会由原来的蓝色变成棕色甚至透明^[1]。

不同工艺条件制备的薄膜的阈值不同。Hashimoto 等人认为: 过量的 Li^+ 离子注入 WO_3 薄膜中时, 部份 Li^+ 离子在薄膜中聚集, 形成稳定结构的锂盐 $\text{Li}_2\text{WO}_{4.5}$, 反应不可逆^[2,3]。因此设计一个实验方法来测试 WO_3 薄膜的 Li^+ 离子阈值注入量, 不仅对于合适地选择 Li^+ 离子的注入量、保证器件的寿命和器件的可逆性有着重要的意义, 而且可以优化 WO_3 薄膜制备的工艺条件。

将 WO_3 薄膜放置在 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液中, 薄膜与溶液之间的界面电位差随着 Li^+ 离子的注入和抽取而发生变化^[4]。本文探讨了 WO_3 薄膜与 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液之间的界面电位差的变化规律及测量方法, 对不同工艺条件下制备出的 WO_3 薄膜进行了界面电位差随 Li^+ 离子注入量大小变化的测量。实验发现, 界面电位差的变化趋势能够反映出氧化钨薄膜的 Li^+ 阈

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1995年4月6日

值注入量的大小。进而找到了用电阻热蒸方法制备电致变色氧化钨薄膜的最佳工艺条件。

2 界面电位差的生成原理及测量装置原理图

一般说来,分子和离子有某种从现在所处环境逃逸的趋势。当两相接触时,荷电体会从逃逸趋势较大的一相向另一相迁移,迁移的结果是在两相间出现了电场。这种荷电所产生的电场进而阻止离子的迁移,当逃逸的趋势被电场所平衡时,在两相间就建立起一个电位差^[5]。

对于 WO_3 薄膜和 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液之间的界面电位差变化趋势,可分析如下:当 Li^+ 离子注入量很小时, Li_xWO_3 中 Li^+ 离子的电化学位比 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液中的 Li^+ 离子的电化学位低, Li^+ 自发地由溶液相转移到 Li_xWO_3 相中,直到 Li^+ 离子在两相中的电化学位相等, Li^+ 离子在两相中的转移达到动态平衡,形成 Li_xWO_3 表面带正电,溶液带负电的离子双电层。随着 Li^+ 离子注入量的增大, Li_xWO_3 中 Li^+ 离子的电化学位渐渐比 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液中的 Li^+ 离子的电化学位高, Li^+ 自发地由 Li_xWO_3 相转移到溶液相中,直到 Li^+ 离子在两相中的电化学位相等, Li^+ 离子在两相中的转移达到动态平衡,形成 Li_xWO_3 表面带负电,溶液带正电的离子双电层。因此,如果以 WO_3 薄膜为正极, $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液为负极,则随着 WO_3 薄膜中 Li^+ 的注入量由无到有,由小到大,界面电位差由正值变向负值。

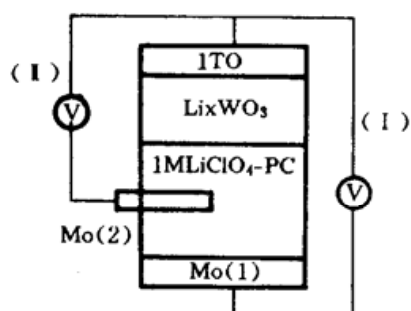


Fig. 1 The experimental setup for measuring the interface potential

测量 WO_3 薄膜和 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液之间的界面电位差的实验装置如图 1 所示。对 WO_3 薄膜进行 Li^+ 离子的注入时,通过回路 (I) 实现,可写作 $\text{Mo}(\text{I})/1\text{M LiClO}_4\text{-PC}/\text{Li}_x\text{WO}_3/\text{ITO}$ 。而界面电位差的测量用回路 (II) 实现,可写成 $\text{Mo}(\text{II})/1\text{M LiClO}_4\text{-PC}/\text{Li}_x\text{WO}_3/\text{ITO}$ (因为 Mo 片和 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液不发生任何反应,所以选择 Mo 片作对电极)。

发生任何反应,所以选择 Mo 片作对电极)。

3 实 验

3.1 WO_3 薄膜的制备

WO_3 薄膜是在 DMDE-450 型真空镀膜机上用电阻热蒸发方法制备。对蒸发速率、基板温度、氧分压等工艺因素进行了正交试验,实验选用三种变色效果相差较大的氧化钨薄膜,它们的制备工艺如表 1 所示。所用基板为镀有 ITO (Indium-Tin-Oxide) 透明导电膜的载玻片,ITO 的方电阻为 $20\ \Omega$ 左右

Table 1. Deposition parameters of three WO_3 films

Sample No.	O_2 pressure (Pa)	Sub. Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	deposition rate (nm/sec)	thickness (nm)
a	$1.6\sim 2.0\times 10^{-2}$	60~80	1	500
b	1.3×10^{-2}	100	1	500
c	2.0×10^{-2}	25	0.5	500

3.2 WO_3 薄膜的变色特性

把制备的三种 WO_3 薄膜分别放在 $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液中,用 Mo 片作为对电极,在 ITO 和 Mo 间加三角波,扫描速率为 $50\ \text{mV/sec}$,对 WO_3 薄膜进行 Li^+ 和电子的双注入/抽取,测量

其在 500 nm 处透过率随电压的变化关系。实验得到的 a、b、c 这三种 WO_3 薄膜的透过率 T 随电压 V 的变化关系如图 2(a)、(b)、(c) 所示。从图 2 可以看出, 样品 a 的变色性能最好, 样品 c 的变色性能最差, 而样品 b 的变色性能介于二者之间

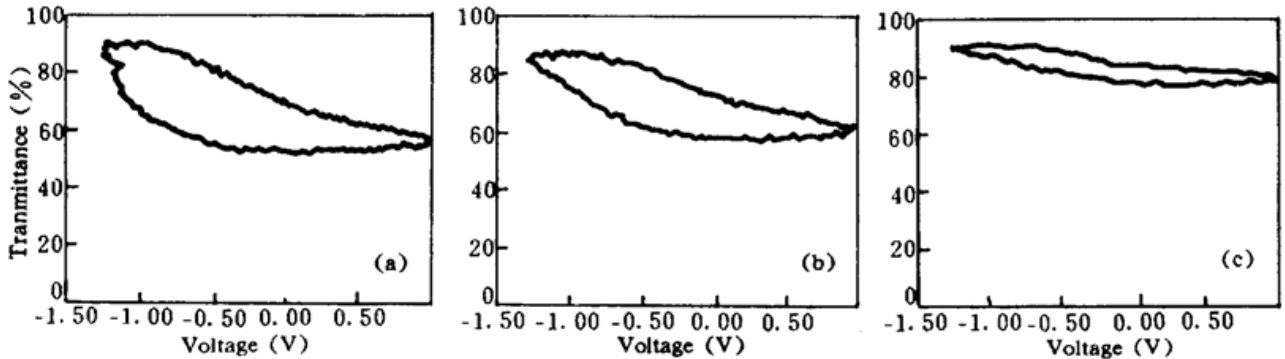


Fig. 2 The transmittance change vs applied voltage

3.3 界面电位差的测量

先接通回路(I), 在 ITO 和 Mo(I) 间加三角波, 对 WO_3 薄膜进行 Li^+ 离子和电子的双注入, 注入到某一 Q 值后, 断开回路(I), 并等待足够长的时间, 当 Li^+ 离子在 Li_xWO_3 和 $1\text{MLiClO}_4\text{-PC}$ 两相中的转移达到动态平衡后, 接通回路(II), 测量出 ITO 与 Mo(II) 之间的电动势。改变 Li^+ 的注入量, 重复上述过程, 并测量出相应的电势值。由于 Li_xWO_3 和 ITO、Mo(II) 和 $1\text{MLiClO}_4\text{-PC}$ 界面间的电位差基本不变, 测量得到的电动势 U 的变化趋势也就反映了 Li_xWO_3 和 $1\text{MLiClO}_4\text{-PC}$ 界面间的电位差的变化趋势。实验得到的 a、b、c 三种 WO_3 薄膜的电动势 U 与 Li^+ 注入量 Q 的变化关系如图 3(a)、(b)、(c) 所示。

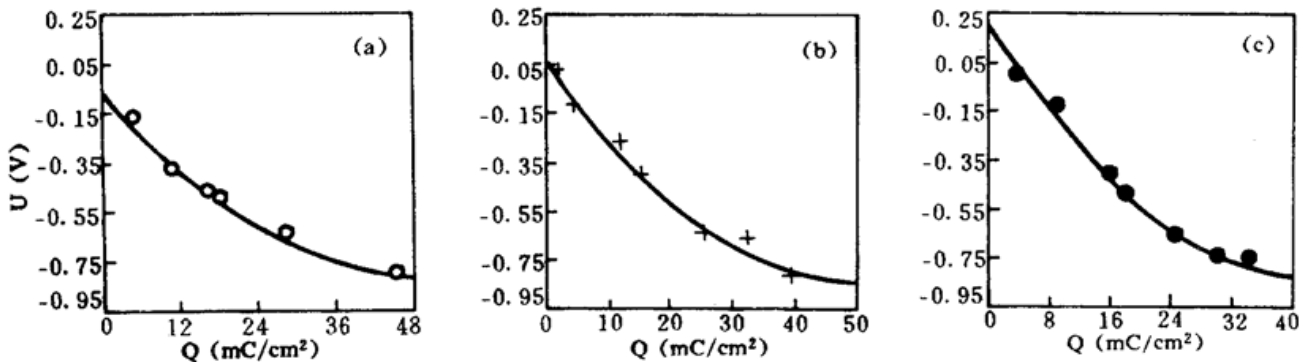


Fig. 3 The electromotive force vs injected Li^+ ions Q

正如上面所分析的那样, 实验得到的 WO_3 薄膜 $Q-U$ 曲线随着 Li^+ 离子注入量 Q 的增大而单调下降, 但是随着 Li^+ 离子注入量 Q 的继续增大, 电动势 U 趋于不变, 相应地薄膜由蓝色变为棕色, 定义 $Q-U$ 曲线由下降过渡到不变的转折点对应的 Li^+ 离子注入量为 Q_{th} 。实验所选的三种薄膜的 $Q-U$ 曲线变化规律是相似的, 只是 Q_{th} 值大小不同, 样品 a、b、c 对应 Q_{th} 分别为 45 mC/cm^2 , 38 mC/cm^2 , 30 mC/cm^2 , 它们依次减小。

4 讨 论

实验得到的 WO_3 薄膜 $Q \sim U$ 曲线随着 Li^+ 注入量 Q 的增大而单调下降, 说明 Li_xWO_3 薄膜的结构没有变化。当 Li^+ 注入量合适, 反应可逆时, 注入的 Li^+ 都能可逆地扩散到溶液中去, 对界面电位差的形成都会有贡献, 所以 U 随着 Li^+ 离子注入量 Q 的增大而减小。但当注

入量过大, 部分 Li^+ 在 WO_3 薄膜中聚集, 颜色将由蓝色变为蓝棕色, 形成稳定结构的锂盐 $\text{Li}_2\text{WO}_{4.5}$ 。由于这部份 Li^+ 稳定, 不能象 Li_xWO_3 中 Li^+ 那样能可逆地扩散到溶液中去。因此 $\text{Li}_2\text{WO}_{4.5}$ 中的 Li^+ 对界面位差的形成没多大贡献, 只有 Li_xWO_3 中的 Li^+ 对界面电位差的形成有贡献, 所以随着 Li^+ 注入量 Q 的增大, U 趋向不变。为了确保 WO_3 薄膜反应的可逆性及寿命, Li^+ 离子注入量 Q 不应超过 Q_{th} , 因此 Q_{th} 可以认为是 WO_3 薄膜的 Li^+ 离子阈值注入量。

WO_3 的变色效应是双注入的 Li^+ 离子和电子与 WO_3 结合形成 Li_xWO_3 , 并且这个反应可逆。工艺条件 a 与工艺条件 b、c 相比, 它的薄膜变色效应最明显, 相应的 Q_{th} 最大, 说明在这种工艺条件下制备的 WO_3 薄膜注入的 Li^+ 离子能有效地形成 Li_xWO_3 , 可以认为工艺条件 a 是变色层的最佳制备工艺条件。

结 论 综上所述, 通过测量 WO_3 薄膜和 $1\text{M}\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 溶液之间的界面电位差随 Li^+ 注入量大小的变化趋势, 得到了氧化钨薄膜的 Li^+ 阈值注入量, 通过对不同工艺条件下制备出的 WO_3 薄膜的阈值注入量的比较, 找到了用电阻热蒸发方法制备电致变色氧化钨薄膜的最佳工艺条件为: 氧分压 $1.6\sim 2.0\times 10^{-2}\text{Pa}$, 基板温度 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$, 沉积速率 $1\text{nm}/\text{sec}$ 。

参 考 文 献

- [1] P. V. Ashrit, G. Bader, Femand E. Girouard *et al.*, Electrochromic characteristics of high-density lithium incorporation into thin WO_3 films. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(3): 1356~1357
- [2] Satoshi Hashimoto, Hideki Matsuoka, Hiroshi Kagechika, Degradation of electrochromic amorphous WO_3 film in lithium-salt electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(4): 1300~1304
- [3] F. Kanai, S. Kurita, S. Sugioka *et al.*, Optical characteristics of WO_3 electrochromic cells under heavy Li ion injection. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**(11): 2633~2635
- [4] R. S. Crandall, P. J. Wojtowicz, B. W. Faughnan, Theory and measurement of the change in chemical potential of hydrogen in amorphous H_xWO_3 function of the stiochiometric parameter x . *Solid State Commun.*, 1976, **18**(11/12): 1409~1411
- [5] 邓 彤, 赵学范译, 界面电现象, 北京, 北京大学出版社, 1991: 5~9

The Limited Maximum Number of Injected Lithium Ions in Electrochromic WO_3 Film

Ye Yonghong Gu Peifu Liu Xu Tang Jingfa

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 6 April 1995)

Abstract The interface potential of WO_3 film and $1\text{M}\text{LiClO}_4\text{-PC}$ solution and its measurement are discussed. Three kinds of WO_3 films with different electrochromism properties were made, and their variation of the interface potentials were measured as a function of the number of Li^+ ions injected into WO_3 film. It is found that the limited maximum number of injected Li^+ ions is predicable through the variation trendancy of interface potential. The best deposition parameters of thermal evaporation for electrochromic WO_3 film are obtained

Key words electrochromism, the interface potential, the limited maximum number of injected Li^+ ions.