

基于钌复合物和多晶三氧化钨的电致变色近红外光衰减器

张吉东^{①②} 吴先国^② 于洪桢^② 闫东航^① 王植源^{①②*}

(① 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; ② Department of Chemistry, Carleton University, Ottawa, Ontario, K1S 5B6, Canada. * 联系人, E-mail: wangw@ccs.carleton.ca)

摘要 组装并表征了一种基于双核钌复合物/多晶三氧化钨的电致变色近红外光衰减器. 实验结果表明, 用钌复合物的溶液作为多晶三氧化钨的配对电致变色材料可以提高器件的性能. 与不含钌复合物的光衰减器相比, 基于钌复合物/多晶三氧化钨的器件对 1550 nm 波长光的调制能力可以从 19.1 dB 提高至 30.0 dB, 电致变色效率从 29.2 cm²/C 提高至 121.2 cm²/C.

关键词 近红外电致变色 双核钌复合物 多晶三氧化钨 光衰减器

电致变色是指在外加电场或电流的作用下, 物质的光学性能如吸收波长或吸收率产生稳定可逆变化的现象^[1,2]. 人们通常所指的电致变色仅涉及可见光区(400~760 nm)内的变色现象和可变色的物质. 考虑到光通讯中所用的是 1300 和 1310 nm 的近红外光, 近年来人们一直在寻找并开发近红外有机光学材料, 如近红外电致变色有机材料, 并试图将这种材料用于光通讯器件^[3]. 可控光衰减器是光通讯中用量很大、极为重要的器件. 在波分复用体系中, 它主要是用来调节输入和输出光信号的强度. 目前用于光纤线路中的可控光衰减器, 主要是用机械的方法来调节光的强度, 但它们存在着不能用于平面器件集成的缺点^[4]. 基于有机高分子材料的电致变色近红外光衰减器, 由于其易加工的特点和具有便于平面集成的优点, 引起了学术界和工业界的研究兴趣.

目前已知的近红外电致变色材料有三氧化钨^[5]、钼的金属有机复合物^[3]、聚苯胺^[5]和聚噻吩衍生物^[6]等. 最近我们报道了一种基于新一类近红外电致变色的钌复合物的近红外光衰减器^[7~11]. 另外, Nortel Networks 公司在专利中报道了基于多晶的三氧化钨薄膜的光衰减器具有很好的调制能力(约 50 dB)^[12]. 但该器件的结构繁杂, 制作困难且调制的可逆性差. 钌的复合物和三氧化钨分别为阴极材料和阳极材料, 如二者同时用于一个器件中可以提高器件的调制能力并简化器件结构. 但考虑到钌的复合物薄膜的电荷密度很低, 不易与三氧化钨薄膜的电荷密度匹配. 而增加复合物薄膜的厚度, 将增长离子迁移时间, 降低响应速度. 所以为了解决器件中存在的这些问题,

我们用一种钌复合物 D-Ru(结构式见图 1)的溶液来匹配多晶三氧化钨薄膜, 提高光衰减器的调制能力.

1 材料与方法

钌复合物 D-Ru 结构式如图 1 所示, 其分子量为 3138, 合成方法见文献^[7]. D-Ru 中的 6 个钌可分成等价的 3 对, 每对钌与配体交叉配位, 形成局部共轭, 而 3 对钌之间不共轭. 该复合物有 3 种氧化还原态, 分别表示为 Ru^{II}/Ru^{III}, Ru^{II}/Ru^{III}, Ru^{III}/Ru^{III}态. 其中只有 Ru^{II}/Ru^{III}态复合物在 1550 nm 波长处有强吸收. 三氧化钨是一种常用的电致变色材料, 它可由电沉积、溶胶凝胶、化学气相沉积、真空沉积、溅射等方法制备^[5]. 本文工作中的三氧化钨薄膜是用真空沉积法制备的. 三氧化钨购买于 Aldrich 公司, ITO 玻璃购买于 Delta Tech 公司. ITO 玻璃在使用前用铬酸洗液浸泡 10 min, 之后用水冲洗再用氮气吹干. 在 10⁻⁴ Pa 的真空下, 用热蒸发的方法将三氧化钨沉积到 ITO 电极表面, 厚度由晶体振荡膜厚仪控制为 300 nm. 之后在 450°C 下退火 30 min, 形成多晶三氧化钨薄膜. 薄

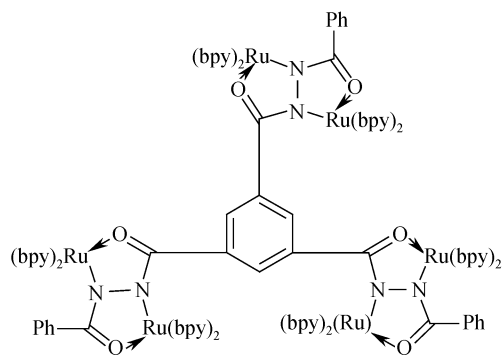


图 1 钌复合物 D-Ru 的分子结构

膜的多晶结构由 X 光衍射方法表征核实。

光衰减器为透射式结构(见图 2), 其中一片 WO_3/ITO 玻璃与另外一片 ITO 玻璃以 $100\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯片隔开, 将 D-Ru ($0.01\ \text{mol/L}$) 或二茂铁 (Fc) ($0.1\ \text{mol/L}$) 的 LiClO_4 ($0.1\ \text{mol/L}$) 碳酸丙烯酯溶液注入两片玻璃间的缝隙中。通过 BAS100B/W 电化学工作站和 Perkin Lambda 900 紫外-可见-近红外光谱仪相联来测量器件的调制能力。由电化学工作站提供恒定电压或方波电压, 用光谱仪来测量在一定外加电压下随时间透过率的变化。

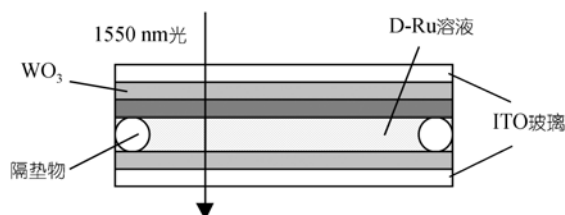


图 2 电致变色光衰减器的构型

2 结果与讨论

图 3 为空白 ITO 玻璃与 ITO/WO_3 多晶薄膜的 X 射线衍射图。通过对比可见, ITO 玻璃在 21.3° , 30.3° , 35.3° 处有衍射峰, 退火后的三氧化钨薄膜则在 24.3° , 34.0° , 41.6° 处还有 3 个峰。结果与文献报道的相吻合 [13], 证明得到的三氧化钨薄膜是多晶的, 衍射峰分别对应其 (200), (201), (221) 晶面。

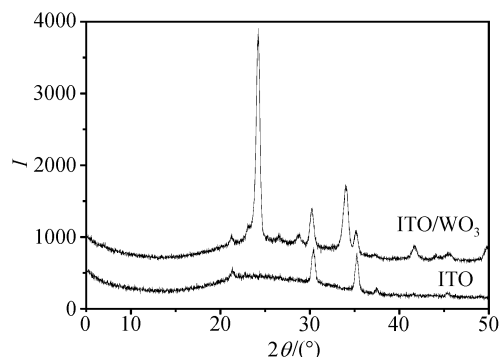


图 3 空白 ITO 玻璃与 ITO/WO_3 多晶薄膜的 X 射线衍射图

用于光通讯中的近红外光衰减器, 其性能以 3 个重要参数来衡量: 调制能力、响应速度和变色效率。调制能力的定义式为

$$A = 10 \log(I_0/I_a), \quad (1)$$

其中 A 为调制能力, I_0 为调制前的光强, I_a 为调制后的光强。它表示器件可以将光信号衰减的程度。一般在光通讯中, 要求光信号衰减程度应达到 20 dB 以上。实际上调制能力与通常可见光电致变色器件所关心

的光学密度的变化 $\Delta\text{OD}(\lambda)$ 是一回事, 二者的换算关系为

$$A = 10\Delta\text{OD}(\lambda), \quad (2)$$

$\Delta\text{OD}(\lambda)$ 在给定波长的定义式为

$$\Delta\text{OD}(\lambda) = \log[T_b(\lambda)/T_c(\lambda)], \quad (3)$$

T_b 为褪色或近红外吸收时的透过率, T_c 为着色或有近红外吸收时的透过率。

图 4 展示了器件 A: $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Fc}/\text{ITO}$ 和器件 B: $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{DRu}/\text{ITO}$ 的调制能力和外加电压的关系。二茂铁是一种没有近红外电致变色性质的材料, 这里用它作空白对比来研究使用钌复合物对器件的影响。在 0.5 V 下, 两个器件的调制能力相似, 分别为 1.3 和 0.7 dB。这是因为在 0.5 V 电压下, 钌的复合物不能氧化到有近红外吸收的 $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}$ 态。从 0.5 到 2.0 V, 器件的调制能力随着电压的增加而增高, 但含钌复合物的器件的调制能力明显超过器件 A。在 2.0 V 下, 器件 A 和 B 的调制能力分别为 19.1 和 30.0 dB。而从 2.0 到 3.0 V, 两种器件的调制能力不变。由此可见, 器件的操作电压至少应为 2.0 V, 含有钌复合物的器件 B 的调制能力高出约 50%。

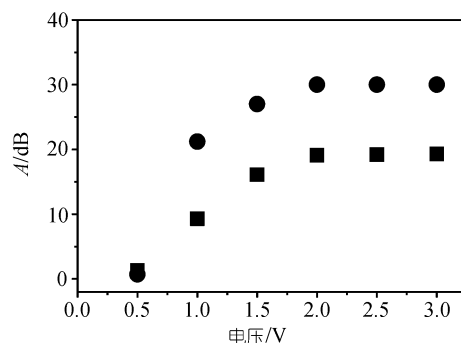


图 4 器件 A: $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Fc}/\text{ITO}$ (■) 和器件 B: $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{DRu}/\text{ITO}$ (●) 对 1550 nm 波长光的调制能力与外加电压的关系曲线

响应速度指从一个状态到另一个状态所需要的时间, 一般有两种评价方法: 达到最大衰减所需的时间和达到 90% 衰减所需的时间。对普通光衰减器来讲, 实际应用中要求的响应时间一般为毫秒~秒级。图 5 为器件 A 和 B 的透过率在 2.0 V 电压下随时间的变化曲线。在 100 s 内, 两种器件均达到了各自的最大的光衰减调制能力, 而器件 A 和 B 达到 90% 衰减的响应时间分别为 2.5 和 5.4 s。器件 B 响应较慢, 是因为钌复合物的溶液浓度较低, 故电化学氧化的速度较慢。

变色效率 (CE) 是评价电致变色材料或器件的一

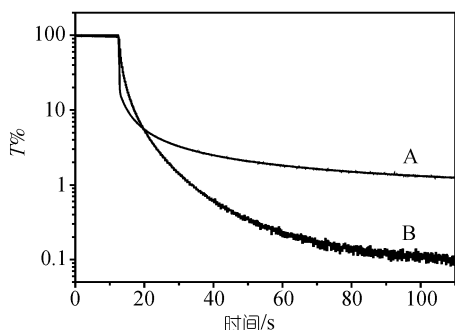


图5 器件A: ITO/WO₃/Fc/ITO和器件B: ITO/WO₃/D-Ru/ITO在2.0 V电压下对1550 nm波长光的透过率随时间的变化曲线

一个重要参数, 定义为一个氧化还原过程中光学密度的变化 $\Delta OD(\lambda)$ 与电荷密度 Q_d 的比值。电荷密度指单位面积上流过的电荷。在给定的波长下, 变色效率CE的定义式为

$$CE(\lambda) = \Delta OD(\lambda) / Q_d \quad (4)$$

由公式(2)可以算出, 器件A和B在1550 nm波长的 ΔOD 分别为1.91和3.01。通过电化学方法测出的电量分别为 7.81×10^{-2} 和 2.97×10^{-2} C, 而器件的面积为 1.2 cm^2 , 所以电荷密度分别为 6.51×10^{-2} 和 $2.48 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ 。从公式(4), 可以算出器件A和B在1550 nm波长的变色效率分别为29.2和121.2 cm^2/C 。由此可见, 采用钌复合物与三氧化钨配对时, 可以提高光衰减器的调制能力和变色效率。

另外, 在设制器件的调制电压时, 还应考虑到材料的电化学性质。比如三氧化钨的电化学还原快于电化学氧化过程, 所以器件的还原电压要低于氧化电压, 以便达到较短的调制周期。否则, 一旦三氧化钨还原得过多, 电化学氧化或褪色的时间将会过长(约几个小时), 从而导致器件的可逆性变差。图6为

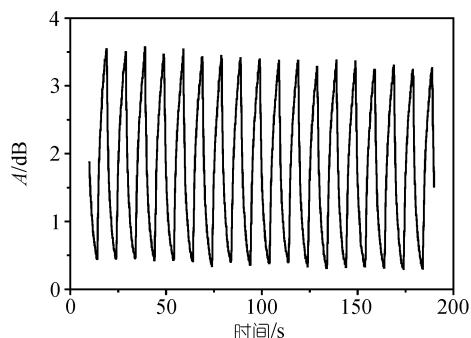


图6 器件B: ITO/WO₃/D-Ru/ITO对1550 nm波长光的调制周期曲线

调制电压为1~1.8 V方波电压, 周期为10 s, 器件的调制能力为3.5 dB

器件B在+1.0~1.8 V方波电压下随时间周期性变化的调制能力曲线, 方波周期为10 s。该器件在此方波电压下的调制是稳定而可逆的, 其周期性的调制能力为3.5 dB。

3 结论

通过对以上两种近红外光衰减器的表征和比较, 表明了用有近红外吸收能力的钌复合物的溶液作为多晶三氧化钨的配对电致变色材料, 与没有近红外电致变色性质的材料相比可以提高器件在1550 nm波长下的调制能力和电致变色效率。如果缩短调制周期, 器件的调制能力将降低, 两者相互制约。

致谢 本工作为加拿大自然科学与工程研究委员会资助项目。

参 考 文 献

- 1 游效曾. 分子材料光电功能化合物. 上海: 上海科学技术出版社, 2001
- 2 Monk P M S, Mortimer R J, Rosseinsky D R. Electrochromism: Fundamentals and Applications, Weinheim: VCH, 1995
- 3 McDough A M, Bayly S R, Riley D J, et al. A variable optical attenuator operating in the near-infrared region based on an electrochromic molybdenum complex. Chem Mater, 2000, 12(9): 2523~2524[DOI]
- 4 Kawai T, Koga M, Okuno M, et al. PLC type compact variable optical attenuator for photonic transport network. Electron Lett, 1998, 34(3): 263~264[DOI]
- 5 Granqvist C G. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. Electrochimica Acta, 1999, 44(18): 3005~3015[DOI]
- 6 Meng H, Tucker D, Chaffins S, et al. An unusual electrochromic device based on a new low-bandgap conjugated polymers. Adv Mater, 2003, 15(2): 146~149[DOI]
- 7 Qi Y H, Wang Z Y. Dendritic mixed-valence dinuclear ruthenium complexes for optical attenuation at telecommunication wavelengths. Macromolecules, 2003, 36(9): 3146~3151[DOI]
- 8 Qi Y H, Desjardins P, Birau M, et al. Synthesis and characterizations of near infrared absorbing polymers. Chin J Polym Sci, 2003, 21(1): 147~152
- 9 Qi Y H, Desjardins P, Meng X S, et al. Electrochromic ruthenium complex materials for optical attenuation. Opt Mater, 2003, 21(1-3): 255~263[DOI]
- 10 Qi Y H, Desjardins P, Meng X S, et al. Novel near-infrared active dinuclear ruthenium complex materials: effects of substituents on optical attenuation. J Opt A: Pure Appl Opt, 2002, 4(6): 273~278[DOI]
- 11 Wang Z Y, Qi Y H, Desjardins P, et al. Near infrared electrochromic polymers for variable optical attenuation. Polym Prepr, 2002, 43(1): 45
- 12 MacPherson C D, Anderson K, McGarry S P. Electrochromic optical attenuator. US Patent Application, 2002067905
- 13 Sun H, Cantalini C, Lozzi L, et al. Microstructural effect on NO₂ sensitivity of WO₃ thin film gas sensors: Part I. Thin film devices, sensors and actuators. Thin Solid Films, 1996, 287(1): 258~265[DOI]

(2005-07-06 收稿, 2005-10-18 收修改稿)