

一种电色显示器的初步研究

陈立泉 王连忠 毕建清 刘长乐

(中国科学院物理研究所)

1981年3月18日收到

近年来电色现象和电色显示器件颇受人们重视。电色显示器可以简单表示为：

电极/电解质/显示电极。

最初报道的电色显示器是采用液体电解质(如 H_2SO_4)，它有漏液、冷凝和挥发以及溶解显示电极等缺点。随着快离子导体研究的迅速发展，开始了用快离子导体作电解质的全固态电色显示器的研究工作。电色显示现象的物理基础是固体中的快离子传输。在直流电场作用下离子被注入到过渡金属氧化物(如 WO_3) 或层状石墨显示电极中，形成如 H_xWO_3 ($0 < x < 1$) 和 LiC_6 等带颜色的化合物或着色离子基团，这个过程称为着色过程。当电场反向时，离子又快速离开显示电极，从而使着色消失，这是退色过程。电色显示器响应时间的长短在很大程度上与离子在显示电极中的迁移率有关。在全固态电色显示器中，还决定于离子在快离子导体中的运动速率。

早期采用的固体电解质是 $RbAg_4I_3$ 和 $\beta-Al_2O_3$ ，它们分别是 Ag^+ 和 Na^+ 的快离子导体。在过渡金属氧化物中 Ag^+ 和 Na^+ 的迁移率都比 H^+ 的迁移率小，因此可以预期，用 H^+ 导体作电解质的电色显示器的响应时间会更短。多数 H^+ 离子导体的室温离子电导率很低，约为 $10^{-8}-10^{-9}(Q^{-1} \cdot cm^{-1})$ ，这对电色显示器来说显然是不合用的。然而最近发现磷钨酸(简称 PWA) 和磷钼酸(简称 PMA) 的室温 H^+ 电导率高达 $10^{-1}(Q^{-1} \cdot cm^{-1})^{[4,5]}$ 。B. Tell 等人用这两种材料作成了电色显示器，其响应时间可以与液体电解质的相比^[3]。器件构成可

以表示为：

石墨/PWA (或 PMA)/ SnO_2 。

在这种设计中，PWA (或 PMA) 兼有电解质和显示电极的功能。PWA (或 PMA) 被压在涂有 SnO_2 薄膜(透明显示电极)的玻璃片上，这样的工艺不可能制备大屏幕，因而只做成了屏幕直径为 3—6mm 的器件。

我们采用不同的制备方法，做成了直径为 20mm 的电色显示器件，测试了性能并对着色过程进行了讨论。

由于磷钨酸受热分解，所以不能用真空镀膜法制备大面积薄膜，然而它极易溶于水和酒精，这就为薄膜制备提供了方便条件。我们分别用进口的 $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ 和国产的 $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ 两种磷钨酸作原料，这两个分子式实际上是相同的 X 光物相鉴定也表明是同一化合物。将磷钨酸溶于优级纯无水酒精中制成饱和溶液，然后用适当办法沉积到涂有 SnO_2 的玻璃片上以得到均匀的薄膜。待干燥后，将光谱纯石墨粉(或铜粉和银粉)轻轻压在沉积好的 PWA 膜上，加引出电极后即成为

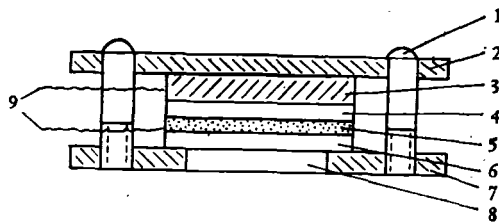


图1 电色显示器示意图

1—螺栓； 2, 7—有机玻璃； 3—石墨电极；
4—PWA 膜； 5— SnO_2 膜； 6—玻璃；
8—观察窗； 9—电极引出线

图 1 所示的电色显示器。

用 PMQ3 型光谱仪(带 RA3 反射附件)测量相对反射率与着色电压的关系,所用波长为 $0.8\mu\text{m}$ 。其测量结果示于图 2 中。着色电压为 1.75V 时,相对反射率为 50%,当电压高于 1.75V 时,着色逐渐饱和,而当电压大于 2.0V 时,几乎不再退色,因而使用时所加电压以不超过 1.75V 为宜。

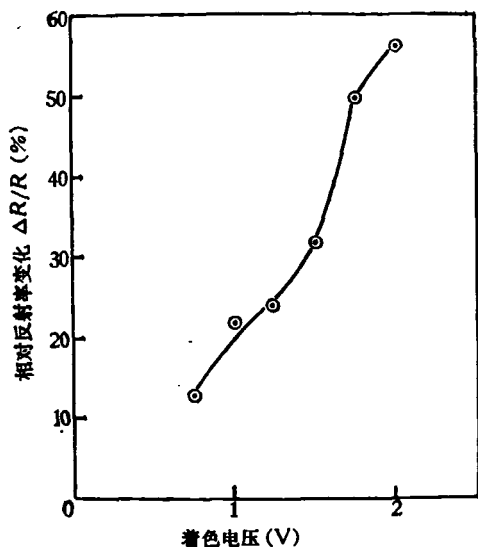


图 2 相对反射率与着色电压的关系

图 3 是着色、退色电流和所加的电压信号波形图。电压信号为 3Hz 方波。可以看出着色时间和退色时间都是几十毫秒。

用进口磷钨酸和国产磷钨酸所作的器件性能相似。

B. Tell 等讨论了他们所制作的电色显示器的着色机理。他们认为在石墨电极表面含有羟基(OH),它在电场作用下分解,放出 H^+ 。 H^+ 又在电场作用下被注入到 PWA 中使部分 WO_3 基团中的 W^{+6} 还原为 W^{+3} ,从而呈现深蓝色。外加电压反向时,上述过程向相反方向进行。

为了检验上述机理,我们分别用铜和银取代石墨电极,其结果都和石墨电极的一样。铜和银都是相当稳定的金属,也没有吸氢性能。在这种情况下参与着色反应的 H^+ 离子从何而

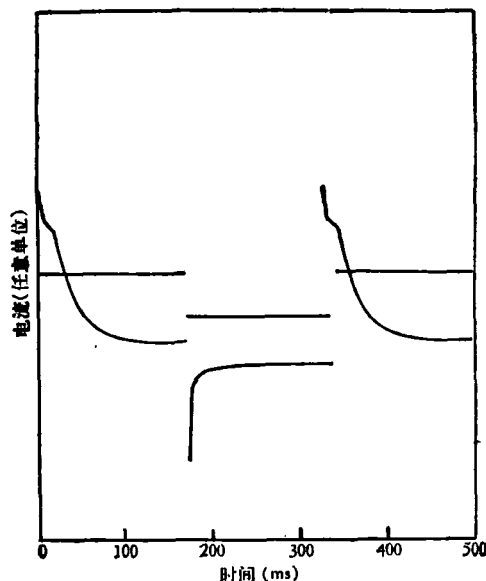


图 3 电压和电流波形

来呢?

我们认为在电场作用下,Ag(或Cu)/PWA 界面层的银(或铜)原子变成离子, Ag^+ (或 Cu^+) 跨越相边界进入 PWA 中部分占据 H^+ 的位置,参与着色反应的是游离出的 H^+ 离子。光谱定性分析表明在离 Ag(或Cu)/PWA 边界一毫米处的 PWA 中 Ag(或Cu)的含量为“中强”。而纯 PWA 中并未观察到 Ag(或Cu)的存在。这是上述假说的佐证。这种推断不但可以解释以上的实验现象,而且可以解释着色电流随时间的变化波形。由图 3 可以发现,着色电流有两个弛豫过程。加着色电压后的一瞬间 PWA 中的 H^+ 和电子(少数载流子)同时分别向 PWA/ SnO_2 和 Ag(或Cu)/PWA 运动,电流急剧增加。由于 PWA/ SnO_2 边界层附近 H^+ 浓度增高,因此不仅在 PWA 中形成一个浓度梯度,而且形成一个反电场,因而使电流下降。然而由于 Ag(或Cu)/PWA 边界层的 PWA 中 H^+ 浓度降低,出现指向 PWA 的局域电场, Ag^+ 在此电场作用下跨越相界进入 PWA 中占据 H^+ 的位置,这样电流就出现瞬态平衡。随着 Ag^+ 进入 PWA 过程的减缓,电流进一步衰减,最后达到稳定,此时的电流主要是电子造成的漏电流。

上述电色显示器还只是原理性装置, 各种性能都有待进一步改进。

参 考 文 献

[1] O. Nakamura, T. Kodama, M. Unenura and Y.

Miyake, 16th Symposium On Cells. Tokyo, Japan. Nov. 5—7, (1975).

[2] S. K. Mohapatra, G. D. Boyd, F. G. Sterz, S. Wagner, F. Wudl, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979), 805.

[3] B. Tell and F. Wadl, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 5944.

激光椭圆仪对 P^+ 注入金属表层形成非晶态的分析

隋森芳 吴秉芬 陈清明 陈鹤鸣

(清华大学工程物理系)

1981年4月22日收到

激光椭圆仪是利用椭圆偏振光与物质相互作用之后偏振状态的变化去探索物质性质的一种手段^[1]。对金属表层进行离子注入是获得金属表层非晶态的一种途径。本工作的目的是尝试将激光椭圆仪用于离子注入金属表层的分析, 试图用椭圆仪获得离子注入的金属表层由晶态到非晶态转变的信息, 并把椭圆仪的分析结果与电子衍射的观察进行了对比。工作得到了初步结果。

一、实验条件

1. 样品

金属 Ni 和不锈钢 SS 316。

2. 样品制备

试样经过机械抛光、电解抛光, 最后得到光亮如镜的表面。

3. 离子注入

样品是装置在液氮冷却的低温靶室中。 P^+ 注入^[2]条件为 80keV, 注入剂量分别为 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, $4.3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 。

4. 椭圆仪测量

激光波长为 6328 Å, 入射角为 70°。分别对未注入的基体样品及各种不同注入剂量的样品进行了测试。

二、测量方法及结果

金属表面总会有不同程度的粘污(包括极薄的氧化膜), 实验过程中粘污膜不可避免地会发生变化。那么, 如何用椭圆仪测得金属表层性质的变化并排除粘污膜对测量的影响? 我们以金属 Ni 为例, 研究了金属 Ni 和 SS316 的 $\Delta-\Psi$ 曲线(如图 1)。从图 1 曲线可以看到两个重要的特点: 当膜厚从零开始增加时(沿图中箭头方向), Δ 值急剧地变化, Ψ 值几乎不变; 在膜很薄时, 即使膜的折射率发生很大变化, Δ 值和 Ψ 值几乎都不变化。因此, Ψ 值的变化只能是由于衬底光学性质的变化引起的。金属 Ni ($n < k$, 其中 n 为折射率, k 为消光系数) 的 $\Delta-\Psi$ 曲线的这些性质与 K. Vedam^[2] 等分析 Si ($n > k$) 的 $\Delta-\Psi$ 曲线得到的性质是完全类似的。

两种金属样品, 经过低温 P^+ 注入之后, 由椭圆仪测得的 Ψ 值如表 1 所示。

由于椭圆仪测量值对不同注入能量和不同

1) 注入是在北京师范大学的离子注入机上进行的。

2) 椭圆仪的一般方程为 $\text{tg } \Psi e^{i\Delta} = R_p/R_s$, R_p 和 R_s 分别是 P 波和 s 波的反射系数。 $\text{tg } \Psi$ 的物理意义是 P 波与 s 波反射之后的振幅之比; Δ 值物理意义是 P 波与 s 波在反射前后的位相移动之差。 Ψ 值和 Δ 值可以通过椭圆仪的测量而获得。