

电色显示及其进展

陈立泉 肖兴龙

(中国科学院物理研究所)

一种新型的显示器——电色显示器正受到人们的广泛重视。显示的基本原理是,在外电场作用下在显示材料中可逆地注入离子和电子,形成着色中心,对可见光引起选择吸收作用,形成着色。颜色可以从无色到深蓝色连续变化。改变电场方向,则离子和电子退出电色材料,着色消失。与光电二极管、液晶显示系统相比,它具有下列优点:大视角、高对比度、耗电少、制造简单、能作大面积平板显示,尤其是它具有着色开路记忆,即着色后去掉器件工作电压仍保持原有颜色、只有加上反向电压时才褪色。因而,这类显示器可广泛用于手表和大屏幕显示。

电色材料可由有机或无机材料构成。目前研究的无机材料有: WO_3 , IrO_2 , MoO_3 , 石墨, 磷钨酸, 磷钼酸等。着色过程中注入的离子一般通过液体或固体电解质来获得, 常见的注入离子有: H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ , F^- 等。

显示器的主要参数有: 对比度、开通电压、响应速度、开路记忆时间、操作次数和寿命。液体电解质显示器的最大操作次数目前可达 10^7 次以上, 最短响应时间小于几十毫秒, 并已初步获得应用。全固态显示器正在摸索, 据报

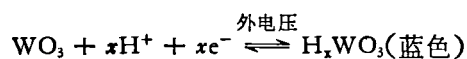
道^[1,2], 着色响应速度可达 50ms, 褪色时间达 200ms, 着色次数达 5×10^6 次, 开路记忆时间从几分钟到几十天。

在目前研究的电色材料中, 最有希望达到实用的材料是 WO_3 。下面以 WO_3 为主, 就其显示原理、器件中各组元的制备、性质等加以讨论。

一、原理

1. 变色动力学

典型 WO_3 显示系统的结构如图 1 所示。图中 ITO 是透明的铟锡氧化物导电膜, 起电子注入作用; H_2SO_4 是电解质溶液, 是 H^+ 注入源; Pt 是对电极。外电场方向如图 1 所示时, H^+ 和 e^- 从两个相对方向注入到 WO_3 中, 形成蓝色的钨青铜 H_xWO_3 ; 电场反向, H^+ 和 e^- 从 H_xWO_3 中离开, 则褪色。用化学式表示为



H^+ 可为 Li^+ 或 Na^+ 所代替, 形成蓝色的 Li_xWO_3 或 Na_xWO_3 。这种器件实际上是一个可逆电池, 变色过程相当于电池的充、放电, 电流仅在

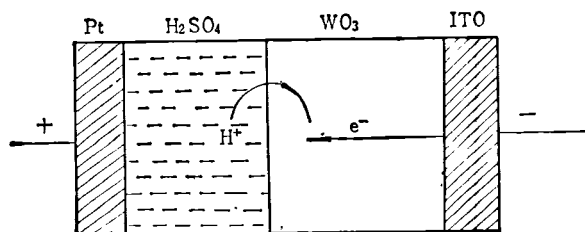


图 1 典型 WO_3 显示系统的结构

加上电压的短时间内存在。

详细描述着、褪色过程比较复杂,因为这个过程中起作用的因素很多。Crandall 等人^[3,4]对此提出了简化模型,并在一定条件下得出了与实验比较吻合的定量解。后来, S. K. Mohapatra^[5]对 Li_xWO_3 的着、褪色过程进行了实验研究,得到了类似的结果。对于着色过程,电流可由下列几种因素决定: (1)ITO/ WO_3 界面所产生的 e^- 注入势垒; (2) $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 界面所产生的 H^+ 注入势垒; (3) Pt/ H_2SO_4 界面由于 H^+ 的减少所产生的极化势; (4) H^+ 在 H_2SO_4 中的传输; (5) H^+ 进入 WO_3 后与电子结合成 H^0 , H^0 在 WO_3 中扩散。

由于 ITO 与 WO_3 形成了欧姆接触,所以因素(1)不是主要的考虑因素;通过对电极的选择,因素(3)通常可以忽略;因素(4)可由快离子电导材料的选择而不予考虑;因素(2)和(5)是着色过程中的决定因素。对实际的显示器件, H^0 在 WO_3 中的扩散应当比较快,否则没有实用意义。因此主要的考虑因素是(2),即 $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 界面所产生的 H^+ 注入势垒。着色过程示于图 2。

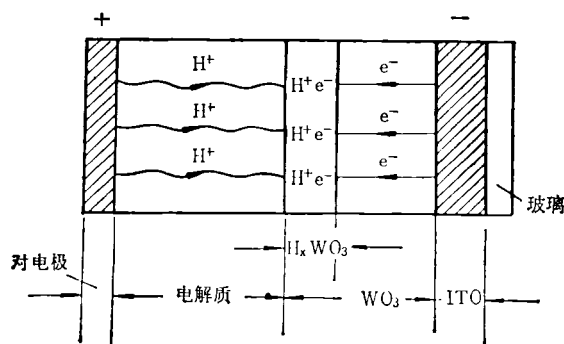


图 2 着色过程示意图

在 WO_3 中,电子迁移率远大于 H^+ 迁移率。 H^+ 和 e^- 结合成 H^0 后向内部扩散。 H_xWO_3 着蓝色。

忽略 WO_3 膜中的扩散过程后,着色电流由 H^+ 跨越 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{WO}_3$ 界面势垒所决定。随着着色的进行, H 在 WO_3 膜中的成分 x 增加,出现了一个通过势垒的反电动势,其方向为阻止

物理

电流的增加,大小正比于 H^+ 注入到 WO_3 膜后引起的化学势变化。考虑了这些因素后,着色电流为^[6]

$$J_c = J_0 \exp(-x/x_1) \exp(V_a e / 2RT) \left(\frac{1-x}{x} \right), \quad (1)$$

式中 J_0 为交换电流, x_1 为常数(量级在 0.1), V_a , e 分别为外加电压和电子电量, R , T 分别为气体常数和绝对温度。(1)式中 1/2 是考虑了对称势垒而得到的。由于不考虑 WO_3 膜中的扩散过程,这样向 WO_3 膜中注入的 H^0 流又可写成

$$J_t = c \rho l \frac{dx}{dt}, \quad (2)$$

式中 ρ 为钨原子数密度, l 为 WO_3 膜厚。由 J_c 等于 J_t 并同时假定在短时间范围内 $x/x_1 \ll 1$, 经过近似求解得出着色电流对时间的依赖关系为

$$J_c = J_0 \exp(V_a e / 4RT) \sqrt{\tau_0 / t}, \quad (3)$$

式中 τ_0 等于 $c \rho l / (2J_0)$ 。上式描述了通常观察到的着色电流与时间平方根成反比的关系。与单纯扩散所引起的电流对时间的关系不一样,它还与外加电压有关。

是否要考虑 WO_3 膜中的扩散过程,可通过时间常数 τ_D 来判定:

$$\tau_D = l^2 / (4D_p), \quad (4)$$

这里 l , D_p 分别为 WO_3 膜厚和 H 原子扩散系数, τ_D 为 H 原子扩散最早进入 WO_3 膜中的距离所需的时间。当测量时间 $t < \tau_D$ 时,则需要考虑 WO_3 膜中的扩散过程; 当 $t > \tau_D$ 时则无需考虑。在非晶 WO_3 膜中, H 原子扩散系数的变化范围一般是 $2.5 \times 10^{-7} - 2.5 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$, WO_3 膜厚的变化范围为 $0.1 - 1 \mu\text{m}$ 。由此可估算 τ_D 的变化范围为 $10^{-4} - 10^{-1} \text{s}$ 。通常显示器的响应时间在 $0.1 - 1 \text{s}$ 之间,远大于 τ_D , 因此,可以不考虑 WO_3 膜中的 H 原子扩散。

在 $t < \tau_D$ 的时间范围内, WO_3 膜中的扩散过程对着色电流有影响,这时 $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 界面势垒对着色电流同样起作用。这两种因素中何者起主要作用,可通过另一个时间常数 τ_s 来判定 (τ_s 定义为在 WO_3 膜一侧的 H 原子表

面浓度 x , 达到恒定值时所需的时间)。当 $\tau_s < t < \tau_D$ 时, 着色电流仅由 WO_3 膜中的 H 原子扩散过程所决定, 其大小为

$$J_c = \rho c x_s \sqrt{D_p / \pi t}, \quad (5)$$

这里的 x_s 近似为常数, $t > \tau_D$ 时它将继续增加。在 $t < \tau_D$ 的时间范围内, 扩散与跨越过程同时对着色电流起作用, 此时(5)式中的 x_s 与时间有关。由(3)式与(5)式, 给出很短时间范围内着色电流对时间的关系式为

$$J_c = \exp(V_a e / 4RT) \sqrt{J_0 c \rho (D_p / \pi t)^{1/4}}. \quad (6)$$

综上所述, 着色过程中电流随时间的变化关系可分为下列几种情况: (a) $t < \tau_s$, $J_c \propto t^{-1/2}$, 属于扩散、跨越决定过程; (b) $\tau_s < t < \tau_D$, $J_c \propto t^{-1/2}$, 属于扩散决定过程; (c) $t > \tau_D$, $J_c \propto t^{-1/2}$, 属于跨越决定过程; (d) $t \gg \tau_D$, J_c 按指数曲线衰减到零。

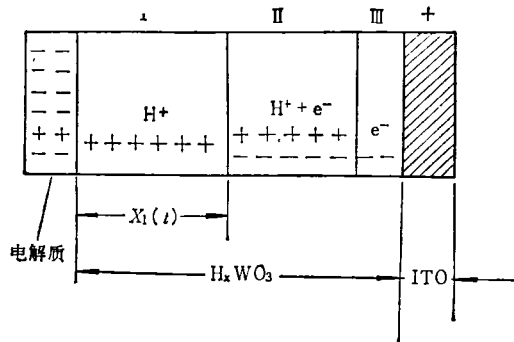


图3 褪色过程示意图

褪色过程中, 电子和 H^+ 在外电场作用下退出 WO_3 膜, 褪色电流由 H_xWO_3 层内产生的 H^+ , e^- 和 $\text{H}^+ + \text{e}^-$ (中性) 区域所决定, 如图3所示。I 区为 H^+ 区域, II 区为中性的 $\text{H}^+ + \text{e}^-$ 区域, III 区为电子区域。由于电子比 H^+ 的迁移率大很多, 因此电压主要降低在 I 区。随着褪色的进行, I 区不断扩大, II 区收缩, 褪色电流由区域 I 所决定^[4], 大小为

$$J_B = K \varepsilon_0 \mu_p V_a^2 / X_1^3(t), \quad (7)$$

这里 V_a 是在外加电压与着色过程中形成的反电动势之和, $X_1(t)$ 为 I 区的宽度, K 和 ε_0 分别

为 WO_3 和真空的介电常数。将 $X_1(t)$ 换成时间表达式后, 得出褪色电流的时间依赖关系为^[4]

$$J_B = (P^3 K \varepsilon_0 \mu_p)^{1/4} V_a^{1/2} / (4t)^{3/4}, \quad (8)$$

式中 P 为 H^+ 体电荷密度。

褪色时间的定义是, $X_1(t)$ 变为 WO_3 膜厚为 l 时所需的时间 $t_B^{[6]}$

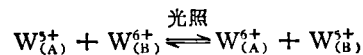
$$t_B = \frac{\exp l^4}{4 \mu_p V_a^2 K \varepsilon_0}. \quad (9)$$

(9) 式表明, 褪色时间与 WO_3 膜厚、 H^+ 迁移率、外加电压和着色程度 x 有关。

2. WO_3 膜的光学性质

H 原子注入 WO_3 膜后形成氢钨青铜 H_xWO_3 , x 在 0—0.5 之间变化时, 膜从透明变到蓝色; Li 原子注入 WO_3 膜后形成 Li_xWO_3 , x 在 0—0.4 之间变化时, 膜同样从无色变到蓝色, x 更高后, 膜变成金黄色, 且在反电压下不能褪色^[7]; 钠钨青铜的着色状况与 H_xWO_3 类似。这些钨青铜的共同特征是在可见光的红光部分有个吸收峰, 峰的极大值分布范围是 0.90—1.46 eV, 取决于膜的性质和注入粒子的种类。

对于光的吸收机理, 一般认为离子和电子注入单晶 WO_3 膜后, 使膜发生了半导体—金属转变, 其中的电子可看成是自由电子气, 离子起保持电中性的作用, 由 Drude 理论可以得出光吸收曲线应具有洛伦兹型分布特性。对非晶 WO_3 膜, 离子和电子注入后形成了局域色心, 电子局域在钨原子旁边, 光吸收后, 电子在相邻的钨原子之间跃迁, 可用下式表示为



A, B 为相邻的 W 原子位置。

二、显示器中各种膜的制备和性质

1. 膜的制备

制备方法根据材料的性质而定, 常见的有蒸镀、溅射(包括直流、射频、反应性和非反应性溅射)、电化学生长、氧化和热喷涂等方法。

用蒸镀方法制备 WO_3 膜, 可使用铂、钼

或氧化铝覆盖的钼舟。原料可以是粉末或块、片。基片温度一般在 80—120℃，舟的温度在 1000°—1300℃。基片温度在 270℃ 以上或舟的温度升高都会使膜呈蓝色。真空度在 10^{-4} — 10^{-3} Torr 的范围内。气氛可以是空气、 N_2 或混合气体。得到的膜一般带有水分并缺氧，用分子式表示为 $WO_{3-y} \cdot xH_2O$ ，并显示出蓝色，起因于 WO_{3-y} 对光的吸收^[8]。在 O_2 或空气中加热后，又转变为 WO_3 ，膜重新变得透明。

用 WO_3 或 W 靶在 $Ar-O_2$ 混合气氛中溅射得到的 WO_3 膜，成分为 WO_{3-x} ，随着溅射条件的不同，膜具有非晶或多晶结构。另外，还可用电化学方法和热喷涂法制备 WO_3 膜。

IrO_2 电色材料可由溅射和电化学方法而获得。与 WO_3 器件相反，由它制作的器件的特点是，着色时工作电极 IrO_2 带正电位，着色是由阴离子注入到 IrO_2 中而引起的。虽然铱的造价昂贵，但这类器件有其独特的优点，如 IrO_2 的化学稳定性好，器件能在 -10—-20℃ 的低温范围内正常工作。

电解质膜、电极膜和绝缘膜的制备，一般都采用蒸镀和溅射方法，但必须严格控制气氛、压强、基片温度和沉积速率等工艺条件，这样才能得到所需性质的膜。

2. WO_3 膜的性质

单晶 WO_3 膜具有立方结构，W 占据立方晶格点，O 原子在立方结构的相邻钨原子的中间位置，这样 W 在 O 原子八面体中。注入的离子在立方结构的中心位置，离子运动有三维通道。 WO_3 的晶格常数是^[9] 3.85 Å，介电常数约为 10^3 ，单晶密度 $\rho = 7.30g/cm^3$ ，折射率为 2.5，能隙是 3eV。对于多晶和带水分的膜，其密度、折射率和能隙均下降。以 WO_{3-x} 形式存在的单晶和多晶膜都具有半导体性质^[8]。

3. WO_3 /电解质界面特性

显示器加上着色或褪色电压后的变色状态以及开路 and 短路记忆性能的好坏，取决于着色粒子的自由能在界面区的变化情况^[10]，如图 4 所示。曲线的形状随外加电压而变化。若在电解质中着色粒子的自由能低于在 WO_3 膜中的

自由能，则器件是褪色过程，反之则是着色过程。这些过程能否进行或进行的速度快慢取决于界面势垒高度。曲线 1 为褪色过程，曲线 3 是着色过程，曲线 (2) 为器件表现出的记忆性能，记忆时间与势垒高度有关。

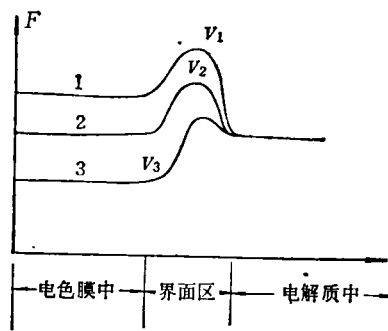


图 4 着色粒子的自由能在界面区的变化情况

三、 WO_3 器件的操作特性

加恒定电压后，着、褪色电流对时间的关系曲线如图 5 所示。按前面分析，着色电流 $i_s \propto t^{-1/2}$ ，褪色电流 $i_b \propto t^{-3/4}$ ；实际上由于很多因素的影响，不完全符合上述理论推导式，一般可用经验式 $I \propto t^{-n}$ 来反映着、褪色电流的变化关系 (n 在 0.5—1.0 之间变化)。

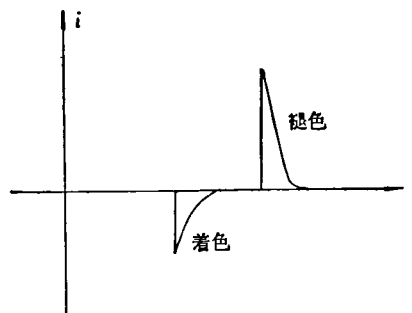


图 5 着、褪色电流的 $i-t$ 变化关系 (外加电压为方波)

器件加入扫描电压后，电路中出现一个可逆电池的充放电过程，这与电容、电阻串联电路的充放电特性是类似的。电流、电压之间的变化关系如图 6 所示。A. J. Bard 等人^[11]对此作了与实验比较符合的理论解释。

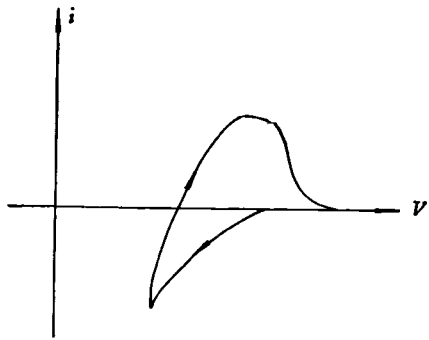


图6 器件在扫描电压下的 $i-V$ 曲线

对于透射式器件,光吸收与注入电荷的关系是

$$I/I_0 = \exp(-kl) = \exp(-\gamma\Delta Q), \quad (10)$$

这里 I_0 , I 分别为入射光和透射光强度; k , l , γ , ΔQ 分别为电色膜的吸收系数、膜厚、电荷效率、注入电量。着色程度用光密度变化 ΔOD 来表示,定义是

$$\Delta OD = \lg(I_0/I) = \gamma\Delta Q. \quad (11)$$

对于反射式器件,着色程度用对比度来表示,它的定义是

$$CR = R_0/R_x, \quad (12)$$

这里 R_0 , R_x 分别是着色前、后的反射光强度。利用(10)式,对比度可写成

$$CR = \exp(2kl). \quad (13)$$

应当指出,(11)式是近似的,只有当注入电量小时才成立,注入电量大了,会使电荷效率 γ 降低。

在电色膜中注入一定量的电荷或达到一定对比度所需的时间,称为响应速度。它可通过(3)式的时间积分而得出,积分时用的电量由(9),(10)式给出。

由于这类显示器具有着色开路记忆特性,仅在改变着色状态时才需要供给功率。这个短时间功率一般比液晶器件的开通功率大,比发光二极管小。

四、器件的制作

器件的通常结构是 ITO/ WO_3 /电解质/对

电极。ITO 可代之以 Au 膜;对电极应是不极化的,如果使用(M_xWO_3 /ITO) 电极,则不存在极化问题,这就是对称器件。ITO 应避免与电解质直接接触,否则会引起电化学反应而损坏器件;两者之间可通过蒸镀或溅射绝缘层来加以隔开,隔开的部分和最终所需的显示图形,通过带有一定几何形状的挡板加入到蒸镀或溅射过程中而获得。 WO_3 膜的厚度一般在几千埃的数量级,太薄会达不到所需的对比度,过厚会影响褪色。

1. 液固显示器

最初使用的电解质是 H_2SO_4 与水、丙三醇和其它有机溶剂的混合物。为增加器件的白色反射背景,可在电解质中加入 TiO_2 或 ZnO 白色粉末。制成器件的最大缺点是 H_2SO_4 的腐蚀性强,限制了器件的寿命。后来使用含 Li^+ 离子的 $LiClO_4$ 与有机溶剂碳酸丙烯酯(PC)的混合物,性能得到了较大改进。需要注意的是,溶液中的水必须严格加以去除,否则水会电解成 H^+ ,使 H^+ 和 Li^+ 一同参与着色,另外水的存在会损坏 WO_3 膜。对电极可使用 In , Pt , C (石墨)和 (M_xWO_3 /ITO) 等。常见的几种液固器件的结构如下:

- (1) ITO/ WO_3 / $LiClO_4$ + PC/ In ;
- (2) ITO/ WO_3 / $LiClO_4$ + 多孔白色陶瓷 + PC/ Li_xWO_3 /ITO;
- (3) ITO/ WO_3 / H_2SO_4 /石墨/不锈钢。

2. 全固态显示器

全固态器件一般分为两类。一类是靠水而着色的器件。其典型结构是 ITO/ WO_3 / SiO_x /Au,着色靠 SiO_x 中的水分在外电场下电解出 H^+ ,提供了着色离子。这里的 SiO_x 可为 ZrO_2 或 Ta_2O_5 所代替,响应速度具有几秒的量级。由于跨越绝缘层的电压必须高到足以使水电解,所以这类器件的着色阈值电压一般比较高。靠水分着色的另一种器件的结构是 ITO/ WO_3 / Cr_2O_3 /Au^[1],这里的 Cr_2O_3 是 P 型半导体,器件的寿命较长。这些靠水分着色的器件的共同缺点是开路记忆性能较差。

另一类是用固体电解质提供着色离子来着

色的器件,其结构如下:

(1) ITO/WO₃/Na-β 氧化铝/Na_xWO₃/ITO. 这里的 Na-β 氧化铝为固体电解质, Na_xWO₃/ITO 为对电极. 响应速度为几秒^[9].

(2) ITO/WO₃/掺Li的MgF₂介质层/Pd. 它的响应速度在几十到几百毫秒,缺点是可逆性太差.

(3) ITO/WO₃/Li₂WO₄/Au 或 Pd, Al/MgF₂. 器件响应速度在几十到几百毫秒,制备条件选得好,可克服器件(2)的缺点.

(4) ITO/WO₃/LiF/Li₃N/LiF/Ni, Li₃N 中的Li⁺活性很大,对着、褪色的可逆性不利. LiF 蒸镀在它的两边,对Li⁺活性有抑制作用. 操作次数可达10⁵次以上^[12].

(5) 其它电色材料制作的显示器:(a)SnO₂/IrO₂/PbF₂/Au; (b) Li/Li⁺ 离子导体/石墨; (c) SnO₂/磷钨酸或磷钼酸/石墨. 在器件(a)中, PbF₂ 为F⁻ 导体^[10], 着色靠F⁻ 注入到IrO₂ 中来实现;在器件(b)中,石墨为电色材料,大量的Li⁺ 插入后显金黄色,较少的Li⁺ 插入后显蓝

色;在器件(c)中,磷钨酸或磷钼酸既是电色材料,又是电解质. (a),(b)和(c)器件的共同缺点是工作寿命低.

参 考 文 献

- [1] I. Shimizu et al. *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 4027.
[2] T. Yoshimura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983), 152.
[3] R. S. Crandall et al., *Appl. Phys. Lett.*, **28** (1976), 95.
[4] B. W. Faughnan et al., *Appl. Phys. Lett.*, **27** (1975), 275.
[5] S. K. Mohapatra, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978), 284.
[6] B. W. Faughnan and R. S. Crandall, in *Topics in Applied physics*, Vol. 40, Edited by J. Pankove Springer, Berlin, (1980), 182.
[7] F. Kanai et al., *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982), 2633.
[8] W. C. Dautremont-Smith et al., *Electrochimica Acta*, **22**(1977), 751.
[9] M. Green et al, *Solid State Ionics*, **8**(1983), 281.
[10] K. Itaya et al., *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 804.
[11] B. Reichman and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 647.
[12] M. Miyamura et al., *Solid State Ionics*, **3/4** (1981), 149.
[13] 版社, (1965), 46.
[7] Tetu Hirose, *Historical Studies in the Physical Sciences*, Annual Volume 7, R. McCormach ed., Princeton University Press, (1976), 77—78.
[8] 许良英, *自然科学史研究*, **1-1** (1982), 79.
[9] W. Rindler, *Essential Relativity —Special, General, and Cosmological*, Second Edition, Springer-Verlag, (1977), 4.
[10] A. Pais, *Subtle is the Lord—the Science and the Life of Albert Einstein*, Oxford University Press, (1982), 149—150.
[11] H. Poincare, *Rend. Circ. Mat. Palermo*, **21**, (1906), 165.
[12] 泡利著, 凌德洪、周万生译, *相对论*, 上海科技出版社, (1979), 192—193.
[13] G. Nordström, *Phys. Z.*, **13** (1912), 1126; *Ann. d. Phys.*, **40** (1914), 1101.
[14] E. Guth, *Relativity*, Proceedings of the Relativity Reference in the Midwest, ed. by M. Carmeli, 175.
[15] C. Misner, K. Thorne, J. Wheeler, *Gravitation*, Freeman and Company, (1973), 187.
[16] R. McCormach, *Historical Studies in the Physical Sciences*, Second Annual Volume, Princeton University Press, (1976), 65.
[17] 同[3], 商务印书馆, 第二卷, (1979), 198.
[18] Albert Rothenberg, *American Journal of Psychiatry*, **136-1** (1979), 39.
[19] L. 英费尔德著, 赵中立、许良英编译, *纪念爱因斯坦译文集*, 上海科学技术出版社, (1979), 292.
[20] A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, **38**(1912), 356.
[21] J. Stachel, *Einstein and the Rigidly Rotating Disk*, in *General Relativity and Gravitation*, One Hundred Years after the Birth of Albert Einstein, Vol. 1, Ed. by A. Held, Plenum Press, (1980), 11.
[22] A. Einstein 著, 李灏译, *相对论的意义*, 科学出版社, (1979), 40.
[23] E. Whittaker, *A History of the Theories of Aether and Electricity*, Vol II, Thomas Nelson, (1953), 153—154.
[24] A. Einstein, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin*, (1914), 1030.
[25] J. Earman and C. Glymour, *Archive for History of Exact Sciences*, **19-3** (1978), 294.
[26] A. Einstein, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.*, **44**(1915), Sec. 4, 786.
[27] A. Einstein, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.*, **44**(1915), 799.
[28] A. Einstein, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.*, **44**(1915), 844.