

磁控溅射法制备氧化钨薄膜的膜层微观结构 对电致变色性能的影响

初文静¹, 张喜强¹, 施瑕玉¹, 郑友伟¹, 林俊良¹, 陈明亿¹, 林金锡¹, 林金汉¹, 袁宁一²

¹常州亚玛顿股份有限公司光电玻璃省重点实验室, 江苏 常州 213000;

²常州大学光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213000

摘要 利用磁控溅射法,在不同工作压强下制备了氧化钨(WO₃)薄膜,研究了工作压强对WO₃膜层微观结构的调控作用,并研究了WO₃膜层微观结构对其电致变色性能的影响。研究表明,制备的WO₃薄膜属于非晶相,表面呈峰状结构;随着工作压强的增大,WO₃薄膜膜层微观结构变疏松,电致变色响应时间和循环寿命均减短;在最佳膜层微观结构下,WO₃薄膜光学密度可达0.64,循环寿命达1500周。

关键词 薄膜; 微观结构; 氧化钨; 电致变色性能

中图分类号 O484 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.113103

Effect of Film Micro-Structure of Tungsten Oxide Films Deposited by Magnetron Sputtering on Electrochromic Performance

Chu Wenjing¹, Zhang Xiqiang¹, Shi Xiayu¹, Zheng Youwei¹, Lin Junliang¹,
Chen Mingyi¹, Lin Jinxi¹, Lin Jinhan¹, Yuan Ningyi²

¹Provincial Photoelectric Glass Key Laboratory, Changzhou Almaden Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu 213000, China;

²Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University,
Changzhou, Jiangsu 213000, China

Abstract By the magnetron sputtering method, the tungsten oxide (WO₃) films are prepared under different working pressures. The regulating effect of working pressure on WO₃ film microstructure is studied, and the effect of WO₃ film microstructure on its electrochromic performance is also investigated. The study results show that the prepared WO₃ film is with an amorphous phase and its surface presents a peak-shaped structure. With the increase of working pressure, the WO₃ film microstructure becomes loose, and the electrochromic response time and the cycle lifetime are shorten. Under the optimal film microstructure condition, the optical density of WO₃ films is 0.64 and the cycle lifetime is up to 1500 cycles.

Key words thin film; microstructure; tungsten oxide; electrochromic performance

OCIS codes 310.3840; 160.2100; 230.2090; 310.6860

1 引言

电致变色是指外加电场的变化引起材料发生可逆的氧化或还原反应,从而导致其颜色发生改变的一种现象。自1973年Deb^[1]发现氧化钨(WO₃)具有电致变色现象以来,学者们对其进行了大量的研究和探索。WO₃膜的电化学循环可逆性好、光学密度差大、着色效率高、响应时间短、记忆时间和循环寿命长,被广泛应用于智能窗、防眩光后视镜、护目镜、显示器和光转换设备等领域^[2]。如何改善WO₃膜的电致变色性能成为研究的重点之一。

收稿日期: 2017-05-25; 收到修改稿日期: 2017-06-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51335002)

作者简介: 初文静(1989—),女,硕士,工程师,主要从事光电材料方面的研究。E-mail: wjchu@czamd.com

研究发现,通过调整膜层组分和微观结构可以改善 WO_3 膜层的光学特性和电致变色性能^[3-4]。例如,通过磁控溅射法掺杂 Mo 和 Ta,可提高 WO_3 膜的着色效率和循环寿命^[5-6];通过磁控溅射法制备 $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ 叠层结构,可加快变色速率并提高循环寿命^[7];通过水热法制备 WO_3 纳米棒或纳米线,可加快变色速率^[8];通过溶胶-凝胶法制备三维有序介孔 WO_3 膜层,可加快变色速率并提高循环寿命^[9]等。多孔疏松的膜层结构可以提高质子的迁移速率,加速变色过程,缩短响应时间,目前制备多孔的 WO_3 膜层结构大多采用溶胶-凝胶法和水热法,但湿化学法存在大面积制备膜层不稳定的问题,还未实现工业化生产。磁控溅射法是目前工业上最常用的大面积生产 WO_3 材料的方法,针对其的研究主要集中在掺杂及多层结构对 WO_3 电致变色性能的影响方面,而关于利用微观结构改善性能的研究鲜有报道。

本文采用直流反应磁控溅射法制备氧化钨薄膜,通过研究工作压强对调控氧化钨膜层微观结构的影响规律,讨论了氧化钨膜层微观结构对电致变色性能的影响规律。

2 实验

2.1 样品制备

采用直流反应磁控溅射工艺沉积氧化钨薄膜,氧化钨陶瓷靶($\text{WO}_{2.90}$)直径为 50.8 mm;基片为 30 mm×40 mm 的 ITO 透明导电玻璃,其方块电阻为 70 Ω ;溅射气氛为 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 的混合气体(质量分数均为 99.999%);基片与靶材的间距为 15 cm,转速为 30 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,背景压强抽至 8.6×10^{-4} Pa,工作压强为 0.9~2.3 Pa,在室温下溅射镀膜,薄膜样品厚度偏差控制在 ± 6 nm 以内。溅射工艺参数如表 1 所示,其中 L_1 为 O_2 的体积流量, L_2 为 Ar 的体积流量。

表 1 样品制备的工艺参数

Table 1 Process parameters of sample preparation

Sample No.	Working pressure /Pa	$L_1:L_2$	Sputtering power /W	Thickness /nm
1	0.9	1:2.6	80	301.91
2	1.1	1:2.6	80	297.32
3	1.4	1:2.6	80	297.57
4	1.9	1:2.6	80	290.83
5	2.3	1:2.6	80	296.22

2.2 测试表征

采用德国 Bruker 公司生产的 APEX II DUO 型 X 射线衍射仪(XRD)表征材料的物相;采用德国 JPK 公司生产的 NANOWIZARD3 型原子力显微镜(AFM)表征样品表面形貌及粗糙度;采用德国蔡司公司生产的 SUPRA55 型场发射扫描电镜(SEM)表征样品截面形貌;采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 950 型紫外-可见近红外分光光度计测试样品的光学透射率;采用美国 J.A. Woollam 公司 M2000XI-T-solar 型光谱椭圆仪测量样品的膜厚、折射率及孔隙率;采用德国 Zahner 公司的 Zennium 电化学工作站测试样品的电致变色性能、循环寿命及电化学阻抗等。所有测试均在室温环境(297 K)下进行。

3 结果及讨论

3.1 确定制备氧化钨薄膜的氧氩体积流量比参数

实验选用的是缺氧的 $\text{WO}_{2.90}$ 陶瓷靶,因此需要通入一定量的氧气作为工作气体,以保证氧化钨膜层的化学配比。在保持工作压强 0.9 Pa 和溅射功率 80 W 不变的前提下,改变氧氩体积流量比制备相同厚度的氧化钨薄膜。图 1 给出了不同氧氩体积流量比条件下制备的氧化钨薄膜的透射率图谱,可以看到,随着氧氩体积流量比的增加,氧化钨薄膜的透射率不断增大。当氧氩体积流量比增加到 1:2.6 时,透射率增益趋于饱和,如表 2 所示,可见区域透射率略微减小,红外区域透射率增益减小。这是因为当氧氩体积流量比过小,氧化钨薄膜处于缺氧状态,偏离标准化学配比;当氧氩体积流量比增大时,氧化钨薄膜达到标准化学配比;当氧氩体积流量比继续增大,透射率增益趋于饱和,因此选用 1:2.6 的氧氩体积流量比作为后续实验参数,当工作压强高于 0.9 Pa 时,较高的氧气分压可以保证氧化钨膜层的标准化学配比。

为验证不同工作压强下氧氩体积流量比 1:2.6 可以保证氧化钨膜层的标准化学配比,在保持氧氩体积流量比 1:2.6 和溅射功率 80 W 不变的前提下,改变工作压强制备相同厚度的氧化钨薄膜。图 2 所示为不同工作压强下制备的氧化钨膜的透射率图谱,表 3 所示为不同工作压强下 WO_3 薄膜在可见和红外区域的平均透射率。可以看出,随着工作压强的增加,透射率的变化较小,逐渐达到饱和状态,因此氧氩体积流量比 1:2.6 可以保证氧化钨膜层的标准化学配比。

表 2 不同的 L_1 与 L_2 比值条件下的 WO_3 薄膜在可见和红外区域的平均透射率

Table 2 Average transmissivity of WO_3 films in visible and infrared regions under different ratios of L_1 and L_2

$L_1:L_2$	Average transmissivity /%	
	Visible region	Infrared region
1:4.2	67.78	58.36
1:3.5	71.41	65.33
1:3.0	75.76	75.27
1:2.6	74.93	78.22

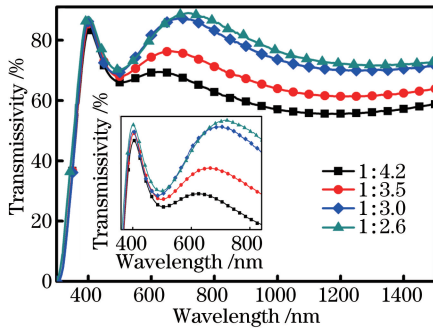


图 1 不同的 L_1 与 L_2 比值条件下的样品的透射率图谱, 插图为 360~840 nm 区域的放大图

Fig. 1 Transmissivity spectra of samples under different ratios of L_1 and L_2 , and inset is enlarged view in 360-840 nm region

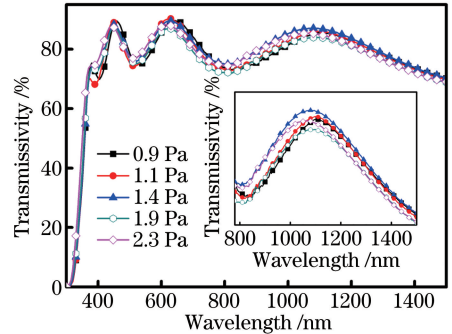


图 2 不同工作压强下样品的透射率图谱, 插图为 780~1500 nm 区域的放大图

Fig. 2 Transmissivity spectra of sample under different working pressures, and inset is enlarged view in 780-1500 nm region

表 3 不同工作压强下 WO_3 薄膜在可见和红外区域的平均透射率

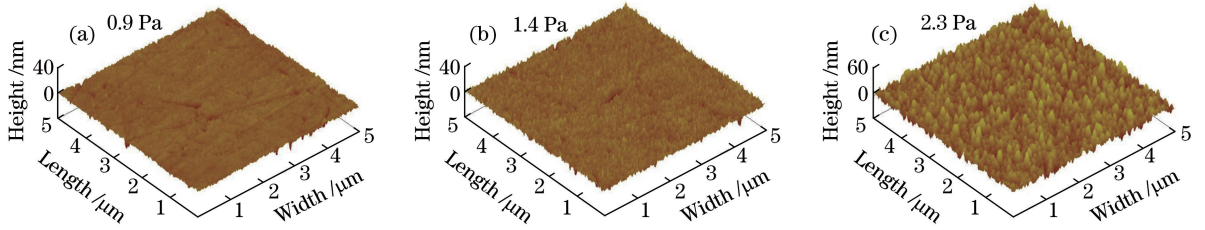
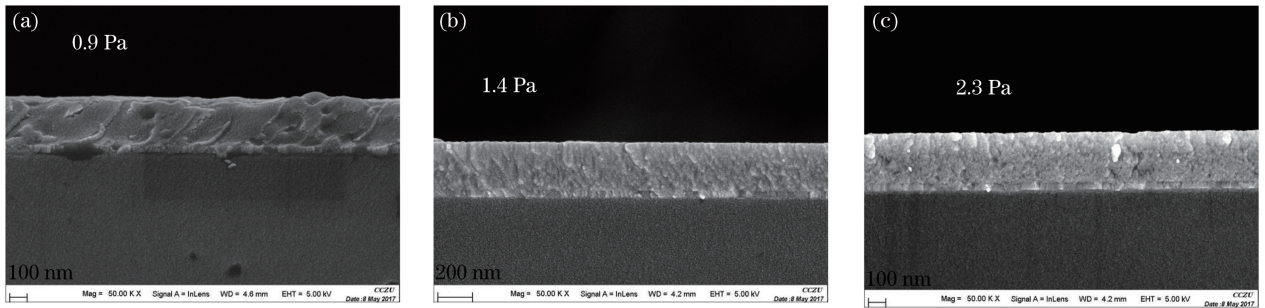
Table 3 Average transmissivity of WO_3 films in visible and infrared regions under different working pressures

Working pressure /Pa	Average transmissivity /%	
	Visible region	Infrared region
0.9	80.01	78.51
1.1	81.18	78.92
1.4	81.52	80.81
1.9	80.17	77.90
2.3	82.22	79.68

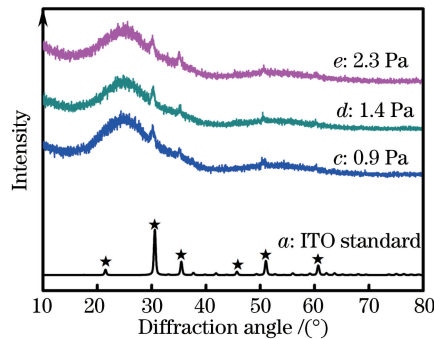
3.2 不同工作压强下的氧化钨薄膜的形貌结构与晶型分析

保持溅射功率 80 W、氧氩体积流量比 1:2.6 不变,在工作压强为 0.9,1.4,2.3 Pa 条件下制备的 WO_3 薄膜的 AFM 形貌图如图 3 所示,与 AFM 形貌图相对应的粗糙度分别为 1.56,1.95,4.84 nm。由图 3 可以看出,氧化钨薄膜表面呈峰状结构,且随着工作压强的增加, WO_3 薄膜表面峰状结构越来越大,表面膜层越来越疏松,粗糙度也越来越大。这是因为当工作压强较小时,靶材溅射出的粒子在入射到衬底表面的过程中没有经过过多的碰撞,能量损失较小,所以溅射粒子的高能量使其在沉积时具有较高的扩散能力,进而增大了氧化钨膜层的致密度;而当工作压强增大时,气体分子与电子之间的碰撞增多,气体离化率增加, Ar^+ 、 O^- 等离子密度增加,单位面积溅射出的粒子增多,溅射粒子间以及溅射粒子与气体分子间的碰撞机率增加,溅射粒子的能量损失也增加,粒子动能减小,粒子团聚增多,从而氧化钨膜层表面粗糙度增加^[10]。

图 4 所示为不同工作压强下制备的氧化钨薄膜的 SEM 截面图,可以清晰地看出,随着工作压强的增加,颗粒尺寸增大,氧化钨膜层孔隙增大,薄膜变疏松,即 0.9 Pa 下制备的氧化钨薄膜最致密,2.3 Pa 下制备的氧化钨薄膜最疏松,1.4 Pa 下制备的氧化钨薄膜疏松度适中,与从 AFM 形貌图中得出的结论一致。

图 3 不同工作压强下 WO_3 膜的 AFM 形貌Fig. 3 AFM morphologies of WO_3 films under different working pressures图 4 不同工作压强下 WO_3 膜的 SEM 形貌Fig. 4 SEM morphologies of WO_3 films under different working pressures

不同工作压强下镀在 ITO 导电玻璃上的氧化钨薄膜的 XRD 图谱如图 5 所示,可以看到,曲线 c 、 d 、 e 的出峰位置与 ITO 晶型标准曲线 a 的特征峰相对应,没有出现结晶型氧化钨的特征峰,因此,不同工作压强下制备的氧化钨薄膜是非晶态,与文献[11]的报道相符。

图 5 不同工作压强下的 WO_3 及 ITO 的 XRD 谱Fig. 5 XRD spectra of WO_3 and ITO under different working pressures

3.3 不同工作压强下的氧化钨薄膜的孔隙率及光学性质

进行溅射镀膜时,工作压强的大小会直接影响镀膜的沉积速率和膜层的结构。不同工作压强下制备的氧化钨膜层的孔隙率如表 4 所示,可以看出,工作压强越大,氧化钨膜的折射率(在波长 632.8 nm 处测得)越小,折射率主要与膜层的化学配比、结晶程度及膜层微观结构有关。根据 3.1 节的氧氩体积流量比讨论和 3.2 节的 XRD 测试结果可知,不同工作压强下的 WO_3 膜层的化学配比和结晶程度相同;根据 3.2 节的 AFM 和 SEM 分析结果可知,工作压强影响膜层微观结构的疏松程度,因此实验中折射率主要与膜层微观结构的疏松程度有关。以 0.9 Pa 下制备的氧化钨材料的介电参数为基础,通过 EMA 模型拟合其他工作压强下氧化钨膜层的孔隙率(即相对于 0.9 Pa 下氧化钨膜层的相对孔隙率),拟合原理为

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_{\text{air}}} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{\text{air}}}, \quad (1)$$

$$f = 1 - f_1, \quad (2)$$

式中 ϵ_{eff} 为复合介电函数, ϵ_{air} 为空气介电函数, ϵ_1 为氧化钨介电函数, f_1 为氧化钨体积分数, f 为得到的孔隙率。由表 4 可知, 随着工作压强的增大, 折射率减小, 孔隙率相对增大, 侧面印证了膜层微观结构变疏松, 与 SEM 分析结果一致。

表 4 不同工作压强下的 WO_3 膜的折射率和孔隙率

Table 4 Refractive index and porosity of WO_3 films under different working pressures

Working pressure / Pa	0.9	1.1	1.4	1.9	2.3
Refractive index	2.1524	2.1165	2.1043	2.0676	2.0524
Porosity / %	0	3.9	5.0	8.1	9.4

3.4 氧化钨薄膜的电化学性质

电化学阻抗谱图的 Nyquist 图可以反映电极表面与电解质溶液界面处的电荷转移阻力大小^[12]。如图 6 所示, 不同工作压强下制备的氧化钨膜的阻抗曲线差异很大, 工作压强越大, 阻抗越小, 表明界面处电荷转移阻力越小, 即氧化钨膜层越疏松, 电解质中 Li^+ 在氧化钨膜表面的迁移速率越大。原因是工作压强越大, 氧化钨膜层微观结构越疏松, 越有利于 Li^+ 的注入, 因此阻抗越小。

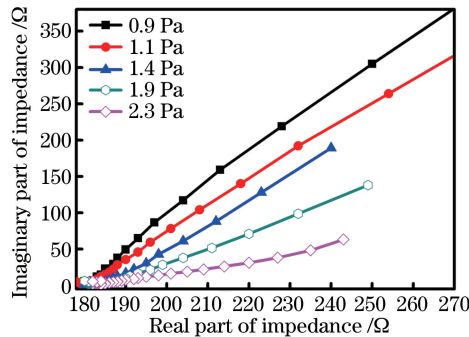


图 6 不同工作压强下制备的 WO_3 薄膜的电化学阻抗谱图

Fig. 6 Electrochemical impedance spectrograms of WO_3 films under different working pressures

3.5 氧化钨薄膜的变色性能

为了考察氧化钨薄膜膜层微观结构对氧化钨薄膜电致变色性能的影响, 分别对 0.9, 1.1, 1.4, 1.9, 2.3 Pa 工作压强下制备的不同微观结构的氧化钨薄膜进行循环伏安测试及双电位阶跃计时电流测试, 测试结果如图 7 所示。

图 7(a) 所示为不同疏松程度膜层微观结构的氧化钨薄膜的循环伏安测试, 其电压范围为 +1 ~ -1 V, 扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 曲线所围面积的大小代表薄膜的离子注入量 (即薄膜储存离子的能力)^[13]。可以看出, 0.9 Pa 下制备的具有致密膜层微观结构的氧化钨薄膜的离子储存能力最差, 随着工作压强的增大, 膜层微观结构变疏松, 膜层储存离子的能力增加, 当工作压强增大到 1.4 Pa 后, 曲线所围面积变化不大, 表明工作压强增大到一定值后, 离子储存能力不再随氧化钨薄膜膜层微观结构的疏松程度而变化, 薄膜储存离子的能力趋于稳定。当电压扫向 -1 V 时, Li^+ 的插入导致发生 W^{6+} 到 W^{5+} 的还原反应, 出现着色现象; 当电压扫向 +1 V 时, Li^+ 脱出导致发生 W^{5+} 到 W^{6+} 的氧化反应, 出现褪色现象。对于 0.9 Pa 和 1.1 Pa 下制备的氧化钨膜, 当电位为 +1 V 时, 通过膜的电流未降到零, 表明氧化钨膜未完全褪色, 原因是氧化钨表面较致密的膜层微观结构对 Li^+ 的迁移有较大阻力, Li^+ 未完全迁移出; 而对比 1.4, 1.9, 2.3 Pa 曲线发现, 随着工作压强的增大, 氧化钨薄膜的峰电位减小, 电流变为零的速率增大, 在电位为 +1 V 时电流为零, 表明薄膜膜层微观结构达到一定疏松程度后, 氧化钨膜完全褪色, Li^+ 可全部迁移出, 且随着疏松程度的增加, 氧化钨膜的褪色速率增大。其原因是氧化钨薄膜膜层的微观结构越疏松, 对 Li^+ 的迁移阻力越小, 越利于 Li^+ 的迁移。

图 7(b) 所示为不同工作压强下制备的具有不同疏松程度膜层微观结构的氧化钨薄膜的双电位阶跃计时电流曲线^[14], 可以看出, 对于 0.9 Pa 和 1.1 Pa 下制备的氧化钨膜, 在褪色过程中, 通过膜的电流未变为零, 表明较致密的膜层微观结构使 Li^+ 未能完全迁出, 导致褪色不完全; 对于 1.4, 1.9, 2.3 Pa 下制备的氧化钨膜, 在褪色过程中, 通过膜的电流变为零, 且随着工作压强的增大, 膜层微观结构变疏松, 电流变为零的速率

增大,表明具有一定疏松程度的膜层微观结构使 Li^+ 完全迁出,褪色完全,且随着疏松程度的增加,褪色速率增大,与循环伏安测试结果一致。

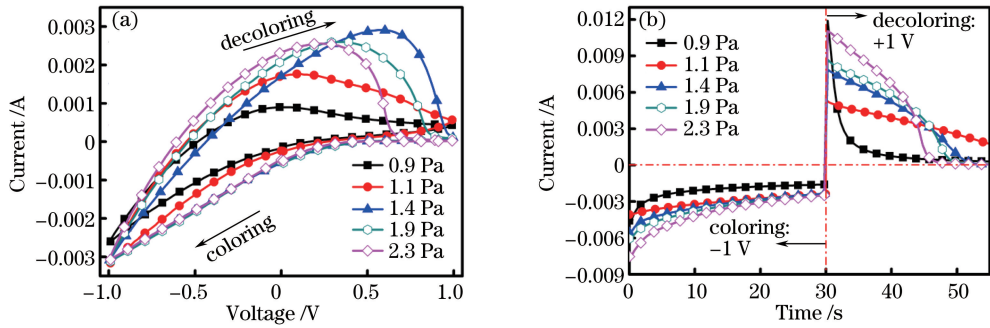


图 7 不同工作压强下的 WO_3 膜的(a)循环伏安曲线和(b)双电位阶跃计时电流曲线

Fig. 7 (a) Cyclic voltammograms and (b) double potential step chronoamperometry curves of WO_3 films under different working pressures

为更直观地观察氧化钨薄膜膜层微观结构对其电致变色性能的影响,将具有不同疏松程度膜层微观结构的氧化钨膜的着色态和褪色态列出,如表 5 所示,可以看出,具有较致密膜层微观结构(即 0.9 Pa 和 1.1 Pa 下制备)的氧化钨膜褪色不完全,而具有相对较疏松膜层微观结构(即 1.4, 1.9, 2.3 Pa 下制备)的氧化钨膜褪色完全。

表 5 不同工作压强下的着色和褪色的 WO_3 膜

Table 5 Colored and bleached WO_3 films under different working pressures

Working pressure /Pa	0.9	1.1	1.4	1.9	2.3
Colored state					
Bleached state					

3.6 氧化钨膜的循环寿命性能

循环寿命是评价氧化钨薄膜电致变色性能的重要指标,可通过双电位阶跃计时电流法测试氧化钨膜的循环寿命^[15]。图 8(a)、(b)分别为 1.4 Pa 和 1.9 Pa 下制备的氧化钨膜的双电位阶跃计时电流曲线,可以看出,1.4 Pa 下制备的氧化钨膜经过 1500 次循环后,电流变化不大,而 1.9 Pa 下制备的氧化钨膜经过 1000 次循环后,电流减小约 27%,原因是随着工作压强的增大,氧化钨薄膜膜层微观结构变疏松,与基板的附着力变差,循环过程中易脱落。图 9(a)、(b)分别为 1.4 Pa 和 1.9 Pa 下制备的氧化钨膜经在循环测试前后的透射率谱图,对比发现,1.4 Pa 和 1.9 Pa 下制备的氧化钨膜经过循环测试后,光学密度差分别从 0.64 变到 0.61 和从 0.61 变到 0.31,其中光学密度差 $\Delta_{\text{OD}} = \lg(T_b/T_c)$, T_b 和 T_c 分别为褪色态和着色态的透射率。根据表 6

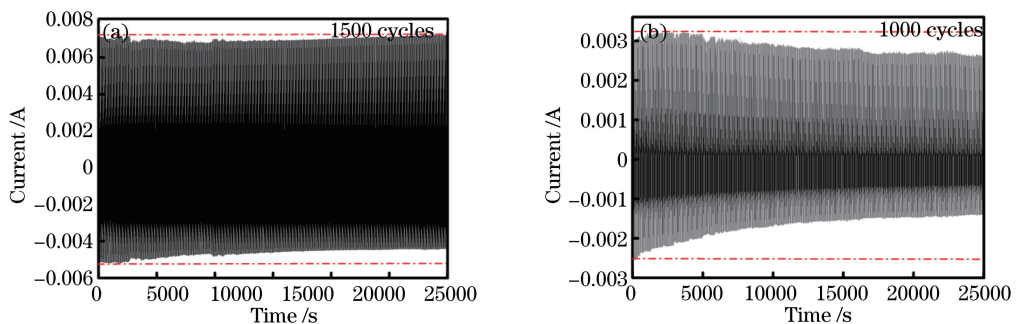


图 8 不同工作压强下的 WO_3 膜的循环寿命。(a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

Fig. 8 Cycle lifetime of WO_3 films under different working pressures. (a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

和表 7 循环前后的平均透射率发现,1.4 Pa 下制备的氧化钨膜着色态在可见和红外区域的透射率分别增加了 2.31% 和 2.72%; 而 1.9 Pa 下制备的氧化钨膜着色态在可见和红外区域的透射率分别增加了 20.51% 和 18.02%。综上所述,氧化钨薄膜膜层微观结构越疏松,变色响应时间越短,且褪色越完全,但膜层的附着力变差,循环寿命变短。根据变色效果和循环寿命可以判定,1.4 Pa 下制备的氧化钨薄膜的电致变色性能最佳。

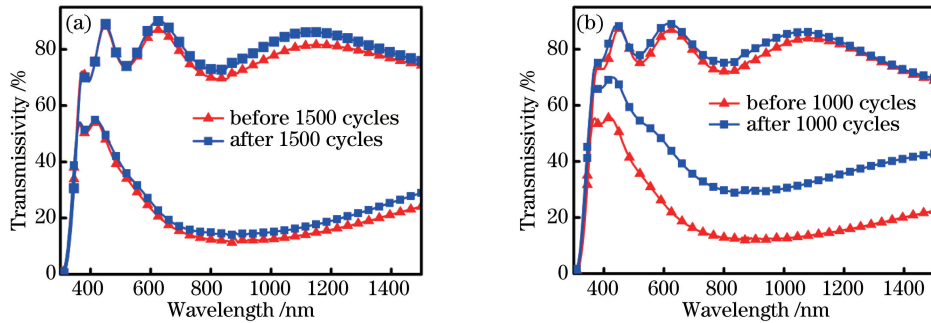


图 9 不同工作压力下的 WO_3 膜循环测试前、后的透射率谱图。(a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

Fig. 9 Transmissivity spectra of WO_3 films under different working pressures. (a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

表 6 工作压力为 1.4 Pa 时的 WO_3 膜循环前后着、褪色态的平均透射率

Table 6 Average transmissivity of colored and bleached WO_3 films before and after cycling test under working pressure of 1.4 Pa

Region	Before 1500 cycles		After 1500 cycles	
	Colored	Bleached	Colored	Bleached
Visible region	29.28%	79.27%	31.59%	80.81%
Infrared region	13.74%	75.78%	16.46%	79.65%

表 7 工作压力为 1.9 Pa 时的 WO_3 膜循环前后着、褪色态的平均透射率

Table 7 Average transmissivity of colored and bleached WO_3 films before and after cycling test under working pressure of 1.9 Pa

Region	Before 1000 cycles		After 1000 cycles	
	Colored	Bleached	Colored	Bleached
Visible region	30.92%	80.17%	51.43%	83.06%
Infrared region	13.85%	77.90%	32.05%	80.49%

4 结 论

采用直流反应磁控溅射法,制备了氧化钨薄膜材料,通过调整溅射工艺参数,优化了氧化钨膜层表面及内部微观结构,制备出了电致变色性能优异的氧化钨膜,并得到以下结论。

- 1) 采用直流反应磁控溅射法制备的氧化钨薄膜表面为峰状结构。
- 2) 调整工作压力可以改变氧化钨薄膜的膜内疏松程度和表面粗糙度。
- 3) 氧化钨薄膜膜层微观结构越疏松,着褪色速率越快。但随疏松程度的增加,膜层与基板的附着力减小,当膜层微观结构的疏松程度太大时,膜层极易脱落,循环寿命减短。故当氧化钨薄膜膜层微观结构的疏松程度适中时,可得到具有最佳电致变色性能的氧化钨薄膜。

致谢 感谢常州大学提供设备支持,感谢丁建宁老师提供技术指导。

参 考 文 献

- [1] Deb S K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide[J]. Philosophical Magazine, 1973, 27(4): 801-822.
- [2] Dong D M, Wang W W, Dong G B, *et al.* Electrochromic properties of $\text{NiO}_x:\text{H}$ films deposited by DC magnetron sputtering for ITO/ $\text{NiO}_x:\text{H}/\text{ZrO}_2/\text{WO}_3/\text{ITO}$ device[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 799-805.
- [3] Zhang Jianpeng, Huang Meidong, Li Yuan, *et al.* Effects of RF magnetron sputtering power on structure and

- properties of the optical vanadium oxide films[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0807001.
- 张建鹏, 黄美东, 李园, 等. 磁控溅射功率对光学氧化钒薄膜结构和性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0807001.
- [4] Zhang Yijun, Zhang Xicheng, Luan Mingyu, *et al.* Preparation and optical property of NbSiN films[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 033101.
张易君, 张栖程, 栾明昱, 等. NbSiN 薄膜的制备及光学性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 033101.
- [5] Madhavi V, Jeevan Kumar P, Kondaiah P, *et al.* Effect of molybdenum doping on the electrochromic properties of tungsten oxide thin films by RF magnetron sputtering[J]. Ionics, 2014, 20(12): 1737-1745.
- [6] Sun Xilian, Fang Yanqun, Cao Hongtao. Electrochromic properties of Ta doped tungsten oxide thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(10): 1031001.
孙喜莲, 方燕群, 曹洪涛. 钽掺杂氧化钨薄膜电致变色性能[J]. 光学学报, 2014, 34(10): 1031001.
- [7] Yin Y, Lan C Y, Guo H Y, *et al.* Reactive sputter depositon of $WO_3/Ag/WO_3$ film for indium tin oxide (ITO)-free electrochromic devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(6): 3861-3867.
- [8] Ma D Y, Shi G Y, Wang H Z, *et al.* Morphology-tailored synthesis of vertically aligned 1D WO_3 nano-structure films for highly enhanced electrochromic performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(3): 684-691.
- [9] Feng W, Wu G M, Gao G H. Ordered mesoporous WO_3 film with outstanding gasochromic properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(3): 585-590.
- [10] Wen Jiaying, Wang Meihan, Peng Yang. Progress in gasochromic WO_3 thin films deposited by magnetron sputtering [J]. Materials China, 2016, 35(1): 57-62.
温佳星, 王美涵, 彭洋. 磁控溅射沉积气致变色 WO_3 薄膜研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(1): 57-62.
- [11] Luo Leping, Zhao Qingnan, Liu Xu, *et al.* Influence of substrate temperatures on the cyclic life of electrochromic tungsten oxide (WO_3) films deposited by reaction DC magnetron sputtering [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(6): 1847-1850.
罗乐平, 赵青南, 刘旭, 等. 基片温度对直流反应磁控溅射法制备氧化钨电致变色材料循环寿命的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1847-1850.
- [12] Wang Y Q, Chu W J, Wang S S, *et al.* Simple synthesis and photoelectrochemical characterizations of polythiophene/Pd/ TiO_2 composite microspheres[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 20197-20204.
- [13] Kattouf B, Ein-Eli Y, Siegmann A, *et al.* Hybrid mesostructured electrodes for fast-switching proton-based solid state electrochromic devices[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(1): 151-159.
- [14] Kraft A, Rottmann M, Heckner K-H. Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 90(4): 469-476.
- [15] Huang H, Tian J, Zhang W K, *et al.* Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/ WO_3 complementary electrochromic window[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 4281-4286.