

# 钽掺杂氧化钨薄膜电致变色性能

孙喜莲<sup>1</sup> 方燕群<sup>2</sup> 曹洪涛<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031  
<sup>2</sup> 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要** 为改善氧化钨电致变色薄膜的电化学循环稳定性, 采用磁控溅射方法制备了钽掺杂的氧化钨电致变色薄膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、光谱椭圆仪(SE)、紫外-可见分光光度计、电化学工作站对薄膜的微观结构、光谱调制能力、着色效率、循环稳定性进行了表征和分析, 研究了钽掺杂对氧化钨薄膜结构及电致变色性能的影响。结果表明, 适量掺杂可以调节薄膜的微观结构, 使薄膜中的裂纹减少, 表面更为均匀; 但当掺杂过度时, 薄膜太过致密, 甚至出现表面颗粒团聚凸起的现象, 影响了薄膜的多孔性和均匀性, 阻碍了离子在薄膜中的迁移和扩散; 相对于未掺杂的氧化钨薄膜, 适量钽掺杂的薄膜具有更宽的光谱调制范围和更高的着色效率, 亦表现出良好的循环稳定性。

**关键词** 薄膜; 电致变色; 氧化钨薄膜; 钽掺杂; 电化学循环稳定性

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.1031001

## Electrochromic Properties of Ta Doped Tungsten Oxide Thin Films

Sun Xilian<sup>1</sup> Fang Yanqun<sup>2</sup> Cao Hongtao<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, China  
<sup>2</sup> Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, Zhejiang 315201, China)

**Abstract** In order to improve the electrochemical cycling stability of electrochromic tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) thin films, Ta-doping  $\text{WO}_3$  films are prepared by magnetron sputtering method. Microstructure, optical and electrochromic properties of the films are investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), spectra ellipsometry (SE), ultraviolet-visible spectrophotometer and cyclic voltammetry, respectively. The influence of Ta-doping on the structure of  $\text{WO}_3$  thin film and electrochromism is studied. The results indicate that incorporation of proper content of Ta in  $\text{WO}_3$  can control the microstructure of the film, which decreases the crack and makes the film smooth. However, excessive Ta can make film dense, or even form agglomerates, which can adversely affect ion transport in the films. Compared to pure  $\text{WO}_3$  film, the optical modulation, color efficiency and cyclic stability of the Ta-doping  $\text{WO}_3$  film are improved.

**Key words** thin films; electrochromism; tungsten oxide thin film; Ta-doping; electrochemical cycling stability

**OCIS codes** 310.1860; 160.2100; 160.4236; 240.0310

## 1 引言

$\text{WO}_x$  具有优异的电致变色性能, 如着色效率高、可逆性好、记忆时间长等, 在电致变色材料及器件的研究中占有重要的地位。然而,  $\text{WO}_x$  在质子型电解质中会发生溶解, 从而限制了其在以质子型电解质为传导层的电致变色器件中的应用。研究表明, 纳米复合氧化物电致变色材料可以提高器件的

稳定性, 缩短响应时间, 延长器件寿命<sup>[1-5]</sup>。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  具有优异的离子和质子导电特性, 而且在很宽的波长范围具有极好的透明性, 并具有良好的热稳定性、机械稳定性和化学稳定性, 常用于全固态电致变色器件中的电解质层或保护层材料<sup>[6-7]</sup>。因此, 将  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  与  $\text{WO}_3$  相复合, 可以结合两种材料的优势, 实现更高的机械和化学相容性, 从而提高器件的稳

收稿日期: 2014-06-03; 收到修改稿日期: 2014-06-20

基金项目: 江西省教育厅青年科学基金(GJJ13009)、浙江省自然科学基金(Y12E20040)

作者简介: 孙喜莲(1978—), 女, 博士, 副教授, 主要从事智能变色材料方面的研究。E-mail: xiliansun@163.com

定性和寿命<sup>[8-10]</sup>。Shim 等<sup>[9]</sup>报道了 W-Ta 氧化物纳米复合薄膜具有比单一 WO<sub>3</sub> 薄膜更优越的电化学稳定性和质子传导性能。但是,对不同 Ta 掺杂量 WO<sub>3</sub> 薄膜的微结构和电化学性能研究较少。本文采用磁控溅射方法制备了不同钽掺杂浓度的 W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O 薄膜,研究其对氧化钨薄膜电致变色性能的影响。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜制备

采用金属钨靶(W)和陶瓷五氧化二钽靶(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)作为靶材,通过双靶共溅射的方式制备 Ta 掺杂的氧化钨薄膜。制备过程中用直流电源溅射金属钨靶,用射频电源溅射五氧化二钽靶。衬底为氧

化铟锡(ITO)导电玻璃(方块电阻 10~15 Ω, T<sub>vis</sub> > 80%)和硅片。通入气体前,将沉积室预抽真空至 3×10<sup>-4</sup> Pa 以下,然后以高纯氩气(Ar)作为工作气体,高纯氧气(O<sub>2</sub>)作为反应气体,在室温下预溅射 20 min,待实验参数基本稳定后打开挡板进行溅射镀膜。溅射时通过调节气体流量、溅射功率和溅射时间等沉积参数来制备不同含量 Ta 掺杂的氧化钨薄膜,并确保薄膜厚度的一致。不同薄膜样品的具体沉积参数如表 1 所示。将不同含量 Ta 掺杂的氧化钨薄膜表示为 W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, x 即为薄膜中 Ta 元素相对 W 元素的掺杂量。采用 X 射线光电子能谱(XPS)方法来测定 W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜样品中的 x 值,分别为 0%, 5%, 10%, 15%, 25% 和 35%。

表 1 W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的主要沉积参数

Table 1 Deposition parameters of W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> films

Sample No.	Work pressure /Pa	Ar:O <sub>2</sub>	Sputtering power of W /W	Sputtering power of Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /W	Deposition time /min	Thickness /nm
A	0.96	4:1	120	0	75	290
B	0.96	4:1	120	80	70	315
C	0.96	4:1	120	100	70	310
D	0.96	4:1	120	120	63	275
E	0.96	4:1	80	80	360	285
F	0.64	9:1	80	80	60	295

### 2.2 结构分析与性能测试

采用 M2000 型光谱椭偏仪(SE)(J. A. Woollam, 美国)测得薄膜的厚度列于表 1 中。用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)(Bruker AXS, 德国)和 S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)(日立, 日本)测定薄膜的微结构;采用 AXIS ULTRA DLD 型 XPS 测量薄膜样品掺杂量。用 Lambda 950 型紫外/可见光/近红外分光光度仪(Perkin-Elmer, 美国)测量 WO<sub>3</sub> 薄膜在原始态、着色态、褪色态的透

射光谱;以制备的 WO<sub>3</sub> 薄膜作为工作电极, Pt 片为对电极,饱和 Ag/AgCl 电极作参比电极, 1 mol/L 的 LiClO<sub>4</sub>/PC 溶液为电解质,采用三电极法在 PGSTAT302 型电化学工作站(欧特莱, 荷兰)上测试薄膜的电化学性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜的结构与形貌

采用 XRD 对 W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜样品的相结构进

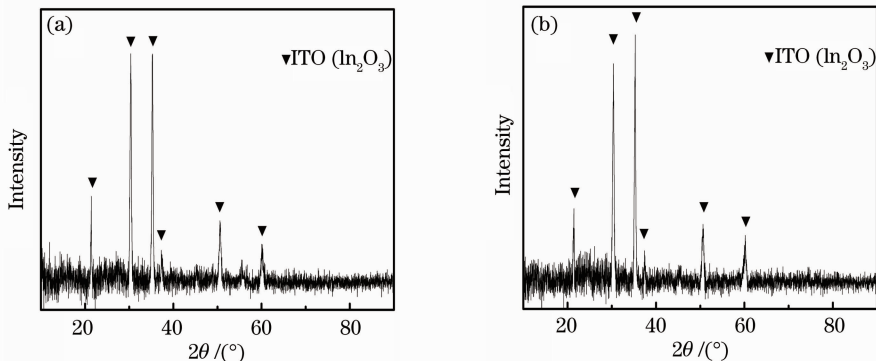


图 1 W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 谱图。(a) x=0; (b) x=15%

Fig. 1 XRD patterns for W<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> films. (a) x=0; (b) x=15%

行了分析,发现这些薄膜样品呈现出基本相同的XRD图谱结果,因此选取其中的两个样品示于图1中。图1(a)和图1(b)分别为样品A(纯 $\text{WO}_3$ 薄膜)和样品D[Ta掺杂15%(质量分数,下同)的 $\text{WO}_3$ 薄膜]的XRD图谱,可以看出,图中除了衬底ITO(PDF #06-0416)的衍射峰外,并无其他明显的衍射峰出现,表明室温下沉积的 $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 薄膜样品均为非晶结构。

$\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 薄膜样品的表面形貌如图2所示。由图2(a)可以看出,未掺杂的氧化钨薄膜是由细小的纳米颗粒组成的多孔材料,薄膜表面均匀平整,但是有细小的裂纹。当Ta掺杂量为5%~10%时,薄

膜表面仍然较为平整,且裂纹逐渐减少,如图2(b)和图2(c)所示。当掺杂量达到15%~25%时,薄膜表面不再平整,形成一些凸起的纳米团簇颗粒,如图2(c)和图2(d)所示,能谱仪(EDS)结果显示这些凸起的纳米颗粒的组成成分与薄膜其他部位的组成成分相同。当掺杂量进一步增加到35%时,薄膜表面零星地分布着一些微米级别的颗粒,如图2(f)所示。这些颗粒放大后的表面形貌如插图2(g)所示,EDS能谱结果显示这些颗粒的组分与薄膜其他部位的组成并无差别,但是致密度更高,显然这种结构不利于离子在薄膜中的传输。

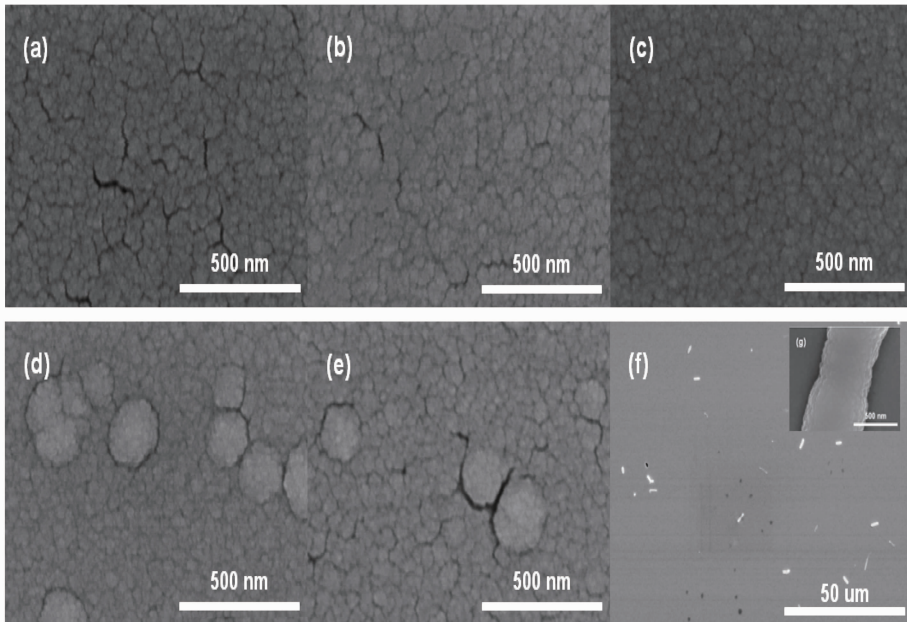


图2  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 薄膜的SEM谱图。(a)  $x=0\%$ ; (b)  $x=5\%$ ; (c)  $x=10\%$ ; (d)  $x=15\%$ ; (e)  $x=25\%$ ; (f), (g)  $x=35\%$

Fig. 2 SEM micrographs of  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  films. (a)  $x=0\%$ ; (b)  $x=5\%$ ; (c)  $x=10\%$ ; (d)  $x=15\%$ ; (e)  $x=25\%$ ; (f), (g)  $x=35\%$

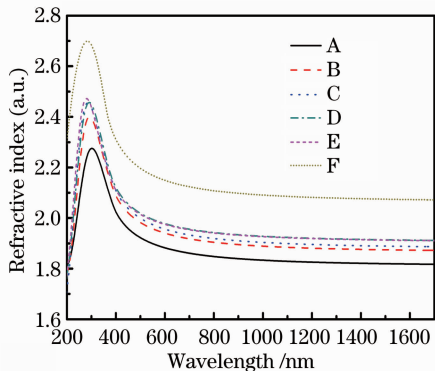


图3  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 薄膜样品的折射率曲线

Fig. 3 Refractive index curves of  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  films

由以上XRD和SEM的分析结果可知,室温下沉积获得的纯氧化钨薄膜为非晶态薄膜,薄膜表面光滑,质地均匀且多孔。Ta掺杂的氧化钨薄膜也均为非晶结构。当钽掺杂量在一定范围内时,薄膜表面光滑均匀。随着掺杂量的增加,开始有较大的颗粒镶嵌在薄膜内部,这些颗粒较为致密,破坏了薄膜的多孔性和均匀性。当掺杂量达到35%时,在薄膜表面甚至出现了微米级别的颗粒。

$\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 薄膜样品的光学折射率曲线如图3所示。由图3可以看出,薄膜的光学折射率随着掺杂量的加大而逐渐增大,薄膜的光学折射率和相对密度之间是正相关的关系<sup>[11]</sup>,因此 $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 薄

膜的相对密度随 Ta 掺杂量的增大而逐渐增大,与扫描电镜结果相吻合。

### 3.2 薄膜的电致变色性能

将薄膜样品置于 0.1 mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液中,通过电化学工作站在制得的各个透明  $W_{1-x}Ta_xO_3$  薄膜样品上施加 -1 mA 的恒电流,持续时间为 60 s,即均注入约  $20\text{ mC/cm}^2$  的电荷量(测试过程中着色面积均为  $3\text{ cm}^2$  左右),此时薄膜呈着色态,

立即在椭偏仪上测量薄膜着色态的透射率  $T_c$ 。改变电流极性,即在薄膜样品上加上 -1 mA 的恒电流,以同样的方式抽出  $20\text{ mC/cm}^2$  的电量并测量薄膜在退色态的透射率  $T_b$ 。着色态与退色态透射率的差值即为氧化钨薄膜的光学调制幅度  $\Delta T$ 。图 4 为各个样品在着色态、退色态的透射率曲线以及相应的光学调制幅度。

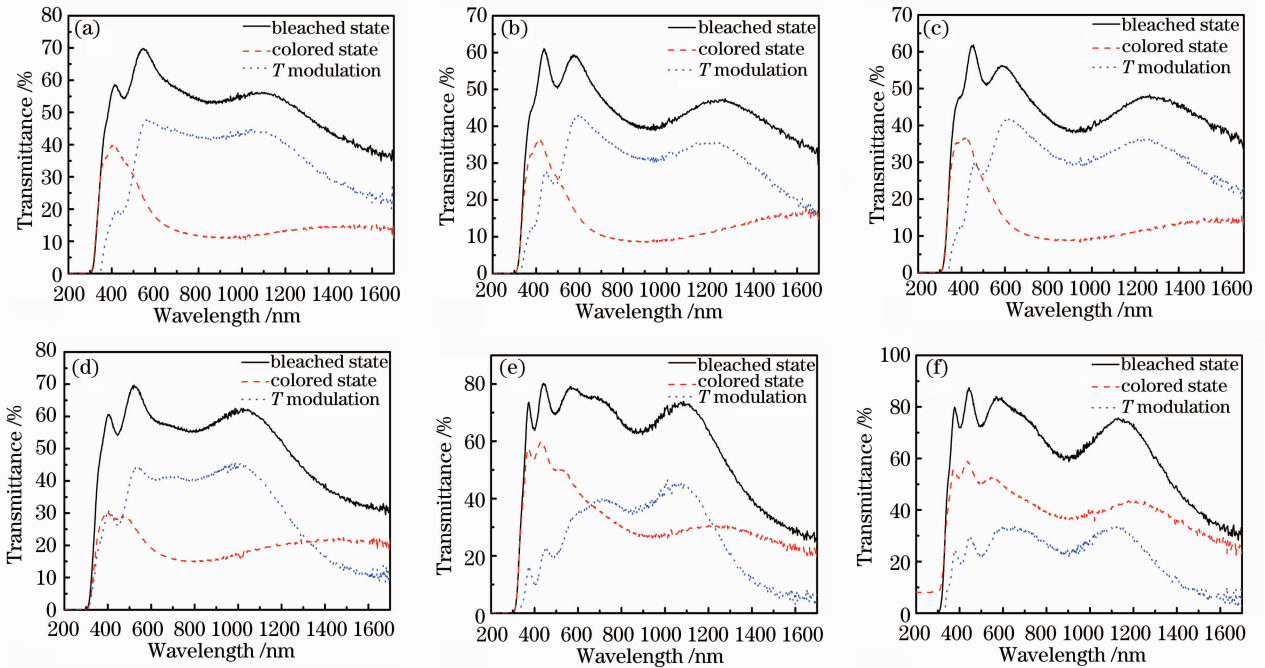


图 4  $W_{1-x}Ta_xO_3$  薄膜的  $T_b$ 、 $T_c$  和  $\Delta T$ 。(a)  $x=0\%$ ; (b)  $x=5\%$ ; (c)  $x=10\%$ ; (d)  $x=15\%$ ; (e)  $x=25\%$ ; (f)  $x=35\%$

Fig. 4  $T_b$ ,  $T_c$  and  $\Delta T$  of  $W_{1-x}Ta_xO_3$  films. (a)  $x=0\%$ ; (b)  $x=5\%$ ; (c)  $x=10\%$ ; (d)  $x=15\%$ ; (e)  $x=25\%$ ; (f)  $x=35\%$

由图 4 可知,着色态的  $W_{1-x}Ta_xO_3$  薄膜对可见光的透射率较高,波峰对应蓝光和紫光附近的波长位置,说明着色后的  $W_{1-x}Ta_xO_3$  薄膜对蓝光吸收不高,因此薄膜的颜色呈现蓝色,这正是  $WO_3$  薄膜由透明变为蓝色的电致变色效应。另一方面, $W_{1-x}$

$Ta_xO_3$  薄膜对红光到绿光的波段有较高的吸收,对  $WO_3$  薄膜在能源方面的应用有利。因为红光附近的光是主要的热能光源,所以对这段光谱的吸收有利于智能窗的应用。选取 633 nm 处对  $W_{1-x}Ta_xO_3$  薄膜的光学调制幅度进行比较,结果如表 2 所示。

表 2  $W_{1-x}Ta_xO_3$  薄膜样品在 633 nm 处的光学性能比较

Table 2 Optical properties comparison of  $W_{1-x}Ta_xO_3$  films at  $\lambda=633\text{ nm}$

Sample No.	A	B	C	D	E	F
Transmittance modulation $\Delta T / \%$	44.6	41.0	41.6	40.9	36.2	32.7
Coloration efficiency $\eta / (\text{cm}^2 / \text{C})$	27.3	31.6	31.9	26.2	9.2	6.1

由表 2 可知 Ta 掺杂后氧化钨薄膜的光学调制幅度略有下降,在掺杂量为  $5\% \sim 15\%$  的范围内  $\Delta T$  基本无变化,与未掺杂的纯  $WO_3$  薄膜的光学调制幅度相当,均有  $40\%$  以上。但当掺杂量继续增大到  $25\%$  直至  $30\%$  时, $\Delta T$  下降明显。由此可知,掺杂需

控制在一定范围内,过度掺杂会影响氧化钨薄膜的光学调制性能。原因可能在于  $WO_3$  相比  $Ta_2O_5$  具有更加优异的电致变色性能,过量 Ta 掺杂会导致  $W_{1-x}Ta_xO_3$  薄膜中  $WO_3$  含量的显著降低,从而对其光谱调制能力产生不利影响。

着色效率是表征电致变色性能很重要的一个参数。着色效率是指在某一波长下,单位面积电致变色材料注入单位电荷后所引起的光密度变化,单位为  $\text{cm}^2/\text{C}$ ,其计算公式为

$$\eta = \frac{\Delta V_{\text{OD}}}{Q} = \frac{\log(T_b/T_c)}{Q}, \quad (1)$$

式中  $Q$  为注入的电荷密度,单位为  $\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $T_b$  和  $T_c$  分别为退色态和着色态薄膜的透射率。通过上式计算得到  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  薄膜样品在可见光范围内的着色效率  $\eta$  如图 5 所示。为便于比较,表 2 中列出了各个薄膜样品在 633 nm 处的着色效率。由图 5 和表 2 可以看出,当 Ta 掺杂量为 5% 和 10% 时,氧化钨薄膜的着色效率较未掺杂的薄膜有了较大的提高,当 Ta 掺杂量为 15% 时薄膜的着色效率与未掺杂的  $\text{WO}_3$  薄膜相当。但当继续增大掺杂量时,  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  薄膜的着色效率明显下降,如图 5 中样品 E(Ta 掺杂为 25% 的  $\text{WO}_3$  薄膜)和样品 F(Ta 掺杂为 35% 的  $\text{WO}_3$  薄膜)所示,其着色效率只有  $10 \text{ cm}^2/\text{C}$  和  $5 \text{ cm}^2/\text{C}$  左右。由此可见,Ta 掺杂量对薄膜电致变色性能的影响较大,适量的掺杂有利于提高薄膜的着色效率,而过度的掺杂则不利于薄膜呈现出高的电致变色效率,这个掺杂量的临界值为 15%。这是因为氧化钽具有优异的质子导电性,但其电子导电性较差,过量钽掺杂使得该氧化物的电子导电性大大降低,而氧化钨薄膜的着/退色性能是通过电子和质子的共同注入/抽出实现的,电子导电性的大幅度降低制约了质子的传输性能,因此薄膜的质子传输能力减弱,着色效率降低<sup>[12]</sup>。

### 3.3 薄膜的电化学循环性能

薄膜的循环寿命是电致变色材料应用的一个重

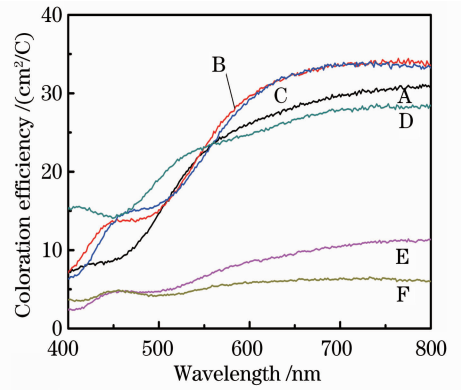


图 5  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  薄膜样品的着色效率

Fig. 5 Coloration efficiency of  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  films

要参数,也是评价其性能好坏的重要标准之一。用循环伏安法对薄膜的循环寿命进行测试,即在薄膜样品上反复施加  $-0.6 \sim +0.6 \text{ V}$  的电压,使薄膜循环着退色多次,观察样品在 50 次循环后的循环伏安曲线的稳定性。图 6 给出了未掺杂和掺杂 15% 钽的氧化钨薄膜的循环伏安曲线。由图 6(a)可知,纯氧化钨薄膜在 50 次循环后其循环伏安曲线所包围的面积已经明显减少,说明其在酸性电解液中的稳定性较差,而且  $\text{H}^+$  离子的注入已经对薄膜造成一定程度的腐蚀。而图 6(b)中 D 号样品(Ta 掺杂为 15% 的  $\text{WO}_3$  薄膜)的情况则不同,在 50 次循环后循环伏安曲线的形状和面积仍然维持得很好,说明 Ta 掺杂量为 15% 的氧化钨薄膜有较好的循环伏安稳定性。通过上文的分析可知,在  $\text{WO}_3$  薄膜中进行 Ta 掺杂后薄膜表现出良好的抗酸腐蚀性,可以显著提高薄膜的循环寿命。

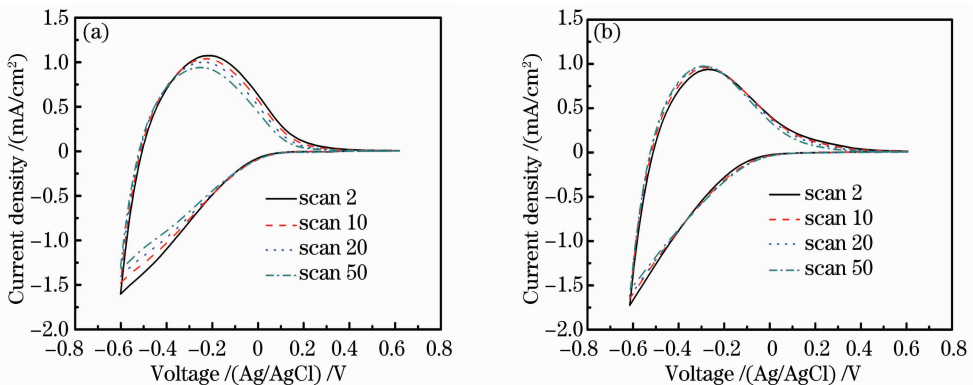


图 6  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  薄膜的循环伏安稳定性。(a)  $x=0$ ; (b)  $x=15\%$

Fig. 6 Cyclic stability of  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  films. (a)  $x=0$ ; (b)  $x=15\%$

## 4 结 论

研究了 Ta 掺杂对  $\text{WO}_3$  薄膜微结构和电致变色性能及电化学循环性能的影响。结果表明, Ta 掺杂对提高氧化钨薄膜的电致变色性能、循环稳定性和抗酸腐蚀性能方面有明显作用, 但是掺杂量必须控制在一定范围内。Ta 掺杂量为 5%~10% 时,  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  薄膜的光学调制和着色效率会有有一定的提高; 掺杂量为 15% 时  $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  薄膜的电致变色性能基本与未掺杂的  $\text{WO}_3$  薄膜相当; 继续增加 Ta 掺杂量, 则造成过度掺杂, 会对薄膜的微观结构和电致变色性能造成不利影响。这可能是因为适量掺杂可以调节薄膜的微观结构, 使薄膜中的裂纹减少, 表面更为均匀; 但当掺杂过度时, 薄膜太过致密, 甚至出现表面颗粒团聚凸起的现象, 影响了薄膜的多孔性和均匀性, 阻碍了离子在薄膜中的迁移和扩散。另外, 过量钽掺杂使得该氧化物的电子导电性大大降低, 而氧化钨薄膜的着/退色性能是通过电子和质子的共同注入/抽出实现的, 电子导电性的大幅度降低制约了质子的传输性能, 因此薄膜的着色效率和响应时间等性能降低。

## 参 考 文 献

- 1 H J Ahn, H S Shim, Y S Kim, *et al.*. Synthesis and characterization of  $\text{NiO-Ta}_2\text{O}_5$  nanocomposite electrode for electrochromic devices [J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7(6): 567-571.
- 2 A R Barman, M Motapothula, A Annadi, *et al.*. Multifunctional  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ :Ta doping or alloying [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 072111.

- 3 N R Kalidindi, F S Manciu, C V Ramana. Crystal structure, phase, and electrical conductivity of nanocrystalline  $\text{W}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  thin films [J]. *Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(3): 863-868.
- 4 Zhao Lili, Su Ge, Cao Lixin, *et al.*. Fabrication and properties of Cu-doped NiO electrochromic thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(4): 0431001  
赵莉丽, 苏 革, 曹立新, 等. 铜掺杂氧化镍电致变色薄膜的制备及性能[J]. *光学学报*, 2011, 31(4): 0431001.
- 5 Lü Gang, Wu Yonggang, Wu Heyun, *et al.*. Preparation and characterization of  $\text{WO}_3$  thin films doped with  $\text{TiO}_2$  and Ag nano layer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(12): 1231001.  
吕 刚, 吴永刚, 伍和云, 等. 掺有  $\text{TiO}_2$  及纳米 Ag 的  $\text{WO}_3$  薄膜的电致变色研究 [J]. *光学学报*, 2011, 31(12): 1231001.
- 6 C Y Tai, J Y Wu. Observation of optical density modulation based on electrochromic tantalum oxide films [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41(6): 065303.
- 7 K S Ahn, Y C Nah, Y E Sung, *et al.*. All-solid-state electrochromic device composed of  $\text{WO}_3$  and  $\text{Ni(OH)}_2$  with a  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  protective layer [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 3930-3932.
- 8 R Kirchgeorg, S Berger, P Schmuki. Ultra fast electrochromic switching of nanoporous tungsten-tantalum oxide films [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(3): 1000-1002.
- 9 H S Shim, H J Ahn, Y S Kim, *et al.*.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -incorporated  $\text{WO}_3$  nanocomposite film for improved electrochromic performance in an acidic condition [J]. *J Nanosci Nano Technol*, 2006, 6(11): 3572-3576.
- 10 D Yang, L Xue. Structures and electrochromic properties of  $\text{Ta}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_x$  thin films deposited by pulsed laser ablation [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 494: 28-32.
- 11 X Sun, Z Liu, H Cao. Effects of film density on electrochromic tungsten oxide thin films deposited by reactive dc-pulsed magnetron sputtering [J]. *J Alloys Compounds*, 2010, 504(s1): S418-S421.
- 12 S U Yun, S J Yoo, J W Lim, *et al.*. Enhanced electrochromic properties of Ir-Ta oxide grown using a cosputtering system [J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(7): J256-J260.

栏目编辑: 韩 峰