

引用格式: YANG Hui-dong, XIA Jin-hui, PENG Si-ran, *et al.* Effect of Different Oxygen Content of Tantalum Oxide on Electrochromic Properties of Tungsten Oxide[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, **48**(12): 1216001

杨恢东,夏锦辉,彭斯冉,等.TaO_x中掺氧量对 TaO_x/WO_x电致变色性能的影响[J].光子学报,2019,**48**(12):1216001

TaO_x中掺氧量对 TaO_x/WO_x电致变色性能的影响

杨恢东^{1,2},夏锦辉¹,彭斯冉¹,张婧妍¹,鲍飞雄¹,刘雅晴¹

(1 暨南大学 信息科学技术学院,广州 510632)

(2 暨南大学韶关研究院,广东 韶关 512027)

摘 要:采用直流反应磁控溅射法在氧化铟锡(ITO)玻璃上溅射一层掺氧含量为 30%的氧化钨薄膜(WO_x),并在此基础上溅射了掺氧含量不同的氧化钽薄膜(TaO_x).利用 X 射线衍射仪以及能谱仪对氧化钽薄膜的物相结构以及元素的相对变化量进行了分析,使用扫描电子显微分析了薄膜的表面形貌,采用紫外分光光度计与电化学工作站配合测量薄膜的透射率,对薄膜的电致变色性能进行了研究.结果表明:所溅射的氧化钽薄膜均为非晶态结构,随着掺氧含量的增加,薄膜氧含量越接近 71.4%,薄膜对氧化钨的保护性能呈现下降趋势,并在氧含量为 70.08%时得到对氧化钨的最优保护性能,此时电致变色薄膜着色响应时间为 21 s.添加氧化钽薄膜减少了电致变色薄膜的开关峰值电流与泄漏电流,使得器件的充电容量保持稳定,循环稳定性得到提升.

关键词:磁控溅射;透射率;电致变色;响应时间;泄漏电流

中图分类号:O484

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20194812.1216001

Effect of Different Oxygen Content of Tantalum Oxide on Electrochromic Properties of Tungsten Oxide

YANG Hui-dong^{1,2}, XIA Jin-hui¹, PENG Si-ran¹, ZHANG Jing-yan¹,
BAO Fei-xiong¹, LIU Ya-qing¹

(1 School of Information Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(2 Jinan University Shaoguan Research Institute, Shaoguan, Guangdong 512027, China)

Abstract: A tungsten oxide thin film (WO_x) with 30% oxygen content was sputtered on indium tin oxide (ITO) glass by DC reactive magnetron sputtering. On this basis, tantalum oxide thin films (TaO_x) with different oxygen content were sputtered. The phase structure and the relative change of elements of tantalum oxide film were analyzed by X-ray diffraction and energy dispersive spectrometer. The surface morphology of tantalum oxide film was analyzed by scanning electron microscopy. The transmission of tantalum oxide film was measured by ultraviolet spectrophotometer and electrochemical workstation. The electrochromic property of tantalum oxide film was studied. The results show that the sputtering tantalum oxide films are all amorphous structure. With the increase of the oxygen content, the oxygen content of the films is close to 71.4%, and the protection performance of the films to tungsten oxide shows a downward trend. When the oxygen content is 70.08%, the optimal protection performance to

基金项目:广东省大学生科技创新培育专项基金(No.pdjh2017b0056),广东省省级科技计划项目(No. 2014A010106014),暨南大学韶关研究院新型研发机构初创期建设补助项目(No.2016B090919014)

第一作者:杨恢东(1967-),男,教授,博士,主要研究方向为薄膜半导体光电子材料与器件. Email: tyanghd@jnu.edu.cn

通讯作者:夏锦辉(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为电致变色材料. Email: 13535093327@163.com

收稿日期:2019-06-12; **录用日期:**2019-09-29

<http://www.photon.ac.cn>

tungsten oxide is obtained. At this time, the coloring response time of the electrochromic films is 21 s. The addition of tantalum oxide film reduces the switching peak current and leakage current of the electrochromic film, and keeps the charge capacity stable and improves the cycle stability of the device.

Key words: Magnetron sputtering; Transmittance; Electrochromic; Response time; Leakage currents

OCIS Codes: 160.2100; 160.4670; 180.5810; 300.6170; 310.6860

0 引言

电致变色材料指的是在外加电场的作用下能够发生可逆的颜色变化的一类材料^[1-2],被广泛应用于智能窗^[3-5],护目镜^[6],以及电致变色的显示设备^[7-8],在这些材料当中,氧化钨的着色态与褪色态在可见光范围内的透射率变化幅度大,可逆性好,而且制备成本低廉,成为最具应用前景的电致变色材料之一^[2].

典型的电致变色器件分为 5 层结构,即透明电极/对电极/电解质层/变色层/透明电极.其中氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)薄膜是透明电极的主要应用材料.由于氧化镍具有离子存储与阳极电致变色性能,通常作为电致变色器件氧化钨变色层的对电极^[9-10].而锂基电解质具有离子电导率好,易于注入的特点,因而是一种有应用潜力的电解质层^[11].由于氧化钨电致变色薄膜存在寿命低、响应速度较慢的缺点,人们通过各种方式去改善氧化钨的电致变色性能,包括(1)掺杂^[12]以及退火结晶^[13],虽然能提高薄膜的循环寿命,但却使响应时间以及电致变色性能变差.(2)引入纳米结构^[14],虽使氧化钨变色性能提高的同时又保证了良好的化学稳定性,但制作工艺变复杂了.显然这些处理结果都并不是十分令人满意.

目前对氧化钨退化机制的原理尚不明确,因此有必要提出一种更加方便有效的方法来提高氧化钨电致变色薄膜以及器件的性能的方法.这对未来电致变色的发展以及工业化有着重要的意义^[15].此前相关研究人员^[16]通过添加 SiO₂ 保护膜以提高氧化钨的稳定性,虽然得到较为优越的保护性能,但在一定程度上阻挡了锂离子的嵌入与抽取.由于氧化钨具有稳定性好,制备简单,能有效减少电致变色层的漏电流等一系列的优点^[17-20],因此利用氧化钨去提升电致变色薄膜以及器件性能具有十分重要的研究意义.

本文以反应磁控溅射的方法在 ITO 玻璃上制备了掺氧含量为 30% 的氧化钨电致变色薄膜,并在此薄膜基础上溅射了不同掺氧含量的氧化钨薄膜,将所制备的薄膜封装成 ITO/NiO_x/Li 基电解质/ TaO_x/ WO_x/ ITO 电致变色器件.探究了氧化钨对氧化钨薄膜及器件的性能的影响.

1 实验

1.1 薄膜的制备

采用直流反应磁控溅射的方式在镀有 ITO 的玻璃上制备掺氧含量为 30% 的 WO_x 膜,然后在 WO_x 薄膜上镀制具有不同掺氧含量 TaO_x 薄膜.其中 ITO 玻璃的方块电阻为 7 欧姆,腔室的本底真空抽到 3.0×10^{-4} Pa 以下,预溅射的时间为 10 min,用于清理靶材表面的污染物.镀制薄膜前,将衬底依次置于分析纯级别的丙酮,无水乙醇中进行 20 min 的超声波清洗.薄膜的制备参数如表 1 所示.

表 1 薄膜的制备工艺参数

Table 1 The preparation process parameters of the film

| Target | Power source | Working pressure/Pa | Oxygen concentration | Sputtering power/W | Film thickness/nm |
|--------|----------------|---------------------|----------------------|--------------------|-------------------|
| W | Direct current | 2.0 | 30% | 150 | 350 |
| Ni | Direct current | 2.0 | 6% | 150 | 350 |
| Ta | Direct current | 1.0 | 10%~40% | 148 | 350 |

1.2 器件的制备

将一块镀有氧化钨/氧化钨的 ITO 玻璃与另外一片镀有氧化镍的 ITO 薄膜通过热熔固体胶粘合在一起,两片薄膜间隔的空隙为 3 mm,然后往里注入 1.5 mol 高氯酸锂(LiClO₄)/碳酸丙烯酯(PC)溶液作为器件的电解质层,最后使用热熔固体胶进行最后的密封处理,图 1 为制作的电致变色器件的封装示意图.

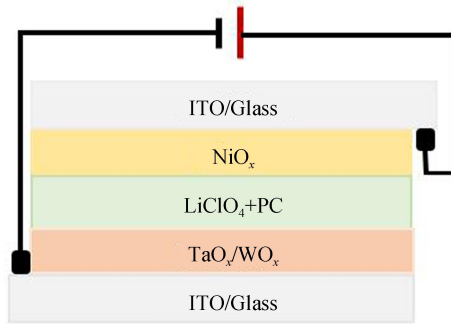


图1 电致变色器件的封装示意图

Fig.1 Package diagram of electrochromic device

1.3 样品的表征

使用台阶仪对不同氧含量的氧化钽薄膜进行厚度测量,利用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)分析测量薄膜的结构特性,采用扫描电子显微(Scanning Electron Microscopy, SEM)分析薄膜的表面形貌,通过在电化学施加±1 V 的阶跃电压,并结合紫外分光光度计测量了薄膜在 550 nm 波长范围下的开关反应时间以及全谱透射率,并测量了器件在不同电压下的电致变色性能。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的物象结构及 EDS 分析

由图 2 可知,XRD 测得不同的氧分压环境下溅射所得到的 TaO_x 薄膜均为非晶结构,无明显的结晶峰的出现.而非晶结构的出现可能是由于在常温的环境下不能使溅射出的 TaO_x 获得足够的能量,也有可能是由与直流磁控溅射中的靶间距相隔较大,并且基片没能获得足够的温度,进而使到达基片的粒子具有较低的能量,使得溅射出的薄膜不具备结晶的能力,因而只形成了具有非晶相的 TaO_x 薄膜.有研究结果表明疏松的非晶结构有助于提升离子与电子的传输效率,可能是因为这种非晶态结构提供了较宽的传输通道^[21],有助于离子与电子的注入以及抽取。

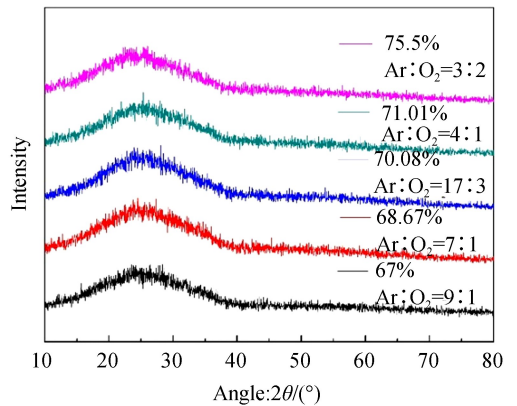


图2 不同氧含量的 TaO_x 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of TaO_x with different oxygen content

表 2 为能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)探测器测出的 TaO_x 薄膜的元素分析图,表中数据为剔除杂质元素影响后的数据结果,从表 2 可以明显的观测出当掺氧含量较低时薄膜中元素 Ta 以及元素 O 的比例相对较小略高于 1 : 2 这个范围,当掺氧含量为 15% 及以上时,薄膜中元素 Ta 以及元素 O 的比例趋于 1 : 2.5 的数量级,表明所制备出的薄膜的主要物质为标准的 Ta₂O₅。

表 2 不同掺氧含量的 TaO_x 的元素比例

Table 2 Element ratio of TaO_x with different oxygen doping contents

| Oxygen content | 10% | 12.5% | 15% | 20% | 40% |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ta | 29.74% | 28.30% | 26.35% | 26.12% | 25.18% |
| O | 60.89% | 62.04% | 64.05% | 63.99% | 62.19% |
| Ta : O | 1 : 2.04 | 1 : 2.19 | 1 : 2.43 | 1 : 2.45 | 1 : 2.48 |

2.2 薄膜的表面形貌及 EDS 分析

图 3 为不同掺氧含量下制备的 TaO_x 薄膜,从图 3 可以看出随着掺氧量的增加,所制备出的氧化钽薄膜更加致密平整,薄膜颗粒有逐渐变小的趋势,当 TaO_x 的氧含量较小时,如图 3(a)与图 3(b)所示,薄膜的表面的平整度相对较差,有较为明显的坑洼裂痕.出现这样的原因可能是在氩气含量较高的时候,溅射速率会

加快造成颗粒的堆积,颗粒间的结合较为紧密,造成颗粒的粒径也比较大,而且成膜质量也会变差.另外在掺氧量逐渐增加的时候,随着氧分压的增加,高能量的负氧离子也就逐渐的增加,基片受到高能粒子的轰击加强^[16],导致薄膜的颗粒尺寸减少,而且由于氩气所占的比例相应减少了,溅射的速率也相应的放缓,因此薄膜的平整度也相应有所增加.从图 3(f)中也可以观察到 WO_x 薄膜包含了许多可观察的小裂痕与孔洞,其中孔洞与裂缝的出现有助于改善离子传导的性能以促进反应时间的下降,这可能是增加了反应面积的原因,但同时缺陷态的出现也会相应减少薄膜的寿命以及变色性能的稳定性的.因此通过添加 TaO_x 薄膜希望能有效改善这一缺陷.

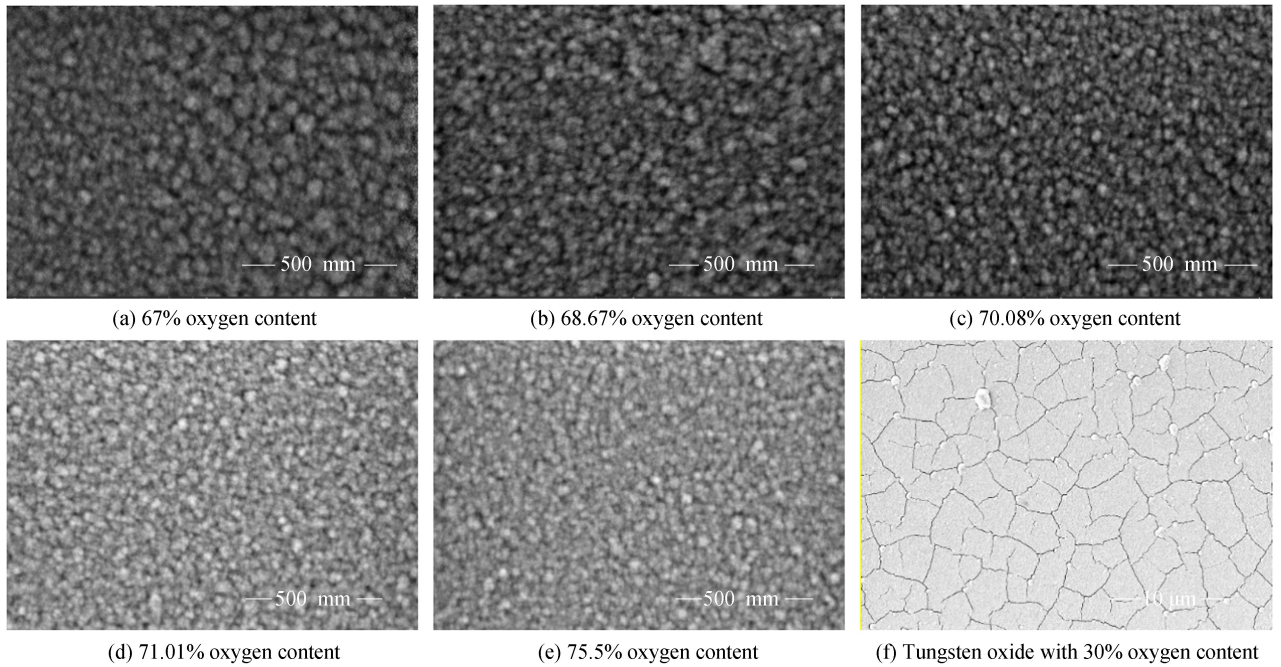
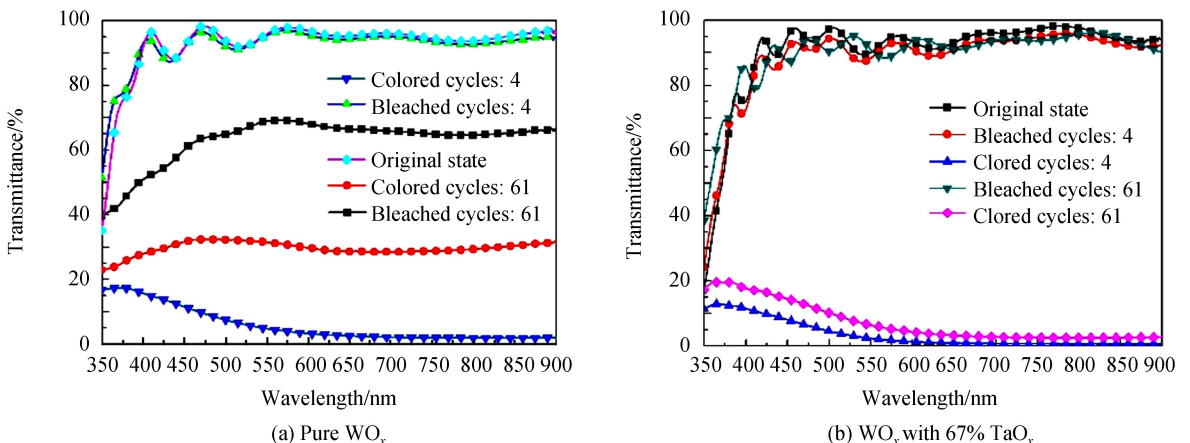


图 3 氧化钨及不同氧含量下氧化钽的 SEM 图

Fig.3 SEM images of tungsten oxide and tantalum oxide with different oxygen content

2.3 薄膜的透射全谱图像分析

图 4 为电致变色薄膜的全谱透射图.从图 4 可知对于溅射有不同掺氧含量 TaO_x 的 WO_x 薄膜,其薄膜初始态的透射率均在 90% 以上,经过四次漂白着色循环以后,在 500 到 800 nm 这个波段范围内,薄膜着色状态的透射率均在 10% 以下,而漂白状态与初始状态的差异并不大.当所有薄膜经过 61 次着色漂白循环以后,薄膜的变色效果都有下降趋势.如图 4(a)所示, WO_x 薄膜的漂白状态由平均 95% 下降到 65%,而着色态由 2% 上升到平均接近 30%,薄膜的光学调制幅度 ΔT (电致变色薄膜或器件在着色、漂白状态下透过率的差值)下降了 58%,充分显示出在不添加 TaO_x 薄膜的情况下, WO_x 的循环稳定性并不是十分理想.添加



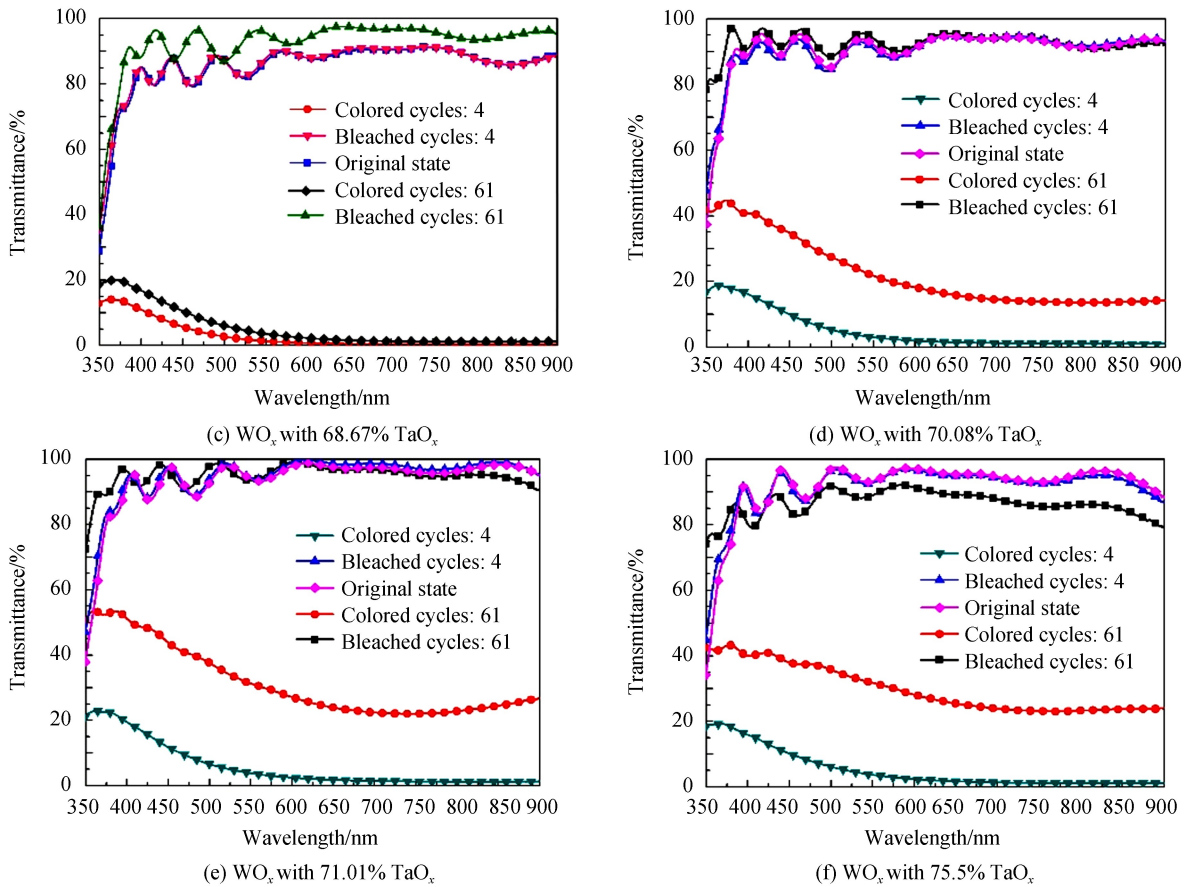


图 4 薄膜的全谱透射图谱

Fig.4 Full spectrum transmission spectrum of thin films

TaO_x后,当 TaO_x中的氧含量较少时,如图 4(b)与图 4(c)所示,薄膜的总体稳定性相对较强,着色态与漂白态几乎无任何的衰退现象,当掺氧含量逐渐增加时,薄膜的循环稳定性也会随着掺氧含量的增加而呈现出下降趋势.当 TaO_x中的氧含量达到 71.01%及以上时,薄膜在着色状态下的透射率上升幅度均超过 25%以上,并没有很好地发挥 TaO_x的正面作用.

2.4 薄膜的电化学及光谱特性分析

响应时间是指电致变色材料或器件从一种状态转换到另一种状态的时间,一般指达到光谱最大变化量 90%时的着色/漂白时间.

图 5 是薄膜的动力学测试,透射谱波长定在 550 nm 处,着色态以及褪色态施加电压的时间均为 60 s,施加电压为 ±1 V.可以发现单一氧化钨薄膜的着色响应时间为 13.5 s,褪色响应时间为 9 s.在镀有 TaO_x薄膜的氧化钨中,薄膜的褪色响应时间均为 13 s,随着掺氧含量的增加,薄膜的着色响应时间均有下降的趋势,在氧含量较低的 TaO_x薄膜,如氧含量为 67%或 68.67%时,薄膜的着色响应时间较长为 27 s,当 TaO_x中的氧含量增加到 70.08%或以上时,着色响应时间均为 21 s,但是与纯氧化钨薄膜的着色响应时间相比增加了 7.5 s.响应时间增加的原因一方面可能是由于添加了 TaO_x薄膜,使得原本只有单层注入与抽取的关系变为双层的注入与抽取的关系引起了离子与电子传输的延迟,并使得器件的电荷转移电阻增加了,另一方面由于 TaO_x薄膜和电致变色层之间存在一定的界面势垒,最终导致锂离子与电子在开关电位时的迁移十分缓慢,因而增加了薄膜的响应的的时间.而掺氧含量更低的时候薄膜的着色响应时间更高的原因从 SEM 分析中也可以得知,低掺氧环境下薄膜的致密性更加的高,使得氧化钨薄膜对离子的注入与抽出变得更加的艰难.相关研究人员已经发现氧化钨层界面缺陷少,界面阻抗低,有助于电子和离子的注入过程^[22-23],因而掺氧含量的增加使得薄膜的着色响应时间减少,从 TaO_x薄膜的 SEM 图以及分析也印证了这一结论.

如图 6 所示,通过计时电流法可以发现,添加 TaO_x薄膜后,薄膜的开关峰值电流比纯氧化钨薄膜的峰

值电流要小很多,而峰值电流过大极有可能是由于泄漏电流所引起的,表明 TaO_x 薄膜在一定程度上有助于减少因开关电位所引起的泄漏电流以及峰值电流过大的现象,进一步地减少了瞬时间电流过大对薄膜造成的不良因素.

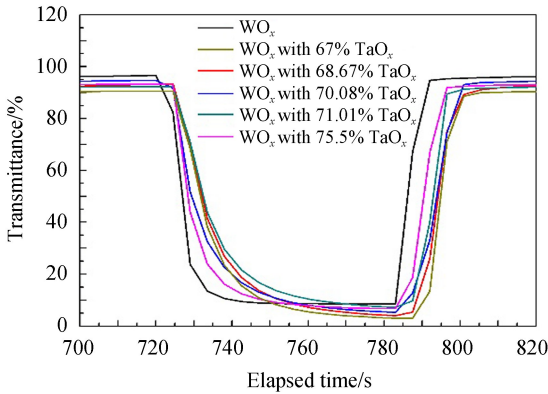


图 5 薄膜的光谱响应测试

Fig.5 Spectral response test diagram of the thin film

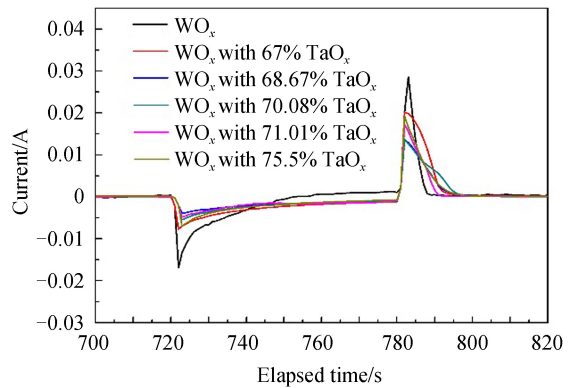


图 6 薄膜的电流沉积

Fig.6 Electrodeposition of thin films

着色效率指的是电致变色材料的光密度的变化值与着色过程中单位面积的电荷注入量的比值,通过式(1)、(2)计算

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{Q_{in}} \quad (1)$$

$$\Delta OD(\lambda) = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (2)$$

式中, T_b 与 T_c 是薄膜或器件的着色状态与褪色状态的光学透过率.如图 7 所示,计算各个薄膜的着色效率可知,添加 TaO_x 薄膜后,薄膜的着色效率有明显的提高,原因是氧化钽薄膜减少了泄漏电流,保证了大多数的注入电荷是有效的参与到着色反应中,致使着色反应时的电荷注入总量减少,表明 TaO_x 有助于氧化钨薄膜着色效率的提高.并且从图 7 可以观察出当 TaO_x 中的氧含量较低时,如 67% 或 68.67% 的时候,薄膜着色效率更高,原因可能有两方面:1)更致密的 TaO_x 膜层进一步减少了泄漏电流的产生.2)更致密的 TaO_x 膜层对原本是有效参与变色反应的离子电荷起到了进一步的阻碍作用,虽然有效参与反应的离子电荷数目减少了,但已经参与反应的离子电荷足以使得薄膜的变色范围达到饱和状态.

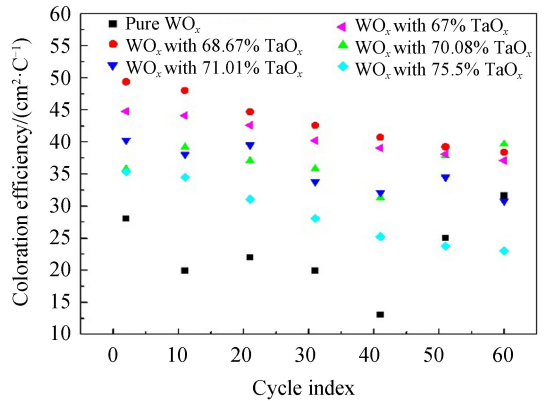


图 7 薄膜的着色效率

Fig.7 Diagram of coloring efficiency of films

综上所述,虽然氧含量较少为 67% 或 68.67% 的 TaO_x 薄膜对 WO_x 拥有更优越的保护性能以及着色效率,但使得电致变色薄膜的响应速率上升到 27 s.而当氧含量为 70.08% 的时候,电致变色薄膜的响应时间仅为 21 s,并且从图 4(d)与图 7 中也可以得出氧含量为 70.08% 的 TaO_x 对 WO_x 薄膜有较为明显的保护性能及提升着色效率的能力,相对而言,在此掺氧含量下的 TaO_x 薄膜使得 WO_x 薄膜得到较为优越的电致变色效果.

2.5 器件的电致变色性能分析

根据以上的分析,采用单一 WO_x 薄膜以及镀有 70.08% 氧含量 TaO_x 的 WO_x 薄膜分别制备具有五层结构 (ITO/WO_x/LiCLO₄ + PC/NiO_x/ITO) 的电致变色器件 ECD1 与具有六层结构 (ITO/WO_x/TaO_x/LiCLO₄ + PC/NiO_x/ITO) 的电致变色器件 ECD2,采用计时电流法分别向器件添加 ±1.5 V 与 ±2.0 V 时间间隔为 60 s 的驱动电压,测量了不同电压对电致变色器件 ECD1 与 ECD2 的影响.比较图 8(a)与图 8(b),低

电压的情况下,器件 ECD1 与器件 ECD2 的稳定性都相对较好,并且 ECD1 的光谱的调制幅度比 ECD2 的要大,在 60 s 的着色时间内,ECD2 均未能完全地着色与褪色,因此 ECD1 的响应时间比 ECD2 的要快,而比较慢的响应速率在上述薄膜特性的分析中已经作出了解释,由于 TaO_x 层对离子电子的传输有一定的阻挡作用,导致从着色到漂白的过程中,相同时间,相同电压下,如图 9(a)所示 ECD1 的电荷注入抽取的电荷量比 ECD2 的都要大.由于 ECD1 中参与反应的锂离子以及电子的数量相对于 ECD2 的多,并且在 60 s 内 ECD2 并不能完全地进行着色反应,因此 ECD1 的光谱的调制幅度比 ECD2 的要大,着色效率比 ECD2 要好.

当外加的驱动电压为 2.0 V 时,如图 8(a)与图 8(b)所示,明显的可以观察到 ECD1 器件在初期循环阶段已经出现明显的变色性能下降的趋势,而 ECD2 依然能够保持稳定的变色性能,并且 ECD2 驱动电压增加后,ECD2 的光谱调制幅度也相应的增加,原因是±2.0 V 的电压已经使得离子在薄膜中能以更快的速度进行转移,使得在 60 s 内 ECD2 能够实现比在±1.5 V 电压下更完全地着色与褪色的反应过程.

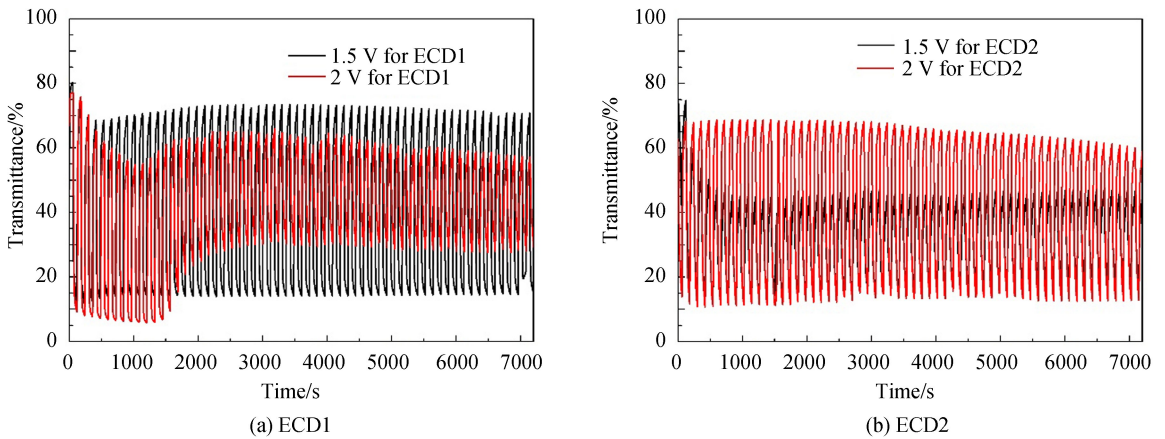


图 8 器件的光谱动力学测试图谱
Fig.8 Spectrodynamics test of the device

进一步从图 9(b)可以观察得到,ECD1 在第二次到第 30 个循环之间器件的注入电荷量呈现出一个先增加后减少的过程,出现这样的原因有可能是氧化钨薄膜表面存在孔洞,颗粒等缺陷^[24-25],造成电子在外部电势的作用下通过电致变色层顺利的进行转移,形成了泄漏电流,使得注入电荷量与抽取电荷量有了一个上升的幅度.随后 ECD1 的注入以及对应的抽取电荷量也有较大的下降的波动,并且着色效率也出现急剧下滑的情况,原因极有可能是因为离子被电致变色膜层所截留了,并且破坏了原本完好的薄膜结构^[26],而造成截留的原因是由电致变色层的氧间隙引起的^[27].因此,注入与抽取电荷量有了一个较大幅度的下滑,导致了光谱的调制幅度急剧下降,进而导致了着色效率的急剧下降.在循环的后期阶段 ECD1 漂白状态有所上升的原因是锂离子在氧化镍中截留形成了 Li₂O^[28-29],使得氧化镍中的 Ni³⁺ 大大减少,因而 ECD1 后期的漂白状态的透射率有所增加.

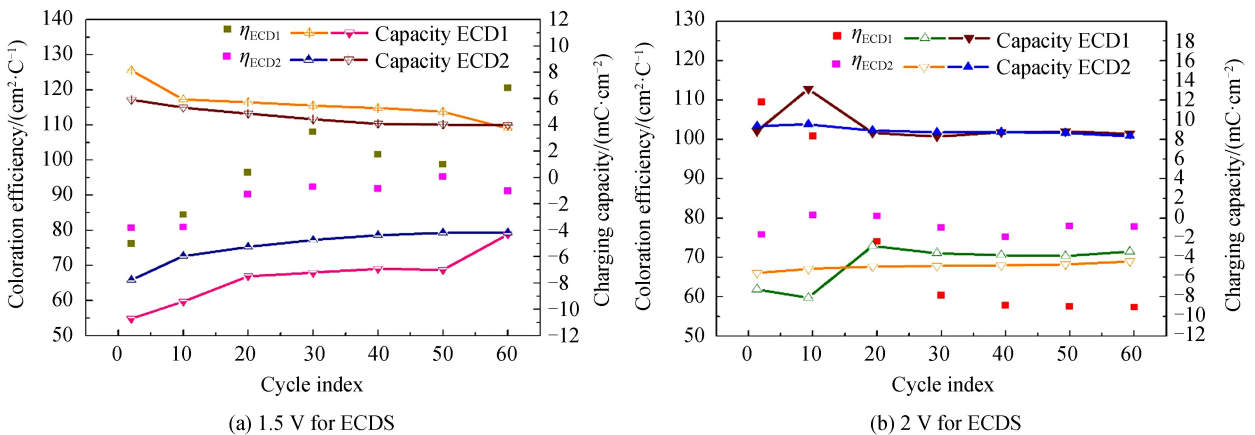


图 9 不同电压下器件的着色效率及电荷容量图谱
Fig.9 Coloring efficiency and charge-capacity maps of devices at different voltages

从图 9(b)也可以观察到在 ± 2.0 V 的电压下, ECD2 能够保持较好的电荷注入与抽取之间的平衡, 而 ECD1 却始终不能保证电荷注入与抽取之间的平衡, 造成此种不平衡的原因可能是由于泄漏电流引起的, 而且相关研究已经发现泄漏电流会导致器件的循环稳定性下降^[30]. 在循环的后期阶段, ECD1 逐渐产生气泡, 性能下降, 出现此现象的原因有可能与泄漏电流相关. 表明添加 TaO_x 薄膜有助于减少泄漏电流, 提升电致变色薄膜的循环稳定性.

3 结论

本文通过制备不同掺氧含量的氧化钽薄膜, 并作用于氧化钨电致变色薄膜及器件可得出以下结论:

1) 不同掺氧含量下所制备的氧化钽薄膜均为非晶态, 随着掺氧含量的增加薄膜的平整度增加, 颗粒的粒径减少, 表面的阻抗特性也相应的减少, 更有利于锂离子与电子的注入与抽取. 同时薄膜中的氧元素的相对含量也有所上升, 但最终薄膜中钽元素与氧元素的比例会趋向于 1 : 2.5.

2) 添加氧化钽薄膜以后, 电致变色薄膜的响应时间均有所上升, 随着氧化钽的掺氧含量增加, 薄膜的着色响应时间也有所下降, 但是氧化钽对氧化钨着色态的保护性能也相应的有所下滑, 在氧化钽氧含量为 70.08% 时, 薄膜能获得较好的响应速率及良好的循环性能.

3) 添加氧化钽薄膜以后, 使得薄膜在开关电位时的峰值电流有明显的减少趋势, 也使得薄膜的着色效率有所增加, 器件的充电容量稳定平衡, 有效地减少了泄漏电流造成的不良影响, 提升了器件的循环稳定性及变色性能.

参考文献

- [1] DEB S K. Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(2): 245-258.
- [2] PEI Hui-xia, WANG Yu-mei, GAO Yan-ping, et al. Structure and photoelectric properties of amorphous WO₃ thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2018, **39**(6): 832-842.
裴慧霞, 王玉梅, 高艳平, 等. 射频磁控溅射制备非晶 WO₃ 薄膜的结构及其光电性质研究[J]. 半导体光电, 2018, **39**(6): 832-842.
- [3] SVENSSON J S E M, GRANQVIST C G. Electrochromic coatings for smart windows: Crystalline and amorphous WO₃ films[J]. *Thin Solid Films*, 1985, **126**(1-2): 31-36.
- [4] SVENSSON J S E M, GRANQVIST C G. Electrochromic coatings for "smart windows"[J]. *Solar Energy Materials*, 1985, **12**(6): 391-402.
- [5] GRANQVIST C G. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices[J]. *Thin Solid Films*, 2014, **564**: 1-38.
- [6] BUYAN M, BRUHWILER P A, AZENS A, et al. Facial warming and tinted helmet visors[J]. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 2006, **36**(1): 11-16.
- [7] ANDERSSON S E P, ENGQUIST I, CRISPIN X, et al. Electrochromic display cells driven by an electrolyte-gated organic field-effect transistor[J]. *Organic Electronics*, 2019, **10**(6): 1195-1199.
- [8] SHIN H, KIM Y, BHUYANA T, et al. Color combination of conductive polymers for black electrochromism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(1): 185-191.
- [9] WANG M, THIMONT Y, PRESMEANS L, et al. The effect of the oxygen ratio control of DC reactive magnetron sputtering on as-deposited non stoichiometric NiO thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **419**: 795-801.
- [10] MIHELICIC M, SURCA VUK A, JERMAN I, et al. Comparison of electrochromic properties of Ni_{1-x}O in lithium and lithium-free aprotic electrolytes: From Ni_{1-x}O pigment coatings to flexible electrochromic devices[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **120**: 116-130.
- [11] SBAR N, BADDING M, BUDZIAK R, et al. Progress toward durable, cost effective electrochromic window glazings [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, **56**(3-4): 321-341.
- [12] CAI G F, WANG X L, ZHOU D, et al. Hierarchical structure Ti-doped WO₃ film with improved electrochromism in visible-infrared region[J]. *RSC Advances*, 2013, **3**: 6896-6905.
- [13] FAN Xiao-wei, XY Cai-yun, LIANG Xiao-ping. Effect of heat treatment temperature on the properties of WO₃ films for electrochromic glass[J]. *New Chemical Materials*, 2018, **46**(2): 111-118.
樊小伟, 徐彩云, 梁小平. 热处理温度对电致变色玻璃用 WO₃ 薄膜性能的影响研究[J]. 化工新型材料, 2018, **46**(2): 111-118.
- [14] FANG Cheng, WANG Hong, SHI Si-qi. Progress in electrochromic properties of tungsten oxide[J]. *Journal of Physics*, 2015, **65**(16): 168201.

方成,汪洪,施思齐. 氧化钨电致变色性能的研究进展[J]. 物理学报, 2015, **65**(16):168201.

- [15] PAPAETHIMIOU S, SYRRAKOU E, YIANOULIS P. An alternative approach for the energy and environmental rating of advanced glazing: Anelectrochromic window case study[J]. *Energ and Buildings*, 2009, **41**(1): 17-26.
- [16] 冯志鹏. 磁控溅射 WO₃薄膜电致变色性能研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2015.
- [17] TAJIMA K, HOTTA H, YAMADA Y, *et al.* Electrochromic switchable mirror glass fabricated using adhesive electrolyte layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(25): 251907.
- [18] AHN K, NAH Y, SUNG Y, *et al.* All-solid-state electrochromic device composed of WO₃ and Ni(OH)² with a Ta₂O₅ protective layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(21): 3930.
- [19] LIU Q R, DONG G B, CHEN Q Q, *et al.* Charge-transfer kinetics and cyclic properties of inorganic all-solid-state electrochromic device with remarkably improved optical memory[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **174**: 545-553.
- [20] AHNA H, KIMA Y, SHIMA H, *et al.* Improvement of the electrochemical properties of SnO₂ electrodes for lithium rechargeable battery using protective Ta₂O₅ thin films[J]. *Solid State Ionics*, 2005, **176** (7-8): 699-702.
- [21] CHE X Q, WU Z H, DONG G B, *et al.* Properties of all-thin film glass/ITO/WO₃: H/Ta₂O₅/NiOx/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2018, **662**: 6-12.
- [22] 屈丹妮. 双层三氧化钨的制备与电致变色性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学研究生院, 2012.
- [23] HE Y C, ZHANG F, ZHANG Q Q, *et al.* High capacity and performance lithium based electrochromic device via amorphous tantalum oxide protective layer[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, **280**: 163-170.
- [24] OBRIEN N A, GORDON J, MATHEW H, *et al.* Electrochromic coatings-applications and manufacturing issues[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **345**(2): 312-318.
- [25] NAGAI J, MCMEEKING G D, SAITOH Y. Durability of electrochromic glazing[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, **56**(3-4): 309-319.
- [26] WEN R T, GRANQVIST C G, NILSSON G A. Anodic electrochromic nickel oxide thin films: decay of charge density upon extensive electrochemical cycling[J]. *Chem Electro Chem*, 2016, **3**: 266-275.
- [27] NIKLASSON G A, BERGGREN L, LARSSON A L. Electrochromic tungsten oxide: the role of defects[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **84**(1-4): 315-328.
- [28] WEN R T, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Eliminating electrochromic degradation in amorphous TiO₂ through Li-ion detrapping[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**: 5777-5782.
- [29] GREEN S V, GRANQVIST C G, NIKLASSON G A. Structure and optical properties of electrochromic tungsten-containing nickel oxide films[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **126**: 248-259.
- [30] HUANG Q J, DONG G B, XIAO Y, *et al.* Electrochemical studies of silicon nitride electron blocking layer for all-solid-state inorganic electrochromic device[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, **252**: 331-337.