行政院原子能委員會

委託研究計畫研究報告

全固態電致變色元件變溫特性及結構分析 Investigation the All-Solid-State Electrochromic device of temperature-dependent and device structure analysis

計畫編號:108A011

受委託機關(構):國立中山大學

計畫主持人:張鼎張

聯絡電話:07-5252000-3708

E-mail address : tcchang3708@gmail.com

協同主持人:

研究期程:中華民國 108 年 3 月至 108 年 12 月

研究經費:新臺幣 47.5 萬元

核研所聯絡人員:王敏全

報告日期: 108年12月16日

目 錄

中文摘要							
ABSTRACT							
壹、計畫緣起與目的							
貳、研究方法與過程7							
一、電致變色元件電性量測特性分析7							
二、電致變色元件於不同環境下之可靠度分析8							
參、主要發現與結論							
一、元件組成及橫切面分析10							
(一) 元件製備10							
(二) 元件組成及橫切面分析11							
二、元件變溫基本特性量測分析13							
(一) 基本電性及光性量測設備架設13							
(二) 元件光性量測的電壓波形14							
(三) 元件常溫下光性量測15							
(四) 元件 60℃下光性量測18							
(五) 元件 85℃下光性量測							
(六) 元件變溫光特性比較							
三、元件變溫暫態電流測量特性分析25							
(一) 離子位移電流							
(二) 離子位移電流模型27							
(三) 離子擴散係數萃取 32							
(四) 元件常溫暫態電流測量特性分析							
(五) 元件 60℃暫態電流測量特性分析							
(六) 元件 85℃暫態電流測量特性分析41							
四、元件變溫電性可靠度量測分析43							
五、最佳化元件結構評估45							
肆、參考文獻							

中文摘要

近年來**電致變色技術**(Electro Chromic, EC)發展逐漸成熟,其中應用電致變色 元件的產品,包括節能智慧窗、防眩光後視鏡、汽車天窗、電子紙、電子標籤 等裝置。但電致變色元件的使用環境大多會受到強光照射,長時間的照射下會 導致薄膜材料劣化,使元件特性改變,影響開關效率,因此電致變色技術會面 臨到**可靠度不佳及元件耗能**的問題。當電致變色元件長時間處於啟動的環境, 除了消耗大量的能源,也加速元件劣化。因此,如何提升元件可靠度及降低功 耗即為此領域的重要議題。

本計畫預計利用精準半導體電性量測系統釐清電致變色元件劣化的原因,首先 透過電容-電壓(C-V)量測搭配電壓脈衝(pulse)量測系統,分析元件開關時的功 率消耗及隨時間劣化的情形,並根據調整波形觀察元件的介面離子注入劣化。 然後,透過將電性量測系統結合強光照射系統(R、G、B、UV)及溫控系統,模 擬元件於強光或高溫環境下的運作情況。另一方面,藉由各種材料分析技術, 如穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope)、X-射線光電子光譜 (X-ray photoelectron spectroscopy)及拉曼光譜分析儀(Raman Microscope)等儀 器,進一步分析元件內部結構、探討薄膜成份、官能基及材料缺陷,交叉比對 元件劣化前後的差異。最後統整上述分析方法建立電致變色元件的物理模型, 設計高可靠度/低耗能之電致變色元件。

Abstract

In the past few years, the technique of electro-chromic is more developed which has its potential in various leagues. The technique of electro-chromic has been used in a wide range of products including energy-saving smart windows, car sunroofs, ePapers, eTags, etc. However, most electro-chromic components would be under environments of strong irradiations for a long time that causes degradations in materials. Such effect would cause changes in components' characteristics leading to poor switching efficiencies. Apart from this, the technique of electro-chromic would face problems of poor reliability and power losses. Components of electro-chromic achieves switching capabilities by applying a bias voltage. Since it is in operation for a long time, consuming a large amount of energy is predictable. Based on these knowledges, how to reduce power consumption becomes an important issue.

This program would be analyzing the degradations of electro-chromic components through semiconductor-measurement-systems. Capacitance-voltage analysis with pulse measurements are applied to investigate the situations of power consumption and degradations. After, different pulses are designed to suppress the degradations of interface ion injection. In addition, the electrical measurement platform simulates the operating environment of strong irradiation and high temperature using UV light sources and thermostats in order to analyze the causes of degradation. Structure of components, film materials, ideal functional groups, and defects in materials are investigated by various material analysis technique including transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman microscope, etc.

壹、計畫緣起與目的

電致變色技術為一項高階薄膜光學技術,近年來此技術也逐步被應用於市 場上,舉凡應用於建築物智能玻璃、汽車隔光隔熱玻璃及飛機智能視窗玻璃等, 利用其可調節光線能力降低能源消耗。變色技術可分為被動式變色及主動式變 色,被動式變色材料能藉由照光或變溫達到材料上改變;主動式變色則藉由施 加偏壓使材料發生改變、進而使顏色產生變化。電致變色屬於主動式變色元件, 能依照目的調節變色能力,具備良好的應用彈性。目前主動式變色技術主要分 為,高分子分散型液晶技術 (Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC) 、懸浮 粒子元件技術(Suspended Particle Device, SPD)及電致變色技術(Electro Chromic, EC) [1]-[3]。其中,高分子分散型液晶技術及懸浮粒子元件技術雖具有製程簡 易及切換速度快等優點,但高分子分散型液晶技術需在低於 60 度下操作,若設 置在戶外會受到太陽光照射導致劣化,而懸浮粒子元件技術在材料製作上較為 特殊,因此成本也較高。此外,上述兩種技術在亮態下並無記憶特性,因此需 持續施加偏壓維持,將會大幅增加功耗。

電致變色技術的變色原理為透過施加偏壓的方式驅動離子,離子移動使材 料發生氧化還原反應,進而導致材料的氧化態及價數改變使顏色變化。電致變 色元件的架構(如圖 1)[4]是透過透明導電層(如:ITO),作為上下層電極材料,中 間依序成長電致變色層、電解質層及離子儲存層,最後在上及下層加入玻璃或 高分子材料作為基板。其運作機制為透過施加偏壓於透明導電層,驅動電致變 色層發生氧化或還原反應,並藉由離子儲存層傳輸離子,搭配電解質層,使元 件整體保持穩定的電中性狀態。[4]-[10]

4

	高分子分散型液晶技術 (PDLC)		懸浮粒子技術(SPD)		電致變色技術(EC)	
	~	可做可撓式元件	~	可做可撓式元件	~	可做可撓式元件
優 點	~	切换速度快	~	切换速度快	~	操作電壓低(<5V)
		(<100ms)		(<100ms)	~	可呈灰階顯示
	~	製程成本低			~	阻隔紫外及紅外光
缺點	~	驅動電壓高(>50V)	~	亮態下耗能	~	切换速度慢
	~	操作温度較低(<60	~	製程成本高		(>200ms)
		°C)	\checkmark	無記憶特性	~	變色不均勻
	~	亮態下耗能			~	製程成本高
	~	無法呈灰階顯示				

表一 主動式變色技術優缺點比較

表一比較了各種主動式變色技術之優缺點,其中電致變色(EC)技術相較於 PDLC 及 SPD 技術而言,具有極低的操作電壓,且電致變色技術可經由操作電 壓的變化進行**灰階顯示**。而電致變色材料除透光率高之外,還可同時阻擋紫外 線輻射,具備高應用價值。



圖 1. 電致變色元件架構

即使電致變色技術相對傳統 PDLC 和 SPD 技術具有一定的優勢,但在商業 應用上仍有些問題需要改善,例如較高的薄膜製程技術成本及元件會隨著操作 過程產生劣化。未來電致變色元件將廣泛應用於需長時間在戶外運作的智慧建 築或車用玻璃上,長期操作在高溫、高濕及強光的環境下,將導致元件介面離 子傳輸特性劣化,使得玻璃無法高速開關、或者降低玻璃變色範圍。 本計畫預期透過精準半導體量測系統搭配變溫、照光設備,量測並分析元 件於高低溫下操作特性的變化、比對各種光源對於元件造成的影響以及通入不 同氣氛元件特性是否產生差異,探討各式環境對於電致變色玻璃產生的效應, 以釐清元件的傳導機制。並藉由調變輸入電壓波形與操作方式,提出方法改善 操作過程中造成的 NiO/Ta₂O₅、Ta₂O₅/WO₃ 離子傳輸介面劣化。

同時,本實驗室將搭配多種材料分析儀器對於改變不同離子層厚度及材料 (如將 Ta2Os 換成低成本的 ZrO2)的電致變色元件進行分析。利用掃描式電子顯 微鏡進行元件剖面分析、及穿透式電子顯微鏡分析元件細微介面結構變化(如圖 2)。藉由能量色散射線譜(Energy dispersive spectroscopy, EDS)、X 射線光電子能 譜對各層材料進行精準的定量元素分析,同時使用拉曼光譜儀、傅立葉轉換紅 外線光譜儀分析分子鍵結。



圖 2. 聚焦離子束(Focus Ion Beam)、穿透式電子顯微鏡、及 X 光電子能譜儀 本計畫預期透過電性量測與材料分析探討電致變色元件的操作及劣化機制,透 過建立物理機制模型與材料介面分析結果,找出電致變色玻璃元件的最佳化結 構與操作方式。

貳、研究方法與過程

為提高電致變色元件特性,本計畫將針對電致變色元件進行電性量測分析 元件開關操作特性,並利用光性量測分析元件阻擋紫外及紅外光之能力,且探 討元件在高溫及照光下可靠度分析,因此本計畫預期分為兩大主題進行研究:

一、 電致變色元件電性量測特性分析

- 透過安捷倫 B1500A 半導體 I-V 及 C-V 分析儀系統,如圖 3,量測電致變色 元件 I-V 及 C-V 曲線,研究元件之載子傳輸現象
- 2. 如上述,重複步驟進行變溫測試
- 3. 如上述,重複步驟以不同氣氛環境進行量測
- 利用 Pulse IV 量測系統,觀察在極短脈衝時間下元件開關特性,並研究元件 之電流電壓特性的載子傳輸現象,分析此現象與變色特性的關係
- 利用 I-V 量測系統搭配定電壓量測方式分析元件開關記憶特性,並利用 C-V 電容量測系統分析元件存入電荷的能力



圖 3. 多功能快速電性參數分析儀(I-V、C-V)

二、 電致變色元件於不同環境下之可靠度分析

由於電致變色元件於強光及高溫下操作一定時間後會產生劣化,因此本計劃將 控制環境因素分析元件劣化原因。

- 量測元件 I-V 及 C-V 電性分析,並通入不同氣氛(水氣、氧氣、大氣)下進 行量測
- 2. 如上述,搭配不同溫度環境(4k~473k)下量測元件特性曲線變化(如圖 4)
- 3. 如上述,研究元件於不同強度的<mark>紫外光</mark>環境下之電性變化
- 4. 透過不同波長之單色光分析元件於高溫及強光下開關特性變化(如圖 5)
- 5. 如上述,利用 Pulse I-V 量测方式分析於高温及強光下切换特性



圖 4. (左)可控制量測環境之實驗平台(環境氣氛:大氣、真空、氧氣、水氣、 氮氣。溫度:4K~400K) (右)實驗平台腔體內部。



圖 5. 不同波長之單色光量測分析元件開關特性

參、主要發現與結論

隨著全球人口急遽成長,在有限地球資源情況下,能源短缺成近年來急需 關注的課題,其中,節能的應用當前正被積極發展,而電致變色(Electrochromic, EC)技術在節能產品中扮演重要的角色。電致變色的應用除了製作成建築的節 能智慧窗,還能應用於汽車天窗等裝置,並透過施加偏壓來調變玻璃顏色,當 變色時吸收外在的太陽紅外光,降低入射室內的紅外光強度,進而降低室內溫 度和空調設備使用量,並達到節能效果。然而,當變色玻璃長時間在太陽光曝 曬下,高溫的工作環境和高強光照射,易導致薄膜材料特性劣化,而使元件變 色特性改變,甚至降低元件的可靠度。

本計畫預期利用半導體電性量測平台,量測變色元件的基本電性,並調變 不同的電壓波形並結合照光系統,來觀察電致變色元件在開關時的穿透度變 化,進而分析變色特性,包括功率消耗與元件劣化原因,也搭配溫度控制系統, 來觀察不同工作溫度下,元件的變色特性與可靠度分析。其中,強光照射系統 與溫控系統用於模擬元件於強光或高溫環境下的工作環境。此外,也透過材料 分析技術,比如穿隧式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)和能 譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)等儀器,進一步分析元件內部結構、 探討薄膜成份及材料缺陷。最後,統整上述的分析成果,包括元件變溫電性基 本特性量測分析和可靠度量測分析,搭配材料分析,提出電致變色的物理模型, 並以高可靠度與高工作溫度下穩定的變色特性為目標,設計出最佳的電致變色

一、 元件組成及横切面分析

(一)元件製備

本計畫所使用的電致變色元件製作方法為,先在玻璃基板上以 sputter 濺鍍 170nm 的銦錫氧化物(ITO)作為下電極後,再利用反應式直流磁控濺射系統 (reactive dc magnetron sputtering, DCMS)製備約 60 nm 的氧化鎳(NiO)作為元件 陰極材料。其中,為了將 Li 離子製備至元件中,我們將 Li 摻雜至五氧化二鉭 (Ta2O5)層中,使 Li 離子能夠儲存,形成 Li:Ta2O5,並藉由電壓在陽極或陰極材 料間移動。接著,為了使元件達到互補性的變色特性,透過 DCMS 製備 220 nm 三氧化鎬(WO₃)陽極,其變色特性與NiO 陰極互補。最後,再鍍膜完 ITO 作為 上電極後,完成結構為 ITO/WO₃/Li:Ta₂O₅/NiO/ITO 的電致變色元件。其中, WO₃ 為變色層,NiO 為離子儲存層,Ta₂O₅ 為離子傳導層。此外,為了研究邊 角的尖端電場效應對元件特性是否有影響,因此,在 ITO 層及 ITO/WO₃ 層定義 圖形,並分別命名為 w/o patterned 和 w/ patterned,結構示意圖如圖 6。

w/o patterned

w/ patterned



圖 6. 電致變色元件結構示意圖

(二)元件組成及橫切面分析

在量測電致變色元件前,為了確認實際材料厚度,透過 TEM 分析元件, 如圖 7,而 TEM 影像結果顯示元件結構厚度與實驗結果一致,但 Li:Ta2O5 層厚 度在 TEM 影像中並不均匀。為了進一步分析 Li:Ta2O5 層,透過 EDS 元素分析 確認元件材料與元素組成比例,由圖 8 可知,顏色相對較深的 Li:Ta2O5 層中, 氧含量佔約 75%,而相對較淺色的 Li:Ta2O5 層的氧含量則更高。



圖 7. 電致變色元件 TEM 結構及 EDS 元素分析





二、 元件變溫基本特性量測分析

(一) 基本電性及光性量測設備架設

為了能準確分析電致變色元件電性及光性,我們利用安捷倫 B1500A 半導 體分析儀系統,如圖 9,量測元件基本電性,並分析不同電壓下的元件特性。 此外,為了量測變色元件在不同電壓下的變色特性,可以透過在試片下方架設 自光或不同波長單色光,如圖 10,並於試片上方架設光纖來接收光訊號。溫控 系統如圖 10,加熱板如圖 11,先將元件放在加熱板上,透過溫控系統調變溫度, 可以模擬元件在不同工作環境的溫度。實驗中,分析元件在不同工作條件下的 變色程度,取約 560nm 光強度的變化作為穿透度的觀察。



圖 9. 安捷倫 B1500A 半導體分析儀系統



圖 10. 元件量测方式架設



圖 11. 元件加熱板架設

(二) 元件光性量測的電壓波形

量測電致變色元件光性時,先將上下電極下針,並固定下電極接地,上電 極給電壓(Vcolor),透過持續施加電壓(DC sampling)的方式使元件進行變色,如 圖 12,而電壓條件為-1V、-3V、-5V 及-7V 持續施加 60 秒,使元件變色程度達 到近飽和。其中,每一次的變色條件施加後,會接著施加正偏壓使元件顏色變 回透明,回到相同初始亮態穿透度,再接續下一個變色條件。此外,也透過加 熱板模擬高溫工作環境(常溫(RT)、60°C和 85°C),觀察變色特性的變化。



圖 12. 元件在不同偏壓下之量测方式

(三) 元件常溫下光性量測

首先,量測元件常溫下的光特性,模擬常溫(RT)約 300K 工作環境下的變 色。在 w/o patterned 的元件中,當元件施加-1V 偏壓(Vcolor)時,透過圖 13 光波 長(wavelength)對光強度(Intensity)圖得知,持續 60 秒的-1V 下,光強度與 0V 時 的相比,有略為下降的趨勢。接著,將偏壓施加至-3V,可看出光強度明顯下 降,與 0V 下的光強度相比降低約 15%。進一步將偏壓施加至-5V,光強度再下 降約 15%,變色特性提升。接著,預期隨著偏壓(Vcolor)越負光強度越低,便將 偏壓增加至-7V,光強度則如預期,大幅降低至約 0V 的 2.5 倍,表示元件變色 程度能隨著施加偏壓而增加。



圖 13. w/o patterned 元件在不同偏壓下,持續 60 秒後所量測到的光強度



圖 14. w/o patterned 元件在不同偏壓下,0 到 60 秒之隨時間的光穿透度變化

此外,進一步分析元件施加偏壓下隨時間之變色程度變化,分析了0到60 秒過程中元件穿透度變化。由圖14可知,施加-1V電壓時,元件穿透度雖隨著 時間的增加有下降的趨勢,但整體穿透度下降量相對並不明顯。將電壓施加至 -3V,可看出穿透度隨時間增加有明顯的下降趨勢,在60秒時穿透度降低至約 0.65。至於-5V,能使穿透度降低至約0.55。進一步將電壓施加至-7V,60秒後, 穿透度可達約0.45。雖然變色程度隨電壓增加穿透度越低,但整體變色速度仍 舊相對緩慢,需持續施加一定時間才能有效阻擋光線進入。

由於 w/o patterned 結構在光特性上表現並不出色,故我們利用將 WO3 層進 行圖案定義,並預期能有效提升元件變色能力及操作速度。在 w/ patterned 的元 件中,先施加-1V,可由圖 15 光波長對光強度圖看出,持續 60 秒-1V 下,光強 度與 0V 表現相當,無法在小電壓下驅動元件。接著,偏壓施加至-3V,光強度 明顯下降,與 0V 相比光強度降低約 25%。至於-5V,可使光強度再下降約 10%。 隨著偏壓增加至-7V,光強度更低,低至 0V 的 3 倍,表示 WO3 層在進行圖案 定義後變色程度隨著施加偏壓而增加。



圖 15. w/ patterned 元件在不同偏壓下,持續 60 秒後所量測到的光強度

此外,進一步分析元件在不同偏壓下,0到60秒間隨時間的變色程度。元 件在-1V的狀態下,如圖16,持續60秒間,穿透度維持在約0.8,不隨時間變 化。若施加至-3V,可看出穿透度隨時間明顯下降,僅在10秒內即可下降至 0.65,下降速度相對快,持續至60秒後,穿透度可至約0.6。至於-5V,穿透度 能下降至約0.4,-7V則至約0.3。相比 w/o patterned 元件,w/ patterned 元件擁 有更優異的變色能力,即證實透過WO3的圖案定義,可以為一種提升切換速度 及變色能力的方法。



圖 16. w/ patterned 元件在不同偏壓下,0 到 60 秒之隨時間的光穿透度變化

(四)元件 60°C下光性量测



圖 17. w/o patterned 元件在 60°C不同偏壓下,持續 60 秒後所量測到的光強度

為了觀察元件在高溫下的變色特性差異或劣化,透過透明加熱板提高溫度 至 60°C,量測元件光特性,模擬 60°C(約 333K)工作環境下的變色。在 w/o patterned 的元件中,當元件施加-1V 偏壓(Vcolor)時,透過圖 17 光波長(wavelength) 對光強度(Intensity)圖得知,持續 60 秒的-1V 下,光強度與 0V 時的相比,有些 微下降趨勢。接著,將偏壓施加至-3V,可看出光強度明顯下降,與 0V 下的光 強度相比降低約 12%。-5V 時 21%,-7V 時可至 30%,光強度趨勢與常溫下類似,變色程度能隨著施加偏壓增加而增加。

至於元件施加偏壓下隨時間之變色程度變化,0 到 60 秒過程中元件穿透度 變化由圖 18 可知,施加-1V 電壓時,穿透度下降不明顯,穿透度 60 秒後僅至 約 0.64。-3V 時,有較為明顯的穿透度下降,在 60 秒時穿透度降低至約 0.58。 -5V 時 0.52,-7V 時 0.44。高溫 60°C下,w/o patterned 元件隨著偏壓越大,穿 透度仍可穩定下降,類似於常溫下的變色特性。



圖 18. w/o patterned 元件在 60℃不同偏壓下,0 到 60 秒隨時間的光穿透度變化



圖 19. w/ patterned 元件在 60°C不同偏壓下,持續 60 秒後量測到的光強度

至於 w/ patterned 的高溫 60°C的元件特性,可由圖 19 光波長對光強度圖看 出,持續 60 秒-1V 下,光強度與 0V 表現相當,小電壓無法驅動元件。接著, 偏壓施加至-3V,光強度些微下降,與 0V 相比光強度降低約 5%。-5V 時 15%, -7V 時 44%。與常溫相比,小電壓下的變色能力大幅下降。

至於元件施加偏壓下隨時間之變色程度變化,0 到 60 秒過程中元件穿透度 變化由圖 20 可知,維持 60 秒施加-1V 時,穿透度下降不明顯。-3V 時穿透度 可至 0.63,-5V 時 0.56,-7V 時 0.37。高溫 60°C下,w/patterned 元件隨著偏壓 越大,相較常溫,穿透度下降量變小。



圖 20. w/ patterned 元件在 60°C不同偏壓下,0 到 60 秒隨時間光穿透度變化

(五) 元件 85℃下光性量测



圖 21. w/o patterned 元件在 85℃不同偏壓下,持續 60 秒後所量測到的光強度 為了更加觀察元件在高溫下的變色特性差異或劣化,將透明加熱板提高至 更高溫度至 85℃,量測元件光特性,模擬 85℃(約 358K)工作環境下的變色。
在 w/o patterned 的元件中,當元件受-1V 偏壓(V_{color})下,透過圖 21 光波長 (wavelength)對光強度(Intensity)圖得知,持續 60 秒的-1V,光強度與 0V 時的相 比,近乎沒變化。接著,將偏壓施加至-3V,可看出光強度些微下降,與 0V 下 的光強度相比降低約 5%。-5V 時 17%,-7V 時可至 29%,光強度趨勢與 60℃ 下類似,變色程度能隨著施加偏壓增加而增加,但變色程度較差。

至於元件施加偏壓下,隨時間之變色程度變化,0 到 60 秒過程中元件穿透 度變化由圖 22 可知,施加-1V 電壓時,穿透度幾乎不下降。-3V 時,有較為明 顯的穿透度下降,在 60 秒時穿透度降低至約 0.63。-5V 時 0.55,-7V 時 0.47。 高溫 85℃下,w/o patterned 元件隨著偏壓越大,穿透度仍可穩定下降,類似於 常溫或 60℃下的變色特性趨勢。



圖 22. w/o patterned 元件在 85℃不同偏壓下,0 到 60 秒隨時間的光穿透度變化



圖 23. w/ patterned 元件在 85℃不同偏壓下,持續 60 秒後量測到的光強度

至於 w/ patterned 的高溫 85°C的元件特性,可由圖 23 光波長對光強度圖看 出,持續 60 秒-1V、-3V 和-5V 下,幾乎無變色特性。施加至-7V 後,才可以驅 動元件變色。與常溫和 60°C的特性相比,特性更差。至於元件施加偏壓下隨時 間之變色程度變化,0 到 60 秒過程中元件穿透度變化由圖 24 可知,-7V 時 0.37。



圖 24. w/ patterned 元件在 85℃不同偏壓下,0 到 60 秒之隨時間的光穿透度變化 (六) 元件變溫光特性比較

比較元件變溫變電壓數據,將持續變色 60 秒後,元件在 RT 下,從亮態到 暗態的穿透度變化量整理如圖 25。常溫下,偏壓(Vcolor)時(-3V、-5V 和-7V), w/ patterned 元件的特性較好,然而升上高溫(60°C)後如圖 26,剩下偏壓(-5V 和 -7V)時,特性較好,最後到了高溫(85°C)後如圖 27,僅剩偏壓(-7V)時,特性較 好。w/ patterned 元件隨著溫度越高,相同電壓下,與 w/o patterned 元件相比, 特性越來越差。至於 w/o patterned 元件,則相對高溫下,變色特性雖然變差, 但隨高溫變差的程度相對 w/ patterned 元件,較不敏感。綜觀來看,比較兩種元 件變溫變電壓的穿透度變化量如圖 28,兩者的變色特性雖然有差,但對於不同 的應用各有其優勢之處。w/ patterned 對於溫度的敏感度比較敏感,且隨著電壓 改變,穿透度變化量差異也比較大。若是用於常溫下高偏壓下的應用,w/ patterned 元件佔有比較大的優勢,然而其難在高溫工作環境保維持變色能力, 且透過偏壓調控的變色程度也比較大,對於精密灰階的應用,較難適應。至於 w/o patterned,則在高溫保有穩定的變色特性,且隨著偏壓改變,變色程度變化 幅度較小,適用於較為精密的灰階調控。



圖 25. w/o patterned 和 w/ patterned 元件在 RT 不同偏壓下, 持續 60 秒後變色



的穿透度變化量長條圖

圖 26. w/o patterned 和 w/ patterned 元件在 60°C不同偏壓下,持續 60 秒

後變色的穿透度變化量長條圖



圖 27. w/o patterned 和 w/ patterned 元件在 85℃不同偏壓下,持續 60 秒



後變色的穿透度變化量長條圖

三、 元件變溫暫態電流測量特性分析

(一) 離子位移電流

離子的移動速度在電致變色元件中是其性能重要參數之一,當離子受電壓 驅動的移動速度越快,則變色速度越快,因為相同時間下,有越多的離子置入 氧化鎬。變色速度的快慢除了直接量測元件穿透度變化,也可以透過電性量測 手法來分析出材料內部的物理參數,間接佐證變色效率好壞,比如透過量測離 子位移電流(ITIC, isothermal transient ionic current),可分析離子擴散係數。

圖 28. w/o patterned 和 w/ patterned 元件在 RT 和 60℃和 85℃不同偏壓下,持續 60 秒後變色的穿透度變化量長條圖

當施加跨壓在元件兩端時,離子會受電場驅動而飄移,並進而改變絕緣層 表面電荷量,因為離子在材料內部散亂分布造成的空間電荷效應會感應出表面 電荷,而ITIC 電流量測便是根據離子連續方程式和離子流,推導出電流公式。 離子分布造成的空間電荷效應如圖 29(a),假設 y和 z 方向為均勻,只考慮 x 方 向上的變化,以鋰離子(Li⁺)為例,在厚度d的電容中,當Li⁺含有 $\rho_{s,Li}$ (=n(dx)) 距離電極x處時,則此電極側感應出電子 $\rho_{s,L}$ (= $-\frac{d-x}{d}\rho_{s,Li}$),另一側電極的感應 量為 $\rho_{s,R}$ (= $-\frac{x}{d}\rho_{s,Li}$),其中,q為單位電荷庫倫量,n為Li⁺電荷密度,dx為Li⁺ 所佔有體積在 x 方向上的邊長是 Delta 函數。因此,當Li⁺分布改變 $\Delta \rho_{s,Li}$,會 造成表面電荷量改變 $\Delta \rho_s$,如圖 29(b),而造成電流

$$J = \frac{\Delta \rho_s}{dt} = \frac{1}{d} \sum_x v_{Li}(x) \Delta \rho_{s,Li}(x)$$

(1)

其中, $\Delta \rho_s$ 為表面電荷改變量, $v_{Li}(x)$ 為不同 x 軸上位置的 Li⁺移動速度, $\Delta \rho_{s,Li}(x)$ 為不同 x 軸上位置的 Li⁺移動量,另外假設均匀材料,即 $\mu_{Li}(v_{Li} = \mu_{Li}E)$ 在 x 軸 上為定值。



圖 29. (a)電容中空間電荷所感應出來的表面電荷ρ-x 圖、E-x 圖、能帶圖及(b)
 電容中空間電荷移動所造成表面電荷變化ρ-x 圖、E-x 圖、能帶圖
 (二)離子位移電流模型

先前,G.Frenning et al.提出完整電流公式的推導,然而公式太過複雜,難 以用來實際數據的分析。因此,分析 ITIC 通常會討論在特殊情況下。首先,考 慮離子所受的電場 E,大致可分為二個部分,一種為外部所施加的偏壓

 $E_{external}$, 一種為受空間電荷(SC, space-charge)效應造成的電場變化 $E_{sc}(x, t)$,

便是 $E(x,t) = E_{external} + E_{SC}(x,t)$ 。接著, 簡化情況, 排除空間電荷的影響,

即材料內部不存在空間電荷,淨電荷為零,電場即 $E = E_{external}$,且電流公式

亦被簡化,以Li+為例,從公式(1)簡化成

$$J = qv_{Li} + n_{Li} + \tag{2}$$

,其中,q為單個離子所帶電荷量,v_{Li}+為Li⁺移動速度,n_{Li}+為Li⁺單位體積中 移動中的數量。從公式(2)可以直接的看出,電流大小與當下離子同時在移動的 數量呈正比。以不考慮空間電荷的影響為假設,G. Greeuw et al. 提出在 MIM 結構中,離子受到電場驅動從 MI 介面注入絕緣層,並在定電壓下的電流-時間 圖(I-t)中,可以看到電流峰值,如圖 30。峰值前的電流隨時間上升區段,是因 為有越來越多離子注入到絕緣層內,至於開始下降區段,便是因為離子抵達致 另一側 MI 介面時,無法繼續前進,所以電流開始下降。因此,此峰值的出現 時間可以被粗估為離子從 MI 介面擴散致另一側 MI 介面所需時間,如圖 30, 公式即

$$\tau = \frac{d}{v} \tag{3}$$

,其中, τ 為零秒至峰值所需時間,d為絕緣層厚度,v為離子移動速度,此外,透過愛因斯坦方程式的轉換 $D = \mu k_B T$,和 $v = \mu E = \mu (V/d)$,可得到擴散係數

$$D = \frac{d^2 k_B T}{\tau q V} \tag{4}$$

, 並且此種分析手法已經常見地被使用在許多 ITIC 量測的文獻中。



圖 30. 離子注入電流-時間圖

然而,對於此電致變色元件,如果要套用上述方法並不嚴謹,因為G. Greeuw et al. 所提出的是離子的初始狀態是從邊界開始注入,相比此元件為離 子初始狀態就均勻存在絕緣層內部,並不相同。至於G. Frenning et al. 所提出 的模型,雖然更為接近此種狀況,但是公式太過複雜,而沒有應用於實際數據 分析的價值。因此,此元件使用 M. Watanabe et al. 所提出的模型,此模型較為 適用於此元件,結合類似於G. Greeuw et al. 模型,並簡化空間電荷效應造成的 電場差異,意即 $E(x,t) = E_{external} + E_{SC}(x,t) \approx E_{external} + E_{SC}^* = constant, 離$

子受到的電壓從 $V(E = E_{external})$ 變成 $V^*(E^* = E_{external} + E_{SC}^*)$ 。



圖 31. (a)離子從均勻分布至累積介面的電流-時間圖,(b) 離子注入的電流-時間 圖,(c)離子初始均勻分布在材料內部,(d)離子受電場開始朝 MI 介面累積,(e) 離子累積在 MI 介面,(f)離子受電場從累積在電極側到注入材料內,(g) 離子

累積在另一側 MI 介面及(h) 1/τ-V 圖

M. Watanabe et al. 所提出的模型中,先透過施加偏壓讓離子累積在單邊的 MI介面,如圖 31(c)-(e),此時,電流值類似於指數衰減函數,如圖 31(a)。初 始狀態時,離子均勻散佈在絕緣層中,受到偏壓全部同時移動,並隨時間推移, 開始有離子抵達 MI介面處,並停下來,因此,電流最高值會出現在初始狀態, 並隨時間衰減。

接著,再施加反向電壓讓離子往另一側 MI 介面累積,由於此時的初始位

置是先累積再擴散,如圖 31(e)、(f)、(g),類似於 G. Greeuw *et al.* 模型中的載 子從 MI 介面注入絕緣層,因此,It 圖中會有電流峰值如圖 31(b),再透過計算 此峰值出現的時間,並量測不同電壓下的峰值,統計後,做 1/ τ -V 圖如圖 31(h), 線性趨勢線交於 x 軸處為 E_{sc}^{*} 的估算, τ 為不同電壓 V 下零秒至峰值所需時間。 其中,圖 31(a)中的電流在 M. Watanabe *et al.* 所提出的模型中,等效固定 電場 $E \approx E_{external} + E_{sc}^{*}$ 與有限離子數目的考慮下,並加上 G. Frenning *et al.* 後 來所提出的考慮,完整的電流公式為

$$J = J_p(V^*, t) + J_{e^-}(V^*) + \frac{\sigma_{Li^+}V^*}{d}exp(-\frac{\mu_{Li^+}V^*}{d^2}t)$$
(5)

,其中, J_p 為極化電流, J_e -為介電質漏電流, $\sigma_{Li}+(\sigma_{Li}+=n_{Li}+q\mu_{Li}+)$ 為 Li^+ 導電 率,d為絕緣層厚度, V^* 為考慮 E_{SC}^* 的等效電壓, μ_{Li} +為 Li^+ 遷移率。然而, J_p 必 須考慮在沒有 Li^+ 的情況下量測絕緣層電流,對於此元件來說並不容易達到, 因此,我們簡易地整理公式,進而避開 $J_p n J_e$ -的參數分析,直接地透過J取出 μ_{Li} + $n n_{Li}$ +。 (三) 離子擴散係數萃取

此次元件 w/o patterned 和 w/ patterned 的V*量測,操作條件為一端接地一端 施加偏壓 V,使離子從均勻分布到累積在 MI 介面,示意圖如圖 31(c)-(e),並再 掃反向偏壓,示意圖如圖 31(e)-(g),反向偏壓的 I-t 圖分別如圖 32(a)、(c),有 如同圖 31(a)的電流峰值,並統計不同偏壓下出現峰值的時間τ,做 1/τ-V 圖分 別如圖 32(b)、(d),並得出 w/o patterned 和 w/ patterned 的V*分別約為上電極施 加的偏壓再扣掉 0.507V 和 0.491V。



圖 32. (a)及(c)分別為 w/o patterned 和 w/ patterned 中離子受到不同電壓下的離 子注入電流-時間圖,(b)及(d)分別為 w/o patterned 和 w/ patterned 的 1/τ-V 圖

首先,我們先施加偏壓使 Li⁺累積在 NiO 那側,並施加大小更大一點的反向偏 壓,擴散回 WO₃,最後,再施加偏壓讓 Li⁺累積在 NiO 那側,由於此時,因為 擴散入 WO₃時是給予更大的偏壓,因此有部分 Li⁺會被留住,使得第一次與第 二次累積在 NiO 介面的 I-t 圖不同,因為移動中的 Li⁺總數目不同,其中,因為 總數不同氮相差不多,因而假設兩次的累積並不會造成 V^* 得太大變化,即 $J_p(V^*,t) + J_e^-(V^*) \approx constant, 並把第一次累積在 NiO 介面的電流<math>J_1(t)$ 和第二 次 $J_2(t)$ 相減,並可得到電流差異

$$\Delta J = J_1 - J_2 = \left(n_{1,Li^+} - n_{2,Li^+}\right)q\mu_{Li^+} \frac{v^*}{d} \exp\left(-\frac{\mu_{Li^+}v^*}{d^2}t\right) \tag{6}$$

,其中,n_{1,Li}+和n_{2,Li}+分別為第一、二次累積時移動中的Li⁺總數目。接著,我 們透過ΔJ和t的線性關係

$$\ln(\Delta J) = -\frac{\mu_{Li} + V^*}{d^2} t + \ln\left[(n_{1,Li} + -n_{2,Li} +)q\mu_{Li} + \frac{V^*}{d}\right]$$
(7)

,其中,趨勢線的斜率可以取出 Li+遷移率。

此次元件 w/o patterned 和 w/ patterned 的第一、二次累積分別如圖 33(a)、 (c),帶入公式(7)後分別如圖 33(b)、(d),其中,V*分別約為 *IV-0.507V=0.493V* 和 0.7V-0.491V=0.209V,d為 380nm,並計算出µ_{Li}+分別為 3.13*10⁻⁸ cm²/V s 和 9.31*10⁻⁸ cm²/V s。



圖 33. (a)及(c)分別為 w/o patterned 和 w/ patterned 中在不同離子總數下的 離子累積電流-時間圖,(b)及(d)分別為 w/o patterned 和 w/ patterned 的 ln(ΔI)-t

圖

總結上述,w/patterned 的元件µ_{Li}+較好,從實際實驗數據也可發現,相同時間與施加偏壓下,w/patterned 的元件穿透度變化量較多。未來實驗,將透過 變溫,嘗試萃取離子遷移率與溫度之間的關係。

(四) 元件常溫暫態電流測量特性分析

以簡化過的離子電流公式 J = qv_{Li}+n_{Li}+為基礎,其中, q 為單個離子所帶 電荷量, v_{Li}+為 Li⁺移動速度, n_{Li}+為 Li⁺單位體積中移動中的數量,透過此公 式粗略地理解內部離子移動的狀況。從公式可以理解到,由於此次元件中,離 子主要為 Li⁺,因此,當電流上升時,主要可能為移動中的 Li⁺變多或是 Li⁺移 動速度變快。



圖 34. w/o patterned 元件在常溫不同偏壓下電流-時間疊圖



圖 35. w/o patterned 元件在常溫不同偏壓下電流-時間圖

從圖 34 可以觀察電流在 w/o patterned 元件不同偏壓下的電流-時間疊圖,發現起始電流(t = 0s)隨著電壓越大電流越大,可以推測為,由於電壓越大,瞬

間驅動的 Li⁺數目越多,隨著時間越久,電流趨於平緩,且平緩的電流值隨著 電壓越大,也有電流越大的趨勢,可能因素為漏電流或是速度較為趨緩的變色 反應。其中,分別觀察每個電壓條件下電流,如圖 35,不同電壓下電流隨時間 趨勢一致。



圖 36. w/ patterned 元件在常溫不同偏壓下電流-時間疊圖



圖 37. w/ patterned 元件在常溫不同偏壓下電流-時間圖

圖 36 可以觀察電流在 w/ patterned 元件不同偏壓下的電流-時間疊圖,與圖 34 的 w/o patterned 元件趨勢類似,電壓越大初始電流(t = 0s)越大,即瞬間驅動 的 Li⁺數目越多,但特別的是,相比 w/o patterned 元件,電流隨時間抬升,可能 因素為速度較劇烈的變色反應,推測為 Li⁺移動速度變快,即 Li⁺進入 WO₃ 層, 且推測為離子在 WO₃ 層相對在 Li:Ta₂O₅ 層內部擴散係數更快,而不可能是漏電 流,因為通常漏電流不隨時間改變,且為一低電流固定值。此外,分別觀察每 個電壓條件下電流,如圖 37,不同電壓下電流隨時間趨勢一致。

特別的是,小偏壓(-1V和-3V)時,電流是先下降再隨時間抬升,而大偏壓 (-5V和-7V)下,則無此現象,推測為Li:Ta2O5層和WO3層介面存在類似離子減 速層,因此,電流通常會隨時間降低,然而w/opatterned元件在中後段的量測 過程(10s~60s)中,如圖34、35,電流相較w/patterned元件沒那麼明顯,且電 流值也比較小,又WO3層兩元件材料性質接近,因此,推測為w/patterned元 件具有較好的電場驅動離子注入,與光特性結果預期相同,可能為邊角的電場 效應輔助w/patterned元件,使其光特性較好。 (五)元件60℃暫態電流測量特性分析



圖 38. w/o patterned 元件在 60℃不同偏壓下電流-時間疊圖

從圖 38 中,可以觀察電流在 w/o patterned 元件不同偏壓下的電流-時間疊 圖,發現起始電流(t = 0s)隨著電壓越大電流越大,由於電壓越大,瞬間驅動的 Li⁺數目越多,且隨時間和電壓抬升,電流都有上升的趨勢,相較常溫下的電流, 如圖 35,60°C下的反應更劇烈,推測為高溫促使離子擴散係數提升,擴散係數 大致可以考慮為一種熱反應,即溫度越高,擴散係數通常越大,又擴散係數與 遷移率間存在愛因斯坦方程式,因此,溫度越高,受電場驅動的離子速度越快, 而在電流表現上,相較常溫,60°C下有更劇烈的反應。此外,分別觀察每個電 壓條件下電流,如圖 39,不同電壓下電流隨時間趨勢一致。



圖 40. w/ patterned 元件在 60℃不同偏壓下電流-時間疊圖

圖 40 可以觀察電流在 w/ patterned 元件不同偏壓下的電流-時間疊圖,圖 41 為分別電壓條件下的電流,圖 40、41 與圖 38 的 w/o patterned 元件趨勢類似, 電壓越大初始電流(t = 0s)越大,即瞬間驅動的 Li⁺數目越多,但特別的是,大偏 壓(-5V)時,電流出現峰值,相較小偏壓(-1V和-3V),電流卻沒有峰值,推測為 離子高溫造成的較高離子擴散係數且高電壓,促使離子速度快,又離子大量進 入WO3後,對後續要再注入WO3層的離子更難注入,因為離子間存在庫倫排 斥力,減緩後續的速度,可以認知為元件接近飽和的變色反應,而由於注入速 度的差異,變造成電流上的峰值。

當電壓持續施加到-7V後,卻在接近初始電流的位置,電流出現先下降在 抬升,不過小偏壓卻沒出現,通常情況下,離子速度越快,越不會有此現象, 然而卻在大偏壓下出現,可以推測為-7V驅動相比小偏壓更多的離子,而當離 子越多至一定量後,則庫倫排斥力越明顯,Li:Ta2O5層和WO3層介面的離子減 速層的減速效果越明顯。



圖 41. w/ patterned 元件在 60°C不同偏壓下電流-時間圖

(六) 元件 85℃暫態電流測量特性分析



圖 42. w/o patterned 元件在 85℃不同偏壓下電流-時間疊圖



圖 43. w/o patterned 元件在 85℃不同偏壓下電流-時間圖

從圖 42 中,可以觀察電流在 w/o patterned 元件不同偏壓下的電流-時間疊圖,發現起始電流(t = 0s)隨著電壓越大電流越大,由於電壓越大,瞬間驅動的

Li⁺數目越多,且隨電壓抬升,電流有上升的趨勢,然而趨勢卻不如常溫與 60°C 之間差異的趨勢,小偏壓(-1V、-3V 和-5V)時,電流類似於常溫下的反應,而 施加至-7V後,預期反應更劇烈,而電流類似於 60°C的特性,推測為 85°C高溫 相較常溫與 60°C存在劣化機制,高溫由於離子本身熱運動激烈,而容易互相撞 擊並散射,相同電壓下電流驅動能力下降。其中,各別電壓條件下電流,如圖 43。



圖 44. w/ patterned 元件在 85℃不同偏壓下電流-時間疊圖



圖 45. w/ patterned 元件在 85℃不同偏壓下電流-時間圖

圖 44 可以觀察電流在 w/ patterned 元件不同偏壓下的電流-時間疊圖,圖 45 為分別電壓條件下的電流。電流趨勢與 60℃下的接近,與預期的 85℃更高 溫度會有更劇烈的反應特性,然而推測 85℃下,由於溫過高,而存在劣化機制。

四、 元件變溫電性可靠度量測分析

除了量測變溫的光電特性之外,考量到實際應用,穩定的產品可靠度,也 是電致變色元件的指標之一,比如狀態保持力,好的保持力,可以讓元件保持 在變色狀態更久,而降低需要持續給電壓來維持變色的頻率,進而降低元件功 耗與使用次數,來更加達到節能效果和延長產品壽命。本實驗中,量測 W/ patterned 和 w/o patterned 元件在不同溫度下的狀態保持力,觀察變色狀態下, 多少時間內會回復穿透度至接近亮態。量測方法為,先在常溫下,給予偏壓(Vcolor) 持續 60 秒,來達到暗態,並訂為初始值,接著,再讓元件在不同溫度下進行烘

43

烤,並不給偏壓只量穿透度,觀察穿透度的回復速度,即保持暗態的能力。從
圖 46 可以觀測其穿透度隨時間的變化,從 10 秒至 1000 秒,觀測 10、30、50、
100、200、300、400、500、650、800 和 1000 秒。常溫下,兩元件大致會在 1000
秒內從暗態回到亮態,因此,定觀測時間為 1000 秒。



圖 46. w/o patterned 和 w/ patterned 元件不同温度下的變色狀態可靠度

在 w/ patterned 元件中,高溫 60℃和 85℃的烘烤下,平均退色速度(穿透度 變化量/單位時間)都比常溫慢,但特別的是在穿透度-log(時間)圖中,其斜率大 部分都小於常溫下,即退色速度較慢,1000 秒後沒回到亮態,狀態保持力較好, 推測為高溫下退色比常溫慢,因為量測過程不加偏壓,所以離子回復主要靠擴 散,而高溫雖然擴散係數高,但也容易造成散射,即存在兩種機制在平衡狀態 保持力。然而,60℃和 85℃相比,則 85℃退色速度快,推測為高擴散係數影 響大於散射的影響,所以表現為狀態保持力變差。

至於 w/ patterned 元件, 變溫的退色速度趨勢與 w/ patterned 元件相同,特別的是,初始時間(0s~10s)內,高溫下,穿透度在 10 秒內瞬間回復接近一半的的變化量,推測為由於在 w/ patterned 元件變色的反應離子數目較多,反應劇烈,所以回復亮態時,短時間內因為離子彼此排斥力大,所以回復速度在初始

時間內很快。

五、 最佳化元件結構評估

根據變溫的光性分析與暫態電流量測及可靠度分析可得知,w/o patterned 和 w/ patterned 元件各有其優缺點,對於不同的應用,有其對應的最適合元件。 在 w/o patterned 元件中,雖然在常溫下大偏壓下,變色特性較差,但相對來說, 此元件有更好的高溫穩定度,且改變偏壓後,穿透度差異較 w/ patterned 元件 小,可以達到更多的灰階色調,且可靠度在 1000 秒的結果中,變溫下相對退色 速度較慢,即狀態保持力較好。至於 w/ patterned 元件,常溫下大偏壓下,相比 w/o patterned 元件,能達到更低的穿透度。整體來說,w/o patterned 元件是比較 好的,考量市售產品的市場大小,廣的工作環境溫度範圍,市場便可涵蓋更多 緯度的城市。

肆、參考文獻

- Robert L Saxe, Steven M Slovak, Srinivasan Chakrapani, and Matthew Forlini, "Suspended particle device light valve film," ed: Google Patents, 2005.
- CD Sheraw, L Zhou, JR Huang, DJ Gundlach, TN Jackson, MG Kane, IG Hill, MS Hammond, J Campi, and BK Greening, "Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates," Applied physics letters, vol. 80, no. 6, pp. 1088-1090, 2002.
- KJ Patel, GG Bhatt, JR Ray, Priya Suryavanshi, and CJ Panchal, "All-inorganic solid-state electrochromic devices: a review," Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 21, no. 2, pp. 337-347, 2017.
- H Yoshimura, Yoshishige Tsuchiya, Hiroshi Mizuta, and N Koshida, "Evidence of carrier accumulation effects on the response enhancement in thin-film electrochromic devices," 2009.
- Kazuki Tajima, Yasusei Yamada, Shanhu Bao, Masahisa Okada, and Kazuki Yoshimura, "Electrochemical evaluation of Ta2O5 thin film for all-solid-state switchable mirror glass," Solid State Ionics, vol. 180, no. 6-8, pp. 654-658, 2009.
- Min-Chuan Wang, Ming-Hao Hsieh, Yung-Chih Chen, and Jen-Yuan Wang, "All-solid-state electrochromic device integrated with near-IR blocking layer for image sensor and energy-saving glass application," Applied Physics Letters, vol. 109, no. 12, p. 123501, 2016.
- Min-Chuan Wang, Yung-Chih Chen, Ming-Hao Hsieh, Yu-Chen Li, Jen-Yuan Wang, Jin-Yu Wu, Wen-Fa Tsai, and Der-Jun Jan, "The improvement of all-solid-state electrochromic devices fabricated with the reactive sputter and cathodic arc technology," AIP Advances, vol. 6, no. 11, p. 115009, 2016.
- Min-Chuan Wang, Yu-Chen Li, Jen-Yuan Wang, Yi-Shiou Chen, Chi-Hung Su, Tien-Hsiang Hsueh, Sheng-Chuan Hsu, Jin-Yu Wu, and Der-Jun Jan,

"The approach of in-situ doping ion conductor fabricated with the cathodic arc plasma for all-solid-state electrochromic devices," AIP Advances, vol. 8, no. 1, p. 015207, 2018.

- AK Jonsson, A-L Larsson, GA Niklasson, and M Strømme, "H+ conduction in solid-state electrochromic devices analyzed by transient current measurements," Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, no. 2, pp. A377-A379, 2005.
- Sami Oukassi, Cédric Giroud-Garampon, Christophe Dubarry, Cédric Ducros, and Raphaël Salot, "All inorganic thin film electrochromic device using LiPON as the ion conductor," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 145, pp. 2-7, 2016.
- AK Jonsson, A-L Larsson, GA Niklasson, and M Strømme, "H+ conduction in solid-state electrochromic devices analyzed by transient current measurements," Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, no. 2, pp. A377-A379, 2005.
- Shankar Bogati and Wolfgang Graf, "Sputtered Si3N4 and SiO2 electron barrier layer between a redox electrolyte and the WO3 film in electrochromic devices," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 159, pp. 395-404, 2017.
- Qingjiao Huang, Guobo Dong, Yu Xiao, and Xungang Diao, "Electrochemical studies of silicon nitride electron blocking layer for all-solid-state inorganic electrochromic device," Electrochimica Acta, vol. 252, pp. 331-337, 2017.
- 14. Hulya Demiryont and David Moorehead, "Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, no. 12, pp. 2075-2078, 2009.
- G. Frenning, and M. Strömme, "Theoretical derivation of the isothermal transient ionic current in an ion conductor: Migration, diffusion, and space-charge effects," J. Appl. Phys., vol. 90, no. 11, pp. 5570-5575, Nov. 2001
- 16. G. Greeuw, and B. J. Hoenders, "Theoretical solution of the transient

current equation for mobile ions in a dielectric film under the influence of a constant electric field," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 9, pp. 3371-3375, Sept. 1983

- M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, "Evaluation of ionic mobility and transference number in a polymeric solid electrolyte by isothermal transient ionic current method," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 2, pp. 736-740, Apr. 1985
- G. Frenning, M. Nilsson, J. Westlinder, G. A. Niklasson, and M. Strömme, "Dielectric and Li transport properties of electron conducting and non-conducting sputtered amorphous Ta₂O₅ films," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 13-14, pp. 2041-2046, Apr. 2001
- G. Greeuw, and J. F. Verwey, "The mobility of Na⁺, Li⁺, and K⁺ ions in thermally grown SiO₂ films," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 8, pp. 2218-2224, Mar. 1984
- M. Strömme, J. Isidorsson, and T. Lindström. "Theoretical analysis of chronoamperometric electrochemical ion intercalation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 7, pp. 2613-2615, Mar. 1999
- A. K. Jonsson, A.-L. Larsson, G. A. Niklasson, and M. Strömme, "H⁺ conduction in solid-state electrochromic devices analyzed by transient current measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 2, pp. A377-A379, Jan. 2005