

Влияние температуры отжига на термохромные свойства пленок оксида вольфрама

М. О. Иванцов, В. И. Шаповалов✉

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

✉ vishapovalov@mail.ru

Аннотация. Статья посвящена изучению термохромных свойств пленок оксида вольфрама, осажденных на подложки из кварцевого стекла методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. Новизна заключается в изучении влияния отжига в вакууме на дисперсию оптических констант. После осаждения аморфные пленки WO_{3-x} обладали низким поглощением в видимом диапазоне длин волн. В результате отжига в вакууме при температуре 600 °С и более в спектрах пропускания образцов возникла широкая полоса поглощения с максимумом в области 900...920 нм, вследствие чего пленки приобрели синий цвет. Термохромизм в пленках WO_{3-x} возник вследствие формирования в их аморфной матрице фазы водородо-вольфрамовой бронзы, которая приобрела экстремум. Установлено, что дисперсию показателя поглощения пленок в ближнем ИК-диапазоне адекватно описывается распределением Брейта-Вигнера. Использование этого распределения позволило установить, что при увеличении температуры отжига степень изменения показателя поглощения возрастает нелинейно, уменьшение уширения спектральной линии имеет насыщение, асимптотическое значение дисперсии показателя преломления уменьшается примерно пропорционально температуре отжига.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, термохромизм, оксид вольфрама, вакуумный отжиг

Для цитирования: Иванцов М. О., Шаповалов В. И. Влияние температуры отжига на термохромные свойства пленок оксида вольфрама // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2022. Т. 15, № 8. С. 5–16. doi: 10.32603/2071-8985-2022-15-8-5-16.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Original article

Effect of Annealing Temperature on the Thermochromic Properties of Tungsten Oxide Films

М. О. Ivantsov, V. I. Shapovalov✉

Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

✉ vishapovalov@mail.ru

Abstract. This work is devoted to the study of thermochromic properties of tungsten oxide films deposited on quartz glass substrates by DC reactive magnetron sputtering. A novelty is the study of the influence of vacuum annealing on the dispersion of optical constants. After deposition, the amorphous WO_{3-x} films had low absorption in the visible wavelength range. As a result of annealing in vacuum at a temperature of 600 °C or more, a broad absorption band appeared in the transmission spectra of the samples with a maximum in the region of 900...920 nm, as a result of which the films acquired a blue color. Thermochromism in WO_{3-x} films arose due to

the formation of a hydrogen-tungsten bronze phase in their amorphous matrix, which acquired an extremum. It has been established that the dispersion of the absorption coefficient of films in the near-IR range is adequately described by the Breit-Wigner distribution. The use of this distribution made it possible to establish that with an increase in the annealing temperature, the degree of change in the absorption index increases nonlinearly, a decrease in the broadening of the spectral line saturates, and the asymptotic value of the dispersion of the refractive index decreases approximately in proportion to the annealing temperature.

Keywords: reactive magnetron sputtering, thermochromism, tungsten oxide, vacuum annealing

For citation: Ivantsov M. O., Shapovalov V. I. Effect of Annealing Temperature on the Thermochromic Properties of Tungsten Oxide Films // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2022. Vol. 15, no. 8. P. 5–16. doi: 10.32603/2071-8985-2022-15-8-5-16.

Conflict of interest. The authors declare no conflicts of interest.

Многие годы хромогенные свойства пленок различных материалов в видимом диапазоне длин волн привлекают внимание специалистов. Эффект обратимого окрашивания возникает в них при различных внешних воздействиях (постоянное электрическое поле, тепловое поле и др.).

В частности, к таким материалам относятся простые оксиды переходных металлов: молибдена [1], [2], ванадия [3], [4], вольфрама [5], [6] и ниобия [7], [8]. Относительное количество статей об электрохромизме пленок, опубликованных с 2001 г. по настоящее время, демонстрирует рис. 1, из которого видно, что наибольший интерес вызывают пленки оксида вольфрама WO_3 . После осаждения пленки оксида вольфрама обычно содержат кислородные вакансии, поэтому корректнее их химическую формулу записывать в виде субоксида WO_{3-x} .

В [9], [10] впервые было установлено, что при воздействии электрического поля происходит изменение оптической плотности пленок WO_{3-x} , приводящее к их окрашиванию в синий цвет. Позднее у этих пленок были обнаружены и другие хромогенные свойства (фото-, газо- и термохромные) [11], [12].

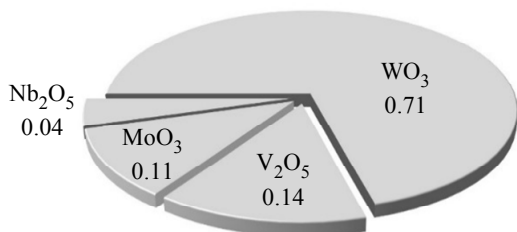


Рис. 1. Публикации об электрохромизме пленок из оксидов разных металлов за период с 2001 г. по настоящее время

Fig. 1. Publications on the electrochromism of films from oxides of various metals for the period from 2001 to the present

Возрастание интереса к пленкам WO_{3-x} иллюстрирует рис. 2. Эти исследования позволили, в частности, создать энергетически эффективные «умные» стекла, которые изменяли прозрачность при воздействии электрического поля [13]–[15], химического, теплового или светового воздействия; зеркал с управляемым коэффициентом отражения [16]. Опубликованы результаты применения пленок WO_{3-x} для изготовления резистивной памяти [17], [18] и т. п.

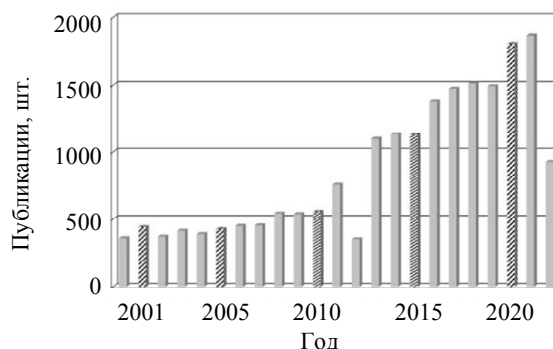


Рис. 2. Количество публикаций о пленках оксида вольфрама за период 2000–2022 гг.

Fig. 2. Number of publications about films of tungsten oxide for the period 2000–2022 years

Новый интерес к пленкам WO_{3-x} связан с зеленой энергетикой. Они могут быть использованы для производства водорода [19], [20], изготовления солнечных батарей [21], [22], водородных топливных элементов [23], сенсоров для обнаружения водорода или водородсодержащих газов [24]–[26]. Известны попытки создания «умных» стекол на основе и фото-, и термохромного эффектов [12], [27], [28].

Окрашивание и обесцвечивание пленок связаны с появлением в них центров окраски F-типа в виде ионов W^{4+} и W^{5+} [29]–[31]. Их появление инициирует межвалентный перенос электронов [32], [33]. В результате в ближнем ИК-диапазоне

оптических спектров пропускания пленок появляются полосы поглощения.

Некоторые сведения о термохромизме пленок WO_{3-x} опубликованы в [34]–[39], однако по ним нельзя составить обобщенное, единое представление об этих свойствах. Изменения в них типа $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ наблюдали авторы публикаций [39]–[41], выполнившие отжиг в вакууме при температуре 300...350 °С. Ионы W^{4+} появились в пленках после отжига при 500 °С, причем в [39] наблюдали утрату пленкой кислорода, а в [40], [41] обнаружили изменение состава от $WO_{2.9}$ до $WO_{2.6}$. В [42]–[44] после отжига при температуре менее 600 °С изменения состава и кристаллических фаз в пленках не обнаружены.

Целью данной статьи состоит в исследовании влияния отжига в вакууме на оптические свойства однослойных образцов, содержащих аморфные пленки WO_{3-x} , осажденные на подложки из кварцевого стекла.

Экспериментальные образцы двух типов были изготовлены методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе в вакуумной камере объемом $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Камера оснащена планарным сбалансированным магнетроном диаметром 60 мм. Осаждение пленок проводили при давлении аргона 0.8 Па, плотности тока разряда 0.02 А/см^2 , напряжении разряда 690 В и скорости роста пленки 65 нм/мин. Входной поток кислорода был установлен на уровне, при котором мишень работала в оксидном режиме [45]. После осаждения образцы первого типа с пленками толщиной 160 нм прошли изотермический отжиг в вакууме при давлении не выше $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Отжиг образцов проводили в течение одного часа в диапазоне температур от 500 до 750 °С, каждый образец подвергался исследованию химического состава и оптических свойств.

Вторая партия образцов WO_{3-x}/SiO_2 с пленками толщиной 460 нм не подвергалась отжигу. Она была изготовлена для изучения оптических свойств неокрашенных пленок. Использование для этих целей более толстых пленок связано с особенностью методики вычисления оптических констант по оптическим спектрам пропускания. Достоверность результатов вычислений возрастает при увеличении толщины пленок [46], [47].

Оптические спектры пропускания образцов измеряли с помощью малогабаритного спектрометра ISM3600 NK3600 (фирма «Nordinkraft-Sensor», Россия). Прибор способен измерять спектры в диапа-

зоне длин волн 250–1100 нм. Прибор имеет разрешение по длине волны не более 2.5 нм и абсолютную ошибку измерения не более ± 0.5 нм.

Для изучения химического состава пленок в работе при комнатной температуре был использован спектрометр НТ-МДТ, Россия, измеряющий рамановские спектры (спектры комбинационного рассеяния света). Сведения о режиме, установленном на приборе при измерениях, можно найти в [36].

На рис. 3 показаны спектральные коэффициенты пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазонах (оптические спектры пропускания) образцов WO_{3-x}/SiO_2 первого типа. После осаждения аморфные [30] пленки оксида вольфрама в образцах WO_{3-x}/SiO_2 обладали низким поглощением (рис. 3, кривая 1). После термообработки они претерпели изменения (рис. 3, кривые 2–7). При температуре отжига 600 °С и более в ближней ИК-области появилась широкая полоса поглощения с максимумом при 900–920 нм, вследствие этого пленки окрасились в синий цвет.

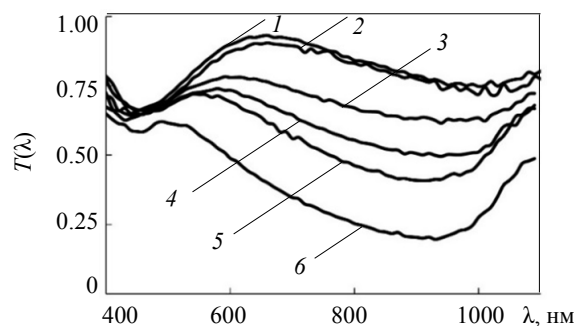
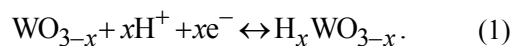


Рис. 3. Спектральные коэффициенты пропускания образцов WO_{3-x}/SiO_2 первого типа после осаждения (1) и отжига в вакууме при температуре: 2 – 500; 3 – 600; 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750 °С

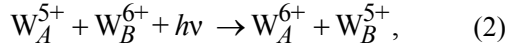
Fig. 3. Spectral transmittances of WO_{3-x}/SiO_2 samples of the first type after deposition (1) and annealing in vacuum at temperature: 2 – 500; 3 – 600; 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750 °С

Коэффициент пропускания T не имеет размерности. Значение 1.00 соответствует 100 %-ному пропусканию света.

Формирование в пленке WO_{3-x} F-центров окраски можно представить в виде следующего процесса. Адсорбированные в порах пленки молекулы воды при повышении температуры диссоциируют и на поверхности служат источником протонов H^+ и свободных электронов. Диффузия этих частиц в пленку приводит к формированию в ней кристаллической фазы водородо-вольфрамовой бронзы (ВВБ):



Концентрация F-центров в пленке при нагреве в вакууме возрастает из-за ухода кислорода из поверхностного слоя [48], [49]. Это позволяет допустить, что наблюдаемое в спектрах на рис. 3 поглощение в ближнем ИК-диапазоне происходит из-за межвалентного переноса электронов [35]–[39]



где W^{5+} и W^{6+} с индексами A и B – близко расположенные ионы вольфрама; $h\nu$ – энергия фотона. Предположение о формировании в пленке WO_{3-x} ВВБ по реакции (1) подтвердили результаты рентгенофазового анализа, приведенные в [35].

Некоторые рамановские спектры, характерные для всех образцов WO_{3-x}/SiO_2 после осаждения, приведены на рис. 4. С помощью деконволюции всех этих спектров удалось выделить четыре полосы поглощения, которые соответствуют пленкам стехиометрического состава WO_3 (табл. 1).

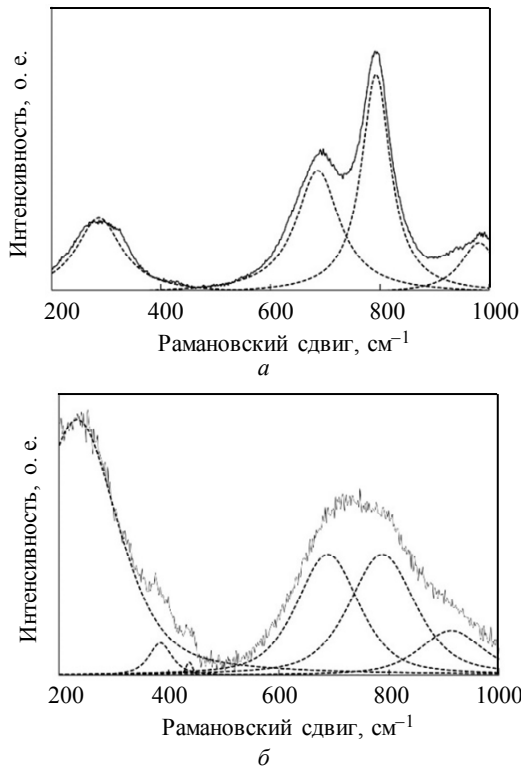


Рис. 4. Рамановские спектры образцов WO_{3-x}/SiO_2 после осаждения (а) и после вакуумного отжига при 750 °С (б).
Эксперименту соответствует тонкая сплошная линия, спектральные компоненты показаны штриховыми линиями
Fig. 4. Raman scattering spectra of the samples WO_{3-x}/SiO_2 as deposition (a) and after vacuum annealing at 750 °C (b).
The experiment corresponds to a thin continuous line, spectral components are shown by dotted lines

Табл. 1. Результаты деконволюции рамановских спектров образцов WO_{3-x}/SiO_2 после осаждения
Tab. 1. Results of deconvolution of Raman spectra of samples WO_{3-x}/SiO_2 after deposition

Линия, см ⁻¹	Мода		Источник
274	O–W–O	Колебательная мода мостиковой связи	[50]
686			
800	W ⁶⁺ –O	Колебательная мода в октаэдре WO ₆	[37]
963	W ⁶⁺ =O	Колебательная мода режима растяжения концевых атомов кислорода	[50]

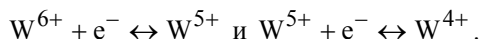
Полоса поглощения при 963 см⁻¹ свидетельствует об аморфности пленок.

После отжига количество полос в рамановских спектрах образцов WO_{3-x}/SiO_2 стало иным (рис. 4, б и табл. 2). Полоса поглощения при 963 см⁻¹ исчезла из них, что указывает на уменьшение в пленке доли аморфной фазы, но появилась полоса при 436 см⁻¹, указывающая на развитие кристаллической фазы. Эта полоса отражает режим растяжения концевых атомов кислорода W⁵⁺=O и указывает на появление в пленке ионов W⁵⁺. Об этом же свидетельствует полоса при 384 см⁻¹, отражающая колебания связи W⁵⁺–O в октаэдре WO₆. Но кроме ионов W⁵⁺ в пленке появились и ионы W⁴⁺, на что указывает полоса при 233 см⁻¹, отражающая колебательные моды мостиковой связи O–W⁴⁺–O.

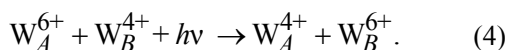
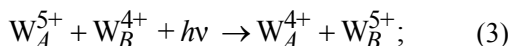
Табл. 2. Результаты деконволюции рамановских спектров образцов WO_{3-x}/SiO_2 после отжига при 700 °С
Tab. 2. Results of deconvolution of Raman spectra of samples WO_{3-x}/SiO_2 after annealing at 700 °C

Линия, см ⁻¹	Мода		Источник
233	O–W ⁴⁺ –O	Колебательная мода мостиковой связи	[51]
384	W ⁵⁺ –O	Колебательная мода в дефектном октаэдре WO ₆	[52]
436	W ⁵⁺ =O	Колебательная мода режима растяжения концевых атомов кислорода	[53]
689	O–W–O	Колебательная мода мостиковой связи	[50]
788	W ⁶⁺ –O	Колебательная мода в октаэдре WO ₆	[37]
913	O–W–O	Колебательная мода мостиковой связи	[50]

Из табл. 2 следует, что термообработка образцов с пленками WO_{3-x} инициирует две квазихимические реакции:



Они, в свою очередь, могут стать причиной возникновения двух других реакций, которые окрасят пленку:



Однако сечения реакций (3) и (4) значительно меньше, чем реакции (2), поэтому в дальнейшем пренебрежем ими.

Выполним анализ влияния температуры отжига на оптические свойства пленок, аппроксимируя оптические спектры пропускания с помощью распределение Брейта–Вигнера [54], [55]. Известно, что оптические свойства материалов описывают дисперсией комплексного показателя преломления пленки [46]

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda), \quad (5)$$

где $n(\lambda)$ – дисперсия действительного показателя преломления; $k(\lambda)$ – дисперсия показателя поглощения; λ – длина волны.

Далее, пренебрегая реакциями (3) и (4), допустим, что в ближнем ИК-диапазоне оптического спектра возникла только одна полоса поглощения. Это допущение позволяет выразить дисперсию показателя поглощения $k_c(\lambda)$ окрашенной пленки в виде суммы

$$k_c(\lambda) = k(\lambda) + \Delta_c(\lambda), \quad (6)$$

где $\Delta_c(\lambda)$ – спектральная линия, возникшая вследствие появления F-центров (подстрочный индекс «с» означает «окрашенный»).

Запишем выражение для $\Delta_c(\lambda)$, используя распределение Брейта–Вигнера [54], [55] и формулу $E = 1.242/\lambda$, связывающую энергию кванта E с длиной волны λ :

$$\Delta_c(\lambda) = \frac{A_c \Delta\lambda}{2.484\pi\lambda_0^2 \left[\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 + \frac{\Delta\lambda^2}{4\lambda_0^4} \right]}, \quad (7)$$

где A_c – постоянная; $\Delta\lambda$ – ширина спектральной линии с положением центра при λ_0 .

Для того чтобы воспользоваться выражением (6) с учетом (7), необходимо определить дисперсию показателя поглощения $k(\lambda)$. В методике этих

вычислений обычно используют экспериментальные оптические спектры пропускания $T^*(\lambda)$ образца «слабо поглощающая пленка – прозрачная подложка» [46], [47]. Методика позволяет одновременно оценить оба компонента в (5). Вычисления проводят, задавая ряд точек $\lambda_i, i = 1, 2, \dots, N$ в диапазоне длин волн 400...1000 нм. Полученные оценки далее будем считать экспериментальными, обозначая их через $n^*(\lambda_i)$ и $k^*(\lambda_i), i = 1, 2, \dots, N$.

Дисперсии оптических констант в (5) были определены нами по спектрам образцов WO_{3-x}/SiO_2 с неокрашенными пленками толщиной 460 нм. Напомним, что эти образцы в данном исследовании были специально изготовлены для получения более достоверных результатов при вычислении оптических констант. Дело в том, что спектр $T^*(\lambda)$ образца WO_{3-x}/SiO_2 в области 400...1000 нм содержит осцилляции, обусловленные интерференцией электромагнитных волн в его слоях. В методике использованы огибающие максимумов и минимумов экспериментального спектра. Увеличение толщины пленки приводит к возрастанию коли-

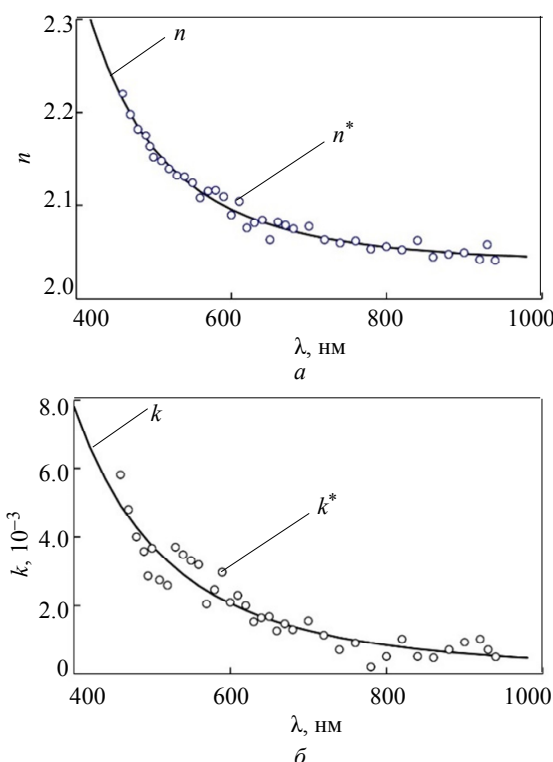


Рис. 5. Дисперсия показателя преломления (а) и поглощения (б) пленки WO_{3-x} (точки – результаты вычислений по экспериментальному спектру $T^*(\lambda)$, сплошные линии – аппроксимация)
 Fig. 5. Dispersion of the refractive index (a) and absorption (б) of the WO_{3-x} film (dots are the results of calculations from the experimental spectrum $T^*(\lambda)$, solid lines are approximations)

чества осцилляций (сравните рис. 3 и 6). Это увеличивает точность аппроксимации огибающих, а значит, и уменьшение погрешностей вычисления величин $n^*(\lambda_i)$ и $k^*(\lambda_i)$.

На рис. 5 показаны результаты вычислений. Для аппроксимации кривых на рисунке, которые можно назвать экспериментальными, использованы выражения

$$n(\lambda) = \frac{68.3}{\left(\frac{\lambda}{111.2}\right)^{4.2}} + 2.038; \quad (8)$$

$$k(\lambda) = \frac{1.32}{\left(\frac{\lambda}{86.61}\right)^{3.36}} + 8.06 \cdot 10^{-5}. \quad (9)$$

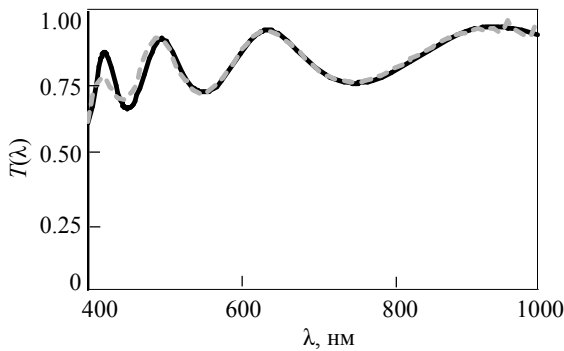


Рис. 6. Спектральный коэффициент пропускания T образца $\text{WO}_{3-x}/\text{SiO}_2$: $T^*(\lambda)$ – штриховая линия; $T(\lambda)$ – сплошная линия

Fig. 6. Spectral transmittance T of the $\text{WO}_{3-x}/\text{SiO}_2$: $T^*(\lambda)$ – dashed line; $T(\lambda)$ – solid line

На рис. 6 представлены экспериментальный $T^*(\lambda)$ (штриховая линия серого цвета) и теоретический $T(\lambda)$ (сплошная линия черного цвета) спектры пропускания образца $\text{WO}_{3-x}/\text{SiO}_2$. Для построения спектра $T(\lambda)$ в соответствии с [47] было использовано выражение, которое описывает спектр образца, содержащего поглощающую пленку, осажденную на прозрачную подложку:

$$T(\lambda) \approx \frac{24|\tilde{n}(\lambda)|^2}{a + M \cos(4\pi n(\lambda)L/\lambda - \varphi)}, \quad (10)$$

где a – параметр отражающий поглощение в пленке; M – амплитуда осцилляций в пленке; L – толщина пленки; φ – фазовый угол. Величина $\tilde{n}(\lambda)$ в (10) была определена выражениями (5), (8) и (9). Более подробно с описанием формулы (10) можно ознакомиться в [46], [47].

Качественно при $\lambda > 500$ нм на рис. 6 наблюдается хорошее совпадение спектров. Это демонстрирует корректность принятой для вычислений

методики. Исключение составляет область левее точки $\lambda = 500$ нм. Причиной наблюдаемого здесь различия служит более высокая погрешность вычисления, которую хорошо видно на рис. 5, б.

Полученные результаты были использованы для дальнейшего анализа. На рис. 7, а штриховыми линиями серого цвета изображены экспериментальные спектры $T_c^*(\lambda)$. Теоретические спектры $T_c(\lambda)$, построенные по выражению (10), показаны на рис. 7, а линиями черного цвета. Они были получены с учетом того, что в (5) показатель преломления $n(\lambda)$ задается выражением (8), а для показателя поглощения $k(\lambda)$ справедливо (6) с учетом (7) и (9). При этом в качестве центра полосы поглощения было принято значение $\lambda_0 = 910$ нм. При вычислениях для каждого случая осуществлялся подбор значений эмпирической константы A_c и величины уширения спектральной линии $\Delta\lambda$, которые обеспечивали наилучшее совпадение спектров $T_c^*(\lambda)$ и $T_c(\lambda)$.

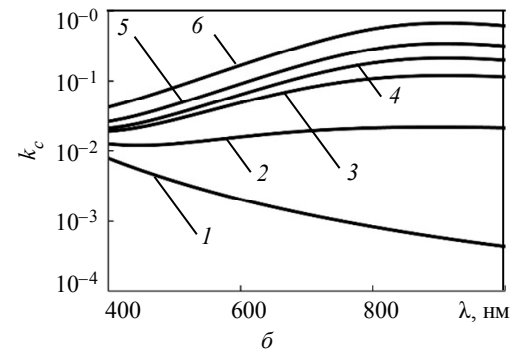
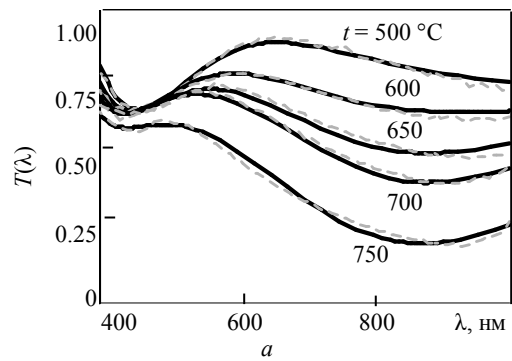


Рис. 7. Спектральные коэффициенты пропускания (а) и дисперсии показателя поглощения (б) для пленок до термообработки (1) и прошедших термообработку: 2 – 500; 3 – 600; 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750 °C (штриховые линии серого цвета – эксперимент, черные сплошные линии – теоретические спектры)

Fig. 7. Spectral transmittance (a) and dispersion of the absorption index (b) for films before heat treatment (1) and after heat treatment: 2 – 500; 3 – 600; 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750 °C (dashed gray lines – experiment, black solid lines – theoretical spectrum)

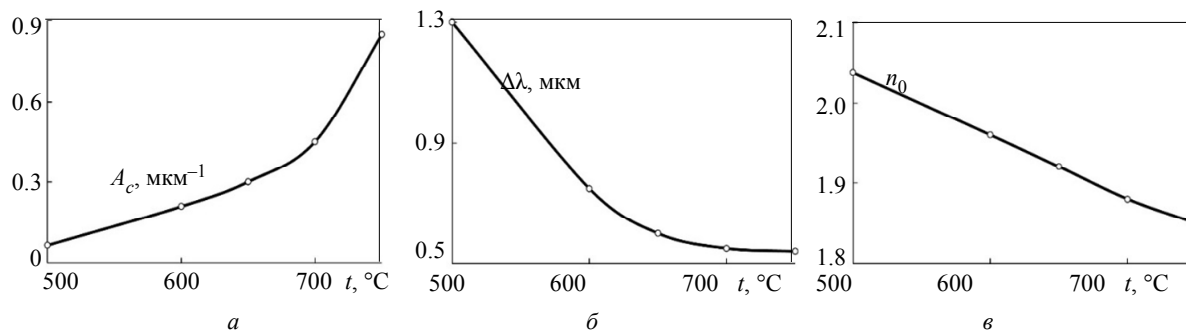


Рис. 8. Зависимости от температуры отжига: *a* – параметра A_c ; *б* – уширения спектральной линии $\Delta\lambda$; *в* – постоянной n_0 в показателе преломления
 Fig. 8. Dependences on annealing temperature: *a* – parameter A_c ; *б* – the spectral line broadening $\Delta\lambda$; *в* – the constant n_0 in the refractive index

Из рис. 7, *a* видно, что применение распределения Брейта–Вигнера в форме (7) дает возможность получить адекватные теоретические спектры пропускания пленок, окрашенных в результате отжига.

Увеличение температуры отжига аморфной пленки, имеющей низкое поглощение, приводит к возрастанию спектрального показателя поглощения (8) в видимом и ближнем ИК-диапазонах (на рис. 7, *б* показаны дисперсии показателей поглощения пленок после осаждения (кривая 1) и отожженных при температурах: 2 – 500; 3 – 600; 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750 °C). Это изменение $k_c(\lambda)$ связано с химическими и структурными превращениями в пленках, которые приводят к изменениям параметров A_c и $\Delta\lambda$ в (7) (на рис. 8 изображены зависимости от температуры отжига: *a* и *б* – параметра A_c и величины $\Delta\lambda$ в (7) соответственно; *в* – постоянной n_0 в показателе преломления (8)). Из рис. 8 видно, что степень изменения показателя поглощения A_c возрастает нелинейно, а уменьшение уширения спектральной линии $\Delta\lambda$ при увеличении температуры отжига имеет насыщение. Кроме этого происходит изменение и асимптотического значения дисперсии показателя преломления n_0 (рис. 8, *в*). Оно уменьшается примерно пропорционально температуре отжига.

Полученные в статье результаты дали возможность установить следующие особенности

влияния отжига в вакууме на оптические свойства пленок WO_{3-x} :

- после осаждения пленки WO_{3-x} не имеют кристаллической фазы, обладая при этом низким поглощением в видимом и ближнем ИК-диапазонах;
- отжиг в вакууме при температуре 600 °C и более приводит к появлению в ближнем ИК-диапазоне спектров пропускания образцов полосы поглощения, окрашивающей пленку в синий цвет;
- с помощью рамановской спектроскопии установлено, что причиной возникновения термохромизма в пленках послужило возникновение в них кристаллической фазы ВВБ $H_{0.5}WO_{3-x}$. Вследствие этого в кристаллической решетке пленки возникли ионы W^{5+} и W^{4+} , которые сделали возможными межвалентные переносы электронов. Это значительно изменило дисперсию показателя поглощения пленок, которая приобрела экстремум.

Кроме этого установлено, что:

- для аппроксимации дисперсии показателя поглощения окрашенных пленок WO_{3-x} адекватно распределением Брейта–Вигнера;
- температура отжига нелинейно влияет на степень изменения показателя поглощения;
- температурная зависимость уширения спектральной линии имеет насыщение;
- асимптотическое значение дисперсии показателя преломления при увеличении температуры уменьшается примерно пропорционально температуре.

Список литературы

1. Synthesis and electrochromic properties of molybdenum oxide films / C.-T. Lee, S. Han, Y.-X. Zhao, Y.-C. Hung, T.-H. Hsu, H.-Y. Hsieh, K.-W. Weng // *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 363. P. 426–429.
2. Dixit D., Madhuri K. V. Electrochromism in MoO_3 nanostructured thin films // *Superlatt. Microstruct.* 2021. Vol. 156. P. 106936.
3. On the preparation of Tri-vanadium hepta-oxide thin films for electrochromic applications / M. M. Christopher, P. Karthick, R. Sivakumar, C. Gopalakrishnan, C. Sanjeeviraja, K. Jeyadheepan // *Vacuum.* 2019. Vol. 160. P. 238–245.
4. Lin T.-C., Jheng B.-J., Huang W.-C. Electrochromic properties of the vanadium pentoxide doped with nickel

as an ionic storage layer // *Energ.* 2021. Vol. 14. P. 2065. doi: 10.3390/en14082065.

5. Electrochromic property improvement of WO₃ films by using PEDOT: PSS-AgNWs/ITO counter electrode / J.-J. Huang, C.-S. Huang, Y.-R. Ho, Y.-Q. Wu // *Mater. Lett.* 2021. Vol. 303. P. 130479. doi: 10.1016/j.matlet.2021.130479.

6. Robust non-complementary electrochromic device based on WO₃ film and CoS catalytic counter electrode with TMTU/TMFDS²⁺ redox couple / Z. Wang, K. Shen, H. Xie, B. Xue, J. Zheng, C. Xu // *Chem. Engin. J.* 2021. Vol. 426. P. 131314. doi: 10.1016/j.cej.2021.131314.

7. Solvothermal growth of Nb₂O₅ films on FTO coated glasses and their electrochromic properties / C. Yu, D. Ma, Z. Wang, Z. Lhu, H. Guo, X. Zhu, J. Wang // *Ceram. Intern.* 2021. Vol. 47. P. 9651–9658. doi:10.1016/j.ceramint.2020.12.104.

8. Molybdenum doping effect on sol-gel Nb₂O₅:Li⁺ thin films: Investigation of structural, optical and electrochromic properties / R. M. J. Lemos, R. D. C. Balboni, C. M. Cholang, C. F. Azevedo, A. Pawlicka, A. Gundel, W. H. Flores, C. O. Avellaneda // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2021. Vol. 134. P. 105995. doi: 10.1016/j.mssp.2021.105995.

9. Deb S. K. Novel Electrophotographic System. *Appl. Opt.* 1969. Vol. 8 P. 192–195. doi: 10.1364/AO.8.51.000192.

10. Deb S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide // *Philosoph. Mag.* 1973. Vol. 27. P. 801–822. doi: 10.1080/14786437308227562.

11. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998 // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2000. Vol. 60. P. 201–262. doi: 10.1016/S0927-0248(99)00088-4.

12. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices / C. G. Granqvist, P. C. Lansåker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, E. Avendaño // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2009. Vol. 93. P. 2032–2039. doi: 10.1016/j.solmat.2009.02.026.

13. Yang S.-H., Yang J.-H. Enhancement on electrochromic properties of WO₃-based electrode prepared with hierarchical ZnO nanobricks // *Vacuum.* 2020. Vol. 179. P. 109460. doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109460.

14. TiO₂/AZO bilayer thin films by magnetron sputtering as transparent electrodes for electrochromic devices // E.-G. Berasategui, C. Zubizarreta, L. Mendizabal, J. Barriga, A. Viñuales, J. Palenzuela, Y. Alesanco, B. Herbig, U. Posset // *Vacuum.* 2018. Vol. 151. P. 108–115. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.02.003.

15. Surface modification of sputter deposited γ-WO₃ thin film for scaled electrochromic behaviour // G. Malik, S. Mourya, J. G. Hirpara, R. Chandra // *Sur. Coat. Technol.* 2019. Vol. 375. P. 708–714. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.08.00.

16. Electrochemical evaluation of Ta₂O₅ thin film for all-solid-state switchable mirror glass / K. Tajima, Yamada, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura // *Sol. State Ion.*

2009. Vol. 180. P. 654–658. doi: 10.1016/j.ssi.2008.12.034.

17. Silicon introduced effect on resistive switching characteristics of WO_x thin films / D. S. Shang, L. Shi, J. R. Sun, B. G. Shen, F. Zhuge, R. W. Li, Y. G. Zhao // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100. P. 022904. doi: 10.1063/1.3676194.

18. Visualization of the conductive channel in a planar resistance switching device based on electrochromic materials / D. S. Shang, L. Shi, J.-R. Sun, B.-G. Shen // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 053504. doi: 10.1063/1.3691204.

19. Thongthep P., Moonmangmee S., Ponchio C. Solar/photoelectrocatalytic cell development for H₂ production and simultaneous organic dye degradation // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2021. Vol. 124. P. 105597. doi: 10.1016/j.mssp.2020.105597.

20. Electrochromic solar water splitting using a cathodic WO₃ electrocatalyst / I. Bayrak, P. G. Atak, A. Gunnar, A. Niklasson, L. Stolt, M. Edoff, T. Edvinsson // *Nano Energy.* 2021. Vol. 81. P. 105620. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105620.

21. Tungsten oxide as a buffer layer inserted at the SnO₂/p-a-SiC interface of p-type amorphous silicon based solar cells / L. Fang, S. J. Baik, K. S. Lim, S. H. Yoo, M. S. Seo, S. J. Kang, J. W. Seo // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. P. 193501. doi: 10.1063/1.3427396.

22. Evaluation on output parameters of the inverted organic solar cells depending on transition-metal-oxide based hole-transporting materials / C. Cetinkaya, E. Cokduygular, B. Kinaci, F. Guzelcimen, I. Candan, H. I. Efkere, Y. Ozen, S. Ozcelik // *Opt. Mater.* 2021. Vol. 120. P. 111457. doi: 10.1016/j.optmat.2021.111457.

23. Tungsten oxide in polymer electrolyte fuel cell electrodes – A thin-film model electrode study / B. Wickman, M. Wesselmar, C. Lagergre, G. Lindberg // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 9496–9503. doi: 10.1016/j.electacta.2011.08.0.

24. Osiac M., Cioatera N., Udristioiu M.-T. The systemization of the tungsten oxide thin film used for gas sensor applications // *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2071. P. 040015. doi: 10.1063/1.5090082.

25. Udristioiu M.-T., Osiac M. Au-incorporated in tungsten trioxide obtained by pulsed laser deposition // *AIP Conf. Proc.* 2020. Vol. 2218. P. 030012. doi: 10.1063/5.0001046.

26. Refractive index of WO₃ thin films grown under various temperatures determined by the Swanepoel method / I. Tirca, I. Boerasu, M.-S. Radu, M. Osiac // *Phys. B: Phys. Condens. Matter.* 2021. Vol. 620. P. 413266. doi: 10.1016/j.physb.2021.413266.

27. Jeong C. Y., Watanabe H., Tajima K. Adhesive electrochromic WO₃ thin films fabricated using a WO₃ nanoparticle-based ink // *Electrochimica Acta.* 2021. Vol. 389. P. 138764. doi: 10.1016/j.electacta.2021.138764.

28. Relationship between particle size and photochromic characteristics of tungsten oxide films prepared by electric current heating method using tungsten wire

/ T. Hagizawa, T. Honma, Y. Kuroki, T. Okamoto, M. Takata // *Ceram. Intern.* 2013. Vol. 39. P. 2851. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.057.

29. Photo-thermochromic properties of oxygen-containing yttrium hydride and tungsten oxide composite films / Q. Zhang, L. Xie, Y. Zhu, Y. Tao, R. Li, J. Xu, S. Bao, P. Jin // *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.* 2019. Vol. 200. P. 109930. doi: 10.1016/j.solmat.2019.109930.

30. Electrochromic properties of one-dimensional tungsten oxide nanobundles / S. J. Yoo, Y. H. Jung, J. W. Lim, H. G. Choi, D. K. Kim, Y.-E. Sung // *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.* 2008. Vol. 92. P. 179. doi: 10.1016/j.solmat.2006.12.019.

31. Temperature dependence of the electrochromic properties of complementary NiO/WO₃ based devices / M. Wang, Y. He, M. Da Rocha, A. Rougier, X. Diao // *Solar Ener. Mater. Solar Cells.* 2021. Vol. 230. P. 111239. doi: 10.1016/j.solmat.2021.111239.

32. Quantum chemical modeling of electrochromism of tungsten oxide films / E. Broclawik, A. Góra, P. Liguzinski, P. Petelenz, H. A. Witek // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124. P. 054709. doi: 10.1063/1.2150824.

33. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films / E. Ozkan, S.-H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts, S. K. Deb // *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.* 2003. Vol. 79. P. 439. doi: 10.1016/S0927-0248(03)00019-9.

34. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO₃ films / G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulisa, A. Siokoub // *Thin Solid Films.* 2001. Vol. 384. P. 298. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01828-9.

35. Shapovalov V. I., Lapshin A. E. Crystallization and thermochromism in tungsten oxide films annealed in vacuum // *Techn. Phys. Lett.* 2012. Vol. 38. P. 555. doi: 10.1134/s1063785012060272.

36. Influence of annealing on the optical properties and chemical and phase compositions of tungsten-oxide films / V. I. Shapovalov, V. V. Vit'ko, A. V. Zav'yalov, A. E. Lapshin, S. A. Moshkalev, V. A. Ermakov // *J. Sur. Investigat.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniq.* 2016. Vol. 10. P. 1077–1086. doi: 10.1134/S1027451016040169.

37. Effect of preparation conditions on the optical and thermochromic properties of thin films of tungsten oxide / S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja, M. A. Salim, M. F. Al-Kuhaili, A. M. Al-Shukri // *Mater. Solar Cells.* 2002. Vol. 71. P. 313–325. doi: 10.1016/S0927-0248(01)00090-3.

38. Flexible electrochromic and thermochromic hybrid smart window based on a highly durable ITO/graphene transparent electrode / S. J. Lee, S. H. Lee, H. W. Kang, S. Nahm, B. H. Kim, H. Kim, S. H. Han // *Chem. Engin. J.* 2021. Vol. 416. P. 129028. doi: 10.1016/j.cej.2021.129028.

39. Effects of oxygen stoichiometry on electrochromic properties in amorphous tungsten oxide films / A. I. Inamdar, Y. S. Kim, B. U. Jang, H. Im, W. Jung, D.-Y. Kim, H. Kim // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520. P. 5367. doi: 10.1016/j.tsf.2012.04.026.

40. Romanyuk A., Oelhafen P. Evidence of different oxygen states during thermal coloration of tungsten oxide // *Sol. En. Mater. Sol. Cells.* 2006. Vol. 90. P. 1945–1950. doi: 10.1016/j.solmat.2006.01.001.

41. Effect of the tungsten and molybdenum oxidation states on the thermal coloration of amorphous WO₃ and MoO₃ films / A. Siokou, G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis // *Surf. Sci.* 2001. Vol. 482–485. Part 1. P. 294–299. doi: 10.1016/S0039-6028(01)00714-2.

42. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO₃ films / G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulisa, A. Siokou // *Thin Solid Films.* 2001. Vol. 384. P. 298–306. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01828-9.

43. STM and XPS characterisation of vacuum annealed nanocrystalline WO₃ films / T. G. G. Maffei, D. Yung, L. LePennec, M. W. Penny, R. J. Cobley, E. Comini, G. Sberveglieri, S. P. Wilks // *Sur. Sci.* 2007. Vol. 601. P. 4953–4957. doi: 10.1016/j.susc.2007.08.009.

44. XPS characterisation of vacuum annealed nanocrystalline WO₃ films / T. G. G. Maffei, M. W. Penny, R. J. Cobley, E. Comini, G. Sberveglieri, S. P. Wilks // *J. Surf. Sci. Nanotech.* 2009. Vol. 7. P. 319–322. doi: 10.1380/ejssnt.2009.319.

45. Barybin A. A., Shapovalov V. I. Nonisothermal chemical model of reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 054905. doi: 10.1063/1.2435795.

46. Barybin A. A., Shapovalov V. I. Substrate effect on the optical reflectance and transmittance of thin film structures // *Inter. J. Opt.* 2010. Vol. 2010. P. 137572. doi: 10.1155/2010/137572.

47. Shapovalov V. I., Morozova A. A., Lapshin A. E. Determination of optical constants of thin dielectric films using the spectral transmission coefficient // *Glass Phys. Chem.* 2014. Vol. 40. P. 341–345. doi: 10.1134/s1087659614030195.

48. Study on photocurrent of bilayers photoanodes using, different combination of WO₃ and Fe₂O₃ / A. Mear, W. R. W. Daud, S. Hosseini, E. Eftekhari, L. J. Minggu // *Sol. Ener.* 2010. Vol. 84. P. 1538–1544. doi: 10.1016/j.solener.2010.05.016.

49. Miecznikowski K., Kulesza P. J., Fiechte S. Application of Black Pearl carbon-supported WO₃ nanostructures as hybrid carriers for electrocatalytic RuSex nanoparticles // *Appl. Sur. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 8215–8222. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.119.

50. Chemical composition and crystal structure of tungsten oxide films / V. I. Shapovalov, A. E. Lapshin, A. G. Gagarin, L. P. Efimenko // *Glass Phys. Chem.* 2014. Vol. 40. P. 553–569. doi: 10.1134/S1087659614050150.

51. Karuppasamy K. M., Subrahmanyam A. Studies on the correlation between electrochromic colouration and the relative density of tungsten trioxide (WO_{3-x}) thin films prepared by electron beam evaporation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 095301. doi: 10.1088/0022-3727/42/9/095301.

52. Raman spectroscopic studies of gasochromic α - WO_3 thin films / S.-H. Lee, H. M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1995–1999. doi: 10.1016/S0013-4686(01)00379-6.

53. Micro-Raman spectroscopy on polyethylene-glycol assisted sol-gel meso and macroporous WO_3 thin films for electrochromic applications / A. Cremonesi, Y. Djaoued, D. Bersani, P. P. Lottici // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 4128–4132. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.075.

54. Shapovalov V. I., Morozova A. A. Approximation of the absorption coefficient of a film under chromogenic effect // *Techn. Phys. Lett.* 2014. Vol. 40. P. 482–484. doi: 10.1134/S1063785014060121.

55. Optical properties of single-wall carbon nanotubes / H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba // *Synthetic Metals*. 1998. Vol. 103. P. 2555–2558. doi: 10.1016/S0379-6779(98)00278-1.

Информация об авторах

Иванцов Максим Олегович – студент гр. 7207 СПбГЭТУ «ЛЭТИ».
E-mail: max1738nat@mail.ru

Шапвалов Виктор Иванович – д-р техн. наук, профессор кафедры физической электроники и технологии СПбГЭТУ «ЛЭТИ».
E-mail: vishapovalov@mail.ru

References

1. Synthesis and electrochromic properties of molybdenum oxide films / C.-T. Lee, S. Han, Y.-X. Zhao, Y.-C. Hung, T.-H. Hsu, H.-Y. Hsieh, K.-W. Weng // *Sur. Coat. Technol.* 2019. Vol. 363. P. 426–429.

2. Dixit D., Madhuri K. V. Electrochromism in MoO_3 nanostructured thin films // *Superlatt. Microstruct.* 2021. Vol. 156. P. 106936.

3. On the preparation of Tri-vanadium hepta-oxide thin films for electrochromic applications / M. M. Christopher, P. Karthick, R. Sivakumar, C. Gopalakrishnan, C. Sanjeeviraja, K. Jeyadheepan // *Vacuum*. 2019. Vol. 160. P. 238–245.

4. Lin T.-C., Jheng B.-J., Huang W.-C. Electrochromic properties of the vanadium pentoxide doped with nickel as an ionic storage layer // *Energ.* 2021. Vol. 14. P. 2065. doi: 10.3390/en14082065.

5. Electrochromic property improvement of WO_3 films by using PEDOT: PSS-AgNWs/ITO counter electrode / J.-J. Huang, C.-S. Huang, Y.-R. Ho, Y.-Q. Wu // *Mater. Lett.* 2021. Vol. 303. P. 130479. doi: 10.1016/j.matlet.2021.130479.

6. Robust non-complementary electrochromic device based on WO_3 film and CoS catalytic counter electrode with TMTU/TMFDS²⁺ redox couple / Z. Wang, K. Shen, H. Xie, B. Xue, J. Zheng, C. Xu // *Chem. Engin. J.* 2021. Vol. 426. P. 131314. doi: 10.1016/j.cej.2021.131314.

7. Solvothermal growth of Nb_2O_5 films on FTO coated glasses and their electrochromic properties / C. Yu, D. Ma, Z. Wang, Z. Lhu, H. Guo, X. Zhu, J. Wang // *Ceram. Intern.* 2021. Vol. 47. P. 9651–9658. doi:10.1016/j.ceramint.2020.12.104.

8. Molybdenum doping effect on sol-gel Nb_2O_5 :Li⁺ thin films: Investigation of structural, optical and electrochromic properties / R. M. J. Lemos, R. D. C. Balboni, C. M. Cholang, C. F. Azevedo, A. Pawlicka, A. Gundel, W. H. Flores, C. O. Avellaneda // *Mater. Sci. Semicond.*

Proc. 2021. Vol. 134. P. 105995. doi: 10.1016/j.mssp.2021.105995.

9. Deb S. K. Novel Electrophotographic System. *Appl. Opt.* 1969. Vol. 8 P. 192–195. doi: 10.1364/AO.8.51.000192.

10. Deb S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide // *Philosoph. Mag.* 1973. Vol. 27. P. 801–822. doi: 10.1080/14786437308227562.

11. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998 // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2000. Vol. 60. P. 201–262. doi: 10.1016/S0927-0248(99)00088-4.

12. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices / C. G. Granqvist, P. C. Lansåker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, E. Avendaño // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2009. Vol. 93. P. 2032–2039. doi: 10.1016/j.solmat.2009.02.026.

13. Yang S.-H., Yang J.-H. Enhancement on electrochromic properties of WO_3 -based electrode prepared with hierarchical ZnO nanobricks // *Vacuum*. 2020. Vol. 179. P. 109460. doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109460.

14. TiO_2 /AZO bilayer thin films by magnetron sputtering as transparent electrodes for electrochromic devices // E.-G. Berasategui, C. Zubizarreta, L. Mendizabal, J. Barriga, A. Viñuales, J. Palenzuela, Y. Alesanco, B. Herbig, U. Posset // *Vacuum*. 2018. Vol. 151. P. 108–115. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.02.003.

15. Surface modification of sputter deposited γ - WO_3 thin film for scaled electrochromic behaviour // G. Malik, S. Mourya, J. G. Hirpara, R. Chandra // *Sur. Coat. Technol.* 2019. Vol. 375. P. 708–714. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.08.00.

16. Electrochemical evaluation of Ta_2O_5 thin film for all-solid-state switchable mirror glass / K. Tajima, Yamada, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura // *Sol. State Ion.*

2009. Vol. 180. P. 654–658. doi: 10.1016/j.ssi.2008.12.034.

17. Silicon introduced effect on resistive switching characteristics of WO_x thin films / D. S. Shang, L. Shi, J. R. Sun, B. G. Shen, F. Zhuge, R. W. Li, Y. G. Zhao // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100. P. 022904. doi: 10.1063/1.3676194.

18. Visualization of the conductive channel in a planar resistance switching device based on electrochromic materials / D. S. Shang, L. Shi, J.-R. Sun, B.-G. Shen // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 053504. doi: 10.1063/1.3691204.

19. Thongthep P., Moonmangmee S., Ponchio C. Solar/photoelectrocatalytic cell development for H_2 production and simultaneous organic dye degradation // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2021. Vol. 124. P. 105597. doi: 10.1016/j.mssp.2020.105597.

20. Electrochromic solar water splitting using a cathodic WO_3 electrocatalyst / I. Bayrak, P. G. Atak, A. Gunnar, A. Niklasson, L. Stolt, M. Edoff, T. Edvinsson // *Nano Energy.* 2021. Vol. 81. P. 105620. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105620.

21. Tungsten oxide as a buffer layer inserted at the SnO_2/p -a-SiC interface of p-type amorphous silicon based solar cells / L. Fang, S. J. Baik, K. S. Lim, S. H. Yoo, M. S. Seo, S. J. Kang, J. W. Seo // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. P. 193501. doi: 10.1063/1.3427396.

22. Evaluation on output parameters of the inverted organic solar cells depending on transition-metal-oxide based hole-transporting materials / C. Cetinkaya, E. Cokduygular, B. Kinaci, F. Guzelcimen, I. Candan, H. I. Efker, Y. Ozen, S. Ozcelik // *Opt. Mater.* 2021. Vol. 120. P. 111457. doi: 10.1016/j.optmat.2021.111457.

23. Tungsten oxide in polymer electrolyte fuel cell electrodes – A thin-film model electrode study / B. Wickman, M. Wesselmar, C. Lagergre, G. Lindberg // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 9496–9503. doi: 10.1016/j.electacta.2011.08.0.

24. Osiac M., Cioatera N., Udristioiu M.-T. The systemization of the tungsten oxide thin film used for gas sensor applications // *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2071. P. 040015. doi: 10.1063/1.5090082.

25. Udristioiu M.-T., Osiac M. Au-incorporated in tungsten trioxide obtained by pulsed laser deposition // *AIP Conf. Proc.* 2020. Vol. 2218. P. 030012. doi: 10.1063/5.0001046.

26. Refractive index of WO_3 thin films grown under various temperatures determined by the Swanepoel method / I. Tirca, I. Boerasu, M.-S. Radu, M. Osiac // *Phys. B: Phys. Condens. Matter.* 2021. Vol. 620. P. 413266. doi: 10.1016/j.physb.2021.413266.

27. Jeong C. Y., Watanabe H., Tajima K. Adhesive electrochromic WO_3 thin films fabricated using a WO_3 nanoparticle-based ink // *Electrochimica Acta.* 2021. Vol. 389. P. 138764. doi: 10.1016/j.electacta.2021.138764.

28. Relationship between particle size and photochromic characteristics of tungsten oxide films prepared by electric current heating method using tungsten wire

/ T. Hagizawa, T. Honma, Y. Kuroki, T. Okamoto, M. Takata // *Ceram. Intern.* 2013. Vol. 39. P. 2851. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.057.

29. Photo-thermochromic properties of oxygen-containing yttrium hydride and tungsten oxide composite films / Q. Zhang, L. Xie, Y. Zhu, Y. Tao, R. Li, J. Xu, S. Bao, P. Jin // *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.* 2019. Vol. 200. P. 109930. doi: 10.1016/j.solmat.2019.109930.

30. Electrochromic properties of one-dimensional tungsten oxide nanobundles / S. J. Yoo, Y. H. Jung, J. W. Lim, H. G. Choi, D. K. Kim, Y.-E. Sung // *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.* 2008. Vol. 92. P. 179. doi: 10.1016/j.solmat.2006.12.019.

31. Temperature dependence of the electrochromic properties of complementary NiO/WO_3 based devices / M. Wang, Y. He, M. Da Rocha, A. Rougier, X. Diao // *Solar Ener. Mater. Solar Cells.* 2021. Vol. 230. P. 111239. doi: 10.1016/j.solmat.2021.111239.

32. Quantum chemical modeling of electrochromism of tungsten oxide films / E. Broclawik, A. Góra, P. Liguzinski, P. Petelenz, H. A. Witek // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124. P. 054709. doi: 10.1063/1.2150824.

33. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films / E. Ozkan, S.-H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts, S. K. Deb // *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.* 2003. Vol. 79. P. 439. doi: 10.1016/S0927-0248(03)00019-9.

34. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO_3 films / G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulisa, A. Siokoub // *Thin Solid Films.* 2001. Vol. 384. P. 298. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01828-9.

35. Shapovalov V. I., Lapshin A. E. Crystallization and thermochromism in tungsten oxide films annealed in vacuum // *Techn. Phys. Lett.* 2012. Vol. 38. P. 555. doi: 10.1134/s1063785012060272.

36. Influence of annealing on the optical properties and chemical and phase compositions of tungsten-oxide films / V. I. Shapovalov, V. V. Vit'ko, A. V. Zav'yalov, A. E. Lapshin, S. A. Moshkalev, V. A. Ermakov // *J. Sur. Investigat.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniq.* 2016. Vol. 10. P. 1077–1086. doi: 10.1134/S1027451016040169.

37. Effect of preparation conditions on the optical and thermochromic properties of thin films of tungsten oxide / S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja, M. A. Salim, M. F. Al-Kuhaili, A. M. Al-Shukri // *Mater. Solar Cells.* 2002. Vol. 71. P. 313–325. doi: 10.1016/s0927-0248(01)00090-3.

38. Flexible electrochromic and thermochromic hybrid smart window based on a highly durable ITO/graphene transparent electrode / S. J. Lee, S. H. Lee, H. W. Kang, S. Nahm, B. H. Kim, H. Kim, S. H. Han // *Chem. Engin. J.* 2021. Vol. 416. P. 129028. doi: 10.1016/j.cej.2021.129028.

39. Effects of oxygen stoichiometry on electrochromic properties in amorphous tungsten oxide films / A. I. Inamdar, Y. S. Kim, B. U. Jang, H. Im, W. Jung, D.-Y. Kim, H. Kim // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520. P. 5367. doi: 10.1016/j.tsf.2012.04.026.

40. Romanyuk A., Oelhafen P. Evidence of different oxygen states during thermal coloration of tungsten oxide // *Sol. En. Mater. Sol. Cells*. 2006. Vol. 90. P. 1945–1950. doi: 10.1016/j.solmat.2006.01.001.
41. Effect of the tungsten and molybdenum oxidation states on the thermal coloration of amorphous WO_3 and MoO_3 films / A. Siokou, G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis // *Surf. Sci.* 2001. Vol. 482–485. Part 1. P. 294–299. doi: 10.1016/S0039-6028(01)00714-2.
42. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO_3 films / G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 384. P. 298–306. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01828-9.
43. STM and XPS characterisation of vacuum annealed nanocrystalline WO_3 films / T. G. G. Maffei, D. Yung, L. LePennec, M. W. Penny, R. J. Cobley, E. Comini, G. Sberveglieri, S. P. Wilks // *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601. P. 4953–4957. doi: 10.1016/j.susc.2007.08.009.
44. XPS characterisation of vacuum annealed nanocrystalline WO_3 films / T. G. G. Maffei, M. W. Penny, R. J. Cobley, E. Comini, G. Sberveglieri, S. P. Wilks // *J. Surf. Sci. Nanotech.* 2009. Vol. 7. P. 319–322. doi: 10.1380/ejsnt.2009.319.
45. Barybin A. A., Shapovalov V. I. Nonisothermal chemical model of reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 054905. doi: 10.1063/1.2435795.
46. Barybin A. A., Shapovalov V. I. Substrate effect on the optical reflectance and transmittance of thin film structures // *Inter. J. Opt.* 2010. Vol. 2010. P. 137572. doi: 10.1155/2010/137572.
47. Shapovalov V. I., Morozova A. A., Lapshin A. E. Determination of optical constants of thin dielectric films using the spectral transmission coefficient // *Glass Phys. Chem.* 2014. Vol. 40. P. 341–345. doi: 10.1134/s1087659614030195.
48. Study on photocurrent of bilayers photoanodes using, different combination of WO_3 and Fe_2O_3 / A. Me-mar, W. R. W. Daud, S. Hosseini, E. Eftekhari, L. J. Minggu // *Sol. Ener.* 2010. Vol. 84. P. 1538–1544. doi: 10.1016/j.solener.2010.05.016.
49. Miecznikowski K., Kulesza P. J., Fiechte S. Application of Black Pearl carbon-supported WO_3 nanostructures as hybrid carriers for electrocatalytic RuSex nanoparticles // *Appl. Sur. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 8215–8222. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.119.
50. Chemical composition and crystal structure of tungsten oxide films / V. I. Shapovalov, A. E. Lapshin, A. G. Gagarin, L. P. Efimenko // *Glass Phys. Chem.* 2014. Vol. 40. P. 553–569. doi: 10.1134/S1087659614050150.
51. Karuppasamy K. M., Subrahmanyam A. Studies on the correlation between electrochromic colouration and the relative density of tungsten trioxide (WO_{3-x}) thin films prepared by electron beam evaporation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 095301. doi: 10.1088/0022-3727/42/9/095301.
52. Raman spectroscopic studies of gasochromic $a-WO_3$ thin films / S.-H. Lee, H. M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1995–1999. doi: 10.1016/S0013-4686(01)00379-6.
53. Micro-Raman spectroscopy on polyethylene-glycol assisted sol-gel meso and macroporous WO_3 thin films for electrochromic applications / A. Cremonesi, Y. Djaoued, D. Bersani, P. P. Lottici // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 4128–4132. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.075.
54. Shapovalov V. I., Morozova A. A. Approximation of the absorption coefficient of a film under chromogenic effect // *Techn. Phys. Lett.* 2014. Vol. 40. P. 482–484. doi: 10.1134/S1063785014060121.
55. Optical properties of single-wall carbon nanotubes / H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba // *Synthetic Metals*. 1998. Vol. 103. P. 2555–2558. doi: 10.1016/S0379-6779(98)00278-1.

Information about the authors

Maxim O. Ivantsov – student gr. 7207 of Saint Petersburg Electrotechnical University.
E-mail: max1738nat@mail.ru

Viktor I. Shapovalov – Dr Sci. (Eng.), Professor of the Department of Physical Electronics and Technology, Saint Petersburg Electrotechnical University.
E-mail: vishapovalov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17.05.2022; принята к публикации после рецензирования 23.05.2022; опубликована онлайн 21.10.2022.

Submitted 17.05.2022; accepted 23.05.2022; published online 21.10.2022.
