

УДК 629.7.023

П.А. Щур¹, Л.В. Соловьянчик², С.В. Кондрашов²

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-99-108

Представлены самые распространенные материалы наноструктурированных неорганических электрохромных покрытий и описаны методы их получения. Рассмотрены перспективы применения электрохромных материалов в различных отраслях промышленности – в строительстве, авто- и авиационной. Приведен анализ современных методов формирования наноструктурированных электрохромных материалов, используемых в различных сферах науки и техники. Показаны перспективы использования оксида вольфрама, а также возможность его модифицирования с целью улучшения функциональных электрохромных свойств.

Ключевые слова: электрохромные устройства, электрохромные материалы, электрохромное остекление, наноструктурированные покрытия, smart-стекло, функциональное остекление.

P.A. Shchur¹, L.V. Solovyanchik², S.V. Kondrashov²

**PROMISING METHODS FOR PRODUCTION
OF ELECTROCHROMIC DEVICES BASED
ON NANOSTRUCTURED COATINGS (review)**

Paper presents the most common materials for nanostructured inorganic electrochromic coatings, describes the methods of their formation. The prospects for the use of electrochromic materials in various industries – construction, auto and aircraft construction are considered. The analysis of modern methods for the formation of nanostructured electrochromic materials used in various fields of science and technology is presented. The prospects for the use of tungsten oxide, as well as the possibility of its modification in order to improve its functional electrochromic properties, are shown.

Keywords: electrochromic devices, electrochromic materials, electrochromic glazing, nanostructured coatings, smart glass, functional glazing.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» [Moscow Aviation Institute (National Research University)]; e-mail: mai@mai.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В последние 20 лет быстрыми темпами развивается область материаловедения, изучающая материалы, которые могут менять свои свойства в зависимости от условий внешней среды. Такое новое поколение материалов называется «умными» материалами (*smart materials*). Изменение свойств «умного» материала зависит от внешних факторов среды, может повторяться много раз и является обратимым. К внешним факторам, которые меняют свойства «умных» материалов, относят: электрический ток, механическое

воздействие, магнитное поле, разницу температур, свет, влажность, химические свойства среды и т. п. [1, 2].

В настоящее время возрастает интерес к такому классу оптически активных материалов, как электрохромные устройства (ЭХУ), являющиеся яркими представителями «умных» материалов. Электрохромные устройства – вид устройств, которые при приложении напряжения могут изменять свои оптические характеристики: светопропускание, цвет и матовость. Как правило, ЭХУ могут находиться в нескольких оптических состояниях: полностью окрашенном, неокрашенном и промежуточном. Оптические характеристики ЭХУ можно контролировать с помощью пропускания электрического тока различной полярности и длительности.

Такие материалы находят широкое применение в качестве функционального остекления строительных сооружений, а также автомобильной и авиационной техники.

В авиационной промышленности применение функционального остекления также востребовано [3–6]. В частности, ЭХУ используют в составе иллюминаторов дальнемагистральных авиалайнеров Boeing 787 Dreamliner (производства Gentex/PPG Aerospace), где регулирование уровня проходящего солнечного света осуществляется нажатием кнопки и предназначено в первую очередь для повышения комфорта пассажиров, а также позволяет полностью отказаться от использования в конструкции пластмассовой шторки и дает возможность экипажу при взлете/посадке самолета и в экстренных ситуациях автоматически открывать все окна салона без привлечения борпроводников.

В транспортной промышленности повышение уровня комфорта пассажиров салона также является актуальной задачей. Перспективный и современный способ снижения солнечного излучения, повышения видимости в яркие дни и придания автомобилю уникального облика – это применение «электронной тонировки» [7].

В настоящее время всемирное потребление энергии, связанное с отоплением, кондиционированием (охлаждением) и освещением зданий (~40%) может быть в значительной мере уменьшено за счет использования электрохромных материалов (ЭХМ), или так называемой технологии *smart window* («умные окна»). Приблизительно 20–25% экономии тепловой энергии происходит за счет уменьшения тепловых потерь через площадь окна, кроме того, происходит 25–30% экономии электрической энергии, затрачиваемой на освещение. Таким образом, экономии можно достигнуть за счет уменьшения расхода энергии на кондиционирование воздуха летом и на отопление зимой. Такие «умные окна» на основе оптически активных материалов позволяют контролировать оптические характеристики устройства и становятся более энергоэффективным компонентом в современных сооружениях, зданиях, остеклении автомобилей, индикаторах, а также в мониторах авиационной техники. Более того, эта технология способна обеспечить экономию ресурсов, что является актуальной проблемой во всем мире. Использование электрохромных стекол снижает потери тепла, а в некоторых случаях заменяет кондиционеры, утечка фреона из которых в настоящее время является основной причиной роста озоновых дыр в атмосфере [8].

Некоторые из электрохромных систем потенциально применяются и в качестве химических источников тока, так как между анодом и катодом может протекать ионный ток, который способствует накоплению заряда на катоде, а именно – интеркаляции положительных ионов лития [9–11]. Таким образом, данные системы, своей конструкцией напоминающие электрохимическую ячейку, при изменении оптического состояния могут одновременно накапливать электроэнергию. Когда в использовании таких электрохромных систем нет необходимости (ночью или в нерабочее время), они могут высвободить накопленное электричество, что создает дополнительную экономию энергии.

Следует отметить, что исследования, направленные на разработку методов нанесения ЭХМ, режимов работы ЭХУ и изучение существующих ЭХМ, являются перспективными с точки зрения энергоэффективности оптических устройств.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

Материалы для электрохромных устройств

Электрохромные материалы, на основе которых разработаны ЭХУ, могут быть неорганическими (чаще всего используются пленки оксидов металлов) и органическими. Электрохромные устройства на основе тонких пленок и покрытий изменяют свои оптические характеристики в зависимости от количества прошедшего через них электрического заряда. Электрохромное устройство представляет собой электрохимическую ячейку, состоящую из катода, анода и электролита. В качестве одного из электродов используется ЭХМ, нанесенный на прозрачный проводящий электрод или подложку, противэлектродом служит также прозрачный проводник. В качестве катода наиболее распространены тонкие пленки триоксида вольфрама, оксида никеля и т. д., изменяющие свой цвет в ходе электрохимического окисления [10]. Наиболее эффективным противэлектродом с точки зрения оптических и электрических свойств является прозрачный проводящий слой на основе легированного оловом оксида индия (Indium Tin Oxide – ИТО) и на основе легированного фтором оксида олова (Fluorine doped Tin Oxide – FTO) [13]. К самым распространенным электролитам, основной характеристикой которых является ионная проводимость, относятся растворы кислот и щелочей (растворы серной, соляной и ортофосфорной кислот [14], а также перхлорат лития, пропиленкарбонат и т. д. [15]). Однако они способствуют деструкции электрохромных покрытий со временем, поэтому логичным является переход к использованию твердотельных электролитов, а также электролитов с наночастицами ЭХМ в своем объеме с целью уменьшения количества диффузионных барьеров и увеличения скорости окраски [16].

ИТО-покрытия обладают высоким уровнем светопропускания и электропроводящих свойств, а также устойчивостью к воздействию эксплуатационных факторов [17–19]. Наиболее перспективным способом получения таких покрытий высокого оптического качества является технология магнетронного распыления [20–22].

Электроактивный материал может находиться в твердом состоянии, а также может быть равномерно распределен в твердом материале в виде наночастиц. Электрический контакт в ЭХУ осуществляется на основе прозрачного проводящего слоя (ИТО или FTO). Принципиальная схема электрохромной ячейки изображена на рис. 1.

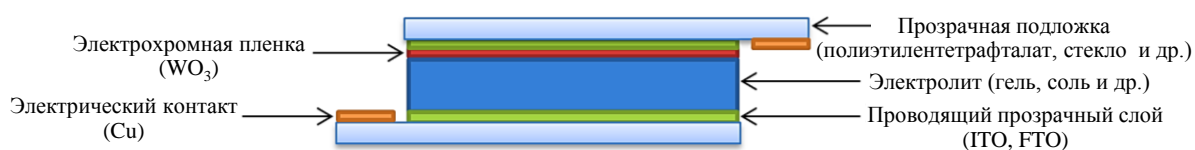


Рис. 1. Принципиальная схема электрохромной ячейки

Электрохромные материалы изменяют свои оптические характеристики в зависимости от протекания тока (электронов и ионов). Как правило, в ЭХУ используются неорганические материалы вследствие их химической стабильности.

Оксиды металлов являются наиболее перспективными и часто используемыми неорганическими материалами для ЭХУ. Их структура в основном построена на базе MeO_6 (октаэдр). В настоящее время известны неорганические ЭХМ на основе оксидов вольфрама, титана, ванадия, хрома, молибдена и никеля (WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_3O_8 , MoO_3

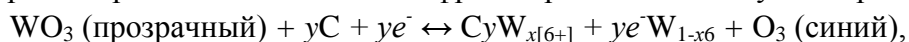
и NiO). Наибольший интерес вызывают неорганические тонкопленочные ЭХМ – на основе оксидов WO₃ и NiO, так как они имеют большую эффективность окрашивания (~40 см²/Кл) [23].

Явление электрохромизма в тонких покрытиях, основанное на обратимых процессах экстракции и инъекции электронов и катионов (H⁺, Li, Na, K и др.), заключается в обратимом изменении оптических характеристик материала.

Реакцию электрохромизма в общем виде можно представить следующим образом:



Во время окрашивания оксида вольфрама происходит следующая реакция:



где C – катион: H⁺, Li⁺, Na⁺ (в зависимости от электролита); x<1 [24].

Электрохимический процесс при катодной поляризации представляет собой одновременный процесс переноса катиона (K⁺) со стороны электролита в оксид и электрона от границы электрода в оксид. Таким образом, под действием тока электрон и анион вводятся в оксид вольфрама с обеих сторон тонкой пленки. Электрон превращается в локализованное состояние атомом W, ион металла остается в этой области и превращается в темно-синюю аммоний-вольфрамовую бронзу Me_xWO₃. Эти электроны изменяют валентность атомов металла в оксиде, уменьшая их заряд, при этом варьируется поглощение. Вследствие прохождения этой реакции изменяются отражение и цвет тонкого покрытия.

Электрохромизм основан на преобразовании электронных состояний молекул, в частности *p*- и *d*-электронных состояний, за счет индуцирования и потери электронов. Это явление происходит в соединениях с окислительно-восстановительными активными состояниями, как и в аккумуляторных системах [10, 25, 26].

Оксиды металлов, используемые в качестве ЭХМ, можно разделить на две группы: катодные окрашиваемые материалы (цветные в восстановленном состоянии) и анодные окрашиваемые материалы (цветные в окисленном состоянии). Оксиды WO₃ и NiO – это яркие примеры катодных и анодных ЭХМ соответственно (см. таблицу) [27].

Разновидности неорганических электрохромных материалов

Материал	Окраска	Цвет в состоянии		Эффективность окрашивания, см ² /Кл
		окисленном	восстановленном	
WO ₃	Катодная	Бесцветный	Синий	42–115
TiO ₂				5
MoO ₃		77		
V ₂ O ₅		Желтый		15
Nb ₂ O ₅		Бесцветный		Коричневый
NiO	Анодная	Коричневый	Бесцветный	-36
Li _x CoO ₂		Синий	Синий	-10
Li _{0,5} Ni _{0,5} O		Коричневый	Коричневый	-40

Тонкие пленки на основе оксида никеля обладают сильным электрохромным эффектом в КОН-электролите, но проявляют низкую надежность при длительном циклировании. Покрытия на основе оксида никеля NiO используются в качестве модуляторов света или светофильтров, а также для оптоэлектронных устройств. Материалы на основе NiO имеют существенный недостаток – токсичность. Длительное вдыхание частиц оксида никеля вызывает риски для здоровья, а именно рак легких.

Наноструктурированные пленки на основе оксида титана наносят с помощью золь-гель метода на подложки с ИТО-пленками. Такие покрытия показывают хорошее циклирование при окрашивании и возвращение в первоначальное состояние [28], однако

скорость смены цвета невысока и электрохромная эффективность меньше, чем у остальных оксидов металлов. Эффективность окрашивания у данных покрытий составляет $36 \text{ см}^2/\text{Кл}$ и является неизменной во всем диапазоне длин волн – от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения. У термообработанной пленки наблюдаются такие же диапазоны окрашивания, но начальное пропускание меньше. Долговечность устройств в течение длительного циклирования с такими пористыми пленками ограничена, что в меньшей степени удовлетворяет требованиям, предъявляемым к электрохромным покрытиям.

Электрохромное устройство на основе пленок из оксида вольфрама обладает наиболее коротким временем окрашивания при варьировании напряжения и наибольшей эффективностью окрашивания, длительным эффектом цветовой памяти, хорошим контрастом и циклической стабильностью, по сравнению с устройствами, которые базируются на других неорганических ЭХМ [29]. Поэтому оксид вольфрама WO_3 является наиболее перспективным материалом для использования в ЭХУ [30, 31].

В последние 15 лет интерес исследователей по всему миру в большей степени направлен на гибридные ЭХУ, в которых одновременно окрашиваются катодный и анодный материалы, а именно – устройства на основе тонких покрытий из оксидов вольфрама и никеля благодаря их дополнительной окраске (синий цвет – для WO_3 и коричневый цвет – для NiO) [32]. Суммарный цвет затемнения данной электрохромной системы – от нейтрального серого до черного (коррелирует с толщиной покрытия; рис. 2). Такая гибридная система позволяет создавать устройства практически без посторонних оттенков.

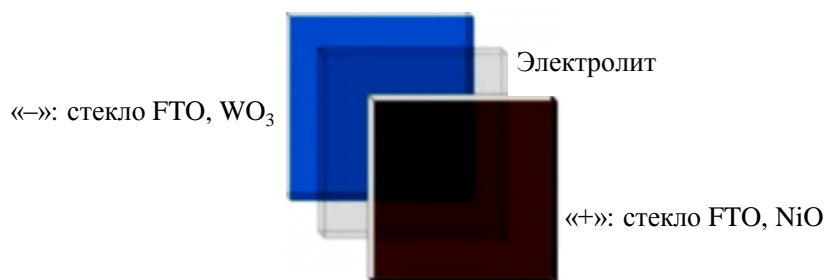


Рис. 2. Гибридная электрохромная система

Несмотря на значительные достижения в области создания электрохромных пленок на основе оксида вольфрама, данный состав может быть дополнительно улучшен путем модификации различными композиционными материалами. С помощью модификаций возможно изменить эффективность и скорость окраски, а также показатель пропускания и поглощения в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм. Самыми часто используемыми модификаторами являются углеродные наноструктуры, а именно оксид графена (GO) и его различные формы (WO_3/GO_x).

Увеличение концентрации оксида графена GO в покрытии повышает электропроводные характеристики и механические свойства пленки, но снижает оптические характеристики, потому что оксид графена не обладает высокими оптическими показателями. При этом при расчете оптимального соотношения $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}/\text{GO}$ становится возможным повышение эффективности окрашивания электрохромной пленки на основе WO_3/GO без явного изменения оптической составляющей [33].

Другой способ улучшения специфических характеристик ЭХМ – создание композиционных материалов. Добавление компонентов (обычно наночастиц металлов и неметаллов) к ЭХМ может повысить электропроводность или характеристики переноса ионов в твердой фазе. Данный подход увеличивает скорость изменения состояния (переключения) ЭХМ [34].

Перспективным подходом к созданию новых ЭХМ является поиск новых методов синтеза нанопорядоченных структур. Такие материалы обладают более высокой активностью благодаря более эффективному использованию материала, что объясняется высокой удельной поверхностью, которая в свою очередь способствует более быстрому протеканию электрохимического процесса.

Методы нанесения электрохромных наноструктурированных покрытий

В настоящее время существует три основных группы методов формирования наноструктурированных электрохромных покрытий (например, неорганических) на твердых и гибких подложках: физические, химические и электрохимические. К физическим методам относятся: вакуумное осаждение, выпаривание, магнетронное распыление, ионно-лучевое испарение и бескапельное нанесение импульсным лазером. Химические методы формирования покрытий включают: химическое осаждение из паровой фазы, реакцию разложения, термическое окисление, спрей-пиролиз и золь-гель метод. К группе электрохимических методов относятся электроосаждение и анодирование.

Золь-гель метод является экономически эффективным методом [35] и дает возможность формировать однородные покрытия с управляемой и повторяющейся микро- и наноструктурами. Данный метод используется для формирования электрохромных пленок: оксидов вольфрама ($WO(OR)_4$ или $WO_2(OR)_2$) или алкоксидов вольфрама ($W(OR)_6$) [36]. Однако эти материалы не проявляют высокой стабильности к конденсации и гидролизу. Более того, данным ЭХМ необходимы стабилизаторы, с помощью которых возможно формирование различных кристаллических фаз слоя на основе оксида вольфрама WO_3 .

Метод спрей-пиролиза имеет ряд преимуществ: невысокая стоимость покрытия на единицу площади и отсутствие необходимости в сложном техническом и технологическом оборудовании. С помощью данного метода на поверхности подложки возможно формирование восстановленного оксида графена с контролируемыми параметрами за счет поддержания необходимых условий, т. е. осуществление пиролиза в инертной атмосфере.

Нанокристаллические пленки на основе оксида вольфрама могут быть нанесены с помощью метода химического осаждения металлоорганических соединений из паровой фазы при использовании тетра-(аллил)-вольфрама. Размер наноструктур (зерен) в покрытиях составляет 20–40 нм. Скорость изменения цвета оксида вольфрама WO_3 , нанесенного на подложки с ИТО-покрытием, в соляной кислоте (HCl) менее 1 с, а максимальная эффективность окрашивания для длины волны 630 нм составляет 22 $cm^2/Kл$ [37]. Но электролит HCl не подходит для использования в практических целях.

Метод осаждения оксидных электрохромных покрытий из жидкой фазы в первый раз применили для нанесения пленки на основе карбида кремния на кремниевые пластины. Позже процесс использовали и на других оксидах на основе металлов: Ti, V, Fe, Sn, Zr, Ni, Zn и Cd [38]. Метод заключается в погружении подложки в водный раствор с прекурсором (например, фтор-анионом), медленно гидролизующимся, с целью образования перенасыщенного раствора используемого оксида, который впоследствии конденсируется на подложке. Тонкие наноструктурированные покрытия оксидов металлов наносятся посредством погружения подложек с проводящим покрытием в водные растворы. При данном методе формируются высокопрозрачные пленки с равномерной толщиной и хорошей адгезией к подложке. Метод отличается простотой, невысокой стоимостью и низким энергопотреблением, а также его легко масштабировать для покрытий больших площадей [39].

Однако в настоящее время для нанесения пленок оксидов металлов, как правило, используют вакуумное оборудование, которое оснащено источниками плазмы. Такие

системы позволяют формировать многослойные пленки оксидов хорошего качества при высокой скорости осаждения [40, 41].

Во ФГУП «ВИАМ» исследованы электрохромные покрытия на основе оксида вольфрама с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Получены данные шероховатости, а также объемные сканы поверхности пленок на основе WO_3 , нанесенных магнетронным способом при пониженном давлении. По результатам сканирования поверхности данные покрытия можно назвать «наноструктурированными», так как размеры зерен на поверхности покрытий находятся в нанодиапазоне (0–100 нм), а средняя шероховатость не превышает 8 нм (рис. 3).

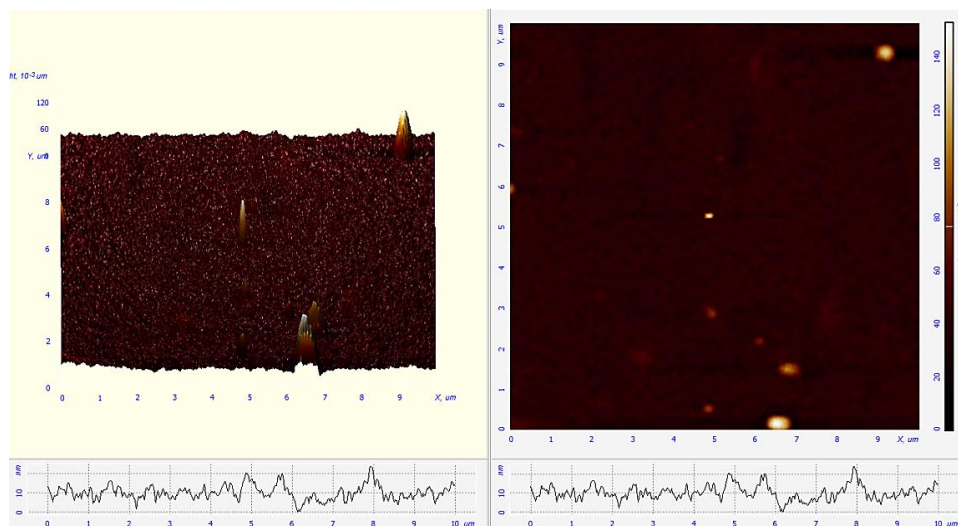


Рис. 3. Двумерная и объемная реконструкция рельефа поверхности пленки на основе оксида вольфрама, полученная с использованием атомного силового микроскопа

Наноструктурированные покрытия обладают большей удельной поверхностью, по сравнению с гладкими покрытиями, на одинаковой площади, что увеличивает площадь соприкосновения электролита с ЭХМ и приводит к увеличению скорости окислительно-восстановительной реакции [42].

При использовании метода магнетронного распыления возможно создавать пористые и наноструктурированные покрытия, варьируя технологические параметры нанесения, а именно – рабочее давление в процессе распыления подложки. Увеличение рабочего давления приводит к захватыванию потоком плазмы частиц воздуха, которые впоследствии вытравливаются из нанесенного покрытия. В вытравленных местах остаются нанопоры, которые в свою очередь увеличивают удельную поверхность.

Данное суждение косвенно подтверждается результатами исследования рельефа поверхности наноструктурированного покрытия на основе оксида вольфрама на силикатном стекле, выполненного методом атомно-силовой микроскопии, а именно – с помощью увеличения расстояния между самой высокой и самой низкой точками рельефа, что свидетельствует о более развитой поверхности:

Свойства поверхности	Значения свойств поверхности для образца	
	1	2
Рабочее давление, Па	0,5	2
Средняя шероховатость поверхности, нм	3,5	4,3
Среднее расстояние от самой высокой до самой низкой точки рельефа поверхности, нм	135	331

Например, в гибридных химических источниках тока при развитии поверхности с помощью обработки электродного материала направленным потоком ионизированных частиц аргона возможно увеличение зарядной емкости, что связано с более эффективным использованием площади поверхности: во-первых – благодаря наноструктурированию, а во-вторых – благодаря увеличению гидрофильных свойств поверхности, из-за которых электролит просачивается в мельчайшие поры электродного материала [43].

Электронно-лучевое испарение также можно рассматривать в качестве альтернативы для производства неорганических ЭХУ [44].

Чаще всего используется метод магнетронного распыления мишени металла в вакууме, с помощью которого можно создавать наноструктурированные покрытия на поверхности стекла. Такие покрытия обладают хорошей адгезией и низкими значениями шероховатости поверхности (<10 нм). Таким образом, данные поверхности можно называть наноструктурированными.

Заключения

Электрохромные устройства нашли широкое применение в различных областях науки и техники, где к ним предъявляются требования по надежной и высокой скорости смены состояния. В настоящее время данным требованиям удовлетворяют органические и неорганические ЭХМ, однако наиболее изученными являются оксиды металлов, которые создаются с помощью ионно-плазменных технологий, а именно – магнетронного распыления при пониженном давлении. Это обусловлено высокой производительностью данного метода формирования, повторяемостью и адгезией покрытий, а также продолжительностью применения покрытий. Данные покрытия обладают наноструктурой, что позволяет максимально эффективно использовать удельную поверхность, а также повысить скорости срабатывания ЭХУ.

Библиографический список

1. Кокцинская Е.М. «Умные» материалы и их применение (обзор) // Видеонаука. 2016. №1 (1). С. 13.
2. Schwartz M. Encyclopedia of smart materials. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2002. 1193 с.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Богатов В.А., Мекалина И.В. и др. Новое электрообогреваемое и птицестойкое полимерное остекление летательных аппаратов // Пластические массы. 2017. №5–6. С. 48–52.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
7. Кобаснян С.С., Анисимов И.А. Интеллектуальная система регулирования уровня светопропускаемости стекол автомобиля // Журнал механики XXI века. 2012. №11. С. 298–299.
8. Kotok V., Kovalenko V., Solovov V., Yurlova O. The determination of electrolyte stability and conditions for electrochromic WO₃ films deposition // Technology audit and production reserves. 2017. Vol. 3. No. 3 (35). P. 17–22.
9. Kotok V., Kovalenko V. The electrochemical cathodic template synthesis of nickel hydroxide thin films for electrochromic devices: role of temperature // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. No. 2 (11). P. 28–34.

10. Somani P.R., Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future // *Materials chemistry and physics*. 2003. Vol. 77. No. 1. P. 117–133.
11. Mortimer R. J. Electrochromic materials // *Chemical Society Reviews*. 1997. Vol. 26. No. 3. P. 147–156.
12. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
13. Exarkhos G.J., Zhou X.-D. Discovery-based. Design of Transparent Conducting Oxide Films // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 7025. P. 515–521.
14. Song X., Dong G., Xiao Y. et al. Properties of NiO_x and its influence upon all-thin-film ITO/NiO_x/LiTaO₃/WO₃/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering // *Vacuum*. 2015. Vol. 111. P. 48–54.
15. Mortimer R. J. Electrochromic materials // *Annual Review of Materials Research*. 2011. Vol. 41. P. 241–268.
16. Прокопович П.В., Кириллова Е.С. Перспективы использования целлюлозной матрицы в качестве твердого полимерного электролита для фото- и электрохромных устройств // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2018. Т. 9. №2-2. С. 1–6.
17. Богатов В.А., Крынин А.Г., Попков О.В., Хохлов Ю.А. Влияние двухосной деформации на свойства прозрачного электропроводящего покрытия, осажденного на ПЭТФ пленку методом реактивного магнетронного распыления // *Труды ВИАМ*. 2016. №1 (37). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2020). DOI: 10.18588/2307-6046-2016-0-1-6-6.
18. Gorjanca T.C., Leonga D., Py C., Rotha D. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 413. P. 181–185.
19. Богатов В.А., Крынин А.Г., Щур П.А. Влияние величины натекания в вакуумной камере на параметры реактивного магнетронного распыления и свойства покрытия оксида титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №1 (54). С. 17–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.
20. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы // *Введение в физику и технику магнетронного распыления*. Киев: Аверс, 2008. 244 с.
21. Elinson V.M., Shchur P.A., Lyamin A.N. Nanostructuring of the Polyethyleneterephthalate Surface Using Ion-Plasma Technology with the Help of Fluorine-Containing Gas Mixtures // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24. No. 3. P. 173–182. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2020035843.
22. Мельников А.А., Щур П.А. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ITO, SiO₂, TiO₂ // *Труды ВИАМ*. 2019. №8 (80). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66.
23. Rougier A. Nickel oxide based electrochromic materials // *Materiaux pour l'énergie*. Amiens, 2009. P. 26–30.
24. Белоусов А.Л., Патрушева Т.Н. Электрохромные оксидные материалы // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2014. Т. 7. №6. С. 698–709.
25. Wang J., Khoo E., Lee P.S., Ma J. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112. No. 37. P. 14306–14312.
26. Granqvist C.G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998 // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. Vol. 60. No. 3. P. 201–262.
27. Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, second impression. Elsevier, 2002. 650 p.
28. Dinh N.N., Oanh N.Th.T., Long P.D. et al. Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 423. No. 1. P. 70–76.
29. Ninh D.H., Thao T.T., Vo-Van T. Mixed nanostructured Ti–W oxides films for efficient electrochromic windows // *Journal of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012. P. 7.
30. *Handbook of inorganic electrochromic materials* / ed. C.G. Granqvist. Elsevier, 1995. 651 p.

31. Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. *Electrochromism and electrochromic device*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 512 p.
32. Porcheras I., Person C., Corbella C., Vives M. Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ thin films // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 165. No. 1–4. P. 131–137.
33. Щегольков А.В., Чудов К.А. Получение тонких, высокоэффективных электрохромных пленок на основе наноструктурированных материалов // *Материалы Всерос. науч. конф. «Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки)»*. Звенигород, 2018. С. 66–70.
34. Shchegolkov A.V., Tugolukov E.N., Shchegolkov A.V. Overview of Electrochromic Materials and Devices: Scope and Development Prospects // *Advanced Materials and Technologies*. 2020. No. 2. P. 66–73.
35. Vroon Z.A.E.P., Spee C.I.M.A. Sol-gel coatings on large area glass sheets for electrochromic devices // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. Vol. 218. P. 189–195.
36. Yanovskaya M.I., Obvintseva I.E., Kessler V.G. et al. Hydrolysis of molybdenum and tungsten alkoxides: sols, powders and films // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1990. Vol. 124. No. 2–3. P. 155–166.
37. Meda L., Breitkopf R.C., Haas T.E., Kirss R.U. Investigation of electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin film // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 402. No. 1–2. P. 126–130.
38. Richardson T.J., Rubin M.D. Liquid phase deposition of electrochromic thin films // *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46. No. 13–14. P. 2119–2123.
39. Nagayama H., Honda H., Kawahara H. A new process for silica coating // *Electrochemical Society*. 1988. Vol. 135. P. 2013–2016.
40. Zöllner A., Götzelmann R., Matl K., Cushing, D. Temperature-stable bandpass filters deposited with plasma ion-assisted deposition // *Applied Optics*. 1996. Vol. 35. No. 28. P. 5609–5612.
41. Elinson V.M., Shchur P.A., Kirillov D.V. et al. Study of the Mechanical Characteristics of Single-Layer and Multilayer Nanostructures Based on Carbon and Fluorocarbon Coatings // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018. Vol. 12. No. 2. P. 357–360. DOI: 10.1134/S1027451018020246.
42. Elinson V.M., Shchur P.A., Deshevaya E.A., Kravets L.I. Antimicrobial antiadhesive properties of nanostructured fluorocarbon films obtained under transient conditions using two-component gas mixtures // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1313. Art. 012016. DOI: 10.1088/1742-6596/1313/1/012016.
43. Sleptsov V., Diteleva A. Thin-film technology for creating flexible supercapacitor electrodes based on a carbon matrix // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24. No. 3. P. 167–171.
44. Macrelli G., Poli E. An all solid state inorganic thin film electrochromic device: device fabrication optical and electrochromical characterization // *The Electrochemical Society Proceeding Series*. 1996. Vol. 5. No. 96-24. P. 338.