

ОЛЬГА ЯКОВЛЕВНА БЕРЕЗИНА

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
berezina@petsu.ru

ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КИРИЕНКО

аспирант кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
kirienko@lab127.ru

ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА КЛОЧКОВА

магистр физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
tat-anka@mail.ru

ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА ЯКОВЛЕВА

старший преподаватель кафедры общей физики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
darinaj@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПОЛЕВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ГИДРАТИРОВАННОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ*

Исследуется изменение свойств тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия, полученных расплавленным золь-гель методом, при электрополевого воздействии. Показано, что электрополевого воздействие приводит к возникновению внутреннего электрохромного эффекта, изменяющего свойства пленки. Приведены результаты рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, спектральные зависимости коэффициентов отражения и пропускания. Получены новые данные о структурных изменениях в пленке $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при электрохромном эффекте. Предложен метод гидрирования пленок для ускорения окрашивания и контрастности пленки. Показано уменьшение ширины запрещенной зоны как при электрохромном окрашивании, так и при гидрировании. Полученные данные позволяют сделать вывод о механизме и особенностях протекания внутреннего электрохромного эффекта. Пленки получены на двух типах подложек: прозрачной стеклянной и гибкой подложке Каптон фирмы «ДюПонт». Результаты работы могут быть использованы при разработке прототипов электронных устройств, в том числе на гибких подложках.

Ключевые слова: электрохромный эффект, пентаоксид ванадия, золь-гель метод

Ванадий – переходный металл с переменной валентностью, образующий большое число оксидных соединений [1], [2], [3], [4], [11]. В некоторых из оксидов ванадия под воздействием температуры индуцируются кристаллографические преобразования, которые сопровождаются обратимым фазовым переходом полупроводник – металл, что, в свою очередь, приводит к изменениям оптических и электрических свойств данных материалов.

Наиболее известные и хорошо изученные оксиды ванадия – V_2O_5 и VO_2 . В диоксиде ванадия фазовый переход происходит при температуре 68 °С. Кристаллический пентаоксид ванадия – это диэлектрик с шириной запрещенной зоны $E_g = 2,5$ эВ. Пентаоксид ванадия проявляет электрохромные свойства, то есть под воздействием внешнего электрического поля происходит значительное изменение оптических свойств,

сопровожаемое изменением окраски материала [3]. Данное свойство позволяет использовать V_2O_5 для разработки электрохромных индикаторов, дисплеев, электронных переключателей, сенсоров и др. В гидратированном пентаоксиде ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ наблюдается внутренний электрохромный эффект (без контакта с электролитом) [1], [5], [8].

Пленки пентаоксида ванадия могут быть получены различными физическими и химическими методами, такими как термическое испарение, электронно-лучевое испарение, магнетронное распыление, золь-гель, электрохимическое осаждение и импульсная лазерная абляция. В представленной работе пленки гидратированного V_2O_5 получены расплавленным золь-гель методом. Достоинства данного метода заключаются в том, что он не требует дорогостоящего оборудования и им могут быть полу-

чены пленки на подложках большой площади, в том числе и гибких. В получаемых образцах гидратированного пентаоксида ванадия возникает слабая водородная связь между молекулами воды, вследствие чего пленки представляют собой слоистую структуру, образованную спутанными волокнами $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Целью данной работы является исследование безэлектролитного электрохромного эффекта в пленках гидратированного пентаоксида ванадия, изучение изменения структурных и оптических свойств пленок под воздействием внешнего электрического поля, а также вследствие внедрения дополнительных атомов водорода в структуру V_2O_5 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пленок гидратированного пентаоксида ванадия порошок пентаоксида ванадия (температура плавления $T_{пл} = 680$ °С) плавил в муфельной печи, расплав нагревали до температуры 900 °С, выдерживали в течение одного часа и быстро выливали при интенсивном размешивании в дистиллированную воду при комнатной температуре. В результате получался однородный гелеобразный раствор состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ темно-коричневого цвета. Затем гель наносился тонким слоем на подложку двумя способами: пульверизацией (полученная толщина пленок $0,2 \div 0,3$ мкм) или контактным способом с последующим равномерным распределением геля по подложке (полученная толщина пленок $2,0 \div 2,5$ мкм). Отметим, что широко применяющийся метод центрифугирования (spin-coating) не всегда пригоден при нанесении, например, на поверхности большой площади. Образцы изготавливались на стекле и на гибкой подложке – полиимидной пленке Kapton HN толщиной 50 мкм. После нанесения геля образцы высушивались в течение 24 часов при комнатной температуре, при этом образовывалась пленка ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6 \div 1,8$) [1], [5].

Для электрохромного окрашивания образцы подвергались электрополовому воздействию при постоянном токе в двухэлектродной планарной системе с расстоянием между электродами $2 \div 5$ мм. При пропускании тока наблюдалось постепенно увеличивающееся красное пятно у катода.

Оптические свойства исходных и окрашенных пленок исследовались в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах частот. Спектральную зависимость коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ в сравнении со стеклянной подложкой получали на спектрофотометре КФК-03 (рабочий диапазон длин волн $350 \div 950$ нм). Измерения коэффициента отражения $R(\lambda)$ пленок проводили с помощью специальной приставки на спектрофотометре СФ-46 (рабочий диапазон длин волн $190 \div 1100$ нм) в сравнении с коэффициен-

том отражения зеркала, для которого зависимость $R(\lambda)$ была измерена независимо.

Ширину оптической щели исследуемых пленок до и после электрополового воздействия определяли экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E согласно уравнению Тауца [6]:

$$(\alpha E)^{1/2} = V^{1/2} (E - E_{гТ}),$$

где $E_{гТ}$ – оптическая щель Тауца, $E = hv$ – энергия фотона, $V^{1/2}$ – наклон прямой относительно оси энергий. Данная зависимость имеет линейный характер и пересекает ось абсцисс в точке $hv = E_{гТ}$. Степень $1/2$ соответствует непрямым электронным переходам в V_2O_5 [13].

Расчет коэффициента поглощения α производился на основании полученных спектральных зависимостей коэффициентов пропускания T и отражения R по формуле [7]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right),$$

где d – толщина пленки, которая определялась с помощью микрометра, весовым методом, а также из оптических (интерференционных) измерений [1], [5].

Для изучения структурных изменений в окисле V_2O_5 при электрохромном окрашивании образцы рентгенографировались в симметричной геометрии на отражение на дифрактометре ДРОН-4 в автоматическом режиме. Использовалось Mo-K α -излучение (длина волны 0,7107 Å), монохроматизированное кристаллом пиролитического графита, установленного в отраженных лучах. Съемка производилась в интервале углов рассеяния 2θ от 2° до 80° . Шаг съемки составлял $0,2^\circ$ (с точностью до $0,02^\circ$), а время съемки каждой точки – 25 сек.

Изучение изменения морфологии поверхности образца при электрополовом воздействии проводилось при помощи сканирующего мультимикроскопа СММ-2000, дающего разрешение до 10 Å, в основной сканирующий блок которого устанавливалась специальная приставка для проведения измерений в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ). Также для изучения изменений морфологии поверхности образца и его химического состава при электрополовом воздействии использовался электронно-сканирующий микроскоп Hitachi SU 1510, позволяющий получать изображение с разрешением до 3 нм. Наличие EDX детектора позволяет анализировать элементный состав образцов.

Гидрирование образцов осуществлялось их выдержкой в нагретом глицерине [4]. Нагрев вызывает разложение глицерина с образованием глицеринового альдегида и молекулярного водорода. При невозможности выхода газообразного водорода через поверхность он оказывается растворенным в жидком глицерине. Если в реакционной камере присутствует какой-либо

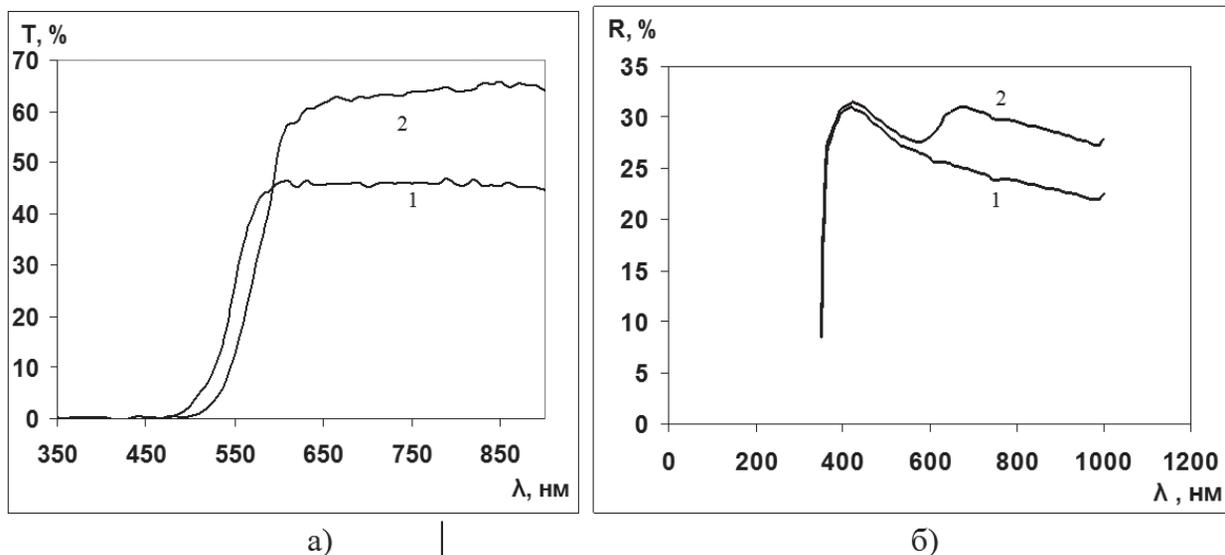


Рис. 1. а) Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок V_2O_5 , б) Спектры отражения пленок V_2O_5 . 1 – исходная пленка, 2 – модифицированная в результате электрополевого воздействия. Толщина пленки 2,95 мкм

катализатор распада молекулы водорода (например, пентаоксид ванадия), то в камере появится также и атомарный водород, который будет проникать в пленку V_2O_5 , распадаясь на протон и электрон. При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону повышения концентрации молекулярного и атомарного водорода в жидком глицерине [4].

При внедрении водорода в пленку пентаоксида ванадия происходит ее окрашивание в синезеленый цвет. Время выдержки образца в глицерине составляло 20 сек при температуре 125 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены спектральные зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$ для исходных и окрашенных пленок. В результате электрополевого воздействия происходит модификация спектра (рис. 1а, кривая 2): наблюдается значительное увеличение пропускания в длинноволновой области (от 45 до 65 %) и сдвиг края собственного поглощения в сторону больших длин волн. Визуально эти изменения проявляются в виде смены цвета пленки с темно-коричневого на ярко-красный.

Экстраполяция зависимостей в координатах $(ah\nu)^{1/2}$ от $(h\nu)$ на ось абсцисс показала уменьшение ширины оптической щели пленки ксерогеля V_2O_5 с $E_g = 2,30$ эВ в исходном состоянии до $E_g = 2,10$ эВ в окрашенном состоянии. Такой сдвиг может быть обусловлен деформационными искажениями ванадий-кислородного октаэдра и дегидратацией (удалением воды) при электрохромном окрашивании [1], [12].

Наблюдается небольшое (около 0,05 мкм) уменьшение толщины пленки в окрашенной области по сравнению с исходной, что может быть связано с изменениями в слоистой структуре

пленки, а именно с разрушением связующих слоев молекул воды при электрополевым воздействием [8], [2]. Известно, что межслоевое расстояние зависит от содержания H_2O и для состава $V_2O_5 \cdot 2H_2O$ равно 12 Å [9], а для $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ – 11,55 Å [14]. Процесс дегидратации приводит к уменьшению межслоевого пространства и является обратимым до $n = 0,5$.

Изменения оптических свойств, вызванные внутренним электрохромным эффектом, могут быть объяснены перераспределением протонов H^+ внутри пленки. Содержащиеся в пленке молекулы воды под воздействием внешнего электрического поля могут распадаться на протоны H^+ и группу OH^- . В процессе электрополевого воздействия протоны H^+ могут мигрировать в прикатодную область и образовывать новую фазу ванадиевой бронзы состава $H_xV_2O_5$ [3], [10].

Результаты рентгенографического исследования структурных изменений в пленке $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при электрохромном эффекте приведены на рис. 2, где показано смещение первого пика на экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния для исходной пленки, окрашенной, затем отснятой через 2, 4 и 10 суток после окрашивания.

Качественно кривые полностью идентичны, то есть никаких резких структурных изменений при электрополевым воздействии в пленках не происходит. Однако максимум на кривой для окрашенной пленки смещен относительно исходного образца в сторону больших значений угла рассеяния, что свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния, которое составило 11,97 Å в исходном состоянии и 11,31 Å в окрашенном. Расчет величины межслоевого расстояния проводился с помощью формулы Вульфа – Брэгга, угол рассеяния 2θ определя-

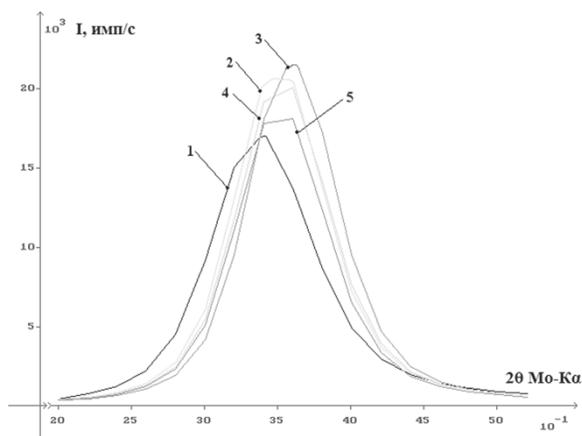


Рис. 2. Интенсивности рассеяния первого максимума на кривой распределения интенсивности для пленки пентаоксида ванадия: 1 – исходной, 2 – непосредственно после окрашивания, 3–5 – через 2, 4, 10 суток соответственно

ли на основании полученных рентгенограмм. Уменьшение межслоевого расстояния пленки V_2O_5 при окрашивании по сравнению с исходной может быть обусловлено уменьшением количества молекул воды в пленке.

С помощью атомно-силового микроскопа были получены данные о морфологии поверхности образца до и после электрополевого воздействия. В исходном образце (рис. 3а) прослеживается волокнистая структура пленки ксерогеля. Поперечный размер нитей составляет порядка $12 \div 15$ нм, а высота $\sim 2 \div 5$ нм. В результате окрашивания наблюдается значительное размытие волокон (рис. 3б). При этом поперечный размер нитей уменьшился до $4 \div 6$ нм.

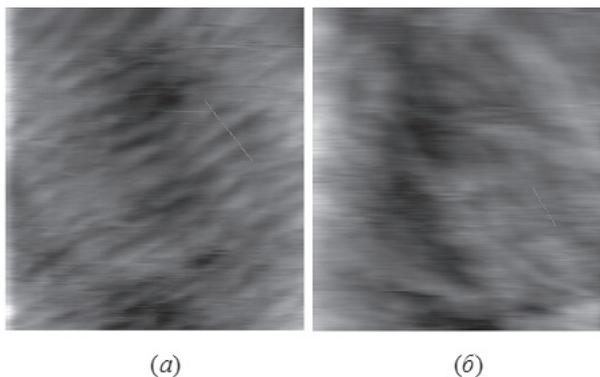


Рис. 3. АСМ изображение поверхности образца: а) до электрополевого воздействия (размер увеличенной области $193,8 \text{ нм} \times 193,8 \text{ нм}$); б) после электрополевого воздействия (размер увеличенной области $195,3 \text{ нм} \times 195,3 \text{ нм}$)

В результате изучения химического состава пленок гидратированного пентаоксида ванадия были получены данные о количестве атомов различных элементов, содержащихся в образцах. Большую часть из них для пленок, нанесенных контактным способом, составляют кислород

($62 \% \div 67 \%$) и ванадий ($30 \% \div 34 \%$), а для пленок, изготовленных с помощью пульверизатора (их толщина гораздо меньше), – кислород ($42 \% \div 54 \%$), ванадий ($12 \% \div 16 \%$) и кремний ($13 \% \div 22 \%$). Очевидно, вклад кремния обусловлен влиянием стеклянной подложки вследствие малой толщины пленок, полученных пульверизацией. Кроме того, в пленках в небольших количествах ($0,5 \% \div 6 \%$) обнаружены углерод, натрий, магний, алюминий и кальций. Исследования изменений химического состава пленок в результате электрохромного эффекта показали, что существенной разницы в количестве ванадия и кислорода в окрашенной области не наблюдается. Вероятно, в данной области может происходить локальное увеличение концентрации протонов [6] в результате их миграции в прикатодную область и образование новой фазы. Отметим, что наличие водорода данной методикой не определяется, так как водород не испускает рентгеновского излучения.

В образцах, полученных с помощью пульверизатора, отсутствует нитевидная структура поверхности, тем не менее на протекание электрохромного эффекта это не влияет, и пленка обратимо меняет окраску в прикатодной области. Также следует отметить, что в результате электрополевого воздействия у пленок таких образцов отсутствует визуальное изменение морфологии поверхности (рис. 4), в то время как у образцов, полученных контактным способом, наблюдалось размытие зернистой структуры.

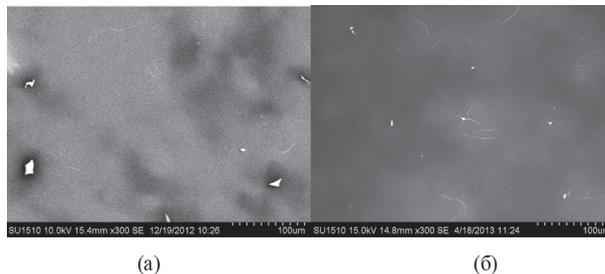


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение пленки пентаоксида ванадия, полученное распылением из пульверизатора. Увеличено в 300 раз: а) исходный образец, б) окрашенная пленка

В пленках, выдержанных в горячем глицерине (гидрированных), изменение цвета пленки в прикатодной области с сине-зеленого на ярко-красный при электрохромном эффекте происходит быстрее, а окрашенная область оказывается более контрастной и имеет больший диаметр (см. таблицу) по сравнению с пленками, не подвергавшимися воздействию глицерина.

При постоянном напряжении (100 В) сила тока на образцах постепенно падает (диапазон изменения I указан в соответствующей строке таблицы), что можно объяснить уменьшением концентрации носителей тока – ионов водоро-

Сравнение параметров электрохромного эффекта в гидрированном и исходном образце

	Гидрированный образец	Негидрированный образец
Подаваемое напряжение (U), В	100	100
Время t образования красного пятна, мин	5	10
Диаметр пятна, мм	4	1,5
Значение тока I (мкА)	12,3–8,4	5,9–1,04
Образование/исчезновение пятна при приложении U противоположного знака	не исчезло	исчезло

да при образовании окрашенного участка в результате электрохромного эффекта. В гидрированных пленках концентрация ионов водорода изначально выше, чем в негидрированных. Соответственно, и сила тока там больше.

При изменении полярности напряжения в гидрированных образцах пятно по истечении 8 мин практически не исчезало. Одновременно возникало второе пятно возле отрицательного электрода. Такое явление можно объяснить высокой концентрацией ионов водорода, миграция которых обуславливает появление пятна. В негидрированных пленках при приложении обратного напряжения происходит постепенное исчезновение прикатодного пятна.

Ширина запрещенной зоны в результате выдержки в глицерине, как и в результате электрохромного окрашивания исходной пленки, уменьшается примерно на 0,2 эВ. Сдвиг E_g определялся из оптических измерений так же, как это описано выше для негидрированных образцов. Можно предположить, что в обоих случаях изменение E_g связано с увеличением концентрации протонов: в первом случае – за счет диффузии водорода из глицерина в пленку, во втором – за счет миграции ионов водорода к отрицательному электроду. Сине-зеленый цвет гидрированных пленок может быть связан с усилением интерференционного максимума в этой области спектра (то есть в районе 500 нм), но этот вопрос нуждается в дополнительных исследованиях.

Пленки пентаоксида ванадия наносились как на стеклянные, так и на гибкие подложки Каптон. Для оценки адгезии был проведен скотч-тест. В результате теста пленка пентаоксида ванадия осталась на подложках (стекло, каптон), что говорит о высокой степени адгезии образцов. Для оценки прочности пленки пентаоксида ванадия на каптоне был также проведен специальный тест на многократный (более 2000 раз) изгиб, который показал отсутствие в результате такого воздействия механических повреждений пленки или ее отслаивания от подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены новые данные об особенностях протекания внутреннего электрохромного эффекта в пленках ксерогеля пентаоксида ванадия. Показано наличие структурных деформаций в окрашенной области – уменьшение межслоевого расстояния в связи с разрушением связующих слоев молекул воды и появлением новой фазы – ванадиевой бронзы. Визуально протекающие в пленках процессы электрохромизма наблюдаются в виде размытия волокнистой структуры поверхности образца, наблюдаемой с помощью электронного микроскопа.

Предложен метод гидрирования как способ увеличения контрастности и скорости проявления окрашивания при электрохромизме. Получены образцы пленок пентаоксида ванадия на гибкой подложке (каптон), выдерживающие многократный изгиб.

Результаты работы могут быть использованы для разработки физических основ приложений исследуемого явления (внутреннего электрохромного эффекта в тонкопленочном гидратированном пентаоксиде ванадия, получаемом золь-гель методом), в частности при создании оптических фильтров, индикаторных устройств, электрохромных дисплеев, в том числе гибких.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А. А. Величко, В. П. Малиненко, И. И. Голдобину за помощь в проведении некоторых экспериментов и обсуждении результатов.

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг., Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013)», государственные контракты № 16.740.11.0562, № 14.В37.21.0747, № 14.В37.21.1066, № 14.В37.21.0755, а также в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России и заказом Департамента научных и научно-педагогических кадров университету на оказание услуг № 2.3282.2011 и 2.2774.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Березина О. Я., Казакова Е. Л., Пергамент А. Л., Сергеева О. В. Модификация электрических и оптических свойств тонких слоев гидратированного оксида ванадия при легировании водородом и вольфрамом // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2010. № 6 (111). С. 77–85.
- Бондаренко В., Волков В., Плешанов А. С. Гидратированные соединения ванадия // ФТТ. 1993. Т. 35. № 12. С. 3189–3195.
- Гаврилюк А. И., Чудновский Ф. А. Электрохромизм в пленках V_2O_5 // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. Вып. 4. С. 174–177.

4. Ильинский А. В., Квашенкина О. Е., Шадрин Е. Б. Металлизация гидрированием моноклинной фазы в пленках VO₂ // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1197–1202.
5. Казакова Е. Л., Пергамент Г. Б., Стефанович Г. Б., Гаврилова Д. С. Внутренний электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 153–156.
6. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников. М.: Мир, 1967. 74 с.
7. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1997. 366 с.
8. Яковлева Д. С., Малиненко В. П., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б. Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 23. С. 75–80.
9. Alonco B., Livage J. Synthesis of vanadium oxide gels from peroxovanadic acid solutions: A 51 V NMR study // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 148. P. 16–19.
10. Badot J. C., Gourier D., Bourdeau F., Baffier N. and Tabuteau A. Electronic properties of Na_{0.33} · V₂O₅ bronze obtained by the sol-gel process // J. Solid state Chem. 1991. № 92. P. 8–17.
11. Bouzidi A., Benramdane N., Nakrela A., Mathieu C., K helifa B., Desfeux R., Da Costa A. First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique // Materials Science and Engineering. 2002. № 95. P. 141–147.
12. Livage J. Vanadium Pentoxide Gel // Chem. Mater. 1991. Vol. 3. № 4. P. 578–593.
13. Manil Kang, Sok Won Kim, Younghun Hwang, Youngho Um, Ji-Wook Ryu. Temperature dependence of the interband transition in a V₂O₅ film // Citation: AIP Advances 3, 052129 (2013).
14. Yao T., Oka Y., Yamamoto N. Layered structures of vanadium pentoxide gels // Mater. Res. Bull. 1992. Vol. 27. P. 669.

Berezina O. Ya., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Kirienko D. A., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Klochkova T. A., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Yakovleva D. S., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

INFLUENCE OF ELECTRIC FIELD ON PROPERTIES OF HYDRATED VANADIUM PENTOXIDE THIN FILMS

Electric field influence on the properties of hydrated vanadium pentoxide thin films obtained by sol-gel method is studied. It is shown that under the influence of electric field the films change their structural and optical properties. X-ray diffraction, high-resolution electron microscopy, and transmission spectra of the prepared and colored films are reported. New data on structural changes under electrochromic effect in the V₂O₅ · nH₂O films are obtained. The film hydration method is suggested for acceleration of coloration process. Reduction in the band gap in colored and hydrated state is shown. The experimental results reveal the mechanism and phenomenon of the internal electrochromic effect. The films are deposited on glass and flexible “DuPont” Kapton substrates. The obtained results can be used for prototyping of electronic devices, including those on flexible substrates.

Key words: electrochromic effect, vanadium pentoxide, sol-gel method

REFERENCES

1. Berezina O. Ya., Kazakova E. L., Pergament A. L., Sergeeva O. V. Modification of electric and optical properties of thin layers of the hydrated oxide of vanadium when alloying with hydrogen and tungsten [Modifikatsiya elektricheskikh i opticheskikh svoystv tonkikh sloev gidratirovannogo oksida vanadiya pri legirovanii vodorodom i vol'framom]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennye i tekhnicheskie nauki"* [Proceedings of Petrozavodsk State university. Natural & Engineering Sciences]. 2010. № 6 (111). P. 77–85.
2. Bondarenko V., Volkov V., Pleshanova A. The hydrated compounds of vanadium [Gidratirovannye soedineniya vanadiya]. *Fizika tverdogo tela*. 1993. Vol. 35. № 12. P. 3189–3195.
3. Gavriilyuk A. I., Chudnovskiy F. A. Electrochromism in V₂O₅ films [Elektrokromizm v plenkakh V₂O₅]. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*. 1977. Vol. 3. № 4. P. 174–177.
4. Il'inskiy A. V., Kвашенкина О. Е., Шадрин Е. Б. Metallization by hydrogenation of monoklinny phase in VO₂ films [Metallizatsiya gidrirovaniem monoklinnoy fazy v plenkakh VO₂]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2011. Vol. 45. № 9. P. 1197–1202.
5. Kazakova E. L., Pergament G. B., Stefanovich G. B., Gavrilova D. S. Internal electrochromic effect in hydrated pentoxide of vanadium [Vnutrenniy elektrokromnyy effekt v gidratirovannom pentaokside vanadiya]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*. 2001. Vol. 3. № 2. P. 153–156.
6. Tauts Ya. Optical properties of semiconductors [Opticheskie svoystva poluprovodnikov]. Moscow, 1967. 74 p.
7. U Khanov Yu. I. *Opticheskie svoystva poluprovodnikov* [Optical properties of semiconductors]. Moscow, 1997. 366 p.
8. Yakovleva D. S., Malinenko V. P., Pergament A. L., Stefanovich G. B. Elektricheskie i opticheskie svoystva tonkikh plenok gidratirovannogo pentaoksida vanadiya pri elektrokromnom effekte [Electric and optical properties of thin films of hydrated pentoxide of vanadium under electrochromic effect]. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*. 2007. Vol. 33. № 23. P. 75–80.
9. Alonco B., Livage J. Synthesis of vanadium oxide gels from peroxovanadic acid solutions: A 51 V NMR study // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 148. P. 16–19.
10. Badot J. C., Gourier D., Bourdeau F., Baffier N. and Tabuteau A. Electronic properties of Na_{0.33} · V₂O₅ bronze obtained by the sol-gel process // J. Solid state Chem. 1991. № 92. P. 8–17.
11. Bouzidi A., Benramdane N., Nakrela A., Mathieu C., K helifa B., Desfeux R., Da Costa A. First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique // Materials Science and Engineering. 2002. № 95. P. 141–147.
12. Livage J. Vanadium Pentoxide Gel // Chem. Mater. 1991. Vol. 3. № 4. P. 578–593.
13. Manil Kang, Sok Won Kim, Younghun Hwang, Youngho Um, Ji-Wook Ryu. Temperature dependence of the interband transition in a V₂O₅ film // Citation: AIP Advances 3, 052129 (2013).
14. Yao T., Oka Y., Yamamoto N. Layered structures of vanadium pentoxide gels // Mater. Res. Bull. 1992. Vol. 27. P. 669.

Поступила в редакцию 16.07.2013