
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА, ТИТАНА И ИХ ОКСИДОВ

© 2022 г. В. В. Томаев^{1, 3, *}, Е. В. Сохович¹, С. В. Мякин¹,
В. А. Полищук², А. А. Семёнова¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Санкт-Петербургский университет морского и речного флота им. С.О. Макарова,
ул. Двинская, 5/7, Санкт-Петербург, 198035 Россия

³Санкт-Петербургский горный университет,
Васильевский остров, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 09.08.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Исходные поликристаллические пленки вольфрама и титана, поверхность которых имеет преимущественно ультраанодисперсную морфологию и толщину 50–100 нм, получены методом магнетронного напыления на проводящие пленки FTO, которые соответственно были нанесены на подложки из стекла. На следующем этапе полученные пленки вольфрама и титана термически окислены в программируемой муфельной печи в атмосфере воздуха. Изучены морфология, структурные и оптические свойства как исходных пленок вольфрама и титана, так и их оксидов. Представлены некоторые предварительные результаты и обсуждаются перспективы использования полученных пленок WO₃ и TiO₂ в качестве электрохромных, фотохромных и сенсорных материалов.

Ключевые слова: пленки вольфрама, титана и их оксидов, проводящая пленка SnO₂, легированная фтором (FTO), электрохромные, фотохромные и сенсорные металлооксидные материалы

DOI: 10.31857/S0132665122010152

ВВЕДЕНИЕ

В микроэлектронной технике тонкие пленки вольфрама и титана на различных подложках помимо их прямого применения могут быть использованы для формирования оксидных слоев различного функционального назначения. Поэтому исследование процессов образования сопутствующих и основных фаз в пленках вольфрама и титана при окислении, а также контроль характеристик на межфазных границах во всей системе на различных этапах окисления является как научной, так и практической задачей.

Оксид вольфрама (WO₃) пользуется повышенным интересом исследователей как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения благодаря наличию у него необычных оптических и других электрофизических свойств [1–3]. Нанопорошки и пленки на основе WO₃, могут быть с успехом использованы при разработке электрохромных и фотохромных дисплеев, оптических модуляторов, окон с регулируемым светопропусканием [4–8], создании резистивных и полупроводниковых сенсоров взрывоопасных

(H_2 , C_xH_y) и экологически вредных газов (CO , NO_2 и др.) [9–15], конструировании различных катализаторов [16–18] и т.д.

Наряду с различными методами получения металлооксидных полупроводниковых слоев [19–21], при получении нанопорошков и пленок оксида вольфрама (WO_{3-x}) [22–24], значительный интерес может вызывать контролируемое окисление в атмосфере воздуха конденсированных металлических пленок вольфрама, имеющих зернистую структуру и толщину нанометровых размеров [24]. Данный метод, отличающийся простотой и большой технологической гибкостью, предоставляет широкие возможности для получения нанопорошков и пленок оксида вольфрама (WO_{3-x}) и исследования процессов взаимодействия металл–кислород.

Диоксид титана (TiO_2), так же как и оксид вольфрама, благодаря наличию высокой фотокаталитической активности и ряду других особых свойств широко исследуется в отношении таких перспективных применений, как создание резистивных и полупроводниковых сенсоров, разработка электрохромных и фотохромных устройств и др. [25–30]. К примеру, разработка фотокатализаторов на его основе в настоящее время является перспективным направлением, поскольку TiO_2 – недорогой, химически стойкий материал. Особый интерес представляет синтез диоксида титана в тонкопленочном состоянии.

Таким образом, задача исследования процессов окисления металлических пленок вольфрама и титана в атмосфере воздуха на проводящей пленке SnO_2 , легированной фтором и нанесенной на подложку из стекла имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом подложки для нанесения слоев металлического вольфрама и титана являлись образцы К-стекла толщиной 3.8 мм производства фирмы Pilkington (Великобритания) с прозрачным проводящим слоем $SnO_2:F$ (FTO) и поверхностным сопротивлением 20–25 Ом/□, который методом пиролиза [31] был нанесен на стеклянную подложку. Площадь подложек имела размер 30 × 30 мм². Нанесение слоев W и Ti осуществляли методом магнетронного напыления с использованием установки Q150TS/E/ES при скоростях нанесения 10–30 нм/мин, согласно методике, подробно описанной в [32]. Ток напыления в среднем составлял 100 мА, а время напыления в зависимости от материала мишени и толщины наносимой пленки варьировалось в диапазоне 5–20 мин.

В качестве мишеней были использованы пластины чистого W (99.99%) и Ti (99.99%) диаметром 57 мм и толщиной 1 мм каждая. Подложки были закреплены на вращающемся с постоянной скоростью (15 об./мин) держателе, а расстояние между мишенью и держателем составляло 5 см.

Эффективную толщину осаждаемых слоев определяли по времени нанесения частиц материала и контролировали с помощью встроенного измерителя по величине массы напыляемого металла.

В ходе экспериментов была получена серия образцов слоев вольфрама и титана толщиной 50–100 нм. Полученные образцы подвергали термическому окислению в электрической муфельной печи с программируемым нагреванием до 600°C, варьируя в каждом случае скорость нагревания (от 3.5 до 20°C/мин). Образцы выдерживали при постоянной температуре окисления в печи в течение определенного времени (30–120 мин), а затем муфельную печь с образцами естественным образом охлаждали в течение 20 ч.

Морфологию поверхности и размеры нанокристаллов в пленках исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием установки Zeiss Merlin (Zeiss, Germany).

Анализ структуры и фазового состава всех исследуемых пленок осуществляли в Инжиниринговом центре Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) с использованием рентгеновского дифрактометра SmartLab 3 (Rigaku Corporation). При измерениях на дифрактометре использовали рентгеновскую трубку либо с излучением $\text{CoK}\alpha$, либо с кобальтовым излучением $\text{CoK}\alpha$. Использовали детектор D/Tex Ultra 250. Динамический диапазон его превосходит 2×10^8 имп./с. Все измерения были произведены в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$.

Оптические характеристики синтезированных оксидных нанослоев исследовали посредством измерения их спектров пропускания в ближней УФ и видимой областях, с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

Полученные образцы были испытаны в конструкциях электрохромных устройств (ЭХУ) в качестве катодных вольфрам-оксидных электрохромных слоев в сочетании с электролитом (1 М раствор перхлората лития LiClO_4 в пропиленкарбонате) и прозрачным противоположным электродом в виде стеклянной подложки с покрытием фторированного оксида олова (FTO). Электрохромную эффективность определяли по измерению снижения оптической прозрачности под действием напряжения 3 В и плотности тока 0.5–1.0 мА/см² с последующим обесцвечиванием под действием напряжения противоположной полярности. Для изготовленной электрохимической ячейки размером 2×2 см² были сняты спектры пропускания в диапазоне длин волн от 300 до 1100 нм в исходном, окрашенном и обесцвеченном состояниях.

Наблюдаемый электрохромный эффект характеризовался контрастом оптической модуляции, рассчитываемым как

$$K = \frac{T_{\text{об.}} - T_{\text{окр.}}}{T_{\text{об.}}} \times 100\%,$$

где $T_{\text{об.}}$ и $T_{\text{окр.}}$ – коэффициенты пропускания (%) в обесцвеченном и окрашенном состоянии соответственно.

Полученные результаты сопоставляли с аналогичными данными для электрохимического устройства на основе слоев WO_3 и TiO_2 , полученных методами золь-гель синтеза и прямого магнетронного напыления [29–31].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы металлические пленки исходного вольфрама и титана, полученные методом магнетронного напыления поверх пленок SnO_2 , нанесенных на подложки из стекла и окисленных термообработкой в атмосфере воздуха при 600°C , по методике, описанной выше. Полученные металлические пленки W и Ti были непрозрачными в видимой области оптического спектра и имели однородную зеркальную поверхность толщиной 50–100 нм.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

На рис. 1 представлены морфологии поверхностей исходной проводящей пленки FTO (а) и такая же поверхность после термообработки в атмосфере воздуха при 600°C в течение 2 ч (б).

Поверхность исходной поликристаллической пленки FTO (см. рис 1а) имеет преимущественно зернистую морфологию, с диапазоном изменения размера большинства отдельных кристаллов 100–200 нм.

На поверхности некоторых зерен можно наблюдать двойниковые швы, которые характерны для колеччатых двойников и часто наблюдаются не только у кристаллов

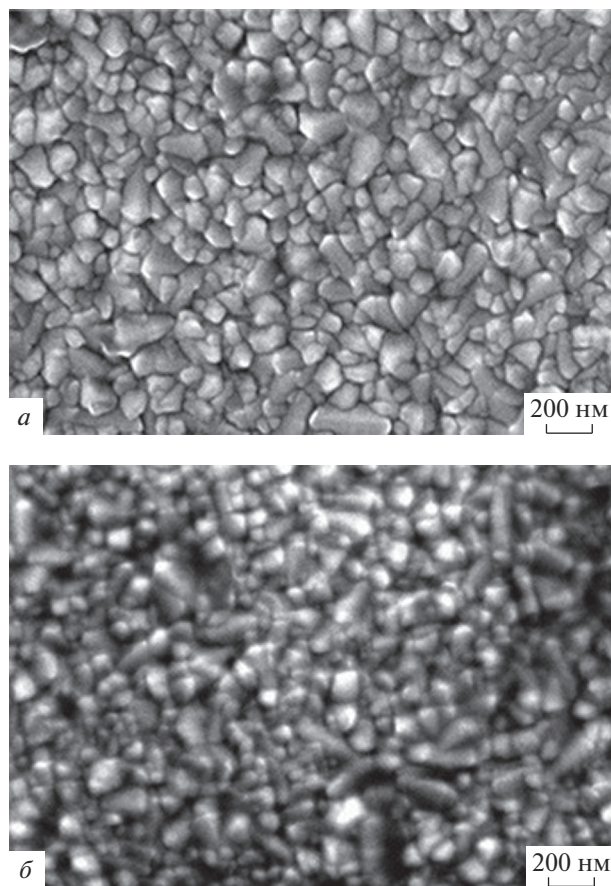


Рис. 1. Микрофотография СЭМ пленки FTO до (а) и после термообработки (б).

природного касситерита (SnO_2), но и у морфологии поверхности поликристаллических пленок касситерита, полученных лабораторным путем [33].

Поверхность окисленной поликристаллической пленки SnO_2 , легированной фтором (см. рис. 1б) также имеет преимущественно зернистую морфологию. Можно наблюдать и существенные изменения, которые связаны с появлением большого количества продолговатых кристаллов, имеющих тетрагональную модификацию, наблюдаемую в минералах природного касситерита (SnO_2).

Если у исходной пленки SnO_2 количество продолговатых кристаллов не превышало $\sim 10\%$ от общего количества всех кристаллов на поверхности, то у окисленного SnO_2 это количество заметно увеличилось и составляет более 50% . Связано это, по всей видимости, с процессами рекристаллизации, которые типичны для случаев продолжительных термических воздействий на поликристаллические пленки.

На рис. 2 представлены микрофрагменты морфологии исходных пленок вольфрама (а) и титана (б) толщиной 100 нм каждая, которые нанесены поверх проводящей пленки SnO_2 , легированной фтором. Общей характерной особенностью наблюдаемых поверхностей исходных поликристаллических пленок вольфрама и титана является их нанодисперсность, которая выражена в том, что отдельные металлические частицы

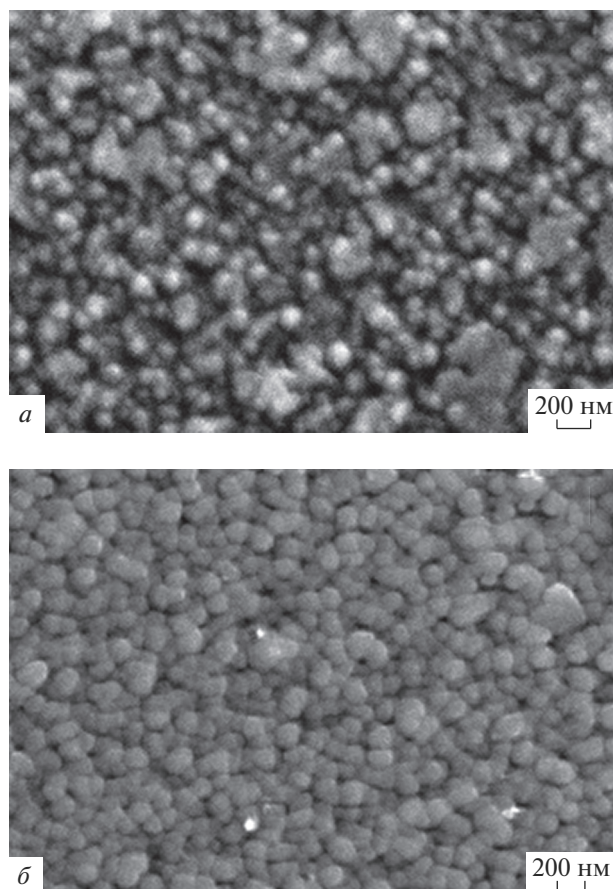


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ пленок W (а) и Ti (б) на поверхности FTO.

имеют размеры порядка единиц нм. Обнаружить реальные размеры таких мелких частиц с помощью используемого СЭМ затруднительно, но характер изменения морфологии поверхности после нанесения слоев вольфрама и титана и различия между ними очевидны.

Для поверхности пленок металлического вольфрама (см. рис. 2а) отдельные группы частиц объединены в агломераты случайным образом, которые достигают в некоторых случаях размеров в поперечнике $\sim 200\text{--}600$ нм. Поверхность пленок металлического титана (см. рис. 2б), состоящая из отдельных металлических частиц, имеющих размеры порядка нескольких нм, по всей видимости обволакивает плотным слоем поверхность более крупных кристаллических частиц SnO_2 , в результате этого четкая огранка частиц диоксида олова становится менее контрастной (размытой), частицы кристаллических частиц SnO_2 с адсорбированными на поверхность более мелкими частицами титана принимают округлые формы, а “квазиразмер” “квазичастиц” $\text{SnO}_2 + \text{Ti}$ увеличивается, достигая значений $\sim 120\text{--}250$ нм.

Такая форма морфологии металлических пленок может быть связана как с их гетерогенным взаимодействием с поверхностью пленки SnO_2 , так и технологическими режимами магнетронного напыления.

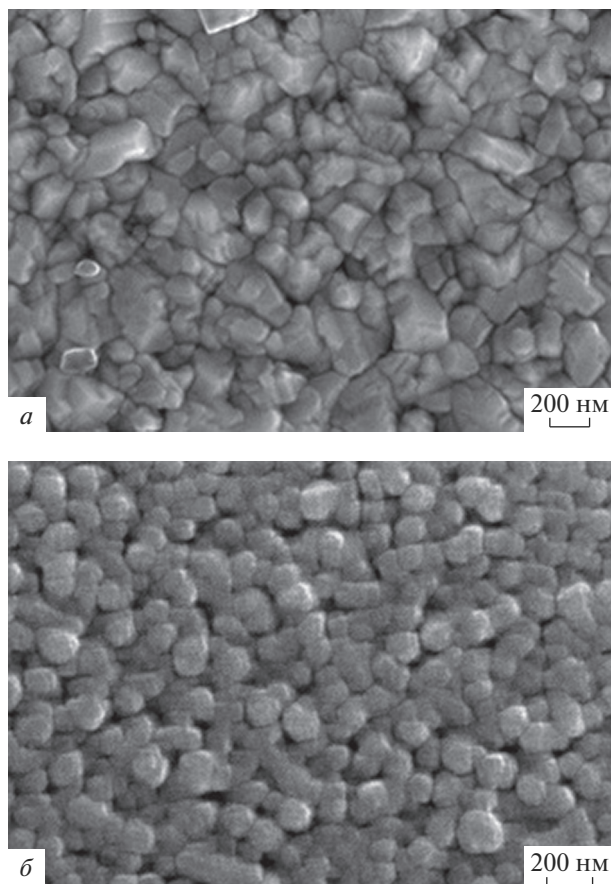


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ окисленных пленок W (а) и Ti (б) на поверхности FTO.

На рис. 3 представлены микрофотографии морфологии окисленных термообработкой исходных пленок W и Ti в атмосфере воздуха.

Общей характерной особенностью на этих изображениях является наличие на поверхности пленок отдельных частиц, имеющих заметную кристаллическую огранку.

Морфология поверхности пленок вольфрама (см. рис. 3а), окисленных термообработкой в атмосфере воздуха, характеризуется наличием достаточно хорошо ограненных кристаллов. Кристаллы ориентированы случайным образом, а размер варьируется в пределах 100–400 нм.

Морфология поверхности пленок титана (см. рис. 3б), окисленных термообработкой в атмосфере воздуха, также характеризуется наличием ограненных кристаллов. Кристаллы ориентированы случайным образом, но размер варьируется в более узких пределах 100–150 нм. Отдельные группы кристаллов, состоящие из 3–5 кристаллов, выстроены в линию, но ориентированы случайным образом. Количество их не превышает 10–15% по отношению к количеству остальных кристаллов на поверхности.

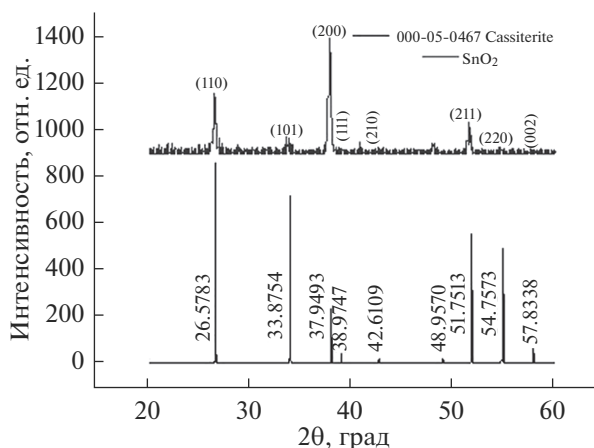


Рис. 4. Сравнение рентгенограммы пленки FTO с соответствующей рентгенограммой касситерита (SnO_2) из базы данных PDF [34].

Рентгенофазовый анализ (РФА)

На рис. 4 (вверху) приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ – 2θ сканирование, CuK_α -излучение) исходной пленки SnO_2 , легированной фтором (FTO), которая была нанесена на стеклянную подложку.

На рис. 4 (внизу) в качестве сравнения приведена соответствующая ей рентгенограмма касситерита (000-05-0467) из базы данных PDF [34], на которой изображены основные рефлексы в виде интенсивности линий и соответствующих углов 2θ , относящиеся к кристаллической фазе касситерита.

На рентгенограмме пленки FTO (верхний спектр), рядом с каждым рефлексом изображено обозначение направления плоскости, которому в сравниваемом спектре (нижний спектр) соответствует определенный угол 2θ .

На дифрактограмме пленки FTO наблюдается только набор основных рефлексов, относящихся к кристаллической фазе касситерита, который был идентифицирован с помощью базы данных.

С целью изучения структурного и фазового состава исходных пленок вольфрама и титана, которые нанесены поверх проводящей пленки SnO_2 , легированной фтором проведен соответствующий рентгенофазовый анализ.

На рис. 5 приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ – 2θ сканирование, CuK_α -излучение) исходной пленки FTO, поверх которой была нанесена металлическая пленка вольфрама толщиной 100 нм.

Анализ рентгенограммы свидетельствует о том, что наблюдаемый набор рефлексов относится к кристаллической фазе касситерита, который был ранее идентифицирован с помощью базы данных, а отсутствие на зеркальной поверхности пленки вольфрама рефлексов кристаллического вольфрама свидетельствует о его рентгеноаморфности. Об экранирующем влиянии пленки вольфрама свидетельствует отсутствие некоторых более слабых рефлексов SnO_2 , которые были ранее видны на предыдущей исходной пленке FTO.

На рис. 6 приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ – 2θ сканирование, CoK_α -излучение) исходной пленки SnO_2 , легированной фтором (FTO), поверх которой была нанесена металлическая пленка титана толщиной 100 нм.

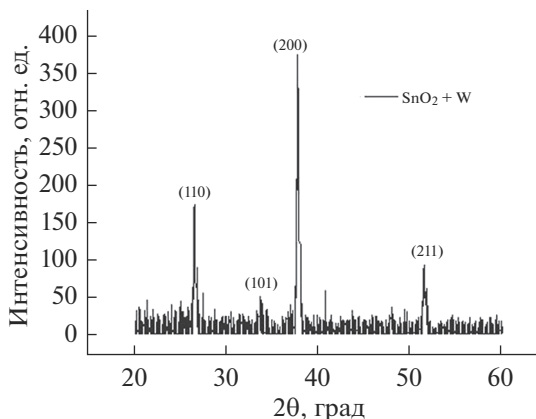


Рис. 5. Рентгенограмма двухслойной пленки FTO(F) + W.

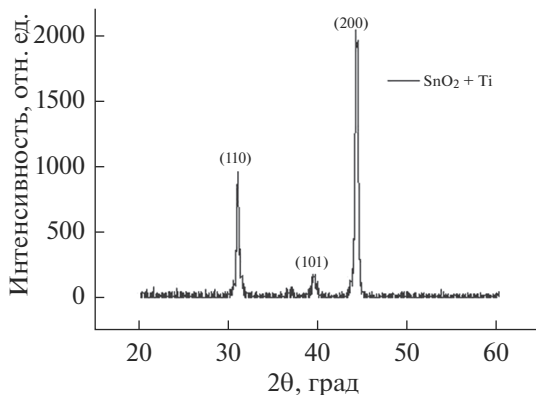


Рис. 6. Рентгенограмма двухслойной пленки FTO(F) + Ti.

Видно, что общий характер наблюдаемых на рис. 6 рефлексов для двухслойной пленки SnO₂(F) + Ti, их количество и приписанные им кристаллические направления плоскостей схожи с рентгеновским спектром, изображенным на рис. 5 для двухслойной пленки SnO₂(F) + W. Принципиальное отличие состоит лишь в несовпадении углов 2θ на обоих спектрах, на которых наблюдаются рефлексы и которое объясняется использованием для снятия спектров двух разных рентгеновских трубок с разным излучением (CuK_α и CoK_α).

Далее, проведен РФА пленок вольфрама и титана, которые нанесены поверх проводящей пленки SnO₂ и окислены термообработкой в атмосфере воздуха при 600°C, с целью исследования состава и структуры.

На рис. 7 (вверху) приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ–2θ сканирование, CuK_α-излучение) исходной пленки SnO₂, легированной фтором (FTO), поверх которой была нанесена металлическая пленка вольфрама (толщиной 100 нм), а затем окислена в атмосфере воздуха при 600°C.

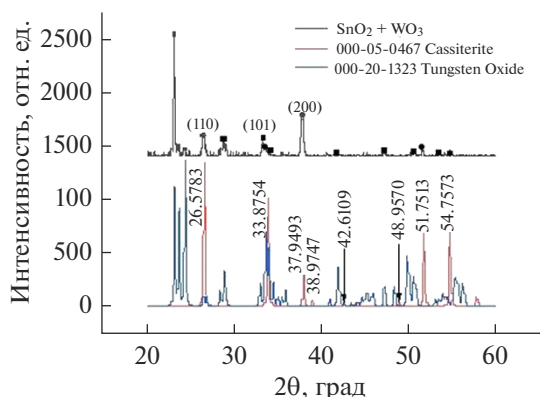


Рис. 7. Сравнение рентгенограммы двухслойной пленки $\text{FTO}\langle\text{F}\rangle + \text{WO}_3$, с соответствующими рентгенограммами касситерита (SnO_2) и оксида вольфрама (WO_3) из базы данных PDF.

На рис. 7 (внизу) в качестве сравнения приведены соответствующие ей рентгенограммы касситерита (SnO_2) (000-05-0467) и оксида вольфрама (WO_3) 000-20-1323 из базы данных PDF [34, 35], на которых изображены основные рефлексы в виде интенсивностей линий и соответствующих углов 2θ , относящиеся к кристаллическим фазам касситерита и оксида вольфрама.

На рентгенограмме пленки $\text{SnO}_2\langle\text{F}\rangle + \text{WO}_3$ (верхний спектр), рядом с тремя рефлексами изображено обозначение направления плоскости, которому в сравниваемом спектре (нижний спектр) соответствует определенный угол 2θ — все они относятся к основным рефлексам касситерита и согласуются с выбранной рентгенограммой для касситерита из базы данных (000-05-0467).

То, что других менее интенсивных рефлексов касситерита не видно, объясняется экранирующим действием толстой окисленной пленки вольфрама. На рассматриваемой рентгенограмме можно заметить ряд рефлексов, из которых самый интенсивный наблюдается при 24.3661° и согласуется с рентгенограммой оксида вольфрама (WO_3) 000-20-1323 из базы данных PDF [35].

Необходимо отметить, что на рентгенограмме двухслойной пленки $\text{SnO}_2\langle\text{F}\rangle + \text{WO}_3$ можно наблюдать набор из двух групп рефлексов, из которых одну группу можно отнести к кристаллической фазе касситерита, а другую группу — к фазе оксида вольфрама.

На рис. 8 (вверху) приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ – 2θ сканирование, CoK_α -излучение) исходной пленки SnO_2 , легированной фтором (FTO), поверх которой была нанесена металлическая пленка титана (толщиной 100 нм), а затем окислена в атмосфере воздуха при 600°C .

На рис. 8 (внизу) в качестве сравнения приведены соответствующие ей рентгенограммы касситерита (SnO_2) (000-05-0467) и оксида титана (TiO_2) 000-21-1272 из базы данных PDF [34, 36], на которых изображены основные рефлексы в виде интенсивностей линий и соответствующих углов 2θ , относящиеся к кристаллическим фазам касситерита и оксида титана.

На рентгенограмме пленки $\text{SnO}_2\langle\text{F}\rangle + \text{TiO}_2$ (верхний спектр), над тремя рефлексами изображено обозначение направления плоскости, которому в сравниваемом спектре (нижний спектр) соответствует определенный угол 2θ — все они относятся к ос-

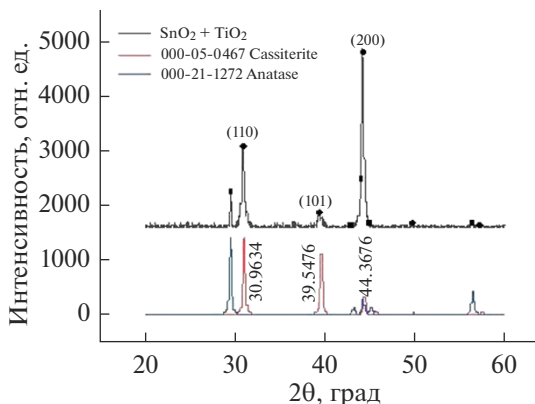


Рис. 8. Сравнение рентгенограммы двухслойной пленки FTO(F) + TiO₂ с соответствующими рентгенограммами касситерита (SnO₂) и оксида титана (TiO₂) из базы данных PDF.

новым рефлексам касситерита и согласуются с выбранной рентгенограммой для касситерита из базы данных (000-05-0467).

Также на рассматриваемой рентгенограмме можно заметить ряд рефлексов, из которых самый интенсивный наблюдается при 29.4423°, а другие при 43.1684°, 44.1908°, 45.1100° и 56.4288° соответственно и которые удовлетворительно согласуются с рентгенограммой оксида титана (TiO₂) 000-21-1272 из базы данных PDF [36]. Необходимо отметить, что сложность в идентификации трех близко расположенных пиков со значениями 43.1684°, 44.1908°, 45.1100° и относящихся к оксиду титана может быть обусловлена влиянием на них более интенсивного пика диоксида олова, имеющего значение 44.3676°.

Оптические характеристики

На рис. 9 представлены спектры оптического пропускания пленок SnO₂:F, SnO₂:F + WO₃ и SnO₂:F + TiO₂. Две последние пленки были получены окислением в атмосфере воздуха при 600°C металлических пленок соответствующих металлов толщиной 100 нм, нанесенных поверх исходной пленки SnO₂:F.

Полученные образцы показали достаточно высокую прозрачность и их средняя степень светопропускания в видимом диапазоне длин волн от 380 до 780 нм (ГОСТ ЕН 410-2014) в исходном состоянии составила для SnO₂:F – 80%, для SnO₂:F + TiO₂ – 70%, а для SnO₂:F + WO₃ – 60%.

Такие показатели пропускания определяют хорошие перспективы использования указанных пленок в качестве электродов для электрохромных устройств.

Оксид олова SnO₂ представляет собой типичный прозрачный полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной, которая в зависимости от технологических условий получения материала изменяется в диапазоне 3.6–4.0 эВ [37]. В работе [38] ширина запрещенной зоны для наночастиц SnO₂ диаметром 30–40 нм имеет диапазон значений 3.76–4.24 эВ и была рассчитана на основании оптических спектров абсорбции.

Для непосредственной оценки ширины запрещенной зоны пленок SnO₂:F, SnO₂:F + WO₃ и SnO₂:F + TiO₂ использовали метод Тауца [39]. Соответствующие зависимости в координатах $(\lg T/\lambda)^2 - E$ приведены на рис. 10, где T – коэффициент пропускания образца, а $E = hc/\lambda$ – энергия фотонов (эВ). Оптическую ширину запрещен-

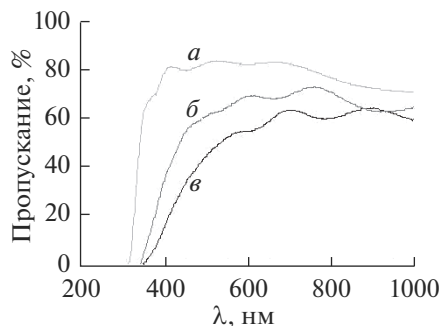


Рис. 9. Спектры оптического пропускания пленок $\text{SnO}_2\text{:F}$ (а), $\text{SnO}_2\text{:F} + \text{WO}_3$ (б) и $\text{SnO}_2\text{:F} + \text{TiO}_2$ (в).

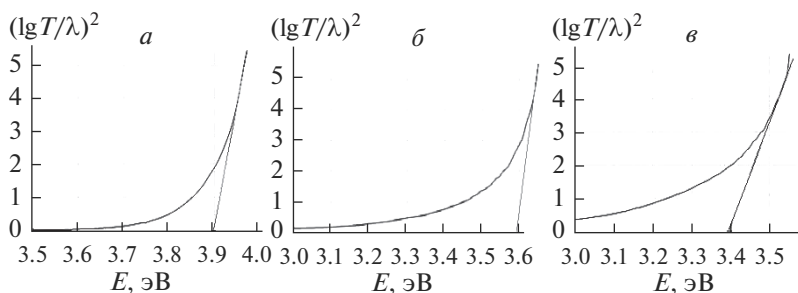


Рис. 10. Определение ширины запрещенной зоны для пленок $\text{SnO}_2\text{:F}$ (а), $\text{SnO}_2\text{:F} + \text{WO}_3$ (б) и $\text{SnO}_2\text{:F} + \text{TiO}_2$ (в) по методу Тауца.

ной зоны определяли по экстраполяции линейных областей графиков Тауца на ось абсцисс.

В пределах точности эксперимента расчетные значения ширины запрещенной зоны синтезированных слоев $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:F} + \text{WO}_3$ и $\text{SnO}_2\text{:F} + \text{TiO}_2$ составляют соответственно около 3,9, 3,6 и 3,4 эВ.

Эти значения несколько отличаются от соответствующих справочных данных для SnO_2 (~3,6 эВ), TiO_2 (3,0–3,3 эВ) и WO_3 (2,8–3,0 эВ), что, по-видимому, обусловлено присутствием фтора в ФТО, наноразмерными эффектами, а также образованием дополнительных фаз или соединений на межфазных границах.

Электрохромные свойства

Испытание полученных вольфрамоксидных слоев в конструкции электрохромных ячеек со структурой стеклянная подложка–ФТО– WO_3 –электролит–ФТО–стеклянная подложка показало снижение интегрального светопропускания в диапазоне длин волн 380–780 нм от 67% до $T_{\text{окр.}} = 39\%$, которое сопровождалось интенсивным окрашиванием в синий цвет с последующим ростом прозрачности до примерно $T_{\text{об}} = 49\%$ при обесцвечивании под действием напряжения противоположной полярности.

Рассмотренные данные показывают возможность управляемого изменения светопропускания и окрашивания с использованием ЭХУ, обеспечивающих достижение

контраста оптической модуляции до примерно 20.5%. Это значение сравнимо или превышает ранее достигнутые показатели для слоев WO_3 и TiO_2 , полученных методом золь-гель синтеза (до 18% [29, 30]) и непосредственного магнетронного напыления (до 27% [31]).

Таким образом, слои оксида вольфрама, полученные методом термического окисления W и Ti, принципиально обладают электрохромным эффектом и при дальнейшей оптимизации условий их получения могут быть использованы как один из функциональных слоев электрохромных устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа металлических пленок вольфрама и титана, нанесенных на проводящие пленки ФТО, подтверждают их высокую аморфность по сравнению с кристаллическим слоем касситерита, на которую они нанесены.

Рентгенограммы оксидированных слоев (WO_3 и TiO_2) подтверждают полное превращение металлических слоев в оксидные.

Оптические спектры пропускания всех исследованных металлооксидных слоев показали достаточно высокую степень светопропускания в видимом диапазоне длин волн.

Слои оксида вольфрама, полученные методом термического окисления W, обладают выраженным электрохромным эффектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johansson M., Zietz B., Niklasson G., Österlund L. Optical properties of nanocrystalline WO_3 and WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering // J. Applied Physics. 2014. V. 115. № 21. P. 1–16.
2. Ataallaa M., Afify A.S., Hassane M., Abdallah M., Milanova M., Aboul-Eneinf H.Y., Amr Mohamed. Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, and related applications: A review // J. Non-Crystalline Solids. 2018. V. 491. № 1. P. 43–54.
3. Madhavi V., Kondaiah P., Hussain O.M., Uthanna S. Structural, Optical, and Luminescence Properties of Reactive Magnetron Sputtered Tungsten Oxide Thin Films // International Scholarly Research Network ISRN Optics. 2012. V. 2012. P. 1–8.
4. Belousov A.L., Patrusheva T.N. Electrochromic Oxide Materials // J. Sib. Fed. Univ. Eng. and Technol. 2014. V. 6. № 7. P. 698–710.
5. Krysa J., Zlamal M., Kment S., Hubicka Z. Photo-Electrochemical Properties of WO_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin Films // Chem. Eng. Trans. 2014. V. 41. P. 379–384.
6. Hammad A.S., El-Bery H.M., El-Shazly A.H., Elkady M.F. Effect of WO_3 Morphological Structure on its Photoelectrochemical Properties // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 362–372.
7. Майоров В.А. Оконные стекла – состояние и перспективы // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. Вып. 4. С. 559–573.
8. Майоров В.А. Электрохромные стекла с отдельным регулированием пропускания видимого света и ближнего инфракрасного излучения (обзор) // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. Вып. 4. С. 495–514.
9. Kanan S.M., El-Kadri O.M., Abu-Yousef I.A., Kanan M.C. Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection // J. Sens. 2009. V. 9. P. 8158–8196.
10. Zhang H., Wang Y., Zhu X., Li Y., Cai W. Bilayer Au nanoparticle-decorated WO_3 porous thin films: On-chip fabrication and enhanced NO_2 gas sensing performances with high selectivity // Sensor Actuat. B-Chem. 2019. V. 280. P. 192–200.
11. Mirzaei A., Kim J.-H., Kim H.W., Kim S.S. Gasochromic WO_3 Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1–21.
12. Staerz A., Somacescu S., Epifani M., Russ T., Weimar U., Barsan N. WO_3 Based Gas Sensors // Proc. 2018. V. 2. P. 1–4.
13. Urbańczyk M., Maciak E., Gut K., Pustelny T., Jakubik W. Layered thin film nanostructures of $\text{Pd}/\text{WO}_{3-x}$ as resistance gas sensors // Bull. Pol. Ac.: Tech. 2011. V. 59. № 4. P. 401–407.
14. Hua D., Zhou Z., Hua Q., Li J., Lu X., Xie Y., Xiao H., Li M., Yang J. Transformation of 2-Butene into Propene on $\text{WO}_3/\text{MCM-48}$: Metathesis and Isomerization of n-Butene // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. P. 1–11.

15. Румянцева М.Н., Булова М.Н., Чареев Д.А., Рябова Л.И., Акимов Б.А., Архангельский И.В., Гаськов А.М. Синтез и исследование нанокompозитов на основе полупроводниковых оксидов SnO₂ и WO₃ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 348–355.
16. Yang X., Wu N., Miao Y., Li H. Modification Effects of B₂O₃ on The Structure and Catalytic Activity of WO₃-UiO-66 // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 1–17.
17. Pašti I.A., Gavrilov N.M., Mentus S.V. Electrocatalytic Behavior of Pt/WO₃ Composite Layers Formed Potentiodynamically on Tungsten Surfaces // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 5772–5791.
18. Yang X.-L., Dai W.-L., Guo C., Chen H., Cao Y., Li H., He H., Fan K. Synthesis of novel core-shell structured WO₃/TiO₂ spheroids and its application in the catalytic oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H₂O₂ // J. Catal. 2005. V. 234. P. 438–450.
19. Bochenkov V.E., Sergeev G.B. Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas- Sensitive Metal-Oxide Nanostructures, in: A. Umar, Y.B. Hahn (Eds.), Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications, American Scientific Publication. 2010. P. 31–52.
20. Rorigues J.A., Fernandez-Garcia M. (Eds.) Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada. 2007. 732 p.
21. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review // Mat. Sci. Eng. B-Adv. 2018, V. 229. P. 206–217.
22. Громов А.А., Квон Я.С., Ильин А.П., Верещагин В.И. Особенности окисления нанопорошка вольфрама // Журн. физической химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1698–1702.
23. Колобкова Е.В., Сохочич Е.В., Земко В.С. Влияние условий синтеза электрохромных пленок WO₃ на структуру и термические характеристики // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2016. Т. 45. № 19. С. 3–7.
24. Тутов Е.А., Логачёва В.А., Ховие А.М., Тутов Е.Е., Прибытков Д.М. Исследование оксидирования тонких пленок вольфрама на кремнии // Конденсированные среды и межфазные границы. 1995. Т. 9. № 3. С. 266–271.
25. Chenari H.M., Seibel C., Hauschild D., Reinert F., Abdollahian H. Titanium Dioxide Nanoparticles: Synthesis, X-Ray Line Analysis and Chemical Composition Study // Mater. Res. 2016. V. 19. № 6. P. 1319–1323.
26. Li Z., Yao Z.J., Haidry A.A., Plecenik T., Xie L.J., Sun L.C., Fatima Q. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review // Int. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 45. P. 1–19.
27. Zakrzewska K., Radecka M. TiO₂-Based Nanomaterials for Gas Sensing-Influence of Anatase and Rutile Contributions // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 89. № 12. P. 1–8.
28. Sorar I., Pehlivan E., Niklasson G., Granqvist C. Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO₂ thin films: Role of deposition parameters // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2013. V. 115. P. 172–180.
29. Gillaspie D.T., Tenent R.C., Dillon A.C. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 9585–9592.
30. Raza M.A., Habib A., Kanwal Z., Hussain S.S., Iqbal M.J., Saleem M., Riaz S., Naseem S. Optical CO₂ Gas Sensing Based on TiO₂ Thin Films of Diverse Thickness Decorated with Silver Nanoparticles // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. P. 1–12.
31. Серенко С.А., Уваров Н.Ф., Гавриленко В.А. Получение и свойства прозрачных проводящих пленок диоксида олова, допированных фтором // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. С. 103–106.
32. Барышев М.Г., Болотин С.Н., Петриев И.С., Фролов В.Ю., Джимаков С.С. Применение методов электротермического и магнетронного напыления для создания водородопроницаемых металлических катализаторов // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2014. № 2. С. 20–24.
33. Томаев В.В., Глазов А.И. Морфология поликристаллических пленок касситерита // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 827–831.
34. Swanson H.E., Tatge E. Standard X-ray diffraction powder patterns // Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 1953. V. 539. № 1. P. 54–55.
35. Roth R.S., Waring J.L. Phase Equilibria as Related to Crystal Structure in the System Niobium Pentoxide-Tungsten Trioxide // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1966. V. 70A. P. 281–303.
36. Huberty J., Xu H. Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 508–514.
37. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // Progress in Surface Science. 2005. V. 79. № 2–4. P. 47–154.
38. Leng D., Wu L., Jiang H., Zhao Y., Zhang J., Li W., Feng L. Preparation and Properties of SnO₂ Film Deposited by Magnetron Sputtering // Hindawi Publishing Corporation International J. Photoenergy. 2012. V. 2012. 6 p.
39. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627.