

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО α - Al_2O_3

© Н. В. Захарова, В. Е. Кусов, А. А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: zakharova@lti-gti.ru

Поступила в Редакцию 12 октября 2023 г.

После доработки 30 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Ванадийоксидные нанопокрывтия различной толщины синтезированы методом молекулярного наслаивания (МН) циклической попеременной обработкой пластин из поликристаллического α - Al_2O_3 парами оксохлорида ванадия(V) и воды. С применением электронной спектроскопии диффузного отражения показано, что в зависимости от числа циклов обработки на поверхности образуются комплексы различного строения, содержащие искаженные алюмованадатные структуры, слои с тетраэдрической координацией ванадия и полиэдры, в которых координационное окружение атома ванадия кислородом аналогично состоянию в кристаллическом V_2O_5 . По результатам исследований на атомно-силовом микроскопе установлено, что в зависимости от толщины наращиваемого слоя изменяется морфология поверхности и степень ее перекрытия. После 600 циклов обработки парами оксохлорида ванадия(V) и воды формируется покрытие, полностью перекрывающее поверхность исходной подложки. Композиция на основе поликристаллического α - Al_2O_3 с функциональным ванадийоксидным слоем проявляет сенсорные свойства по отношению к таким компонентам газовой среды, как NO_2 , CO , NH_3 , H_2S , H_2 .

Ключевые слова: поликристаллический оксид алюминия; ванадийоксидное нанопокрывтие; молекулярное наслаивание; структура и морфология поверхности; сенсорные свойства

DOI: 10.31857/S0044461823050080; EDN: RMWADB

В электронике и смежных отраслях широкое применение находят покрытия различного состава, в том числе оксидные. Металлооксидные покрытия обладают широким набором свойств: полупроводниковых, фотокаталитических, электрофизических, сорбционных и др. [1–4]. Среди таких функциональных покрытий тонкопленочный V_2O_5 привлекает внимание благодаря уникальным электронным, химическим и оптическим свойствам [5–7], позволяющим создавать на его основе материалы и изделия для фотокатализа [8], газовой сенсорики [4, 9, 10], электрохромных устройств (отражающие зеркала, «умные» окна) [11, 12], суперконденсаторов [13], сорбентов [14] и др.

В частности, полупроводниковые сенсоры на основе V_2O_5 широко используются для обнаружения токсичных, горючих и представляющих опасность для жизнедеятельности, здоровья человека и окружающей среды газов, таких как NH_3 , NO_2 , CO , пары этанола и др. [10]. Актуальными являются исследования, направленные на повышение селективности, уменьшение времени отклика, на выбор режимов регенерации сенсорных датчиков. Важно отметить, что рабочие характеристики сенсора определяются материалом газочувствительного слоя — его химическим составом, структурой формирующегося металлооксидного комплекса и толщиной, которые можно

контролировать в процессе синтеза получаемых покрытий, а также зависят от свойств всех составляющих элементов сенсора — материала подложки, геометрии нагревателя, измерительных электродов и его конструкции. Для решения этих задач можно использовать разнообразные подходы, включая не только поиск новых материалов, но и применение различных приемов модифицирования поверхности подложки сенсора.

Некоторыми известными методами синтеза тонкопленочных соединений оксида ванадия являются вакуумное распыление [15], золь-гель процесс [16], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [17], импульсное лазерное осаждение (PLD) [18] и др. Одним из перспективных представляется метод молекулярного наслаивания (МН), известный за рубежом под названием атомно-слоевое осаждение — АСО (Atomic Layer Deposition — ALD) [19–22]. Основная идея метода МН состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава и строения на поверхности твердофазной матрицы за счет реализации химических реакций между функциональными группами (ФГ) твердого тела и подводимыми к ним реагентами в условиях максимального удаления от равновесия (для оксидных систем основными ФГ являются гидроксильные). При этом процесс формирования монослоя завершается после вступления во взаимодействие всех реакционноспособных и доступных ФГ, что определяет самоорганизующийся характер процесса. А толщина покрытия зависит не от фактора времени, а от числа синтезированных монослоев, т. е. точность создания поверхностных структур осуществляется на атомно-молекулярном уровне [21]. Наряду с отмеченными преимуществами метода МН перед традиционными тонкопленочными технологиями являются также высокая конформность синтезируемых покрытий, их прочная (химическая) связь с поверхностью матрицы, возможность создания сложных по составу и строению функциональных слоев, что позволяет оптимизировать и свойства целевых продуктов [20, 21].

Таким образом, важной задачей при создании сенсорных композиций, в первую очередь с точки зрения их оптимизации, является выявление взаимосвязи между структурно-химическими, морфологическими характеристиками, толщиной нанесенного покрытия и функциональными свойствами конечного продукта.

Цель работы — изучение особенностей структуры и морфологии поверхности пластин из поликристаллического α - Al_2O_3 с ванадийоксидным покрытием различной толщины, синтезированным методом молекулярного наслаивания, и оценка его газочувствительности по отношению к различным газам-аналитам.

Экспериментальная часть

Синтез ванадийоксидных покрытий различной толщины осуществлялся на поликристаллических пластинах из α - Al_2O_3 марки ВК-96 (ТУ 3493-001–2016, ООО «С-компонент») методом МН на экспериментальной установке проточно-вакуумного типа путем многократной и попеременной обработки подложки парами VOCl_3 (марки х.ч., ТУ 48-05-39–71) и дистиллированной воды (ГОСТ 6709–72). Перед началом синтеза исходные керамические подложки α - Al_2O_3 прокаливали при температуре 500°C для удаления органических загрязнений. Синтез и предварительную обработку подложек парами воды проводили при $T = 220^\circ\text{C}$, остаточном давлении в реакторе 10^3 Па и постоянной продувке азотом марки особой чистоты, 1 сорт (ГОСТ 9293–74), осушенным до точки росы -65°C , по следующей программе: время подачи паров VOCl_3 и H_2O — 0.4 и 0.1 с соответственно; откачка избытка соответствующего реагента и газообразного продукта реакции (хлороводорода) — 28 с.

Структурно-фазовые изменения формирующихся в процессе синтеза ванадийоксидных покрытий исследованы с применением спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Исследование морфологии поверхности образцов в сочетании с КР-спектроскопией (лазер с длиной волны 473 нм) проводили на приборе NTEGRA Spectra II (ООО «НТМДТ», Россия). Сканирование осуществляли в полуконтактном режиме с использованием кантилевера NSG 10-A на воздухе в двух вариантах: в режиме топографии, позволяющем оценить геометрические параметры поверхности, и режиме фазового контраста для определения различия в химическом составе участков образца по изменению амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) кантилевера, зависящей от его адгезионных взаимодействий с поверхностью. Среднюю арифметическую шероховатость поверхности подложки образцов определяли с помощью программного обеспечения Image Analysis 3.5 в режиме Roughness 3D в соответствии со стандартом ИСО 4287 2014 «Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры поверхности».

Электронные спектры диффузного отражения образцов получали на спектрофотометре

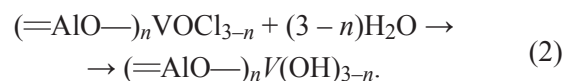
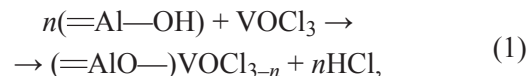
Specord 200 (Analytik-Jena, Германия), снабженном интегрирующей сферой, относительно спектралона в диапазоне 250–700 нм с шагом сканирования 1 нм. Математическую обработку проводили в программе разделения края фундаментального поглощения на компоненты [23], описываемые распределением Ферми–Дирака [24]. Рентгенофлуоресцентный анализ синтезированных образцов проводили в вакууме на универсальном рентгенофлуоресцентном спектрометре Clever C-31 (АО «ЭЛЕРАН») с использованием алюминиевого фильтра (Al: 0.050 мм) с параметрами измерения: сила тока 250 мкА, напряжение 40 кВ — при диафрагме 6 мм и времени измерения 300 с.

Исследование газочувствительности к газам-аналитам NO_2 , H_2 , CH_4 и CO проводили на установке, в которой газовая среда создавалась в герметичной кварцевой ячейке, расход газа контролировался с помощью двух контроллеров Bronhorst. Температуру сенсорного элемента регулировали при помощи платинового микронагревателя. Электрическое сопротивление пленки измеряли с помощью цифрового мультиметра марки Fluke 8846A. Сенсорные отклики S на поверочные парогозовые смеси (ПГС) при концентрации 100 ppm, используя в качестве базовой линии показатели для нулевого синтетического воздуха марки «Б» (ТУ 6-21-5-82), вычисляли по соотношению $S_1 = R/R_0$ в случае NO_2 (ТУ 2114-014-20810646–2014) или $S_2 = R_0/R$ для H_2 (ТУ 2114-015-00153318–2015), CH_4 (ТУ 6-16-2956–92), CO (ТУ 6-16-2956–92), где R_0 — сопротивление на воздухе, R — сопро-

тивление в атмосфере газа-аналита при заданной концентрации. Погрешность измерения равна 5%.

Обсуждение результатов

Процесс формирования ванадийоксидного покрытия на пластине из поликристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (обозначение А) можно представить следующими схемами химических реакций:



Разная толщина покрытия задается количеством циклов МН, каждый из которых включает реакции (1), (2) с гидроксильными группами нижележащего слоя.

Были синтезированы и исследованы образцы после 150, 300, 450, 600 циклов МН (соответственно обозначение образцов А150V, А300V, А450V, А600V).

На рентгенофлуоресцентных спектрах (рис. 1, а) модифицированных образцов по мере увеличения количества циклов МН наблюдается возрастание интенсивности пиков при энергиях 4.9 и 5.4 кэВ (спектры 1–4), соответствующих электронным переходам с участием атомов ванадия [25], что коррелирует с увеличением концентрации ванадия в покрытиях.

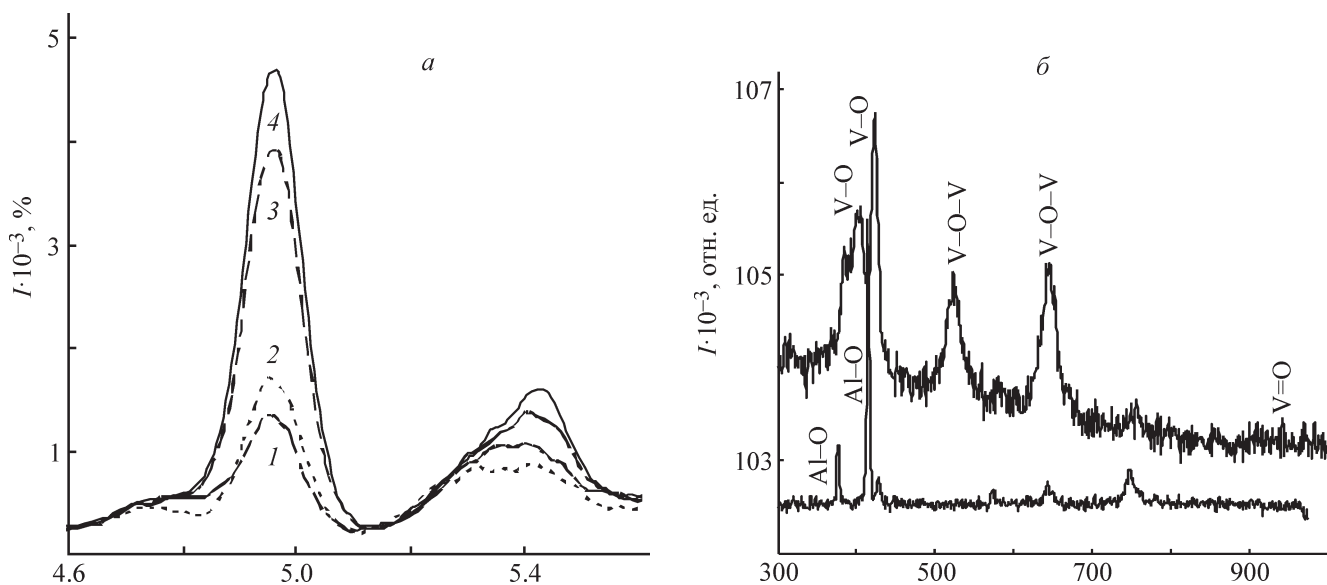


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные (а) и КР-спектры (б) экспериментальных образцов: 1 — А150V, 2 — А300V, 3 — А450V, 4 — А600V; А — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

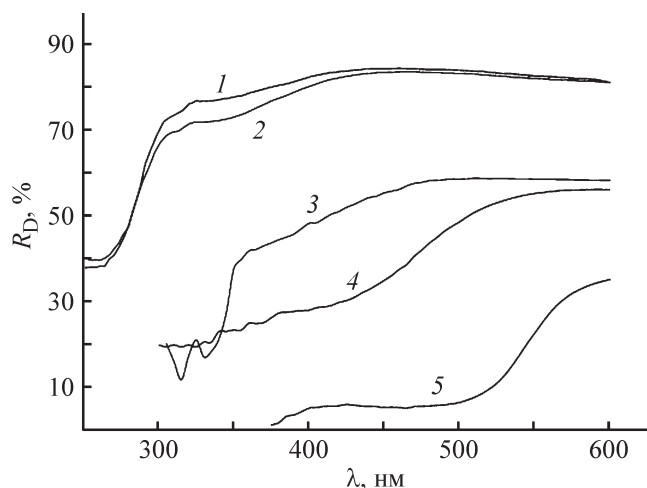


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения образцов: 1 — A150V, 2 — A300V, 3 — A450V, 4 — A600V, 5 — V_2O_5 .

На КР-спектре подложки А (рис. 1, б) наблюдаются полосы 375, 410, 430, 575, 645 и 750 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям связей $Al-O$ в кристаллической решетке корунда [26]. У модифицированного образца A600V зафиксированы полосы с максимумами 405, 420, 520, 640 cm^{-1} , характеризующие колебания $V-O$ и мостиковых $V-O-V$ связей, а также полосы малой интенсивности в области 900 cm^{-1} колебания связи $V=O$ в образованных ванадийоксидных структурах на поверхности α - Al_2O_3 [27, 28].

Результаты ЭСДО, представленные на рис. 2, свидетельствуют о более сложных формах спектров ванадийсодержащих образцов (кривые 1–4) по сравнению с чистым пентаоксидом ванадия. На кривых 1–4 (рис. 2) имеется несколько перегибов, описываемых распределением Ферми–Дирака, которые фиксируются в программе разделения края фундаментального поглощения на полосы поглощения 1, 2 и 3 с длинами волн ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, нм), интенсивностями (I_1, I_2, I_3) и

энергиями (E_{01}, E_{02}, E_{03} , нм) соответственно, результаты их математической обработки сведены в табл. 1.

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показывает, что на поверхности пластин α - Al_2O_3 образуются три типа ванадийкислородных структур с ионом V^{5+} в различном координационном окружении. Полоса 1, соответствующая энергии 4.3 эВ, обусловлена формированием на поверхности подложки ванадийоксидных структур, химически связанных с алюмооксидной матрицей связями $Al-O-V$, где наибольшее смещение электронной плотности происходит от атома ванадия к атомам алюминия. Полоса 2 с 3.2–3.4 эВ может быть отнесена к поверхностным структурам, в которых атом ванадия близок по строению к координационному полиэдру различной степени искажения в алюмованадатах [29, 30]. Появление в спектре ЭСДО третьей полосы поглощения с $E_0 = 2.6$ –2.9 эВ может быть связано с образованием на поверхности А комплексов, в которых координационное окружение атома ванадия аналогично его окружению в кристаллическом V_2O_5 [30].

На диаграмме (рис. 3) показаны соотношения интенсивностей полос (I_1, I_2, I_3), характеризующих вклад образованных ванадийоксидных структур на поверхности подложки А с различным координационным окружением атома ванадия в общее поглощение I , отн. ед. (доля общей интенсивности, соответствующей координации ванадия в приповерхностном слое в области края фундаментального поглощения) спектра ЭСДО в процессе синтеза МН.

При синтезе ванадийоксидного покрытия по мере увеличения числа циклов обработки до 600 происходит перестройка образованных поверхностных структур на поверхности подложки. После 150 и 300 циклов обработки наблюдаются примерно одинаковые соотношения интенсивностей полос 1 и 2 — 84/16 и 78/22 соответственно, где в образованных комплексах преобладают монофункционально связанные с

Таблица 1

Математическая обработка спектров ЭСДО ванадийсодержащих образцов

№ образца	Образец	Полоса 1		Полоса 2		Полоса 3	
		λ_1 , нм	E_{01} , эВ	λ_2 , нм	E_{02} , эВ	λ_3 , нм	E_{03} , эВ
1	A150V	288	4.3	382	3.2	—	—
2	A300V	287	4.3	392	3.2	—	—
3	A450V	—	—	366	3.4	422	2.9
4	A600V	—	—	385	3.2	476	2.6
5	V_2O_5	—	—	—	—	546	2.3

Примечание. E_0 — величина расщепления орбиталей поверхностного комплекса.

алюмооксидной матрицей (Al—O—V) структуры (табл. 2, опыт № 1).

После проведения 450 циклов обработки наблюдается исчезновение первой полосы (табл. 1) и появление ванадийоксидных комплексов (табл. 2, опыт № 2), которым соответствуют полосы 2, 3 в соотношениях 53/47. Дальнейшее увеличение количества циклов обработки до 600 приводит к появлению межфункциональных взаимодействий между уже привитыми ванадийоксидными группировками, структура формируемого комплекса приближается к полиэдрической, характерной для объемного V_2O_5 (табл. 2, опыты № 3, 4), интенсивность данной полосы повышается до 87 отн. ед. (рис. 3).

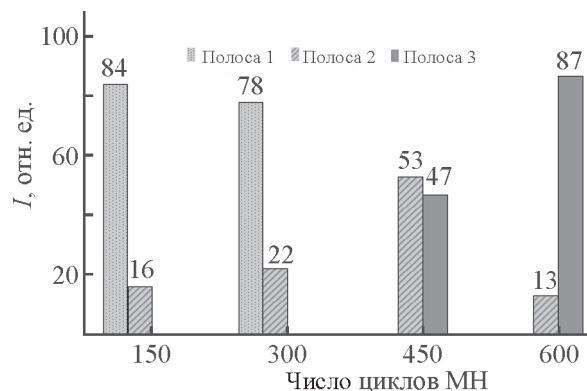


Рис. 3. Соотношение интенсивностей полос поглощения из спектров ЭСДО в зависимости от числа циклов МН.

Таблица 2

Схемы предполагаемых ванадийоксидных структур, образованных на поверхности пластин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в зависимости от числа циклов МН

№ опыта	Образец	Ванадийоксидный комплекс
1	A150V A300V	
2	A450V	
3	A600V	
4	V_2O_5	

Для оценки изменения морфологии поверхности образцов в процессе синтеза были получены АСМ-изображения топографии поверхности. Исходная поверхность пластин А (рис. 4) состоит из кристаллитов правильной формы с четкими границами между ними, латеральный размер которых составляет порядка 980 нм, высота — 90 нм, шероховатость поверхности $S_a = 70$ нм. Результаты, полученные в режиме фазового контраста, свидетельствуют об однородности химического состава поверхности. После проведения 300 циклов МН в составе слоя наблюдаются зерна округлой формы, из которых сформированы агломераты со средней высотой и лате-

ральным размером около 30 и 450 нм соответственно, неравномерно заполняющие поверхность исходных кристаллитов.

На 3D изображении области 1×1 мкм (рис. 5) образца А300V отчетливо видны отдельные зерна, отличные по свойствам (светлый фон — подложка, темный фон — зерна формирующегося покрытия), свидетельствующие об островковом росте ванадийоксидных структур, что хорошо согласуется с данными ЭСДО (наличие полос 1 и 2).

Покровение после 600 циклов МН (рис. 6) состоит из сросшихся между собой зерен, напоминающих глобулярные структуры, которые перекрывают ис-

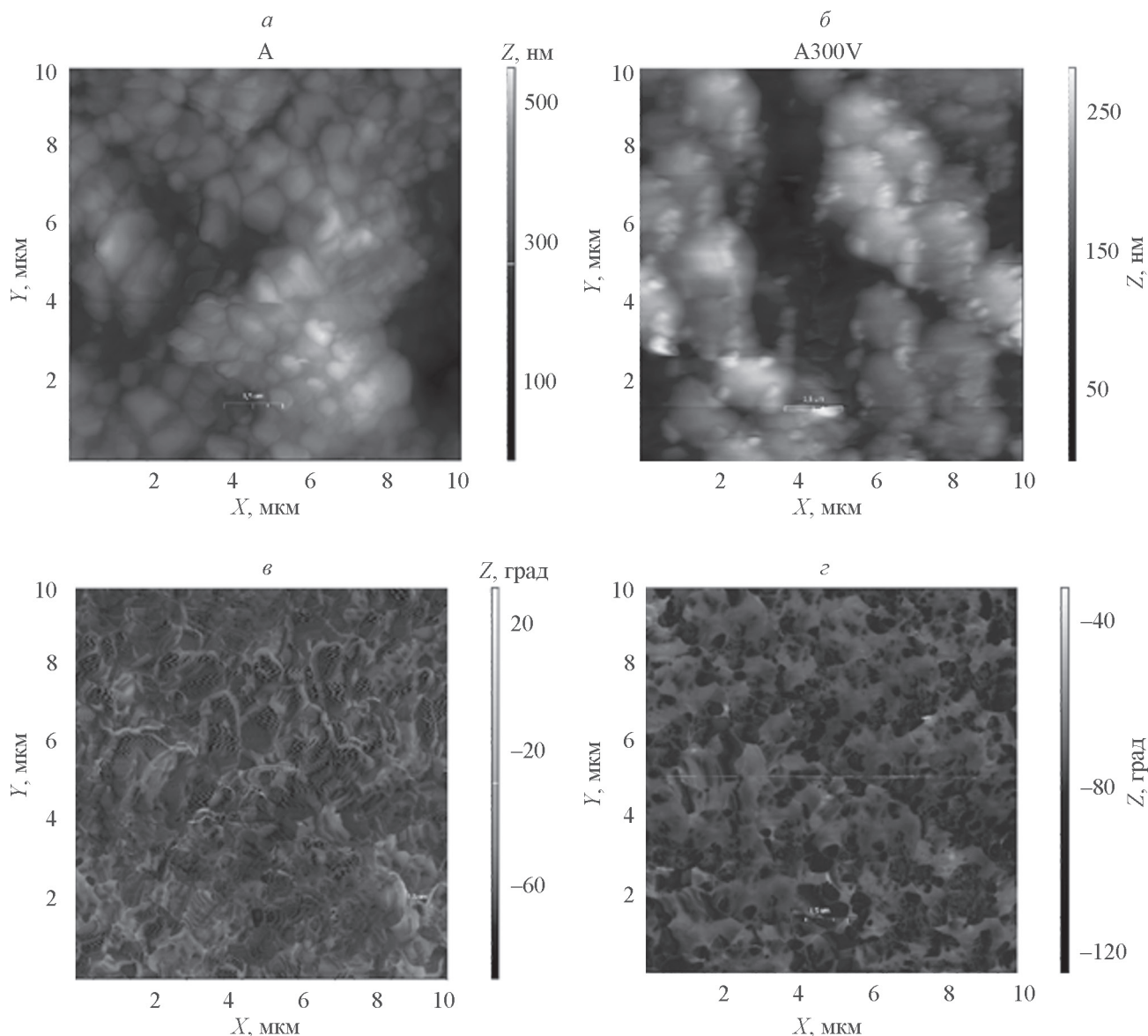


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности подложки А (а, в) и образца А300V (б, з), область сканирования 10×10 мкм; топография (а, б) и режим фазового контраста (в, з).

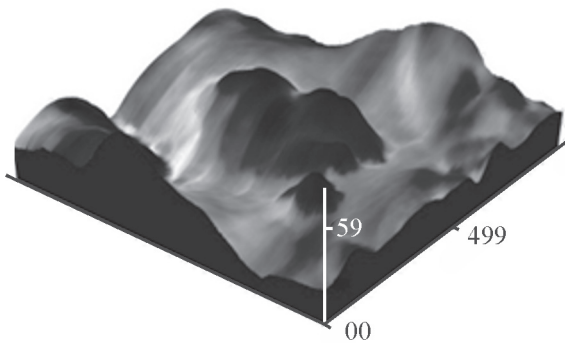


Рис. 5. 3D изображение поверхности образца A300V, область сканирования 1×1 мкм.

ходную поверхность подложки А. Средняя высота частиц составляет около 20 нм, латеральный размер — 340 нм. Химическая обработка приводит к снижению шероховатости поверхности в 2 раза и составляет 32 нм.

Результаты исследований с применением АСМ в сочетании с ЭСДО, КР- и рентгенофлуоресцентной спектроскопией позволяют получить достаточно полную картину превращений на поверхности в процессе синтеза методом МН ванадийоксидных покрытий разной толщины на поликристаллической подложке α - Al_2O_3 .

Как известно, пленки различных оксидов, в том числе оксида ванадия, нанесенные на различные подложки, применяют в качестве компонентов сенсорных устройств, селективных по отношению к

различным газам-аналитам [10, 31]. Ванадийоксидное покрытие образца A300V было апробировано в качестве газочувствительного, сенсорный отклик которого на различные газы приведен на рис. 7.

Исследование газочувствительности образца A300V проводили на следующие газы-аналиты: NO_2 , CO , NH_3 , H_2S и H_2 — при концентрации 100 ppm и температуре детектирования 225°C . Наибольший резистивный отклик R/R_0 был зафиксирован на присутствие NO_2 и составил 2.5, тогда как для CO и NH_3 он составил 1.1, для H_2S — 2.1 и для водорода — 1 соответственно (рис. 7). Полученные данные по газовой сенсорике позволили полуколичественно оценить селективность ванадийоксидных покрытий, получаемых по технологии молекулярного наслаивания на поверхности датчиков. По литературным данным известно, что наилучшими газочувствительными характеристиками в большинстве случаев при детектировании газов-аналитов обладают датчики, в которых оксидное покрытие должно иметь толщину, обеспечивающую перекрывание поверхности подложки, и представлять собой преимущественно комплексы с кристаллической структурой [1, 4, 5, 20].

Представленные в работе структурно-химические и морфологические параметры поверхностного слоя синтезируемых ванадийоксидных покрытий на поверхности поликристаллического оксида алюминия различной толщины могут быть положены в основу оптимизации состава и газочувствительных свойств сенсорных датчиков на их основе.

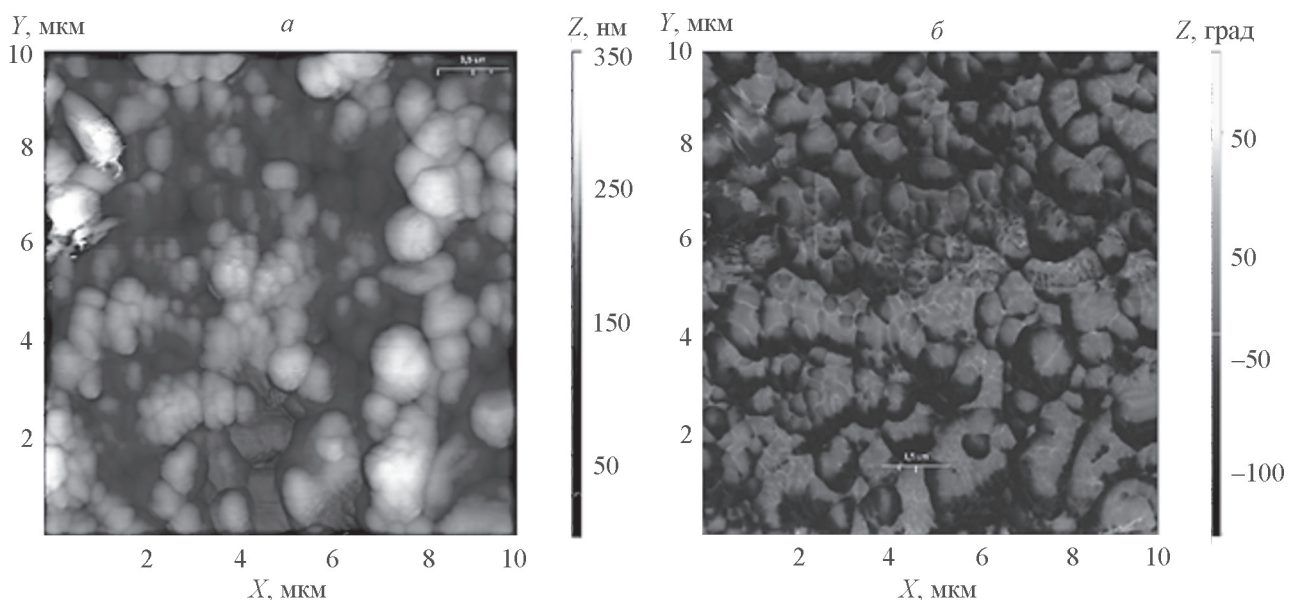


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности образца A600V, область сканирования 10×10 мкм; топография (а) и режим фазового контраста (б).

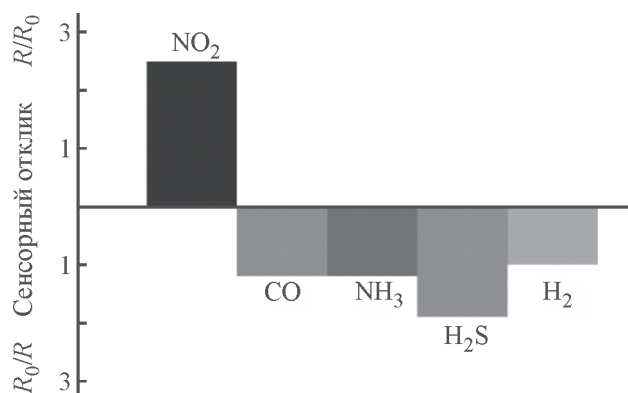


Рис. 7. Газочувствительность ванадийоксидного покрытия образца А300V к газам-аналитам.

Выводы

Проведены комплексные исследования поверхности продуктов МН ванадийоксидного слоя различной толщины на пластины из поликристаллического α - Al_2O_3 с применением спектроскопии комбинационного рассеяния, электронной спектроскопии диффузного отражения, рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-силовой микроскопии. Показано, что с увеличением количества циклов обработки подложки от 150 до 600 парами оксохлорида ванадия(V) и воды формируются алюмованадатные структуры с разным координационным окружением атома ванадия. После проведения 600 циклов образуются комплексы, в которых координационное окружение атома ванадия аналогично его окружению в кристаллическом V_2O_5 . При этом изменяется морфология поверхности, проявляется эффект физического перекрытия подложки, средняя шероховатость уменьшается в 2 раза и составляет 32 нм.

На примере образца с ванадийоксидным покрытием, синтезированным после проведения 300 циклов МН, показано, что при детектировании различных газов-аналитов NO_2 , CO, NH_3 , H_2S , H_2 он обладает сенсорным откликом и проявляет наиболее высокую газочувствительность по отношению к диоксиду азота, которая составляет 2.5.

Благодарности

Авторы признательны А. С. Мокрушину и всему коллективу из Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН) за проведенные измерения газочувствительных свойств полученных образцов.

Финансирование работы

Представленные результаты получены с использованием приборного парка Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-11-2021-037).

Конфликт интересов

А. А. Малыгин является заместителем главного редактора ЖПХ, Н. В. Захарова — секретарем данного журнала, В. Е. Кусов заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Захарова Наталья Владимировна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7974-2012>

Кусов Владислав Евгеньевич, аспирант
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2575-5010>

Малыгин Анатолий Алексеевич д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

Список литературы

- [1] Рембеза С. И., Рембеза Е. С., Свистова Т. В., Кошелева Н. Н. Синтез и свойства металлооксидных пленок: монография [Электронный ресурс]. Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. 177 с. ISBN 978-5-7731-0525-1
- [2] Takahashi K., Yoshikawa A., Sandhu A. Wide Bandgap Semiconductors. Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2007. 486 p.
- [3] Лагутин А. С., Васильев А. А. Твердотельные газовые сенсоры // ЖАХ. 2022. Т. 77. № 2. С. 100–116. <https://doi.org/10.31857/S0044450222020098>
- [4] Обвинцева Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 2. С. 113–121. <https://www.elibrary.ru/jumuud>
- [5] Santos R., Loureiro J., Nogueira A., Elangovan E., Pinto J., Veiga J., Busani T., Fortunato E., Martins R., Ferreira I. Thermoelectric properties of V_2O_5 thin films deposited by thermal evaporation // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 282. P. 590–594. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.016>
- [6] Sahana M., Sudhakar C., Chapa C., Lewis G., Naik V., Baird R., Auner G., Naik R., Padmanabhan K. Electrochemical properties of V_2O_5 thin films

- deposited by spin coating // *Mater. Sci. Eng.* 2007. V. 143. P.42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.08.002>
- [7] *Ramana C. V., Smith R. J., Hussain O. M., Chusuei C. C., Julien C. M.* Correlation between growth conditions, microstructure, and optical properties in pulsed-laser-deposited V_2O_5 thin films // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 1213–1219.
<https://doi.org/10.1021/cm048507m>
- [8] *Yanlin Li, Shenghua Chen, Wenyuan Duan, Yanli Nan, Donghai Ding, Guoqing Xiao.* Research progress of vanadium pentoxide photocatalytic materials // *RSC Advances*. 2023. V. 13. P. 22945–22957.
<https://doi.org/10.1039/D3RA03648K>
- [9] *Хатъко В. В.* Химические сенсоры на основе наноструктурированных материалов. Часть 1. Газовые сенсоры (Обзор) // *Приборы и методы измерений*. 2014. № 2 (9). С. 5–16.
- [10] *Huotari Joni.* Vanadium oxide nanostructures and thin films for gas sensor applications. *Acta University of Oulu, Finland*, 2018. P. 668. ISBN 978-952-62-1971-4
- [11] *Березина О. Я., Борисков П. П., Бурдюк С. В., Мошкина Е. В., Пергамент А. Л., Яковлева Д. С.* О механизме внутреннего электрохромного эффекта в гидратированном пентаоксиде ванадия // *Прикл. физика*. 2016. № 3. С. 85–89.
<https://www.elibrary.ru/wckjub>
- [12] *Granqvist C. G.* Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2014. V. 564. P. 1–38.
<http://dx.doi.org/10.1039/b612174h>
- [13] *Jeyalakshmi K., Vijayakumar S., Purushothaman K., Muralidharan G.* Nanostructured nickel doped β - V_2O_5 thin films for supercapacitor applications // *Mater. Res. Bull.* 2013. V.48. P. 2578–2582.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.007>
- [14] Пат. РФ 2798829 (опубл. 2023). Способ контроля сроков хранения продукции.
- [15] *Ruzmetov D., Zawilski K. T., Narayanamurti V., Ramanathan S.* Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102 (11). P. 113715–113722. <https://doi.org/10.1063/1.2817818>
- [16] *Liu Y., Chen Q., Du X., Liu X., Li P.* Effects of substrate on the structure and properties of V_2O_5 thin films prepared by the sol-gel method // *AIP Advances*. 2019. V. 9. P. 045028.
<https://doi.org/10.1063/1.5095718>
- [17] *Piccirillo C.* Synthesis and functional properties of vanadium oxides: V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 deposited on glass by aerosol-assisted CVD // *Chem. Vapor Deposition*. 2007. V. 13 (4). P. 145–151.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200606540>
- [18] *Ramana C. V., Naidu B. S., Hussain O. M., Pinto R.* Low-temperature growth of vanadium pentoxide thin films produced by pulsed laser ablation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. N 7. P. L35–L38.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/7/101>
- [19] *Bahlawane N., Lenoble D.* Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase // *Chem. Vapor Deposition*. Wiley, 2014. V. 20 (7–9). P. 299–311.
<https://doi.org/10.1002/cvde.201400057>
- [20] *Mokrushin A. S., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Akkuleva K. T., Antipov V. V., Zaharova N. V., Malygin A. A., Bukunov K. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T.* Oxygen detection using nanostructured TiO_2 thin films obtained by the molecular layering method // *Appl. Surface Sci.* 2019. V. 463. P. 197–202.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
- [21] *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). II. Технология молекулярного наслаивания и перспективы ее коммерциализации и развития в XXI веке // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 9. С. 1104–1137.
<https://doi.org/10.1016/10.31857/S0044461821090024>
<https://www.elibrary.ru/zqcifz>
[Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A. Nanotechnology of molecular layering in production of inorganic and hybrid materials for various functional purposes (A review): I. History of the development of the molecular layering method // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. Т. 94. N 8. P. 1022–103
<https://doi.org/10.1134/S1070427221080024>].
- [22] *Maina J., Merenda A., Weber M., Pringle J. M., Bechelany M., Hyde L., Dumée L. F.* Atomic layer deposition of transition metal films and nanostructures for electronic and catalytic applications // *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. 2020. V. 46 (5).
<https://doi.org/10.1080/10408436.2020.1819200>
- [23] Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2022617223. ESDR: Программа для разделения спектров диффузного отражения / Е. А. Соснов, Д. Е. Соснов. Заявл. № 2022613122 от 04.03.2022; опубл. 19.04.2022 // Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. 2022. № 4. 1 с.
- [24] *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения // *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 4. С. 746–752.
<https://www.elibrary.ru/jxovwz>
- [25] *Машина Н. И., Разуваева А. Г., Черняева Е. А., Зимица Е. О., Еришова А. В.* Учет взаимного влияния элементов при рентгенофлуоресцентном анализе тонких двухслойных систем V–Cr // *ЖАХ*. 2020. Т. 75. № 2. С. 123–131.
<https://www.elibrary.ru/rtruebk>

- [26] Guan-Jun Yang, Cheng-Xin Li, Chang-Jiu Li. Characterization of nonmelted particles and molten splats in plasma-sprayed Al_2O_3 coatings by a combination of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and confocal raman analysis // *J. Thermal Spray Technol.* 2013. V. 22. P. 131–137. <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9863-x>
- [27] Kang M., Sok Won Kim, Hwang Y., Youngho Um, i-Wook Ryu. Temperature dependence of the interband transition in a V_2O_5 film // *AIP Advances* 3. 2013. V. 3. <https://doi.org/10.1063/1.4808021>
- [28] Koduru H. K., Mahammad H. Obili, Cecilia G. Spectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline V_2O_5 thin films grown on flexible substrates // *Int. Nano Lett.* 2013. V. 3. N 24. P. 1–8. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-24>
- [29] Schneider K. Optical properties and electronic structure of V_2O_5 , V_2O_3 and VO_2 // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 10478–10488. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03596-0>
- [30] Воробьев П. Б., Саурмбаева Л. И., Михайловская Т. П., Югай О. К., Серебрянская А. П., Шлыгина И. А. Парофазное окисление β -пиколина в никотиновую кислоту на V_2O_5 и модифицированных ванадийоксидных катализаторах // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 14. С. 894–901. <https://www.elibrary.ru/evixox>
- [31] Huotari J., Bjorklund R., Lappalainen J., Lloyd A. Spetz pulsed laser deposited nanostructured vanadium oxide thin films characterized as ammonia sensors // *Sensors Actuators B.* 2015. V. 217. P. 22–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.089>