

06

## Реактивный магнетронный синтез и исследование структуры и оптических свойств тонкопленочного оксида вольфрама, легированного молибденом

© И.Ф. Маликов,<sup>1,2</sup> Н.М. Лядов,<sup>1</sup> М.Х. Салахов,<sup>2</sup> Л.Р. Тагиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия  
e-mail: ltagirov@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 21 октября 2023 г.

Принято к публикации 22 октября 2023 г.

Для получения электрохромного катодного материала, спектральное пропускание которого можно регулировать уровнем легирования, применено катионное легирование оксида вольфрама молибденом. Методом реактивного магнетронного ко-распыления металлических мишеней вольфрама и молибдена в смеси газов аргона и кислорода синтезирована серия тонкопленочных образцов. Их морфология, структура, элементный состав и валентные состояния составляющих элементов охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Оптические свойства измерены с использованием спектрофотометрии пропускания и спектроскопической эллипсометрии. С повышением степени легирования полученные пленки приобретают серую окраску и становятся малопрозрачными. Эллипсометрические исследования показали, что при этом усиливается поглощение как в коротковолновой, так и в длинноволновой части видимого и прилежащих к нему частей спектра. В результате происходит взаимная компенсация цветового окрашивания, которая приводит к почти ахроматическому изменению оптического пропускания, улучшая, таким образом, потребительские качества электрохимического материала и устройств на основе оксида вольфрама.

**Ключевые слова:** электрохромизм, триоксид вольфрама, легирование молибденом, оптическое пропускание, спектроскопическая эллипсометрия.

DOI: 10.61011/JTF.2024.01.56904.274-23

### Введение

Электрохромизм — это явление, при котором прозрачность, а также цвет материала изменяются при приложении к нему электрического напряжения в составе электрохимической ячейки (см. [1–7] и ссылки в них). Это явление имеет перспективу использования в архитектурном остеклении, интерьерном дизайне, автомобилестроении, однако оно пока не нашло массового применения, так как необходимо обеспечить долговременную стабильность многих параметров электрохромных изделий в жестких условиях эксплуатации: высоких и низких температурах с большими градиентами, интенсивном воздействии прямых солнечных лучей в течение длительного времени, а также воспринимаемое потребителем изделий цветное решение тонирования стекла (см. [8–11] и ссылки в них). Поэтому электрохромное стекло пока применяется в виде внутрисалонных зеркал заднего вида автомобилей некоторых марок, электронных шторок окон некоторых моделей самолетов и в других немассовых изделиях. Ведутся работы по улучшению характеристик электрохромных устройств, скорости затемнения/просветления, долговеч-

ности и количеству переключений между окрашенным и обесцвеченным состояниями.

Триоксид вольфрама  $WO_3$  ( $WO_{3-x}$ ) [12] — один из наиболее исследованных катодных электрохромных материалов, оптическая плотность которого изменяется при интеркаляции протонами ( $H^+$ ), ионами щелочных (Li, K, Na) и щелочноземельных (Al) элементов, входящими в состав электролита электрохромной ячейки ([2–6,10] и ссылки в них).  $WO_{3-x}$  — неорганический материал, обладающий высокой устойчивостью к длительному воздействию солнечных лучей и высоких температур, однако время перехода из обесцвеченного состояния в окрашенное и обратно сильно зависит от способа приготовления пленок на основе оксида вольфрама, их состава, и может достигать нескольких минут. Кроме того, затемненное/окрашенное состояние характеризуется интенсивным синим цветом, что не всегда приемлемо для конкретного предназначения технологии электрохромного стекла.

Одним из способов влияния на цветовой тон окрашивания и его динамический диапазон может быть легирование оксида вольфрама элементами других металлов, которые также обнаруживают электрохромный эффект

Таблица 1. Условия напыления и свойства образцов

Образец №	Поток Ar, sccm	Поток O <sub>2</sub> , sccm	Давление в вакуумной камере, Pa	Толщина пленки, nm	Пропускание видимого света, %	Цвет пленки
231	183	17	3.07 (23 mTorr)	433	29.3	Темно-серый
221	183	17	3.20 (24 mTorr)	370	47.6	Серый
216	183	17	3.33 (25 mTorr)	331	59.9	Светло-серый
215	183	17	3.47 (26 mTorr)	318	68.6	Дымчато-серый
214	183	17	3.87 (29 mTorr)	263	75.8	Прозрачно-голубой

с окрашиванием в теплые цвета (длинноволновая часть спектра видимого света). Результатом такого легирования может быть перераспределение спектральной плотности поглощения света основного иона и смещение визуальной оценки окраски в сторону нейтральной (ахроматической). Наконец, легирование может также менять микро- и наноструктуру основного оксидно-вольфрамового материала и тем самым влиять на процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов из электролита [10]. Из-за составной природы основного материала WO<sub>3-x</sub>, он может легироваться как анионами, так и катионами. В предыдущей работе мы синтезировали оксинитрид вольфрама и проанализировали анионное легирование WO<sub>3-x</sub> азотом [13]. В настоящей работе мы применили катионное легирование молибденом и исследовали микро- и наноструктуру полученного материала и изменение его оптических свойств при изменении уровня легирования.

## 1. Приготовление образцов, их морфология, структура и элементный анализ

### 1.1. Приготовление образцов

Тонкие пленки нестехиометрического оксида вольфрама, легированного молибденом (W<sub>y</sub>Mo<sub>z</sub>O<sub>3-x</sub> ≡ WMO), были выращены методом реактивного магнетронного ко-распыления в атмосфере реактивного плазмообразующего газа высокой чистоты, состоящего из аргона (плазмообразующий газ, расход 183 cm<sup>3</sup>/min (табл. 1)) и кислорода (реактивный газ, расход 17 cm<sup>3</sup>/min (табл. 1)). Давление смеси газов в вакуумной камере менялось от образца к образцу в интервале 3–4 Pa (табл. 1) и автоматически поддерживалось на протяжении каждого цикла осаждения. Напыление происходило из металлических мишеней вольфрама и молибдена высокой чистоты (99.9% Гирмет), мощность, подводимая к магнетронам, автоматически поддерживалась постоянной на уровне 300 W для W и 150 W для Mo. Подложкой для нанесения служило полированное с обеих сторон предметное стекло для микроскопии размером 76 × 26 mm

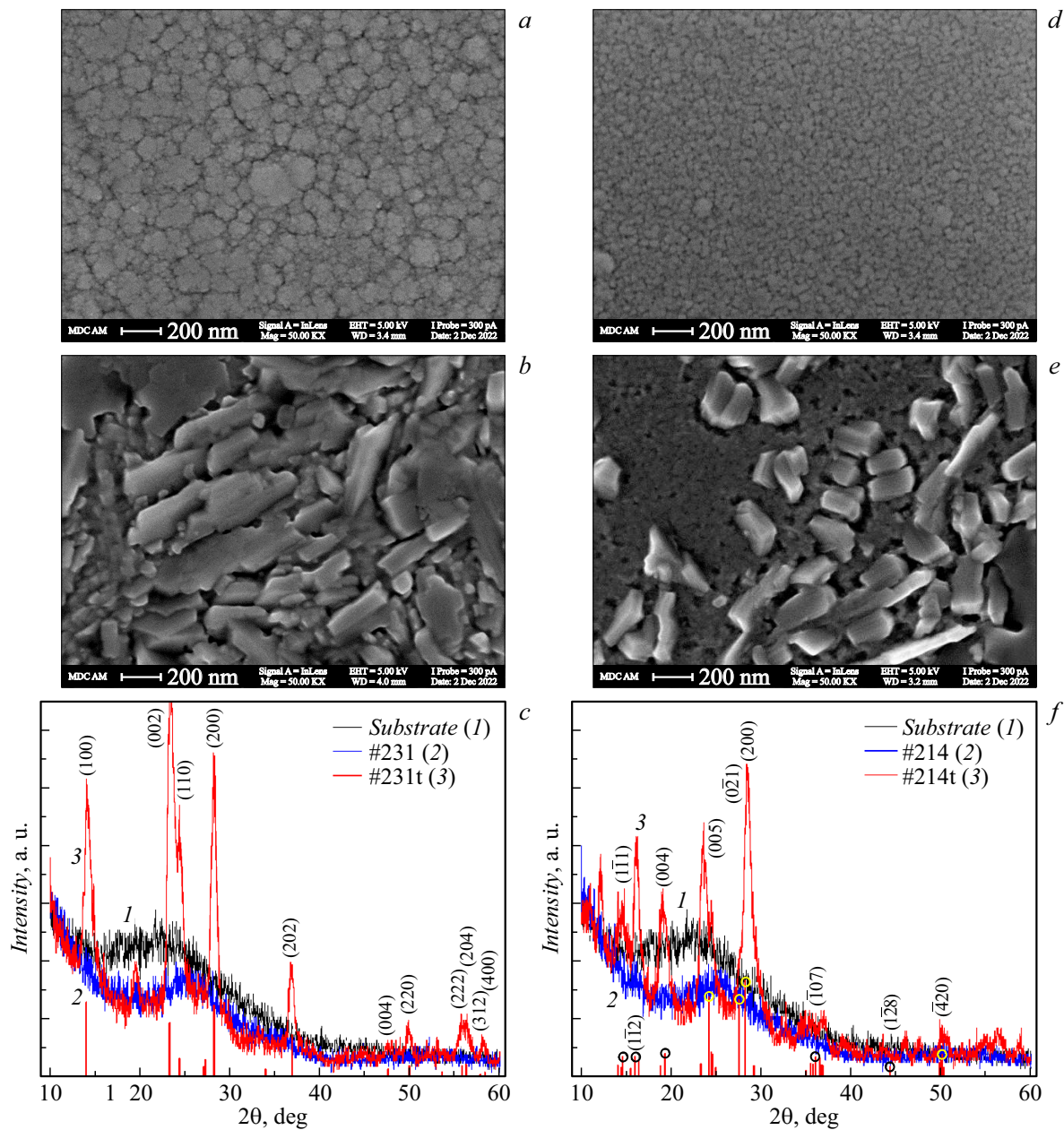
и толщиной 1 mm, предварительно очищенное в водном растворе алкилбензолсульфоната натрия, тетранатрия ЭДТА и пирофосфата натрия с использованием ультразвуковой ванны. Номенклатура синтезированных образцов следующая (табл. 1): образец № 231 получен при давлении 3.07 Pa (23 mTorr); № 221 — 3.20 Pa (24 mTorr); № 216 — 3.33 Pa (25 mTorr); № 215 — 3.47 Pa (26 mTorr); № 214 — 3.87 Pa (29 mTorr).

После эвакуации подготовленных пленок из вакуумной камеры их разрезали на несколько частей для дальнейших исследований, в частности, по одному фрагменту каждого исходного образца были отожжены в муфельной печи в атмосфере воздуха по циклограмме: 2 h нагрева от комнатной температуры до 673 K (400°C), затем отжиг в течение 10 h при 673 K и охлаждение в течение 4 h до комнатной температуры. Далее отожженные образцы маркируются суффиксом „t“, например № 231t, а образцы, подвергшиеся ионному травлению — суффиксом „e“, например № 231e.

### 1.2. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ

Морфология полученных пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ ≡ SEM) Carl Zeiss Merlin и показала мезопористую структуру поверхности синтезированных образцов с размерными особенностями субмикронного масштаба около 100–200 nm в образце № 131 и менее 50 nm в образце № 214 (рис. 1, a и d соответственно). Отжиг образцов привел к кристаллизации материала пленок, однако без явно выраженного текстурирования (рис. 1, b и e). Морфология поверхности подобна полученной после отжига тонкопленочной гетероструктуры WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> при 473 K [14].

Рентгеноструктурный анализ (PCA ≡ XRD) был выполнен на дифрактометре Rigaku SmartLab с Cu K<sub>α1</sub>-излучением (λ = 1.54059 Å) в геометрии Брэгга–Брентано; угол падения пучка 0.3°, шаг по углу составил 0.02° и скорость сканирования 2 s на точку; диапазон углов 2θ от 10 до 60°. Обработка дифрактограммы проводилась с помощью встроенного программного обеспечения PDXL-2 и использованием



**Рис. 1.** Изображения образцов № 231 (*a, b*) и № 214 (*d, e*), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Рентгенограммы образцов: *c* — № 231, *f* — № 214. Цифрами обозначены сигналы: 1 — подложки, 2 — неотожженного образца, 3 — отожженного образца; *c* — размечены наиболее интенсивные рефлексы порошкового гексагонального ( $P63/mcm$ )  $WO_3$ ; *f* — размечены наиболее интенсивные рефлексы доминирующей фазы порошкового  $Na_5W_{14}O_{44}$ .

базы данных кристаллических соединений ICDD PDF-2. Анализ показал, что стеклянная подложка, являясь в целом аморфным материалом, проявляет наличие ближнего порядка в расположении атомов (широкий асимметричный пик в области углов  $2\theta \sim 15\text{--}38^\circ$ ). На дифрактограмме пленки WMO на подложке после нанесения также наблюдается широкий пик аморфного материала в более узком диапазоне углов  $2\theta \sim 20\text{--}33^\circ$ . Широкий пик ближнего порядка в стеклянной подложке оказывается подавленным из-за поглощения рентгеновского излучения в пленке (рис. 1).

На дифрактограмме образцов после отжига появились пики, свидетельствующие о кристаллизации изначально аморфного материала пленок для более толстой пленки образца № 231 и продукта реакции исходного материала пленки со стеклянной подложкой (образец № 214t).

### 1.3. Элементный анализ

Элементный анализ проводился с использованием приставки энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС  $\equiv$  EDX) Oxford Inca Energy 350

**Таблица 2.** Элементный состав образцов по данным ЭДРС (приведены усредненные данные по трем участкам поверхности для каждого из образцов)

Образец №	После осаждения, at.%			Отожженный, at.%		
	W	O	Mo	W	O	Mo
231	18.2	76.4	5.4	18.4	77.1	4.5
221	16.4	79.9	3.8	17.6	78.7	3.7
216	17.6	78.8	3.6	17.5	79.2	3.3
215	16.9	80.3	2.8	17.6	79.2	3.2
214	17.7	79.8	2.6	14.9	82.6	2.5

на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP. Он показал наличие элементов пленки WON в атомном процентном отношении, представленном в табл. 2. Из нее видно, что в пределах ошибки измерений степень легирования молибденом (четвертая и последняя колонки табл. 2), монотонно растет с 2.6 до 5.4 at.% (после осаждения) и с 2.5 до 4.5 at.% (после отжига) с уменьшением давления смеси газов в вакуумной камере при осаждении пленки.

## 2. Валентный состав и оптические измерения

### 2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование элементного состава и валентный анализ выполнялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС  $\equiv$  XPS). В отличие от метода ЭДРС РФЭС предназначена для поверхностных и приповерхностных исследований, так как глубина зондирования составляет несколько нанометров. Возможность определения валентного состава исследуемого материала является преимуществом метода РФЭС перед ЭДРС. Очевидно, что подложка не дает вклада в сигнал от пленки при ее толщине 250–450 nm.

Установка РФЭС работает при базовом давлении  $3 \cdot 10^{-8}$  Pa, оснащена источником рентгеновского излучения Mg- $K_{\alpha}$ , работающим на напряжении 12.5 kV при мощности 250 W, и полусферическим анализатором энергии фотоэлектронов Phoibos 150 (все от SPECS). Обзорные РФЭС спектры регистрировались в диапазоне 0–1000 eV с шагом по энергии 1 eV и энергией пропускания 80 eV. Спектры высокого разрешения регистрировались в интересующих нас диапазонах энергий путем усреднения по 100 сканам для трех элементов с шагом по энергии 0.1 eV и энергией пропускания 20 eV [15]. Установка также оснащена встроенной опцией травления поверхности широким наклонным пучком

ионов аргона варьируемой энергии для профилирования по глубине [16].

На рис. 2 представлены обзорный XPS-спектр образца № 231 и спектры высокого разрешения отдельно для W4f, Mo3d и O1s (см. подпись к рисунку) совместно с их разложением на валентные составляющие для исходного образца № 231 и его же после травления аргоном в течение 1620 s, № 231e. Поэлементные спектры для других образцов, в том числе отожженных, мы не приводим, так как для вольфрама и молибдена они практически одинаковы и показывают дублет для степени окисления 6+. Наблюдается только значительная разница в соотношении стехиометрического и нестехиометрического кислорода по сериям неотожженных и отожженных образцов.

РФЭС спектр вольфрама содержит один дублет валентности 6+ (35.8 и 37.9 eV) для образца № 231, и 3 дублета для образца № 231e, соответствующих степени окисления 6+, 5+ и 4+ с энергиями связи 35.8 и 37.9 eV, 33.5 и 35.6 eV, 31.9 и 34 eV соответственно [17–19].

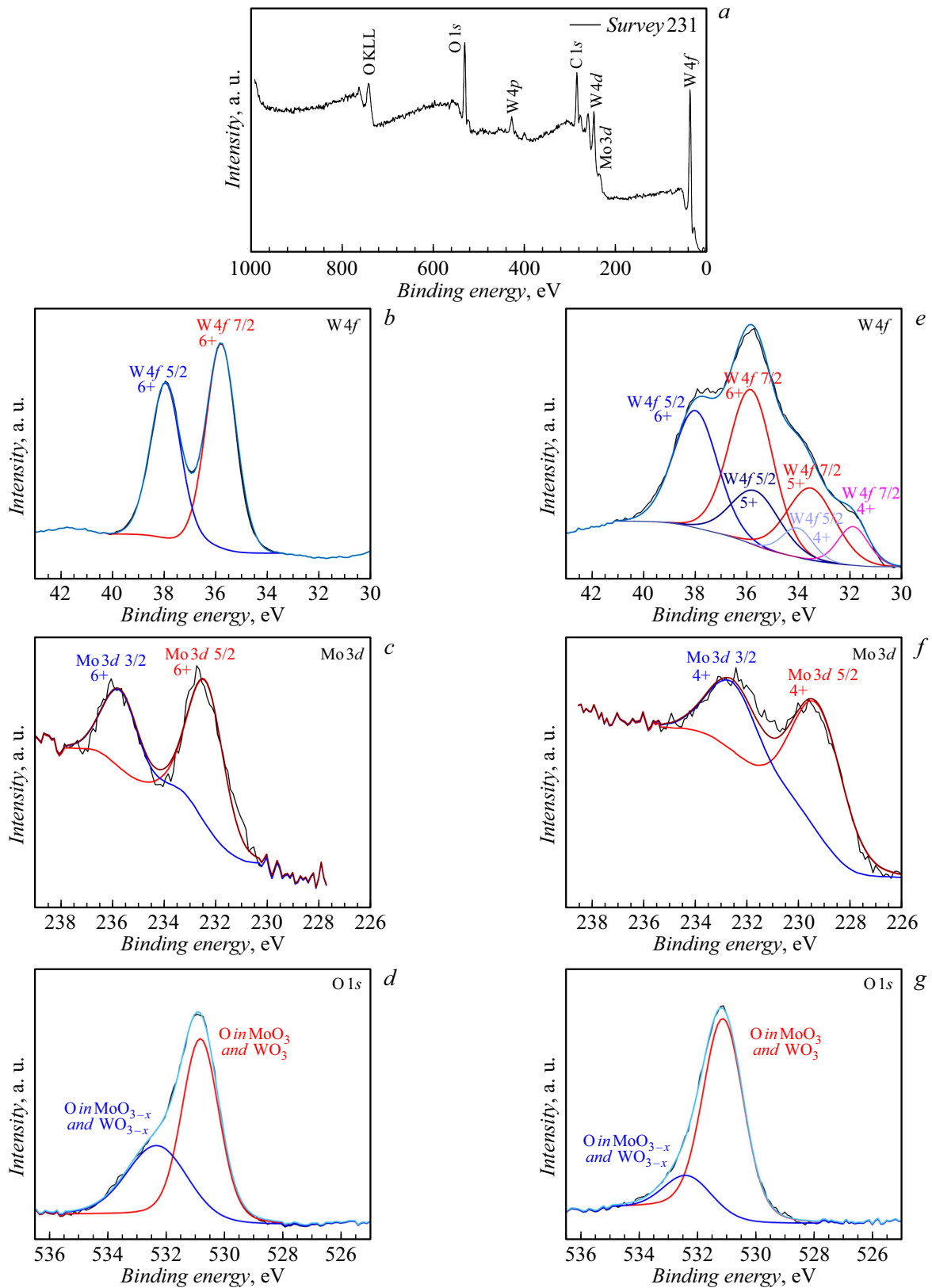
Кинетика травления ионов молибдена значительно более быстрая по сравнению с вольфрамом (рис. 2, c и f). В исходном образце № 231 присутствует только степень окисления Mo<sup>6+</sup> (232.4 и 235.7 eV) [20,21], спустя 1620 s травления остается только Mo<sup>4+</sup> (229.3 и 232.6 eV) [22].

Рис. 3 показывает спектры РФЭС промежуточных этапов травления только для W и Mo, из которых видно, что в отличие от вольфрама, который показывает постепенное уменьшение доли валентности 6+ с последовательным появлением и ростом сигнала от степеней окисления 5+ и 4+, интенсивность сигнала молибдена в валентности 6+ быстро падает с синхронным появлением и ростом доли степени окисления Mo<sup>4+</sup> и полным отсутствием сигнала от валентности 5+ в пределах чувствительности спектрометра (номинально 0.1%).

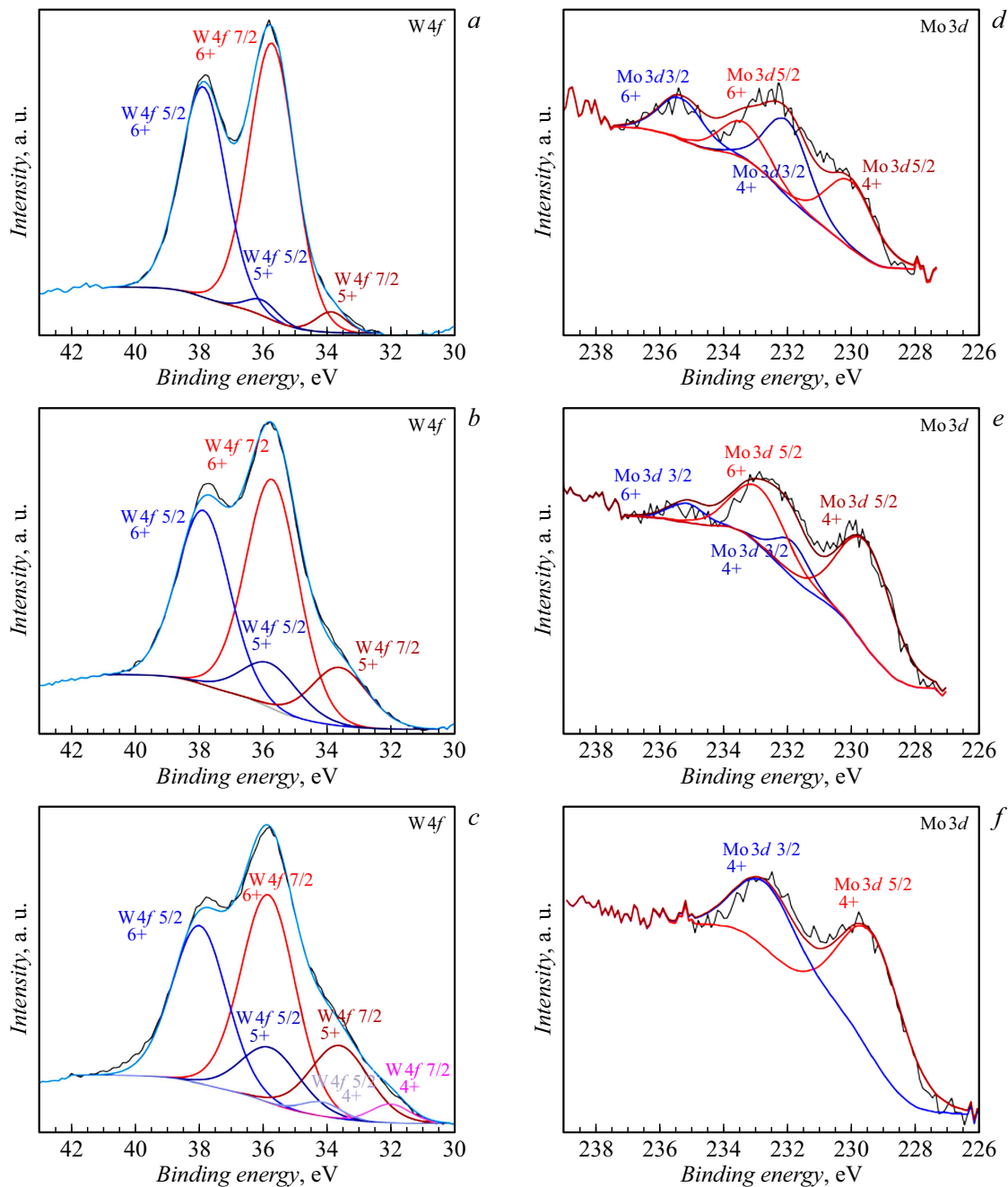
Линия РФЭС кислорода в общем случае несимметрична (рис. 2, d и g), ее можно разложить на кислород в стехиометрическом окружении в кристалле WO<sub>3</sub> (энергия связи максимума — 530.8 eV) и в нестехиометрическом окружении (энергия связи максимума — 532.3 eV) [14,17,22]. В силу малого содержания легирующего элемента Mo и наложения пиков от связей W–O и Mo–O, сигнал химически связанного с молибденом кислорода выделить не удастся.

### 2.2. Оптические свойства

На рис. 4 представлены фотографии образцов в состоянии после осаждения (рис. 4, a–e). Визуально образец № 231 имеет темно-серый цвет; образец № 221 — серый; образец № 216 — светло-серый; образец № 215 — дымчато-серый; образец № 214 — прозрачно-голубоватый. Интегральное прохождение света через пленку WMO изучалось на спектрофотометре UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 1050 в видимом



**Рис. 2.** Результаты измерений РФЭС. *a* — обзорный спектр, показывающий вклад всех элементов пленки WMO; *b–d* — образец № 231; *e–g* — он же после 1620 с травления поверхности аргоном (№ 231е). Показаны разложения на вклады от ионов с различной валентностью.



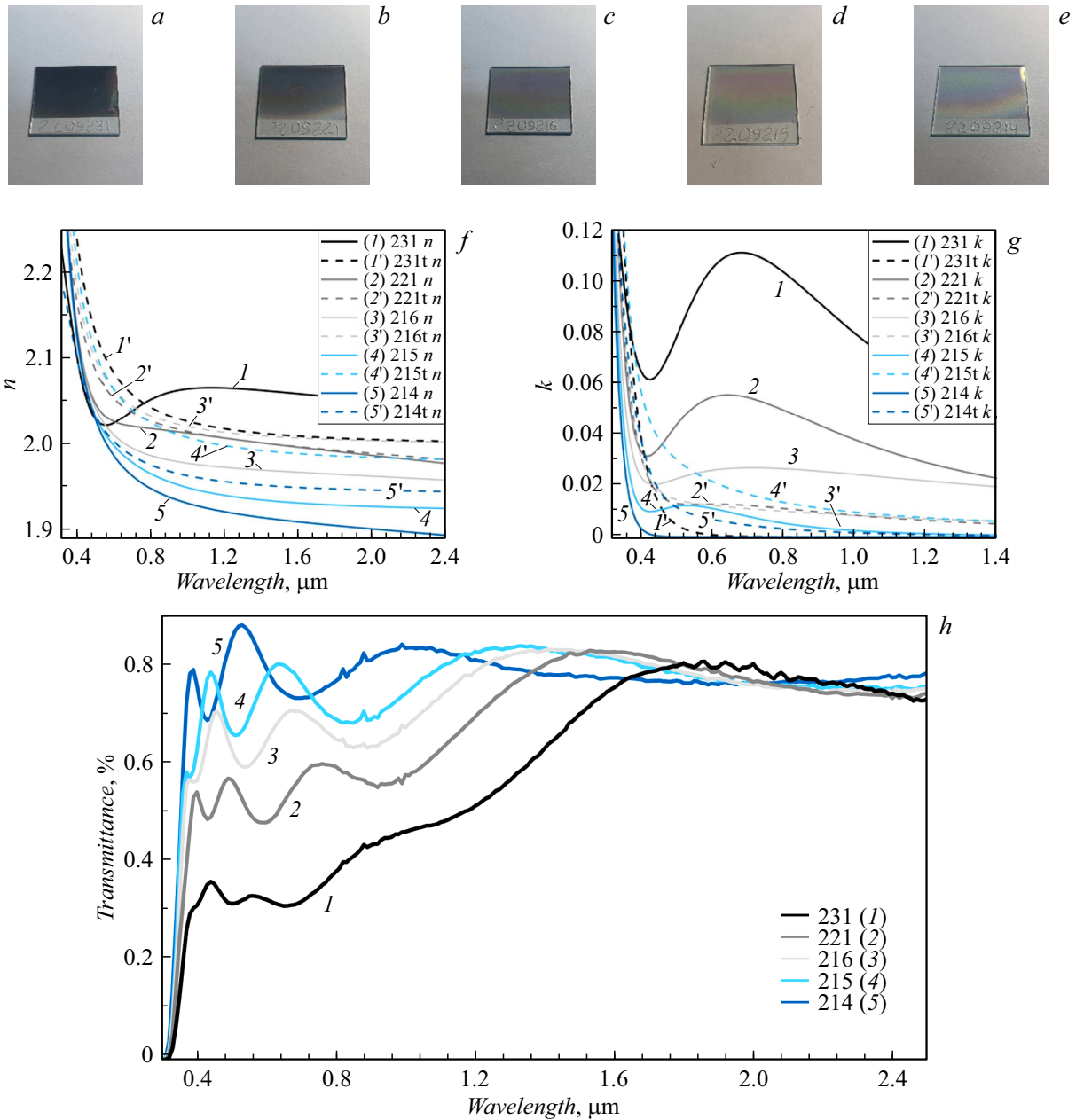
**Рис. 3.** Эволюция спектров РФЭС в процессе травления ионами аргона. Левая колонка — эволюция спектра вольфрама в процессе травления: *a* — 60; *b* — 360; *c* — 720 s. Правая колонка — эволюция спектра молибдена в процессе травления: *d* — 60; *e* — 360; *f* — 720 s.

диапазоне длин волн  $0.38\text{--}0.78\ \mu\text{m}$  в геометрии пропускания и представлено в табл. 1, предпоследняя колонка.

Более детально оптическое поглощение и преломление исследовались с помощью спектроскопической эллипсометрии (Woollam VASE) в диапазоне длин волн  $0.25\text{--}2.5\ \mu\text{m}$  в геометрии отражения. Измерения проводились при углах падения оптической оси коллимированного излучения  $55$  и  $75^\circ$ . Был также измерен и коэффициент пропускания в этом же диапазоне длин волн в геометрии на прохождение.

Зависимость коэффициентов преломления  $n$  и ослабления  $k$  от длины волны представлена на рис. 4, *f* и *g*, а спектроскопическая прозрачность образцов представлена на рис. 4, *h*. Видно, что в диапазоне исследованных длин волн  $0.25\text{--}2.5\ \mu\text{m}$  с повышением содержания молибдена значительно увеличивается относительное поглощение на коротких длинах волн и, особенно, в области длинных волн с максимумом в оранжевой области и затянутым хвостом в ближний инфракрасный диапазон (рис. 4, *g*). На зависимости коэффициента пропускания





**Рис. 4.** Изображения образцов № 231 (a), № 221 (b), № 216 (c), № 215 (d), № 214 (e). Результаты спектроскопической эллипсометрии:  $f$  — зависимость коэффициента преломления  $n$  от длины волны;  $g$  — зависимость коэффициента ослабления (экстинкции)  $k$  от длины волны;  $h$  — зависимость коэффициента пропускания от длины волны.

от длины волны (рис. 4,  $h$ ), видно, что для образца № 231 с максимальным содержанием молибдена в видимом диапазоне длин волн пропускание в среднем близко к постоянному и сильно ослаблено, что обуславливает его темно-серый, почти ахроматичный цвет (осцилляции коэффициента пропускания вызваны интерференцией в тонкой пленке исследуемого электрохромного материала). В образце № 215 это свойство сохраняется при монотонном увеличении общей прозрачности. В образце № 214 по отношению к № 215 увеличивается доля пропускания коротковолнового излучения, что приводит к появлению голубого оттенка.

### 3. Обсуждение результатов и выводы

Визуально при увеличении уровня легирования оксида вольфрама молибденом наблюдался эффект окрашивания в нейтральные тона, начиная с прозрачно-голубоватого до темно-серого через промежуточные по интенсивности оттенки серого. СЭМ изображения показывают систематическое уменьшение размера зерна поверхности пленок с уменьшением степени легирования молибденом при незначительном увеличении давления в вакуумной камере во время осаждения пленок. Рентгенодифракционные измерения (рис. 1,  $c$  и  $f$ ) показали,

что были выращены преимущественно аморфные пленки легированного оксида вольфрама (возможно мелкие и сильно дефектные нанокристаллиты на фоне аморфного материала), синие линии с широкими пиками ближнего порядка с максимумами около  $2\theta \approx 25^\circ$  и  $\approx 36^\circ$ . Отжиг пленок привел к частичной кристаллизации изначально аморфных пленок [10,14,23,24], причем кристаллическая фаза самой толстой пленки образца № 231t наилучшим образом соответствовала структуре порошкового гексагонального ( $P63/mcm$ )  $WO_3$  (рис. 1, c). Самая тонкая из пяти пленок (образец № 214t) частично прореагировала со стеклом подложки при отжиге, так что доминирующая кристаллическая фаза наилучшим образом соответствовала структуре порошкового  $Na_5W_{14}O_{44}$  (рис. 1, f).

Обнаружено также значительное изменение морфологии пленок оксида вольфрама, легированных молибденом, при термическом отжиге, что влияет на скорость интеркаляции/деинтеркаляции ионами электролита. Следовательно, скорость окрашивания/обесцвечивания может быть оптимизирована подбором режимов термической обработки электрохромного материала.

РФЭС измерения показали, что при легировании оксида вольфрама молибденом возможна (см. ниже) значительная разница в характере окисления ионов W и Mo. Эксперименты с травлением поверхности пленок аргоном с целью глубинного профилирования показали, что вольфрам по всей глубине травления присутствует в трех степенях окисления.  $6+$ ,  $5+$  и  $4+$  даже при времени травления 1620 s (рис. 2, e), тогда как уже для времени травления 360 s остаются лишь следы валентности  $Mo^{6+}$ , а при дальнейшем травлении сигнал  $Mo^{6+}$  исчезает, полностью замещаясь сигналом  $Mo^{4+}$  (рис. 3, f). В пределах чувствительности спектрометра степень окисления  $Mo^{5+}$  не наблюдается вообще в отличие от тонкопленочных гетероструктурных образцов Mo-оксид/W-оксид [20] и пленок оксида молибдена  $MoO_3$  [21].

Описанные выше результаты глубинного профилирования не следует воспринимать буквально как распределение валентных состояний W и Mo по глубине от поверхности пленки, так как по причине большой разницы в массах иона кислорода и ионов тугоплавких металлов имеет место селективность травления. Она приводит к частичному восстановлению ионов металлов по мере увеличения времени травления. Однако из сравнения разницы в массах ионов кислорода (16 Da), Mo (96 Da) и W (184 Da) можно было бы ожидать большей селективности и более быстрого восстановления ионов вольфрама по сравнению с молибденом, тогда как все происходит наоборот (рис. 3). Разделить вклады изменения степени окисления по глубине и селективного травления не представляется возможным, так как нет контрольного (референсного) образца с однородным составом по глубине. Отожженные образцы имеют кардинально отличную морфологию, поэтому не могут играть роль контрольных образцов.

Исследование оптических свойств методами трансмиссионной спектрофотометрии и спектроскопической эллипсометрии показало, что катионное легирование оксида вольфрама молибденом приводит к увеличению относительного поглощения в коротковолновом (от голубого до УФ) диапазоне длин волн с одновременным усилением поглощения в длинноволновой части видимого и ближнем ИК диапазоне. Увеличенное поглощение на краях видимого диапазона в значительной степени компенсируется в смысле цветового окрашивания, приводя к почти ахроматическому изменению оптического пропускания, открывая направления улучшения потребительских качеств электрохимических материалов и устройств на основе оксида вольфрама, легированного молибденом.

### Финансирование работы

Работа И.Ф. Маликова, Н.М. Лядова и Л.Р. Тагирова финансировалась РНФ, проект № 22-22-00980.

### Благодарности

Авторы искренне благодарят В. Мещерякова, В. Чугунова, М. Ермакова, Р. Батулина, И. Вахитова, А. Гумарова, Л. Нуртдинову, А. Рогова, И. Твердова и Р. Юсупова за ценную помощь в приготовлении образцов и измерениях. Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Наноматериалы и нанотехнологии“ Казанского национального исследовательского технологического университета.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.K. Deb. *Appl. Opt.*, **8**, 192 (1969). DOI: 10.1364/AO.8.S1.000192
- [2] C.G. Granqvist. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Elsevier, Amsterdam, 2002)
- [3] P.M. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky. *Electrochromism and Electrochromic Devices* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007), v. 421. [www.cambridge.org/9780521822695](http://www.cambridge.org/9780521822695)
- [4] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist. *J. Mater. Chem.*, **17**, 127 (2007). DOI: 10.1039/B612174H
- [5] T. He, J. Yao. *J. Mater. Chem.*, **17**, 4547 (2007). DOI: 10.1039/B709380B
- [6] D.T. Gillaspie, R.C. Tenent, A.C. Dillon. *J. Mater. Chem.*, **20**, 9585 (2010). DOI: 10.1039/c0jm00604a
- [7] А.Л. Белоусов, Т.Н. Патрушева. *J. Siberian Federal University. Eng. Technol.*, **7**, 154 (2014).
- [8] C.G. Granqvist. *Mater. Today: Proceed.*, **3**, S2 (2016). DOI: 10.1016/j.matpr.2016.01.002
- [9] V.A. Maiorov. *Opt. Spectrosc.*, **126**, 412 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19040143



- [10] Sh. Zeb, G. Sun, Y. Nie, H. Xu, Y. Cui, X. Jiang. *Mater. Adv.*, **2**, 6839 (2021). DOI: 10.1039/D1MA00418B
- [11] C.G. Granqvist. *Eco-Efficient Materials for Reducing Cooling Needs in Buildings and Construction. Design, Properties and Applications*, ed. by F. Pacheco-Torgal, L. Czarnecki, A.L. Pisello, L.F. Cabeza (Elsevier, Amsterdam, 2021)
- [12] Электронный ресурс. Режим доступа: [http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?OXIDE\\_W+3412](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?OXIDE_W+3412)
- [13] I.F. Malikov, N.M. Lyadov, M.Kh. Salakhov, L.R. Tagirov. *Crystals (MDPI)*, (2023) (submitted).
- [14] R.R. Kharade, S.S. Mali, S.S. Mohite, V.V. Kondalkar, P.S. Patil, P.N. Bhosale. *Electroanalysis*, **26**, 2388 (2014). DOI: 10.1002/elan.201400239
- [15] A. Esmaeili, I.V. Yanilkin, A.I. Gumarov, I.R. Vakhitov, B.F. Gabbasov, A.G. Kiiamov, A.M. Rogov, Yu.N. Osin, A.E. Denisov, R.V. Yusupov, L.R. Tagirov. *Thin Solid Films*, **669**, 338 (2019). DOI: 10.1016/j.tsf.2018.11.015
- [16] A.I. Gumarov, I.V. Yanilkin, R.V. Yusupov, A.G. Kiiamov, L.R. Tagirov, R.I. Khaibullin. *Mater. Lett.*, **305**, 130783 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130783
- [17] O. Bouvard, A. Krammer, A. Schüler. *Surf. Interface Anal.*, **48**, 660 (2016). DOI: 10.1002/sia.5927
- [18] B. Yang, P. Miao, J. Cui. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, 11071 (2020). DOI: 10.1007/s10854-020-03656-5
- [19] H.T.T. Nguyen, Th.H. Truong, T.D. Nguyen, V.Th. Dang, T.V. Vu, S.T. Nguyen, X.Ph. Cu, Th.T.O. Nguyen. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, 12783 (2020). DOI: 10.1007/s10854-020-03830-9
- [20] S. Xie, D. Chen, Ch. Gu, T. Jiang, Sh. Zeng, Y.Y. Wang, Zh. Ni, X. Shen, J. Zhou. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 33345 (2021). DOI: 10.1021/acsami.1c03848
- [21] Q. Han, R. Wang, H. Zhu, M. Wan, Ya. Mai. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **126**, 105686 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105686
- [22] J. Liu, S. Tang, Y. Lu, G. Cai, Sh. Liang, W. Wang, X. Chen. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2691 (2013). DOI: 10.1039/c3ee41006d
- [23] M. Righettoni, S.E. Pratsinis. *Mater. Res. Bull.*, **59**, 199 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.018>
- [24] J. Ram, R.G. Singh, R. Gupta, V. Kumar, F. Singh, R. Kumar. *J. Electron. Mater.*, **48**, 1174 (2019). DOI: 10.1007/s11664-018-06846-4