

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии
наук»

(ИТПЭ РАН)

На правах рукописи

Полозов Виктор Иванович

ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ
ПРИЛОЖЕНИЙ

Специальность 1.3.13 – «Электрофизика, электрофизические установки»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

к.ф.-м.н. Маклаков Сергей Сергеевич

Москва – 2022

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	12
1.1. Свойства тонких плёнок оксидов ванадия	13
1.2 Фазовый переход полупроводник-металл.....	17
1.3 Характеризация ППМ в плёнках VO ₂	21
1.3 Переход полупроводник-металл в оксиде ванадия (IV)	23
1.4 Применение тонких плёнок VO ₂	26
1.5 Методы получения тонких плёнок VO ₂	28
1.6 Магнетронное распыление.....	39
1.6.1 Процессы на мишени и в вакуумной камере	39
1.6.2 Процессы на подложке.....	43
1.6.3 Обзор возможностей управления параметрами ВЧ реактивного магнетронного процесса	50
1.7 Термическая обработка тонких плёнок, полученных в реактивном магнетронном процессе.....	51
1.8 Фотолитография на плёнках VO ₂	52
1.9. Заключение по обзору литературы, постановка цели и задач.....	55
Глава 2. Экспериментальная часть	57
2.1 Нанесение тонких плёнок при помощи магнетронного распыления	57
2.2 Установка для проведения фазообразующей термической обработки	62

2.3 Зондовый метод измерения поверхностного сопротивления.....	63
2.4 Исследование состава, кристаллической структуры и морфологии поверхности полученных плёнок.....	64
2.5 Исследование взаимодействия с СВЧ излучением	66
2.6 Обработка плёнок VO ₂ методами фотолитографии	67
Глава 3. Разработка управляемых устройств СВЧ диапазона.....	70
3.1 Численное моделирование СВЧ экранов и частотно-селективных поверхностей	70
3.2 Численное моделирование микрополосковых СВЧ устройств.....	72
Глава 4. Синтез и изучение тонких плёнок VO ₂	75
4.1 Нанесение тонких плёнок VO _{2+x}	75
4.2 Изучение влияния температуры нанесения на свойства плёнок.....	81
4.3 Нанесение на различные типы подложек	81
4.4 Дополнительная ионная обработка плёнок	83
4.5 Фазовая диаграмма системы V-O	84
4.6 Результаты термической обработки плёнок.....	86
4.7 Роль термической обработки в процессе синтеза.....	93
4.8 Изучение перехода под действием электрического напряжения	94
4.9 Выводы по главе 4.....	98
Глава 5. Применение полученных плёнок VO ₂ в управляемых СВЧ устройствах	99
5.1 Управляемые экраны на основе плёнок VO ₂	99
5.2 Управляемые частотно-селективные поверхности на основе VO ₂	103
5.3 Модификация управляемой ЧСП	110

5.4 Микрополосковый СВЧ переключатель.....	111
Заключение	114
Список литературы	115

Введение

Актуальность темы

В настоящее время всё большее значение приобретает повсеместное внедрение устройств, способных автоматически собирать информацию, обмениваться ей между собой и реагировать на неё [1]. Соответственно, важными направлениями развития электроники становятся разработка сенсоров, систем управления электромагнитным излучением для устройств связи и актюаторов на основе умных материалов – материалов, свойства которых контролируемо, заметно и обратимо меняются под внешними воздействиями. Одним из таких материалов, перспективных с точки зрения практического применения, является диоксид ванадия (VO_2). Тонкие плёнки VO_2 обладают обратимым фазовым переходом полупроводник-металл (ППМ) I рода, при котором сопротивление материала меняется на 2 – 5 порядков. ППМ происходит при нагреве до $\sim 68^\circ\text{C}$ – это наиболее близкая к комнатной температура по сравнению с другими веществами с ППМ, что значительно расширяет диапазон возможных приложений VO_2 в управляемых устройствах СВЧ электроники [2].

Для применения в таких устройствах плёнки VO_2 должны иметь точно поверхностное сопротивление. Синтез оксидов с заданными свойствами затруднён тем, что ванадий, как и другие переходные металлы, может образовывать соединения с переменной валентностью и нестехиометрические оксиды с формулой $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (ряд Магнели). Всего существует более 20 различных фаз оксидов ванадия [3], совокупность которых обозначается как VO_x [4]. В связи с этим, даже небольшое отклонение параметров синтеза от оптимальных приводит к отклонению стехиометрии от VO_2 , что неконтролируемым образом сказывается на электрофизических свойствах плёнки. Ещё одна особенность оксидов переходных металлов, затрудняющая синтез VO_2 с заданными свойствами, заключается в сильном электрон-фононном взаимодействии [5], которое приводит к ярко выраженной

зависимости свойств ППМ от внутренних напряжений в плёнке. В результате, для синтеза VO_2 на различных подложках необходимо применение метода, обеспечивающего прецизионное управление фазой оксида с последующим исследованием корреляций структура-свойства.

Одним из методов, совмещающих прецизионное управление свойствами получаемых объектов и возможность изготовления серийных образцов, является магнетронное распыление. Этот метод обеспечивает синтез однородных плёнок большой площади и позволяет проводить дополнительную энергетическую обработку растущей плёнки путём её нагрева, ионной обработки и перераспыления для оптимизации структуры с целью управления внутренними напряжениями в плёнке. Таким образом, является актуальной задача изучения взаимосвязи параметров работы вакуумной установки магнетронного распыления с результирующими составом и структурой плёнки, которые, в свою очередь, определяют электрофизические свойства поликристаллических плёнок VO_2 , нанесённых в неравновесном процессе на поликристаллические подложки большой площади. Её решение позволит применить явление ППМ в тонких плёнках VO_2 с управляемой частотной характеристикой отклика в устройствах СВЧ диапазона, а также разработать технологические подходы к синтезу VO_2 , пригодные для применения в промышленности.

Цель работы

Цель работы - получение плёнок оксида ванадия (IV) с интенсивным ППМ, определение взаимосвязи между строением и электрофизическими свойствами тонких плёнок оксида ванадия (IV) и изучении возможности применения тонких плёнок оксидов ванадия в качестве активных элементов управляемых устройств СВЧ диапазона.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

1. Разработка технологических процессов формирования тонких плёнок VO_x на поликристаллических подложках при помощи магнетронного распыления в вакууме. Изучение взаимосвязи между условиями получения и свойствами синтезированных плёнок.

2. Формирование тонких плёнок VO_2 с интенсивным переходом полупроводник-металл (амплитудой более 10^3 раз) для применения в управляемых СВЧ устройствах. Изучение взаимосвязи между структурой плёнок и параметрами фазового перехода.

3. Разработка методов применения тонких плёнок VO_2 с ППМ для создания радиоэлектронных устройств с управляемой частотной характеристикой откликом для диапазона 1 – 20 ГГц.

4. Создание на основе тонких плёнок VO_2 управляемых экранов, частотно-селективных поверхностей, микрополосковых переключателей для СВЧ диапазона и измерение их электрофизических характеристик.

Научная новизна

Впервые предложен и опубликован способ применения плёнок VO_2 с интенсивным ППМ для создания широкополосного поглотителя и управляемой частотно-селективной поверхности площадью 400 см^2 для частотного диапазона 1 – 20 ГГц. Амплитуда изменения коэффициентов прохождения и отражения разработанных объектов на определенных частотах достигает -20 дБ.

Указанные устройства созданы на основе однородных тонких плёнок VO_2 с отношением сопротивлений при ППМ до 10^4 , впервые полученных на подложках из поликристаллического Al_2O_3 (поликора) большой площади (30 см^2) методом реактивного магнетронного распыления. Обнаружен и впервые опубликован способ увеличения амплитуды ППМ с помощью высокотемпературного отжига плёнок при температурах 600 - 720 °С с использованием различных температурных профилей,

обеспечивающих плавление и рекристаллизацию необходимой фазы VO_2 , а также оптимизацию распределения зёрен поликристаллической плёнки по размерам. Проведено подробное исследование влияния кристаллической структуры на параметры ППМ.

Предложен способ управления параметрами ППМ при помощи управления напряжениями, существующими в тонкой плёнке, как путём оптимизации параметров работы электрофизической установки магнетронного распыления, так и при дополнительной высокотемпературной обработке. Получены образцы с низкой температурой перехода (менее $45\text{ }^\circ\text{C}$), достигнутой без применения легирования. Показана возможность управления шириной гистерезиса в пределах $4\text{-}14\text{ }^\circ\text{C}$, амплитудой ППМ в пределах $50 - 10000$ раз, абсолютными значениями поверхностного сопротивления в полупроводниковом и металлическом состояниях $10^6 - 10^4\text{ Ом/кв}$ и $10^3 - 10^2\text{ Ом/кв}$ соответственно.

Практическая значимость работы

Метод синтеза тонких плёнок VO_x с заданными свойствами, в том числе плёнок VO_2 с высокой амплитудой ППМ, может быть использован для изготовления умных материалов, обеспечивающих определённый отклик на изменение внешних условий. Эти материалы могут быть использованы для решения практических задач промышленного производства в области разработки управляемых СВЧ элементов электрофизических установок: перестраиваемых планарных фильтров, микрополосковых переключателей, многодиапазонных антенн, управляемых антенных обтекателей и т.д.

Разработанные методы получения плёнок оксидов ванадия с заданными свойствами, а также подходы к созданию управляемых элементов СВЧ техники были внедрены в ИТПЭ РАН при выполнении НИР ФПСР №44-2020 шифр «Хамелеон»,

НИР ФПСР №47-2022 шифр «Шторка», проектов РФФИ №16-33-01089 мол_а, №18-08-00491 А, № 20-33-90067 Аспиранты и №20-52-53020 ГФЕН_а, а также проекта РФФИ №21-19-00138.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработан способ применения плёнок VO_2 в качестве активных элементов управляемых экранов для сантиметрового диапазона длин волн с коэффициентом прохождения (КП), изменяющимся на 9 дБ. Управление КП достигается нагревом, который вызывает ППМ в VO_2 . Амплитуда изменения КП может быть увеличена до 13 дБ при уменьшении широкополосности управляемых частотно-селективных поверхностей.

2. Разработан способ применения плёнок VO_2 в микрополосковых устройствах, в частности, в СВЧ переключателе, обеспечивающем изменение коэффициента прохождения на частотах до 5 ГГц на величину не менее 20 дБ при ППМ.

3. Разработан метод нанесения тонких плёнок VO_2 с заданными электрофизическими параметрами на поликристаллические подложки. Метод основан на применении высокочастотного реактивного магнетронного распыления с последующей термообработкой. Контраст изменения сопротивления при ППМ аналогичен значению, известному для плёнок VO_2 , получаемых при эпитаксиальном росте. Тонкие плёнки VO_2 обладают ППМ с отношением сопротивлений при 30 °С и 80 °С до 10^4 раз и абсолютными значениями поверхностного сопротивления в полупроводниковом и металлическом состояниях $10^6 - 10^4$ Ом/кв и $10^3 - 10^2$ Ом/кв соответственно.

4. Установлено, что релаксация внутренних напряжений в плёнке, приводящая к росту амплитуды ППМ до значений до 10^4 раз, происходит вследствие увеличения

размеров кристаллических зёрен и уменьшению ширины распределения зерен по размеру при нагреве плёнок до температуры 600 - 720 °С.

5. Выявлено, что ППМ в VO_2 происходит в режиме с обострением в случае инициирования перехода приложением электрического напряжения величиной 40 - 100 В при расстоянии между планарными электродами, нанесёнными на поверхность плёнки, 10 - 20 мкм. Режим переключения не зависит от кристаллической структуры плёнки.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы доложены на 14 всероссийских и международных конференциях. Среди них: всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный 2018, 2019, 2020); ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН (Москва, 2019, 2020, 2021, 2022); международный молодёжный научных форум «Ломоносов» (Москва, 2019, 2020); международный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018, 2019); Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference (Рим, 2017); AVS International Symposium & Exhibition (Тампа, США 2017; Нэшвилл, США 2016)

Публикации

По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ. Среди них 5 статей в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus). Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Аспирант», номер проекта: 20-33-90067.

1. Maklakov, S.S., Naboko, A.S., Maklakov, S.A., Bobrovskii, S.Y., Polozov, V.I., Zezyulina, P.A., Osipov, A.V., Ryzhikov, I.A., Rozanov, K.N., Filimonov, D.F., Pokholok, K.V., Iakubov, I.T., Lagarkov, A.N., Amorphization of thin supermalloy films $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{17}\text{Mo}_4$ with oxygen during magnetron sputtering / Journal of Alloys and Compounds, 2021. 854. 157097.

2. V.I. Polozov, S.S. Maklakov, S.A. Maklakov, A.D. Mishin, D.A. Petrov, K.M. Baskov, A.A. Politiko, V.A. Chistyayev, V.N. Semenenko, V.N. Kisel, Thermally Tunable Frequency-Selective Surface Based on VO₂ Thin Film / Phys. Status Solidi A. 2020. 217. 2000452.
3. V.I. Polozov, S.S. Maklakov, A.L. Rakhmanov, S.A. Maklakov and V.N. Kisel, Blow-up overheating instability in vanadium dioxide thin films / Phys. Rev. B 2020 101, 214310
4. V.I. Polozov, S.S. Maklakov, S.A. Maklakov, V.A. Chistyayev, A.A. Politiko, K.M. Baskov, A.D. Mishin, D.A. Petrov, V.N. Kisel, Tunable parallel plate waveguide array based on VO₂ thin films / IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020, 848, 012073.
5. Sergey S. Maklakov, Viktor I. Polozov, Sergey A. Maklakov, Alexey D. Mishin, Ilya A. Ryzhikov, Alexander L. Trigub, Vadim A. Amelichev, Konstantin I. Maslakov, Vladimir N. Kisel. Post-deposition annealing of thin RF-magnetron sputter-deposited VO₂ films above melting point. / Journal of Alloys and Compounds. 2018. M. V. 763. P. 558-569

Личный вклад автора

Автором выполнена синтетическая часть работы: разработана оснастка для установки магнетронного распыления, спланированы эксперименты по нанесению тонкоплёночных образцов, выполнена их высокотемпературная обработка. Разработан стенд для проведения электрофизических исследований тонких плёнок. Осуществлен анализ результатов исследований образцов. Обнаружена корреляция между электрофизическими свойствами плёнок, параметрами ППМ в плёнках VO₂ и их структурой. Выполнены разработка, численное моделирование и экспериментальное исследование образцов СВЧ устройств с управляемой частотной характеристикой отклика.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 210 ссылок. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста и содержит 62 рисунков и 8 таблиц.

Глава 1. Обзор литературы

Данная глава содержит обзор работ, посвященных явлению фазового перехода полупроводник-металл в тонких (толщиной 100 – 300 нм) плёнках диоксида ванадия. Кратко описаны существующие на сегодняшний день теории, объясняющие механизм фазового перехода. Рассмотрены особенности тонких плёнок диоксида ванадия, делающие его перспективным материалом для использования в различных переключаемых устройствах. Особое внимание уделено разработанным методам синтеза тонких плёнок – их преимуществам и недостаткам. Продемонстрированы возможности применения плёнок в качестве сенсоров, актюаторов, и, наиболее подробно, в качестве устройств управления электромагнитным излучением.

Следует отметить, что механизм явления ППМ до сих пор не определён, несмотря на то что само явление открыто в конце 1930-х [6]. Один из наиболее полных обзоров разработанных теорий ППМ представлен в [5]. Данный обзор не потерял актуальности, несмотря на то что был написан в 1979 году. Более современные обзоры, например [7], дополняют указанный выше данными о свойствах тонких поликристаллических плёнок VO_2 и методах их варьирования в очень широких пределах путём управления внутренними напряжениями. Среди обзоров, посвящённых применению плёнок VO_2 в различных приложениях, следует отметить [8] как наиболее информативный. Более подробно с применением VO_2 в качестве управляемых элементов микрополосковых волноводов можно ознакомиться в работах научной группы из университета Лиможа, в которой разработано несколько конструкций СВЧ переключателей, управляемых фильтров и других устройств [9]. Методы управления частотным откликом экранов для электромагнитного излучения на основе метаматериалов и частотно-селективных поверхностей подробно описаны в обзоре [10].

1.1. Свойства тонких плёнок оксидов ванадия

Оксиды ванадия (VO_x) в последнее время становятся всё более и более популярными объектами исследований. Количество публикаций, посвящённых различным оксидам ванадия, в частности, диоксиду ванадия (VO_2), неуклонно растёт (рисунок 1.1). Это связано с широкими возможностями практического применения этих материалов, реализация которых оказывается затруднительной без изучения фундаментальных основ синтеза и взаимосвязи структура-свойства различных форм VO_x .

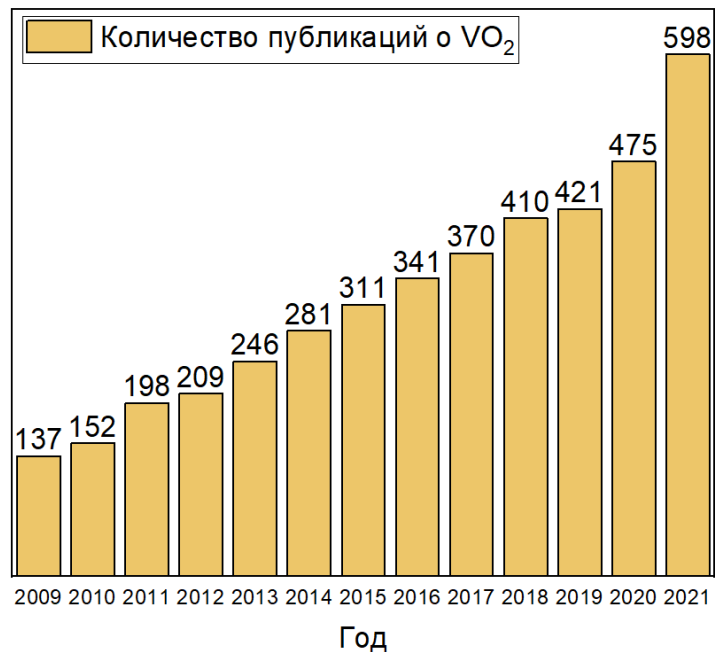


Рисунок 1.1 – количество научных публикаций о VO_2 по годам с 2009 по 2021 гг., согласно данным поискового сервиса Web of science [11]

Основной проблемой, препятствующей направленному синтезу определённого оксида ванадия, является высокая чувствительность системы V-O к содержанию кислорода. Это связано с тем, что, во-первых, V имеет степени окисления +2, +3, +4, +5, а во-вторых, аналогично другим переходным металлам, образует ряд фаз, в которых V присутствует одновременно в различных степенях окисления. Фазы

оксидов V со смешанной валентностью могут быть либо нестехиометрическими, либо формировать гомологические ряды Магнели вида V_nO_{2n-1} ($n \in [3,9]$) [12,13] или Уэдсли вида V_nO_{2n+1} ($n \in [1,6]$) [3,14]. Кроме того, многие из этих соединений VO_x имеют полиморфные модификации. Таким образом, система $VO - VO_{2.5}$ состоит из более чем 20 фаз. Среди них есть нестехиометрические твёрдые растворы с обобщённым названием $(VO)_{s.s.}$ и $(V_2O_3)_{s.s.}$ [15], моновалентные стехиометрические оксиды VO_2 и V_2O_5 , в том числе их полиморфные модификации (например $VO_2(M1)$, $VO_2(M2)$ или $VO_2(R)$ [16]), а также оксиды со смешанной валентностью. Систематическое описание этих соединений в форме фазовой диаграммы ванадий – кислород (V – O) (рисунок 1.2) было впервые выполнено в 1964 году [17], после чего неоднократно дополнялось и уточнялось [2,15,18,19].

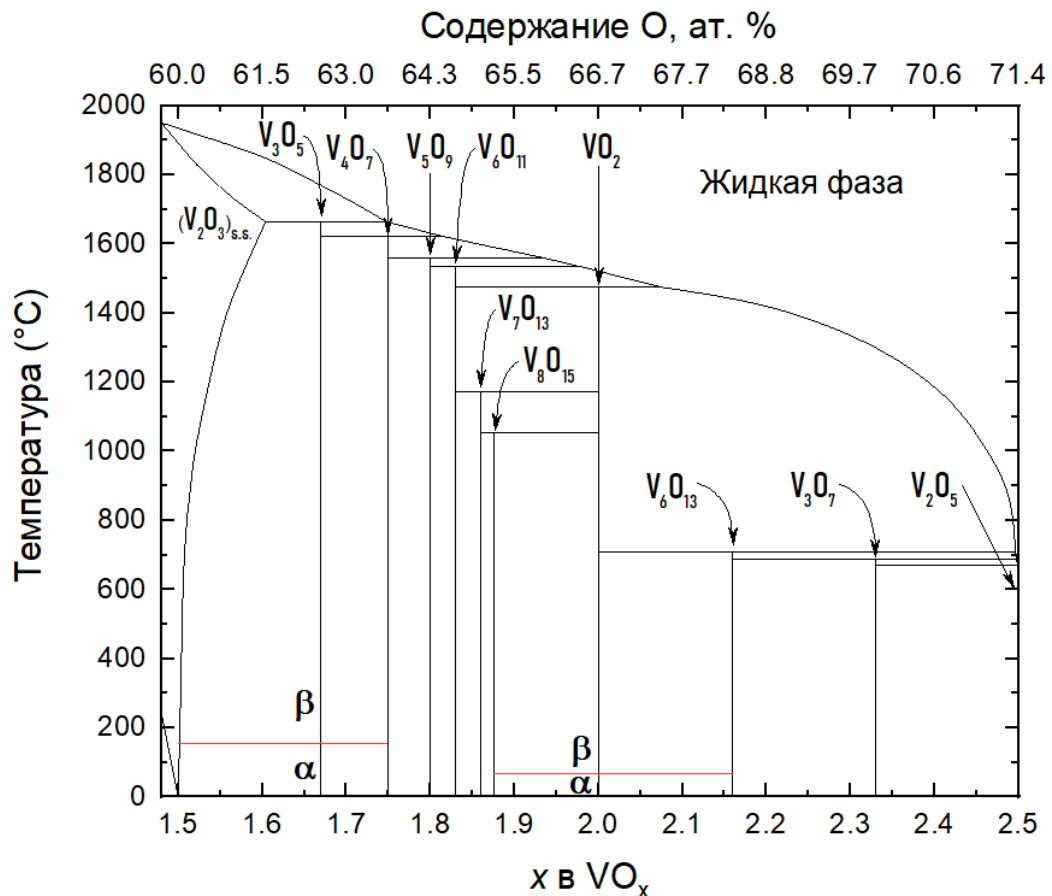


Рисунок 1.2 – участок фазовой диаграммы системы V-O при атмосферном давлении. Рассмотрена область концентраций O, включающая наибольшее количество фаз VO_x : 60 – 71,4 ат. %. Для удобства концентрация O выражена как значение x в соединении VO_x . Красным цветом выделены фазовые переходы полупроводник-металл в V_3O_5 и VO_2 . Символами α и β обозначены фазы с моноклинной и тетрагональными кристаллическими решетками. Источники: [15,19]

Большая часть существующих оксидов ванадия испытывает фазовый переход полупроводник-металл (ППМ), при котором происходит резкое, но обратимое изменение сопротивления материала. Температуры ППМ оксидов ванадия лежат в диапазоне $-150 - 400$ °C, а амплитуды ППМ (отношение сопротивлений в полупроводниковом и металлическом состояниях) – в диапазоне $10 - 10^{10}$ раз (рисунок 1.3). Например, ППМ в V_8O_{15} и V_6O_{13} – оксидах, «соседних» с VO_2 по содержанию кислорода – происходит при -200 и -123 °C соответственно [20]. В самом VO_2 переход происходит при 68 °C, а сопротивление при нагреве до этой температуры уменьшается в 10^5 раз. Именно поэтому VO_2 является наиболее популярным материалом для изучения и практического использования явления ППМ.

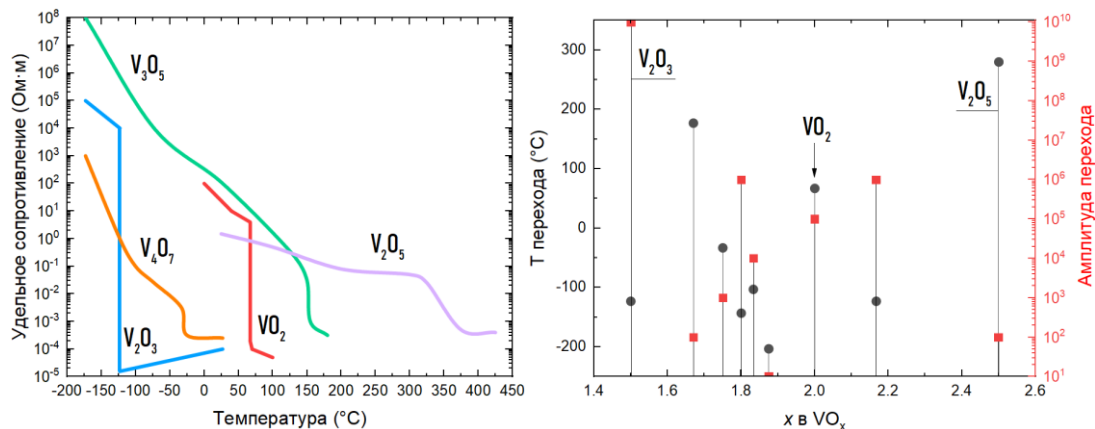


Рисунок 1.3 — температурные зависимости оксидов ванадия с ППМ (слева); температуры (черные точки, левая ось Y) и амплитуды ППМ (красные квадраты, правая ось Y) различных оксидов ванадия (справа) [20–25]

Таким образом, для направленного синтеза VO_2 с максимальной амплитудой ППМ необходимо точное соблюдение концентрации кислорода ($\%O_2$). Даже

небольшое отклонение %O₂ от требуемого приведет к неконтролируемому изменению свойств материала, в частности, его сопротивления (рисунок 1.4, слева).

Тем не менее, даже при успешном синтезе материала с нужной стехиометрией, необходимо обеспечить формирование фазы VO₂, обладающей ППМ. Известно [26], что при ППМ происходит обратимое изменение кристаллической решетки VO₂ с моноклинной (фаза VO₂(M1) с параметрами решетки $a=5,38 \text{ \AA}$, $b=4,52 \text{ \AA}$, $c=5,74 \text{ \AA}$) на тетрагональную (фаза VO₂(R) с параметрами решетки $a=b=4,55 \text{ \AA}$, $c=5,74 \text{ \AA}$). Кроме этих типов решеток возможно формирование других фаз под названием VO₂(A) и VO₂(B), имеющих иные параметры кристаллической решетки, что оказывает существенное влияние на вид температурных зависимостей сопротивления соответствующих материалов (рисунок 1.4, справа).

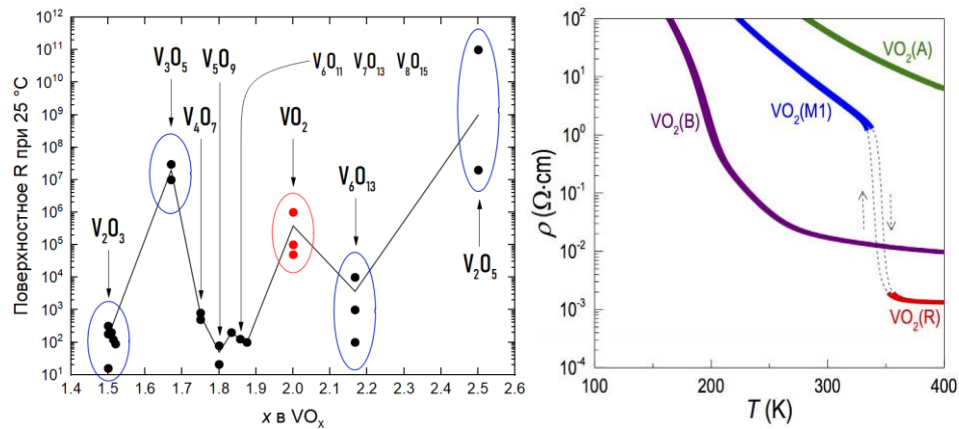


Рисунок 1.4 – поверхностное сопротивление оксидов ванадия при комнатной температуре [20–24,27–38] и зависимость удельного сопротивления различных фаз VO₂ от температуры [26]

В данной диссертации рассматривается получение оксидов ванадия в форме тонких плёнок (толщиной 100 - 300 нм). VO₂ в такой форме наиболее удобен для применения в электродинамических приложениях, требующих частого ППМ, поскольку объёмный кристаллический VO₂, хоть амплитуда его ППМ обычно выше, при переходе подвержен растрескиванию [39] (рисунок 1.5).

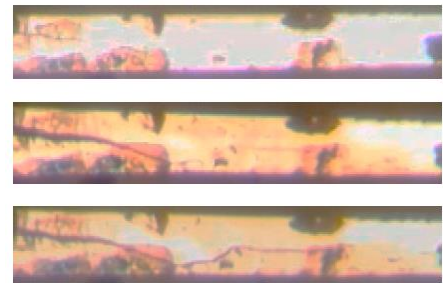
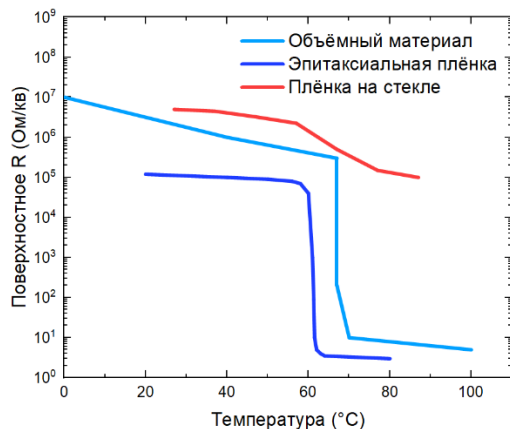


Рисунок 1.5 – температурная зависимость поверхностного сопротивления объёмного диоксида ванадия [20], эпитаксиальной плёнки VO_2 [40], а также неэпитаксиальной плёнки на стекле [41].

Справа – процесс формирования трещин в объёмном VO_2 при ППМ [39]

Тонкоплёночный VO_2 отличается от объёмных образцов не только амплитудой ППМ, но и его температурой и шириной гистерезиса. Эти отличия связаны с внутренними напряжениями в плёнке [42]. Источниками напряжений являются граница плёнка-подложка, границы кристаллических зёрен поликристаллической плёнки (например, см. отличие ППМ плёнки на стекле от ППМ объёмного образца и эпитаксиальной плёнки на рисунке 1.5) а также различные дефекты плёнок. Основываясь на анализе литературы, был выбран метод синтеза, позволяющий осуществлять тонкую настройку стехиометрии, фазового состава и напряжений в тонкой плёнке. Метод синтеза подробно описан во второй главе и имеет 2 стадии: нанесение плёнки в процессе реактивного магнетронного распыления и высокотемпературную фазообразующую обработку.

1.2 Фазовый переход полупроводник-металл

Фазовый переход полупроводник-металл происходит не только в оксидах ванадия, но и во многих других соединениях 3-d, 4-d и 5-f элементов (рисунок 1.6). При температуре перехода $T_{\text{ППМ}}$ в таких веществах происходит резкая смена величины и характера электропроводности без изменения агрегатного состояния, но сопровождаемая (или вызванная) изменением параметров кристаллической решётки.

Изменение параметров кристаллической решётки позволяет считать данный фазовый переход фазовым переходом I рода [5].

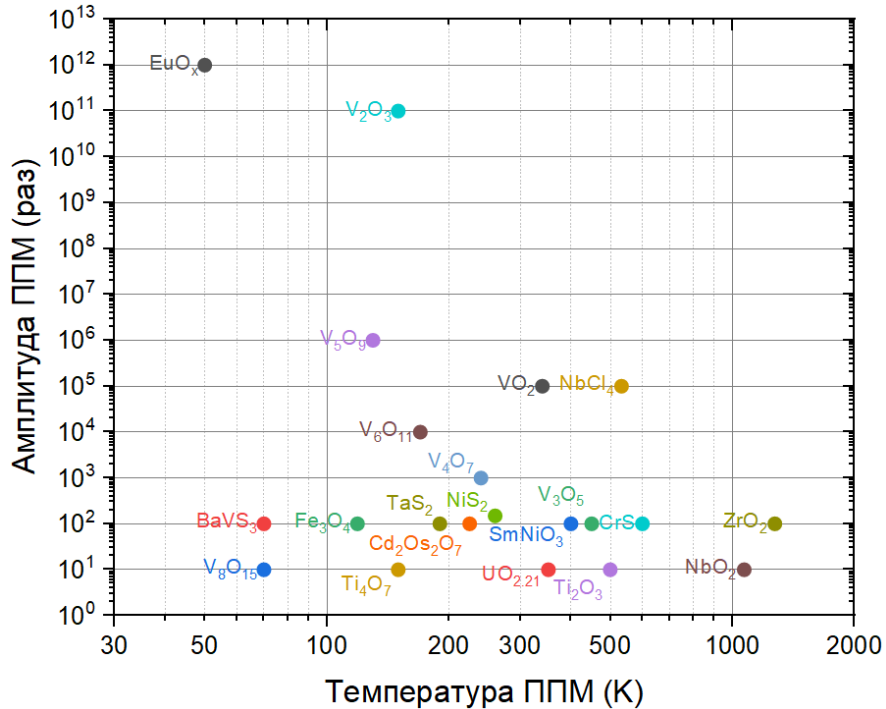


Рисунок 1.6 – фазовые переходы в объёмных кристаллах различных соединений. По материалам [5,8,43]

Явление ППМ подробно изучается как экспериментально, так и теоретически уже более 80 лет. Значительный вклад в теоретическое объяснение ППМ был сделан Моттом [44–46]. Он предложил гипотезу, с помощью которой можно объяснить anomalous диэлектрическое состояние (Диэлектрик Мотта) оксидов металлов с частично заполненными энергетическими зонами. Существование диэлектрика Мотта можно объяснить при помощи электрон-электронного взаимодействия, которое заключается в кулоновском отталкивании электронов. Отталкивание разбивает частично заполненную зону проводимости на две (рисунок 1.7). Валентная зона полностью заполнена и содержит электроны, принадлежащие разным атомам. Зона проводимости, которая содержала бы обобществленные электроны, пустая вследствие отталкивания. Такая структура энергетических зон соответствует диэлектрику.

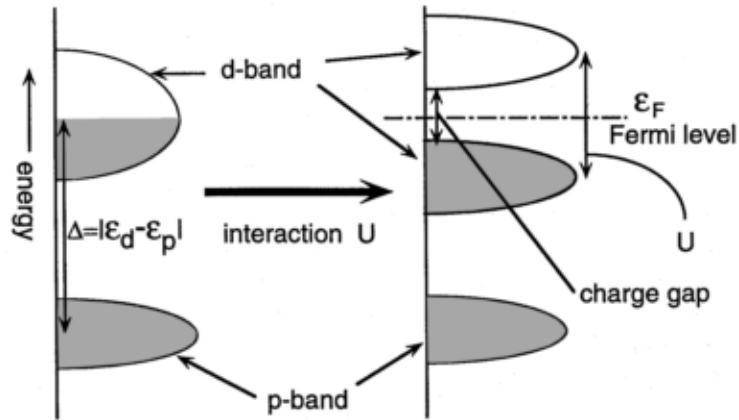


Рисунок 1.7 - Схематическое изображение зонной структуры диэлектрика Мотта [47]

Данные феноменологические рассуждения были позже дополнены квантовомеханическим описанием сильно коррелированных электронных систем, получившим название модели Хаббарда. Описание было выполнено Юнджиро Канамори [48], Мартином Гутцвиллером [49], и Джоном Хаббардом [50] независимо. Основа этого описания - гамильтониан Хаббарда, включающий в себя два слагаемых: интеграл «перескока» t , отвечающий за кинетическую энергию электронов из состояния j в i (ниже $a_{i,\sigma}^\dagger$ и $a_{i,\sigma}$ - соответственно, операторы рождения и уничтожения электронов на j -том или i -том атоме со спином σ), и U - энергию внутриузельного взаимодействия. Во вторичном квантовании гамильтониан принимает вид:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + \text{к. с.}) + U \sum_i (n_{i\downarrow} - \frac{1}{2})(n_{i\uparrow} - \frac{1}{2})$$

В дальнейших работах [51] при помощи данной модели был описан переход из металлического состояния в диэлектрическое состояние Мотта. Таким образом, такое описание ППМ получило название перехода Мотта-Хаббарда и в настоящий момент рассматривается как одно из основных. Однако, эта модель является исключительно электронной и никак не учитывает и не объясняет изменений в кристаллической решетке вещества.

Помимо теории Мотта-Хаббарда существует ещё 2 теории перехода, позволяющие охарактеризовать те или иные явления ППМ. Одна из них разработана Рудольфом Пайерлсом [52]. Его подход основан на рассмотрении проводимости в квазиодномерном металле, который при охлаждении до критической температуры, называемой температурой Пайерлса, испытывает фазовый переход в диэлектрическое состояние из-за искажения зонной структуры, связанного с искажением решётки. Теория применима не только для одномерных систем, но и для трехмерных. Для этого необходимо рассматривать только то направление в металле, вдоль которого течет ток. Несмотря на то, что теория описывает фазовый переход I рода, связанный с изменением решётки, попытки численно охарактеризовать амплитуду ППМ в VO_2 и других веществах не привели к успеху.

Дополнительно, можно выделить теорию перехода Андерсона [53], учитывающую влияние неупорядоченности (возникающей, например, в сильно легированных системах) расположения атомов в кристаллической решетке или глубин потенциальных ям, соответствующих различным атомам, на подвижность электронов в такой системе. Андерсон показал, что в таких системах существует порог мобильности электронов, разделяющий их подвижное и локализованное состояния.

Таблица 1.1 Существующие теории ППМ

Название	Год	Механизм
Мотта-Хаббарда	1964	Электрон-электронное взаимодействие
Андерсона	1958	Неупорядоченность решетки
Пайерлса	1955	Электрон-фононное взаимодействие

1.3 Характеризация ППМ в плёнках VO₂

В данной работе оценка качества ППМ осуществляется по виду температурной зависимости сопротивления тонкой плёнки, поскольку именно определённые значения сопротивления являются целевым параметром при синтезе материала для электрофизических приложений. Кроме того, определение свойств температурной зависимости сопротивления VO₂ – наиболее простой способ оценки фазового состава плёнки. Как видно из предыдущих разделов этой главы, даже небольшие изменения в фазовом составе могут привести отсутствию ППМ на плёнке и существенному изменению абсолютных значений сопротивления относительно характерных для VO₂ величин (рисунок 1.8).

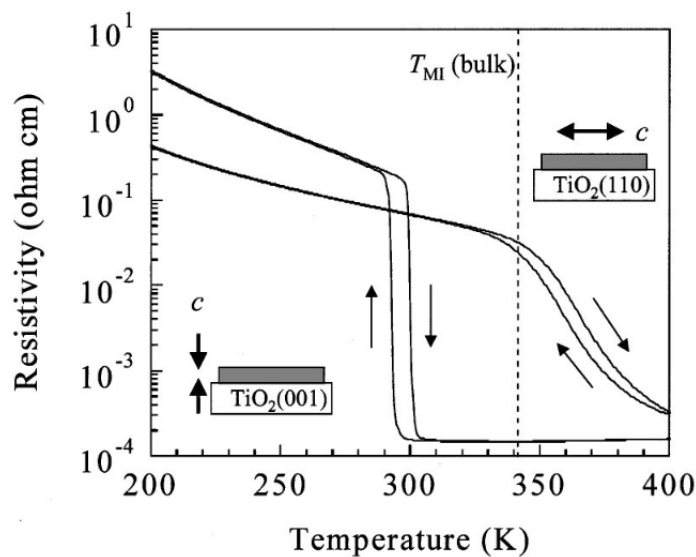


Рисунок 1.8 – зависимость удельного сопротивления плёнок, нанесённых в одних и тех же условиях на подложку из одного материала, но с различной кристаллографической ориентацией

[54]

Для того, чтобы иметь возможность сравнивать полученные результаты с литературными данными, следует определить характерные параметры температурной зависимости сопротивления и способ их получения. Ключевой параметр – амплитуда перехода. Известно [5], что в тонких плёнках VO₂ ППМ на несколько градусов шире,

чем в монокристалле, а также сдвинуто по температуре. Только в редких случаях [55] переход растягивается более чем на 30 °С и выходит за пределы 30 – 80 °С. Таким образом, для определения амплитуды перехода можно использовать отношение R_{30}/R_{80} , как это сделано, например, в работе [56].

Абсолютные значения сопротивления обычно записываются в виде поверхностного сопротивления (Ом/кв), либо в виде удельного сопротивления (Ом·м). Для расчёта частотного отклика электрофизических приложений, в частности, экранов требуется знать поверхностное сопротивление, поэтому далее в диссертации сопротивления будут записываться именно так (толщина плёнок всегда была примерно одинаковой и равно 150 нм, поэтому данные значения можно сравнивать между собой). В случае, если в работах дано удельное сопротивление ρ , то оно пересчитывалось в поверхностное сопротивление плёнки (R_s) толщиной (t) 150 нм по формуле $R_s = \rho/t$.

Температурные параметры перехода вычислялись, согласно, например: [57] и [58] (рисунок 1.9):

1. На основе температурной зависимости сопротивления строился график первой производной десятичного логарифма сопротивления (отдельно ветви нагрева и ветви охлаждения) по температуре, определялся его экстремум.
2. Температура перехода определялась как среднее арифметическое полученных значений.
3. Аналогично п.1 строился график второй производной и по нему определялась ширина перехода.

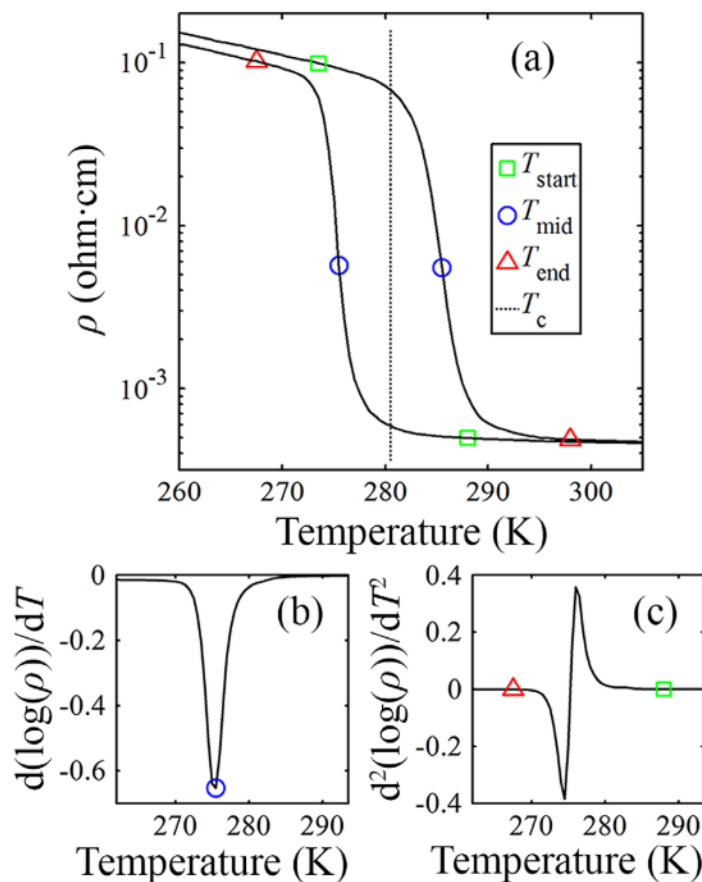


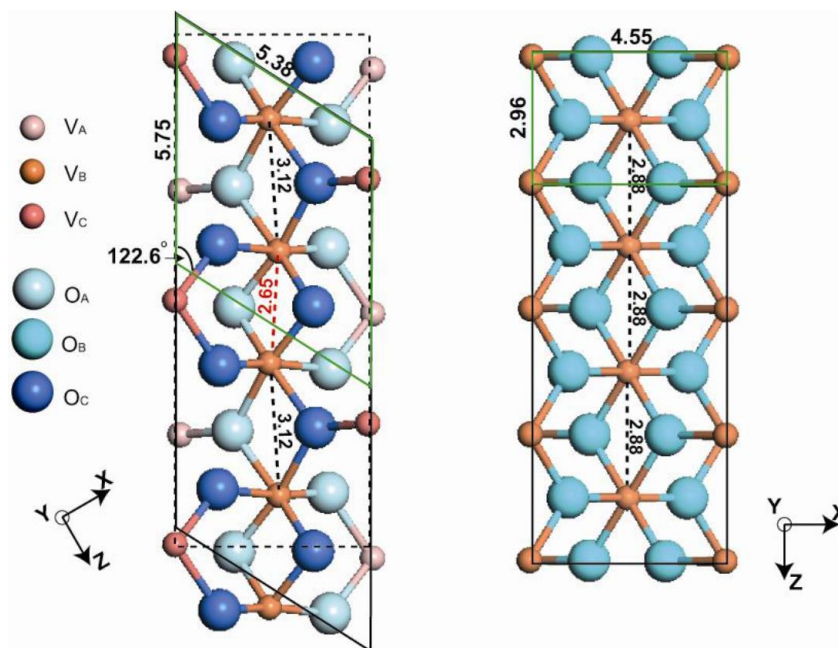
Рисунок 1.9 – получение параметров ППМ из температурной зависимости сопротивления [57]

1.3 Переход полупроводник-металл в оксиде ванадия (IV)

Стехиометрический монокристаллический VO_2 характеризуется ППМ с амплитудой в 10^5 при 68°C . В процессе перехода на структурном уровне вещества происходят значительные изменения. Диэлектрическое состояние пленки (фаза M1) характеризуется моноклинной кристаллической решеткой (группа симметрии $\text{P2}_1/\text{c}$) с димеризованными атомами ванадия, а в проводящем – тетрагональной (группа симметрии $\text{P4}_2/\text{mnm}$) со структурой рутила – фаза R (рисунок 1.8 - сверху). Димеризация в данном случае — это наличие чередования расстояний между атомами ванадия V-V $2,65\text{\AA}$ и $3,12\text{\AA}$ вдоль кристаллографической оси c . При ППМ меняются расстояние между атомами V и энергия их взаимодействия с полем кристаллической решетки. Результатом этих изменений являются изменения в проводящих свойствах

вещества вследствие изменения его зонной структуры. Так, в полупроводниковом состоянии VO_2 обладает запрещенной зоной порядка 0,6-0,7 эВ, обеспечивающей его полупроводниковое поведение в низкотемпературном состоянии. Полупроводниковое состояние VO_2 является «аномальным», поскольку противоречит наличию у V частично заполненной 3d орбитали.

Положение энергетических уровней d-орбиталей V определяется окружающим электростатическим полем. Возникновение запрещенной зоны объясняется понижением симметрии окружения V, одновременно с увеличением расстояний V-O в элементарной ячейке моноклинной решётки. Запрещенная зона разделяет полностью заполненную связывающую $3d_{\Pi}$ орбиталь и разрыхляющие $3d_{\Pi}^*$ и $3d_{\sigma}^*$ орбитали. После перехода в проводящее состояние со снятием димеризации атомов ванадия нельзя больше говорить о связывающих и разрыхляющих орбиталях – вместо них появляется частично заполненная 3d орбиталь отдельных атомов ванадия, обуславливающая металлическую проводимость [59] (рисунок 1.8 – снизу).



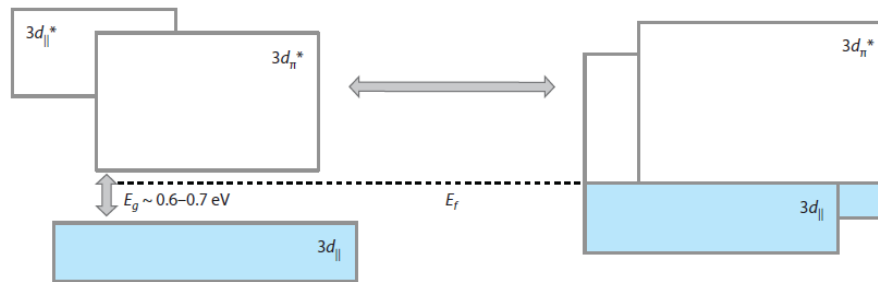


Рисунок 1.8 - Кристаллическая решетка и энергетические уровни диоксида ванадия. Слева – в диэлектрическом состоянии, справа – в проводящем состоянии. [8][59]

Таким образом, любое изменение параметров кристаллической решётки приводит существенному изменению свойств ППМ. Например, в полиморфных модификациях VO_2 под названием $\text{VO}_2(\text{A})$ и $\text{VO}_2(\text{B})$, отличающихся от M1 и R параметрами кристаллической решётки (таблица 1.2), интенсивного ППМ при $\sim 68^\circ\text{C}$ не наблюдается [26] (рисунок 1.4 – справа) (по некоторым данным [60], $\text{VO}_2(\text{A})$ обладает ППМ при $\sim 162^\circ\text{C}$). Из тех же работ известно, что рост полиморфных модификаций невозможен при температурах нанесения более 430°C .

Таблица 1.2 – Параметры кристаллических решёток различных фаз VO_2 [26]. a, b, c – кристаллические параметры, β – соответствующий угол

Фаза VO_2	Кристаллическая структура	Постоянные решётки объёмного кристалла				Критическое условие для роста
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
$\text{VO}_2(\text{A})$	Тетрагональная	8,43	8,43	7,68		$T_{\text{нанесения}} < 430^\circ\text{C}$
$\text{VO}_2(\text{B})$	Моноклинная	12,03	3,69	6,42	106,6	$T_{\text{нанесения}} < 430^\circ\text{C}$
$\text{VO}_2(\text{M1})$	Моноклинная	5,38	4,52	5,74	122,6	$T_{\text{нанесения}} < 68^\circ\text{C}$
$\text{VO}_2(\text{R})$	Тетрагональная	4,55	4,55	2,86		$T_{\text{нанесения}} > 68^\circ\text{C}$

1.4 Применение тонких плёнок VO_2

На данный момент разработано значительно количество вариантов применения тонких плёнок VO_2 (рисунок 1.9). В основном, в приложениях используется ППМ. Высокая чувствительность проводимости плёнок к внешним факторам, например, содержанию определённых газов, используется в различных сенсорах [61,62] и неохлаждаемых микроболометрах [63].

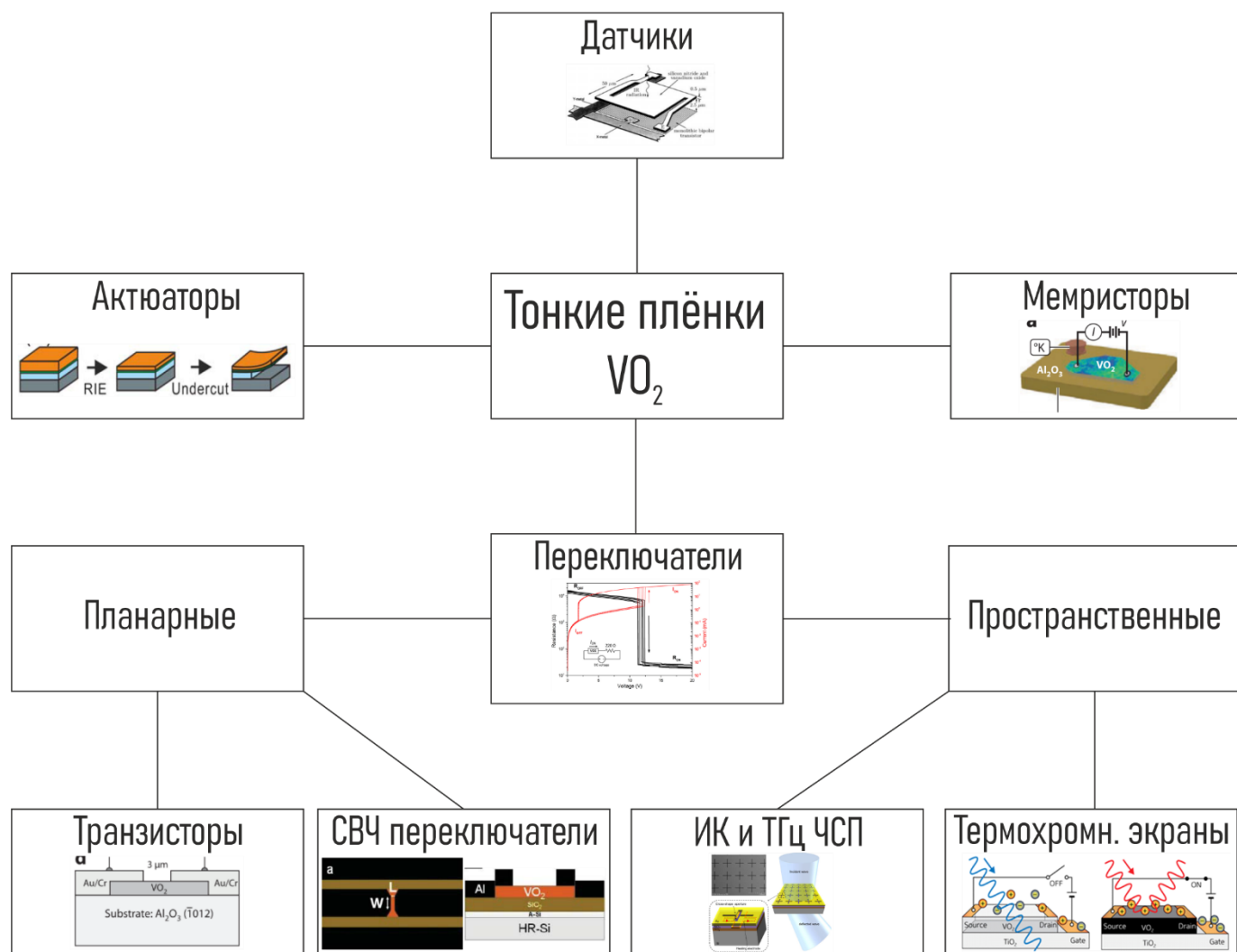


Рисунок 1.9 - разнообразие приложений тонких плёнок VO_2 . ЧСП – частотно-селективные поверхности. Общая информация о различных методах применения плёнок может быть найдена в

обзоре [8]. Отдельно актюаторы рассмотрены в [64], транзисторы в [65], СВЧ переключатели и устройства на их основе в [66–69], управляемые частотно-селективные поверхности в [70–74]

Основная область применения плёнок, которая будет рассмотрена в этой работе – устройства с управляемым частотным откликом для СВЧ диапазона: микрополосковые переключатели, экраны, частотно-селективные поверхности. СВЧ компоненты для перспективных электрофизических устройств должны функционировать в сверхшироких полосах частот, иметь высокую скорость изменения частотного отклика одновременно с низким уровнем вносимых потерь, обладать простотой интеграции в конечное устройство и низкой стоимостью. В последнее время разработано большое количество управляемых СВЧ устройств на основе разнообразных материалов, в том числе и тонких плёнок VO_x . Большая часть управляемых устройств (СВЧ-переключатели, перестраиваемые фильтры [75] и антенны [76]) создана на основе микроэлектромеханических систем (МЭМС) [77] и полупроводниковых структур (PIN-диоды, диоды Шоттки и т.д.) [78] ввиду их совместимости с КМДП технологией. Управление частотным откликом осуществляется путём изменения сопротивления (R), ёмкости (C) или индуктивности (L) отдельных участков линии передачи. Такое управление может быть реализовано и на основе тонких плёнок VO_2 , обладающих ППМ, который позволяет при помощи изменения проводимости участков цепи варьировать её R [79], а при изменении R и L [80] или C [67]. Преимуществом этого материала является сочетание быстроты изменения параметров (порядка нс) с низкими вносимыми потерями, достижимыми благодаря простоте структур на основе VO_2 , чего нельзя добиться при помощи вышперечисленных способов реализации изменения сопротивления. Такие устройства необходимы для быстрого и более дешевого перехода на следующее поколение связи (6G) и построения интернета вещей (индустриального интернета).

Основной проблемой при создании устройств на основе VO_2 остаётся сложность синтеза плёнки с заданными параметрами ППМ, особенно в случае неэпитаксиального роста плёнки большой площади (более 30 см^2), необходимого для массового производства недорогих устройств. Эта же проблема не позволяет получить на основе плёнки управляемый экран для СВЧ (также требует большой площади в связи сантиметровыми длинами волн), в то время как экраны для ИК и ТГц излучения на основе VO_2 уже разработаны [70] (рисунок 1.10).

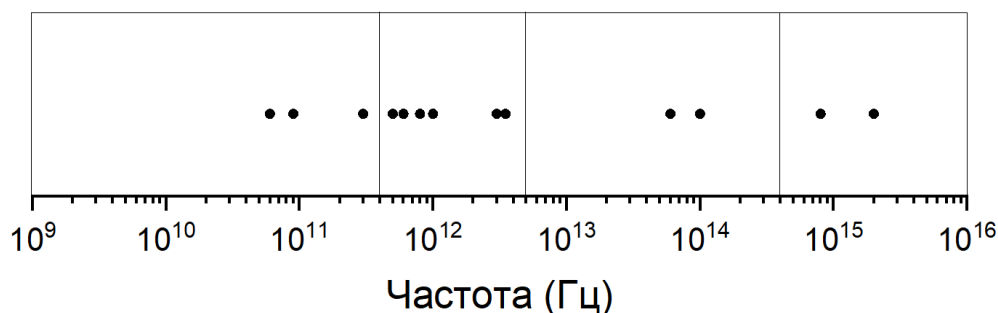


Рисунок 1.10 – частотный диапазон существующих частотно-селективных поверхностей на основе тонких плёнок VO_2 . В СВЧ диапазоне (до 30 ГГц) частотно-селективных экранов на основе VO_2 не разработано. Большинство разработанных устройств являются узкополосными фильтрами, а точки обозначают центральную частоту каждого из них

1.5 Методы получения тонких плёнок VO_2

Определив алгоритм анализа характеристик, можно рассмотреть существующие методы получения VO_2 в целях поиска оптимального способа синтеза плёнок большой площади для рассмотренных электрофизических приложений с высокой (более 10^3) амплитудой ППМ большой площади. Анализ литературы (таблица 1.3) показывает, что VO_2 может быть получен при помощи любого метода формирования тонких плёнок на подложках из разнообразных материалов, однако не каждый метод подойдёт для синтеза плёнок, подходящих под указанные требования.

Методы получения VO_2 можно разделить на два основных класса: физическое осаждение из газовой фазы (различные варианты распыления) и химическое осаждение из газовой или жидкой фазы.

К группе химических жидкофазных методов относятся различные модификации золь-гель процесса, в рамках которого синтезируется золь, содержащий частицы V_2O_5 или VO_2 в органической [81,82] или неорганической [83] дисперсионной среде, формирующий плёнку в процессе центрифугирования на необходимой подложке и высокотемпературной обработки. Эти методы не требуют дорогостоящей установки нанесения, могут использоваться для нанесения плёнок на подложки большой площади, однако слои, полученные в подобных процессах, обладают высокой пористостью и шероховатостью, а в процессе нанесения используются крайне токсичные соединения или требуется нагрев этих соединений до температур выше 800°C . Кроме того, подобные процессы слабо совместимы с технологией производства интегральных схем, требующей нанесения большого количества различных функциональных слоёв в том числе и из-за возможных загрязнений слоёв веществами, входящими в состав прекурсоров.

Химическое осаждение из газовой фазы также применяется в нескольких модификациях: осаждение при атмосферном давлении [84], осаждение при низком давлении [85]. Используемые прекурсоры: VCl_4 , VOCl_3 , $\text{VO}(\text{acac})_2$ (ацетилацетонат ванадила) [86] и другие. Применение такого метода также предполагает использование токсичных веществ в качестве прекурсоров и требует использования сложной установки нанесения, слабо поддающейся масштабированию как путём увеличения площади подложки, так и путём увеличения количества подложек в одном процессе.

Одним из перспективных методов, позволяющих создавать покрытия большой площади с точным соблюдением стехиометрии и толщины плёнки по всей

поверхности, является атомно-слоевое осаждение (АСО). Получение плёнок методом АСО требует использования токсичных прекурсоров. Неорганические прекурсоры, такие как VCl_4 , допускают проведение процесса при высоких температурах ($>350\text{ }^\circ\text{C}$), что даёт возможность получения кристаллических плёнок с выраженным ППМ в одноступенчатом процессе без фазообразующего отжига [87]. Синтез с использованием органических прекурсоров, таких как $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{V}$ [88], позволяет получать только аморфные плёнки, требующие дополнительного отжига при температурах порядка $500\text{ }^\circ\text{C}$ в целях увеличения амплитуды ППМ. Амплитуда ППМ плёнок, полученных при помощи АСО, низкая и обычно составляет около 2 порядков. К другим недостаткам метода относятся его низкая производительность и малое количество факторов, позволяющих прецизионно управлять свойствами синтезируемых плёнок. Наибольшая амплитуда ППМ более 3 порядков достигнута на плёнках, подвергнутых плазменной обработке в процессе АСО [89] и последующей выдержке при $480\text{ }^\circ\text{C}$.

Сложность организации энергетической обработки растущей плёнки в процессах химического осаждения затрудняет получение такими методами плёнок с высокой амплитудой ППМ в промышленных масштабах. Именно поэтому наиболее распространёнными способами получения VO_2 являются различные методы физического осаждения из газовой фазы. На сегодняшний момент показано, что при соблюдении соответствующих условий любым физическим методом осаждения из газовой фазы можно получить тонкую плёнку VO_2 , характеризующуюся ППМ, по своим свойствам близким к монокристаллическому VO_2 (с амплитудой перехода, приближающейся к 10^5). Общим недостатком этой группы методов является необходимость в сложном вакуумном оборудовании с возможностью точного контроля атмосферы, особенно при реактивном осаждении плёнки. Требование точного соблюдения состава атмосферы также существенно затрудняет поиск

оптимальных параметров синтеза, что приводит к необходимости проведения длительной серии экспериментов. Процесс физического осаждения оксида металла может быть как реактивным – распыление чистого металла/оксида в кислородной атмосфере, так и не реактивным – распыление оксида нужной стехиометрии в нейтральной атмосфере.

Одним из методов осаждения из газовой фазы является испарение электронным пучком [90,91]. Чаще всего осуществляется испарение чистого V в вакуумной камере в потоке O₂, тем не менее, можно испарять непосредственно порошок VO₂ [92]. Повышение амплитуды ППМ возможно при испарении в кислородной плазме [93]. Особенностью метода является высокая скорость нанесения покрытий, а затрудняет его применение низкая однородность свойств по площади подложки.

Схожими недостатками и достоинствами обладает метод импульсного лазерного осаждения. При его применении на эпитаксиальных монокристаллических подложках получены плёнки с амплитудой ППМ в 10⁵ раз [94]. Процессы формирования плёнки в данном методе во многом схожи с процессами, происходящими во время испарения: например, показано, что на морфологию плёнок решающее влияние оказывает взаимодействие плёнки с подложкой в отличие от случая магнетронного распыления [95]. Импульсное лазерное осаждение не позволяет получать однородные покрытия большой площади, однако, это один из самых часто встречающихся методов в работах, посвящённых электродинамическим приложениям.

Получение плёнок VO₂ с ППМ при помощи магнетронного распыления (МР) успешно осуществляется с 1960-х [96]. Для синтеза плёнок применяются все существующие методики МР: высокочастотное (ВЧ), распыление импульсами высокой мощности (РИВМ), МР на постоянном токе (DC). Наиболее перспективным на данный момент является импульсное магнетронное распыление высокой мощности

[97], поскольку атомы мишени, распылённые таким методом, обладают наибольшей энергией по сравнению с полученными в результате других методов МР, а также дополнительно ионизированы, что позволяет получать качественные плёнки VO_2 без необходимости нагрева подложки до температур порядка $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше. В связи с этим, большая часть рассмотренных статей о нанесении плёнок методом РИВМ посвящена применению плёнок в термохромных окнах: снижение температуры нанесения открывает возможность синтеза VO_2 на стёклах [98]. Использование РИВМ также позволяет добиваться более высоких плотности, бездефектности и меньшей шероховатости плёнок [99]. Однако, распылительные системы, способные работать в режиме РИВМ, до сих пор не очень широко распространены. В связи с этим для получения плёнок VO_2 часто применяется ВЧ распыление как универсальный метод, подходящий для распыления и металлических и диэлектрических мишеней.

ДС распыление применяется в случае распыления мишеней, состоящих из чистого V. Для получения оксида необходимо распыление в атмосфере, содержащей O_2 , вследствие чего в процессе МР происходит окисление поверхности мишени. В результате, нанесение плёнок VO_2 при помощи ДС распыления осуществляется в импульсном режиме [100]. Импульсное ДС распыление отличается от РИВМ на порядок большим коэффициентом заполнения периода импульса и на порядок меньшей мощностью. ДС распыление – наиболее простой и доступный метод МР. Он не требует дорогостоящих генераторов импульсов или высокочастотной системы согласования импедансов.

В связи с отсутствием возможности использования РИВМ, в качестве перспективных рассматривались ДС и ВЧ методы МР. На данный момент нет работ, в которых было бы проведено подробное сравнение плёнок VO_2 , полученных в одной установке ДС и ВЧ методами. Опубликованная работа [101], в рамках которой были выполнены и ДС и ВЧ нанесение, не позволяет сделать вывод о преимуществе того

или иного метода. В данном обзоре рассмотрено значительное количество работ по нанесению плёнок этими методами, однако это не позволило сделать однозначного заключения по выбору наиболее оптимального типа распыления: оба метода позволяют получать в схожих условиях плёнки с высокой амплитудой ППМ. Опубликованы работы, посвященные сравнению указанных методов синтеза в процессах нанесения плёнок других оксидов металлов: ZnO [102], ИТО (оксид индия-олова) [103,104], TiO₂ [105], анализ которых показал, что DC распыление обеспечивает более гладкие и бездефектные плёнки с большим размером кристаллитов (если плёнка поликристаллическая), а также имеет более высокую производительность. ВЧ тип МР, благодаря меньшей скорости распыления, позволяет добиваться направленного роста плёнок с определённой кристаллографической ориентацией и не формирует оксидного слоя на мишени, что и определило выбор данного метода для нанесения тонких плёнок.

При помощи подключения DC и ВЧ генератора к распылительной системе, оба эти типа МР могут выполняться одновременно [106], что позволяет увеличить плотность плазмы около подложки и энергию адатомов, и, таким образом, уменьшить температуру, необходимую для нанесения плёнок с ППМ с ~500 до ~300 °С.

Различные типы МР позволяют проводить эпитаксиальный рост плёнок VO₂. В процессе с низкой скоростью осаждения, которая зависит от мощности магнетронного источника, можно добиться эпитаксиального роста плёнки на монокристаллических сапфировых (Al₂O₃) подложках как в DC [107], так и в ВЧ [108] режиме, однако, это требует наличия сверхвысоковакуумной системы для минимизации числа дефектов.

Нанесение плёнок с высокой амплитудой ППМ может быть выполнено и при помощи молекулярно-лучевой эпитаксии. Для получения плёнок VO₂ данный метод начал применяться недавно: при написании этого обзора не было обнаружено работ, опубликованных ранее 2013 года [109]. Молекулярно-лучевая эпитаксия широко

используется в полупроводниковой промышленности для получения однородных эпитаксиальных слоёв на подложках большой площади. Основные сложности применения метода для синтеза VO_2 связаны с высокой температурой плавления ванадия (1910°C) и необходимостью точного контроля концентрации кислорода [110]. Тем не менее, получение VO_2 на подложках большой площади, например, на подложках из монокристаллического сапфира (Al_2O_3) диаметром 2 дюйма, выполнено только этим методом [110]. Кроме того, на момент написания обзора только при помощи молекулярно-лучевой эпитаксии были получены плёнки толщиной 1,5 нм с амплитудой ППМ около 10^2 [111]. К недостаткам данного метода, помимо вышеперечисленных, относятся необходимость в сверхвысоковакуумном оборудовании, подложках, на которых возможен эпитаксиальный рост. Попытки получить плёнки VO_2 на неэпитаксиальной подложке, например, кварцевых стёклах, приводят к синтезу вещества с очень растянутым по температуре ППМ шириной в 70°C [112]. Помимо этого, некоторые предлагаемые методы применения молекулярно-лучевой эпитаксии предполагают послойное осаждение и высокотемпературную обработку слоёв в озоне [57].

Таблица 1.3 – методы получения тонких плёнок VO_2 . Таблица содержит основные параметры процессов нанесения и свойств ППМ полученных плёнок. В основном, для анализа были взяты работы с количеством цитирований более 10. Рассмотрены методы нанесения, чаще всего встречающиеся в литературе, посвящённой исследованию и применению плёнок VO_2 . Основное внимание уделялось статьям, содержащим информацию о сопротивлении плёнок. Сопротивление плёнок и амплитуда ППМ не указаны для работ, посвящённых исследованию изменения прозрачности плёнок при ППМ (в таких случаях соответствующее поле обозначено знаком -). Красным цветом обозначен год публикации работ о применении VO_2 в том или ином устройстве: обычно такие работы содержат мало информации о нанесении. Используются следующие обозначения: н/д – нет данных; ВМ – магнетронное распыление импульсами высокой мощности; г-сапфир – г-срез монокристаллического сапфира (Al_2O_3 (1102)); с-сапфир – с-срез монокристаллического сапфира (Al_2O_3 (0001)); поликор – поликристаллический Al_2O_3 ; Нет –

высокотемпературная обработка (отжиг) не производилась; гист. – величина гистерезиса; LP – химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении; MO – химическое осаждение из паров металлоорганических соединений; NO – неорганический; O – органический. Амплитуда ППМ определялась как отношение сопротивлений при 30 и 80 °С.

Физическое осаждение из газовой фазы									
Магнетронное распыление									
Тип	Мишень Атмосфера	P, Вт	Подложка	T _{нанесения} °С	T _{отжига} , °С t _{отжига}	R ₃₀ (Ом/кв)	Амплитуда ППМ (раз)	T _{ППМ} °С	Ист.
ВЧ	VO ₂ Ar	н/д	Поликор SiO ₂	135	600 24 часа	2,5·10 ⁶	500	66	[96] 1969
ВЧ	V, Ar+O ₂ V ₂ O ₃ , то же V ₂ O ₅ , H ₂	200 100 100	Стекло Сапфир	400	Нет	8·10 ⁴ 8,5·10 ⁴	10 ² 10 ³	50	[108] 2000
ВЧ	V Ar+O ₂	50	Кварц	450	Нет	4·10 ⁴	10 ³	68	[101] 1972
ВЧ	V Ar+O ₂	80	Si(111)	580	Нет	3,5·10 ⁴	3·10 ³	54	[113] 2017
ВЧ	V Ar+O ₂	100	r-сапфир	600	Нет	5·10 ⁵	10 ⁴	66	[114] 2013
ВЧ	V Ar+O ₂	150	r-сапфир	550	Нет	1,3·10 ⁶	2·10 ⁴	65	[115] 2011
ВЧ	V Ar+O ₂	н/д	c-сапфир	550	-	-	10 ³	74	[79] 2013
ВЧ	V Ar+O ₂	н/д	SiN _x	н/д	-	4,7·10 ³	10 ³	60	[116] 2017
ВЧ	V Ar+O ₂	н/д	TiO ₂	н/д	-	-	-	68	[72] 2019
DC	V Ar+O ₂	200	Si Стекло	25	550 90 мин	5·10 ⁵ Si 1,3·10 ⁶ C	10 ³ Si 10 ² стекло	65	[100] 2017
DC	V Ar+O ₂	100	Si(100)	650	Нет	-	-	75	[117] 2019
DC	V	н/д	Сапфир	350	Нет	2·10 ⁵	10 ⁴	69	[107]

	Ar+O ₂								1991
DC	V Ar+O ₂	150	SiO ₂	490	Нет	3·10 ⁵	3·10 ³	67	[118] 2018
DC	V Ar+O ₂	150	SiO ₂	490	Нет	3·10 ⁵	3·10 ³	67	[65] 2015
DC	V Ar+O ₂	150	SiO ₂	490	Нет	3·10 ⁵	3·10 ³	67	[67] 2016
DC	V Ar+O ₂	н/д	Si ₃ N ₄	н/д	450	10 ³	10 ³	-	[119] 2018
DC	V Ar+O ₂	н/д	Al ₂ O ₃	н/д	-	-	-	-	[120] 2016
DC	V Ar+O ₂	н/д	Si ₃ N ₄	н/д	450	10 ³	10 ³		[121] 2019
DC	V Ar	160	Au	350	550 O ₂ 3 часа	10 ⁵	10 ²	68	[61] 2014
DC	V Ar+O ₂	н/д	VO _x /SiO ₂	500	Нет	2·10 ⁵	10	68	[64] 2019
DC ВЧ	V ₂ O ₅ +V ₂ O ₃ Ar+O ₂	2000	Стекло	300	н/д	-	-	73	[106] 2016
BM	V Ar+O ₂	40 кВт	Кварц 30x30 мм	420	Нет	10 ⁶	4·10 ³	55	[122] 2016
BM	V Ar+O ₂	н/д	Стекло	300	Нет	3·10 ⁴	10 ²	60	[123] 2018
BM	V Ar+O ₂	н/д	Si(001) 25x25 мм	25	500 2 часа	5·10 ⁴	10 ³	71	[98] 2021
Молекулярно-лучевая эпитаксия									
Тип	Подложка	t, нм	T _{нанесения} °C	R ₃₀ (Ом/кв)	Ампл. ППМ (раз)	Гист., °C	Ширина, °C	T _{пшм} °C	Ист.
O ₃	TiO ₂	6	200	1,5·10 ⁴	10 ³	15	20	13	[57] 2014
-	TiO ₂	10	н/д	1·10 ⁶	10 ³	-	-	43	[109] 2013
ВЧ	с-сапфир	100	550	1·10 ⁶	10 ⁴	10	30	72	[110]

	∅ 50 мм								2013
O ₃	TiO ₂	1,5	250	10 ⁴	10 ²	4	40	37	[111] 2015
RF	Quartz 20x20 мм	60	н/д	10 ⁶	400	6	70	55	[112] 2017
O ₃	MgF ₂	30	400	9·10 ⁴	10 ³	12	60	67	[124] 2021
Испарение электронным пучком									
Тип	Мишень Атмосфера	P, Вт	Подложка	T _{нанесения} °C	T _{отжига} , °C t _{отжига}	R ₃₀ (Ом/кВ)	Амплитуда ППМ (раз)	T _{пшм} °C	Ист.
	V Плазма O ₂	260	г-сапфир	500	Нет	4,5·10 ⁵	10 ⁴	68	[93] 1999
RF	V O ₂	50	с-сапфир 20x20 мм	500	Нет	9,5·10 ⁶	2·10 ⁴	73	[90] 2012
	V O ₂	н/д	SiO ₂ /Si с-сапфир	500	550 O ₂ 15 мин	10 ⁶	5·10 ⁴	72	[91] 2017
	VO ₂	н/д	Si n-типа	н/д	450 O ₂ 15 – 90 мин	-	-	72	[92] 2013
Импульсное лазерное осаждение									
Тип	Мишень Атмосфера	Подложка		T _{нанесения} °C	T _{отжига} , °C t _{отжига}	R ₃₀ (Ом/кВ)	Амплитуда ППМ (раз)	T _{пшм} °C	Ист.
	V ₂ O ₃	г-сапфир с-сапфир		630	Нет	7·10 ⁵ 2·10 ⁵	10 ⁵ 5·10 ⁴	65 55	[94] 1994
	V O ₂	6H-SiC 5x5 мм		500	500 20 мин	10 ⁶	10 ⁵	70	[125] 2019
	V ₂ O ₃ O ₂	TiO ₂		470	Нет	5·10 ⁴	3·10 ³	32	[54] 2002
	V ₂ O ₅ O ₂	SiO ₂		н/д	н/д	3·10 ⁵	3·10 ³	67	[118] 2018
	V O ₂	с-сапфир Al ₂ O ₃		500	Нет	5·10 ³	10 ³	69	[68] 2007
	V O ₂	с-сапфир		500	Нет	10 ⁶	10 ⁵	68	[69] 2010

	V ₂ O ₅	SiO ₂	400	475 10 min	3·10 ³	10 ³	70	[126] 2018
	V O ₂	c-сапфир ∅ 50 мм	550	Нет	3·10 ⁵	400	65	[127] 2015
	н/д	Сапфир	н/д	н/д	-	-	70	[128] 2018
	н/д	Сапфир ∅ 50 мм	н/д	н/д	-	-	68	[129] 2017
	V O ₂	Si ∅ 50 мм	470	470 30 min	-	-	-	[73] 2016
	V O ₂	r-сапфир	580	580 1 час	-	5·10 ⁴	-	[70] 2018

Химическое осаждение

Химическое осаждение из газовой фазы

Тип	Прекурсор, атмосфера	t, нм	Подложка	T _{нанесения} °C	T _{отжига} , °C t _{отжига}	R ₃₀ (Ом/кВ)	Амплитуда ППМ (раз)	T _{пмм} °C	Ист.
LP MO	VO(hfa) ₂ Ar + пар	150	r-сапфир	600	600 Ar	3·10 ⁴	6,6·10 ⁴	59	[85] 2015
LP MO	VO(асас) ₂ Ar+O ₂ +пар	2000	Стекло 25x10 мм	420	550 Ar	8·10 ⁴	10 ³	68	[130] 2002
LP MO	VO(thd) ₂ Ar + пар	450	r-сапфир	450	Нет	-	10 ³	-	[70] 2018
LP MO	VO(асас) ₂ Ar + O ₂		SiO ₂	25	400 45 минут	-	700	-	[131] 2020

Атомно-слоевое осаждение

Тип	Прекурсор, атмосфера	t, нм	Подложка	T _{нанесения} °C	T _{отжига} , °C t _{отжига}	R ₃₀ (Ом/кВ)	Амплитуда ППМ (раз)	T _{пмм} °C	Ист.
LP	V(NEtMe) ₄ O ₃	40	SiO ₂	150	450 Ar	7·10 ³	10 ²	70	[88] 2011
RF H ₂	V(NEtMe) ₄ Ar+H ₂ O	50	Si (100)	150	480 N ₂ 1 час	3·10 ⁴	10 ³	71	[89] 2017
	VCl ₄	30	Si (100)	350	Нет	2·10 ⁴	10 ²	63	[87]

	Ar+H ₂ O								2018
Химическое осаждение из жидкой фазы (золь-гель процесс)									
Тип	Прекурсор	t, нм	Подложка	T _{нанесения} °C	T _{отжига} , °C t _{отжига}	R ₃₀ (Ом/кВ)	Амплитуда ППМ (раз)	T _{пшм} °C	Ист.
НО	Расплав V ₂ O ₅ в воде	-	Стекло 20x10 мм	1100 плавление V ₂ O ₅	500 N ₂ 90 часов	5·10 ⁵	10 ⁵	68	[83] 1996
О	VOCl ₂ PEG	100	Стекло	60 сушка	600 N ₂ 3 часа	-	-	85	[81] 2009
О	V ₂ O ₅ C ₄ H ₁₀ O	-	Слюда	110 сушка	500 N ₂ 30 мин	-	-	72	[82] 2013
О	VO(OC ₃ H ₇) ₃	100	Сапфир	250 сушка	410 O ₂ 30 мин	2·10 ⁵	10 ⁴	68	[132] 2006

1.6 Магнетронное распыление

1.6.1 Процессы на мишени и в вакуумной камере

Для того, чтобы найти оптимальные параметры процесса магнетронного распыления, необходимо понимать физику явлений, имеющих место при нанесении плёнок таким способом. Подробная схема процесса представлена на **Ошибка!**
Источник ссылки не найден..

Распыление материала происходит из-за бомбардировки его поверхности высокоэнергетичными ионами: обычно используют ионы Ar с энергией ~100 - 1000 эВ. Данный диапазон энергий является оптимальным, поскольку при меньших энергиях происходит отражение ионов от мишени, а при больших – имплантация ионов в мишень без распыления [133]. В оптимальном режиме, взаимодействуя с атомами мишени, ионы вызывают каскады столкновений внутри мишени. Атомы поверхности, получившие при этом энергию, большую поверхностной энергии связи,

характерной для данного вещества, покидают мишень, образуя поток вещества, осаждаемый на подложку. В указанной рабочей области энергия ионов влияет, в первую очередь, на коэффициент эффективности распыления – количество распыленных атомов на один ион. Эффективность распыления растет с ростом энергии ионов [134]. Распределение распыленных атомов по энергии слабо зависит от энергии ионов. Оно имеет следующий вид [135] (E – кинетическая энергия распыленных атомов, θ – угол вылета атома из мишени относительно нормали, U_0 – поверхностная энергия связи, C_0 – параметр, характеризующий межатомное взаимодействие, S – эффективность распыления):

$$F(E, \theta) = C_0 S \frac{E}{(E+U_0)^3} \cos(\theta)$$

Таким образом, максимум распределения будет при $E = U_0/2$, что для большинства металлов будет составлять единицы эВ [136].

Для того, чтобы получить высокоэнергетичные ионы и направить их к мишени, на мишень подается отрицательный потенциал, модуль которого определяет энергию ионов (стенки камеры при этом заземлены). В вакуумную камеру подается газ (например, Ag) (рабочее давление 0.1 – 1 Па [137]), атомы которого ионизируются в электрическом поле внутри камеры. Для получения плёнки сложного соединения можно использовать мишень требуемого состава [138], распылить несколько разных мишеней одновременно [135] или добавить в камеру реактивный газ (O_2 или N_2), с которым распыленные атомы будут реагировать [135]. В связи с тем, что ионизированные молекулы газа начинают участвовать в процессе распыления и, посредством реагирования с распыленными частицами, участвовать в их термализации, энергия распыленных частиц и эффективность распыления могут изменяться, что следует учитывать при определении параметров процесса [139]. Последний способ называется *реактивным распылением*. Положительно заряженные

ионы аргона (или смеси газов) бомбардируют поверхность мишени, в результате чего образуются не только свободные атомы мишени (из них ионизованными оказываются около 1% [137]), но и вторичные электроны, поддерживающие горение тлеющего разряда. Существует модификация этого метода – импульсное распыление высокой мощности (HIPIMS), позволяющая увеличить степень ионизации атомов мишени на 30% и более, получив тем самым более плотные плёнки [140]. Описанный метод, как и его модификация, пригоден только для распыления металлических мишеней. При распылении диэлектрической мишени, вследствие поляризации диэлектрика и отсутствия стока заряда, приносимого положительными ионами газа, напряжение на мишени станет $= 0$, после чего распыление прекратится. Поэтому для распыления диэлектриков на мишень подают переменное напряжение высокой частоты, что называется *высокочастотным (ВЧ) распылением* [135]. Тем не менее, эффективность такого процесса оказывается низкой: рост плёнки толщиной в несколько мкм может занять несколько дней [135].

Преодолеть этот недостаток позволяет создание магнитного поля, перпендикулярного электрическому, в пространстве рядом с мишенью. Такой процесс называется *магнетронным распылением*. Индукция магнитного поля составляет обычно 0.01 – 0.05 Тл [137]. Благодаря этому, увеличивается вероятность ионизации атомов газа (поскольку плазма из электронов и ионов газа удерживается в скрещенных полях вблизи подложки), что, в свою очередь, приводит к росту скорости распыления. Кроме того, применяя различные конфигурации магнитного поля, можно управлять положением плазмы в камере. Создание различных конфигураций магнитного поля достигается путём балансировки магнитов (рисунок 1.11).

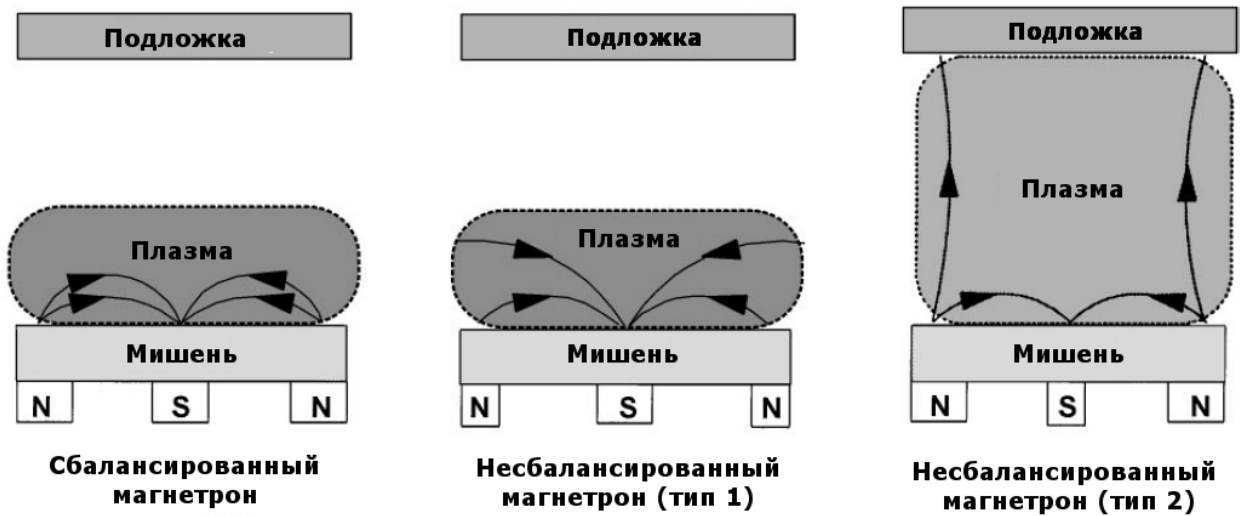


Рисунок 1.11 - Возможные типы балансировки магнетрона [141]. В сбалансированном магнетроне мощность центрального магнита равна мощности боковых магнитов. В несбалансированном мощность центрального магнита может быть либо больше (тип 1), либо меньше (тип 2) мощности боковых магнитов. Использование типа 2 позволяет обеспечить взаимодействие плазмы с атомами на подложке

Взаимное расположение плазмы и подложки оказывает влияние на энергию осажденных на подложку атомов (адатомов). Применяя несбалансированный магнетрон (тип 2), обеспечивают дополнительную энергетическую обработку плёнки, формирующейся на подложке [141]. Дополнительно изменять взаиморасположение плазмы и подложки можно, двигая саму подложку. При выборе рабочего расстояния между мишенью и подложкой необходимо учитывать длину термализации распыленных атомов, энергия которых обычно ~ 1 эВ, что выше температуры ионов в плазме [142]. Длина термализации зависит от давления и состава газовой смеси, но обычно составляет единицы сантиметров (рисунок 1.12).

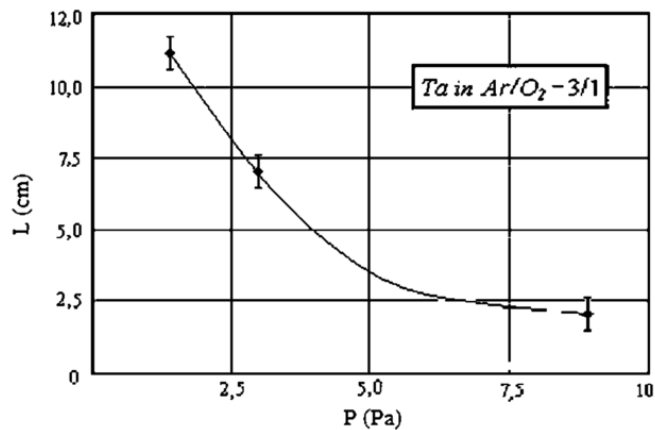


Рисунок 1.12 - Длина термализации атомов тантала при реактивном магнетронном распылении в смеси Ar/O₂ [143]

Таким образом, расстояние мишень-подложка также позволяет управлять энергией осаждаемых атомов. Кроме того, уменьшая это расстояние, можно увеличивать скорость роста плёнки (в том случае, если лимитирующая стадия процесса – массоперенос от мишени к подложке) [144]. Помимо этих методов, энергию адатомов можно регулировать, проводя ионную обработку поверхности путем подачи электрического смещения на подложку [145] или с использованием дополнительного ионного источника (ионное ассистирование) [146]. Использование высокоэнергетичных ионов для дополнительной обработки может приводить к перераспылению атомов с подложки.

1.6.2 Процессы на подложке

Для понимания важности управления энергией адатомов, необходимо рассмотреть процессы, происходящие на подложке. Можно выделить следующие элементарные процессы (рисунок 1.13 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**):

1. Прибытие адатомов;
2. Испарение адатомов;
3. Диффузия адатомов по подложке;

4. Образование и распад зародышей;
5. Образование зародышей критического размера и их рост.

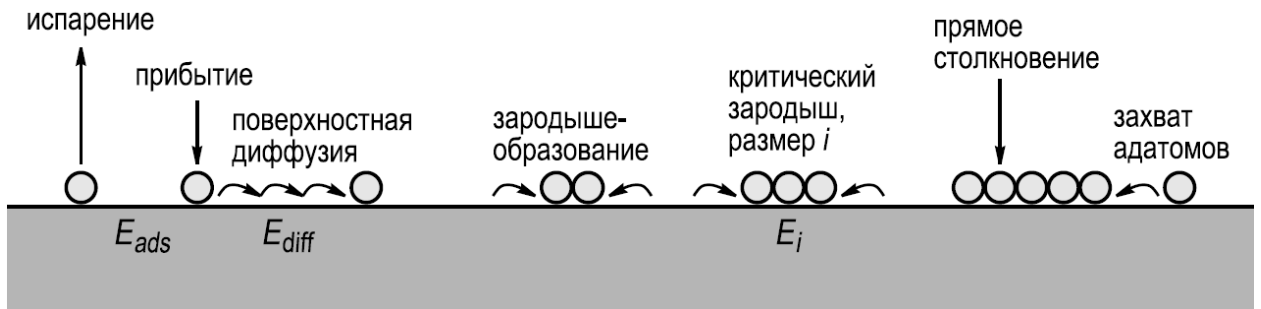


Рисунок 1.13 - Схематичное изображение элементарных процессов на подложке [147]

В простейшем случае, попадая на монокристаллическую подложку с постоянным периодом кристаллической решетки a , адатом взаимодействует с системой потенциальных ям. В одномерном случае диаграмма потенциальной энергии будет иметь вид (рисунок 1.14 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**):

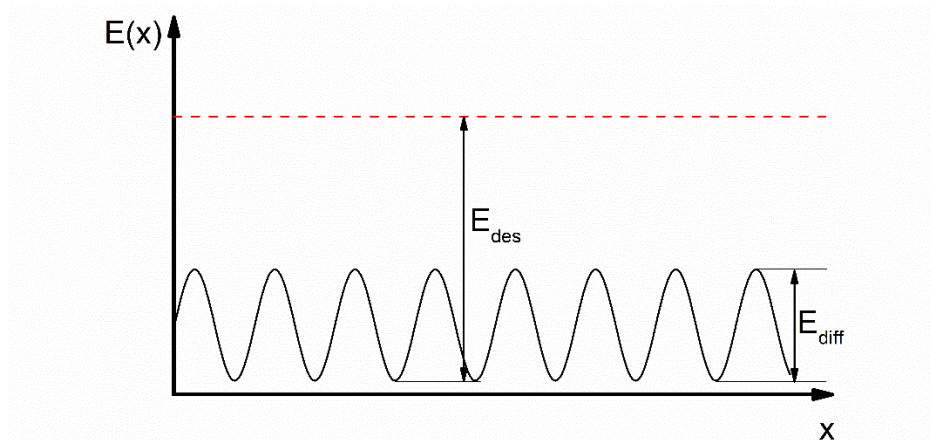


Рисунок 1.14. Диаграмма потенциальной энергии, описывающая движение адатома по поверхности подложки. E_{des} – энергия десорбции, E_{diff} – энергия активации диффузии. По материалам [147]

Если энергия адатома больше энергии десорбции, он может перейти назад в газовую фазу. При этом время жизни такого адатома на подложке можно оценить следующим образом (kT – энергия частицы, ω_0 – частота колебаний атома в потенциальной яме):

$$\tau = \omega_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right)$$

Коэффициент диффузии адатомов D можно найти по определению, как коэффициент пропорциональности между среднеквадратичным смещением (z – число соседних положений, куда может диффундировать атом):

$$D = \langle \Delta r^2 \rangle / zt$$

Среднеквадратичное смещение в случае перемещения по кристаллической решетке с периодом a (при условии, что данный атом единственный):

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \omega a^2 t$$

Здесь ω – частота перескоков, которая определяется отношением энергии адатома и энергии активации диффузии:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{kT}\right)$$

Таким образом, коэффициент диффузии имеет вид (в двумерном случае $z=4$):

$$D = \frac{\omega_0 a^2}{4} \exp\left(-\frac{E_{diff}}{kT}\right)$$

Данные выкладки показывают, что интенсивность элементарных процессов на подложке зависит от энергии поступающих на неё адатомов.

Другим значимым фактором, управляющим процессами на подложке, является температура подложки. Согласно производителям установок магнетронного распыления, максимальная достижимая температура на подложке составляет 1000°C [148]. На практике при синтезе тонких плёнок температура подложек редко превышает 600°C [149]. В большинстве работ нанесение проводят при комнатной температуре в связи со сложностью организации нагрева подложки и слабым

возможностям контроля температуры на подложке при нанесении [150]. Таким образом, рост плёнок из газовой фазы в магнетронном процессе происходит при температурах, меньших температуры плавления, составляющей для большинства металлов более 1000°C , а, следовательно, является неравновесным. В результате такого процесса образуются поликристаллические плёнки, кристаллическая структура которых зависит от температуры на подложке [151].

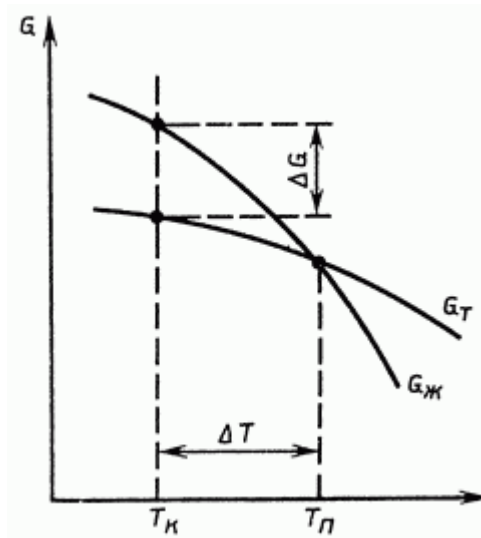


Рисунок 1.15 - Зависимость свободной энергии металла в твердом G_T и жидком G_J состояниях от температуры. $T_П$ – температура плавления, $T_К$ – температура, при которой происходит кристаллизация на подложке [152]

При образовании зародышей величина ΔG - разница свободной энергии в жидком и твёрдом состоянии при данной T (рисунок 1.15) - уменьшается за счет возникновения некоторого объема твёрдой фазы на $V\Delta g$, где V – объем растущего кристаллита, а Δg – разность свободной энергии на единицу объема жидкой и твердой фазы, и возрастает из-за возникновения поверхности с поверхностной энергией $S\sigma$, где S – площадь образовавшейся поверхности, а σ – удельное поверхностное натяжение, возникающее на границе жидкость-кристалл.

$$\Delta G = -V\Delta g + S\sigma$$

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g + 4\pi R^2 \sigma$$

Здесь R – характерный линейный размер зародыша. Критический размер зародыша R_c - размер, при превышении которого зародыш не разрушается вследствие диффузии или десорбции, может быть найден из условия максимума ΔG .

$$\frac{d\Delta G}{dR} = 0 \rightarrow R_c = \frac{2\sigma}{\Delta g}$$

Оценить поведение R_c в зависимости от температуры можно, используя определение изменения энергии ΔG при постоянных давлении и температуре:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Поскольку в точке плавления $\Delta G=0$, следовательно, $\Delta S=\Delta H_{пл}/T_{пл}$. В предположении, что $\Delta H=\Delta H_{пл}=\lambda m$, где λ – удельная теплота плавления, получаем:

$$R_c = \frac{2\sigma T_{пл}}{\lambda \rho \Delta T}$$

Здесь $\Delta T=T_{п}-T_{к}$ (**Ошибка! Источник ссылки не найден.** 1.15). Критический размер зародыша увеличивается при приближении температуры, при которой происходит кристаллизация, к температуре плавления (рисунок 1.16**Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Чем больше критический размер зародыша, тем больше размер кристаллитов в образующемся поликристалле.

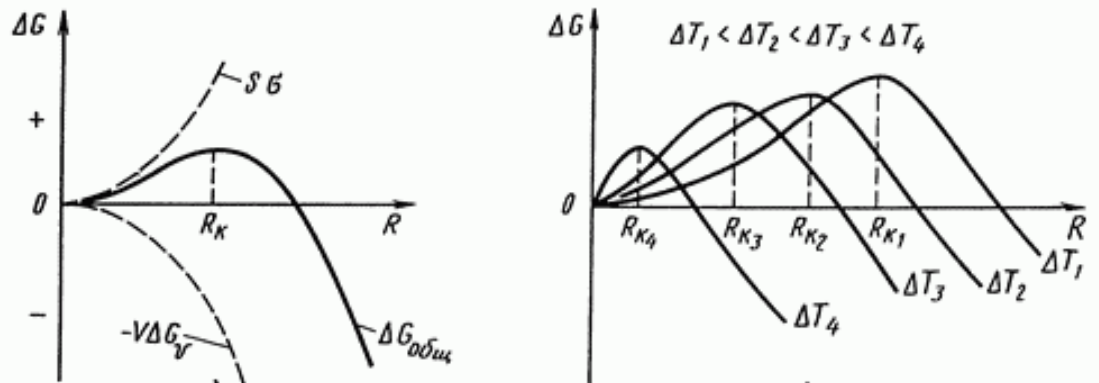


Рисунок 1.16 - Слева – зависимость ΔG от линейного размера зародыша. Справа – зависимость ΔG от линейного размера зародыша при различной разности ΔT T_n и T_k . R_k – критический размер зародыша [152]

Несмотря на то, что вышеуказанные выкладки актуальны, в первую очередь, для объёмных поликристаллов, а не тонких плёнок, исследования кристаллической структуры материалов, получаемых магнетронным распылением, показывают, что при увеличении температуры подложки происходит рост кристаллитов на плёнке в соответствии с полученными зависимостями. Существующие исследования обобщаются в виде структурной зонной диаграммы [153] (рисунок 1.17). В качестве осей в диаграмме используются обобщённая температура (T^*) и нормализованная энергия (E^*). На оси z отложена средняя толщина плёнки, нормированная на толщину при наименее низких T^* и E^* . T^* включает в себя температуру подложки и потенциальную энергию налетающих на подложку частиц, нормированных на температуру плавления. E^* - кинетическая энергия частиц, налетающих на подложку.

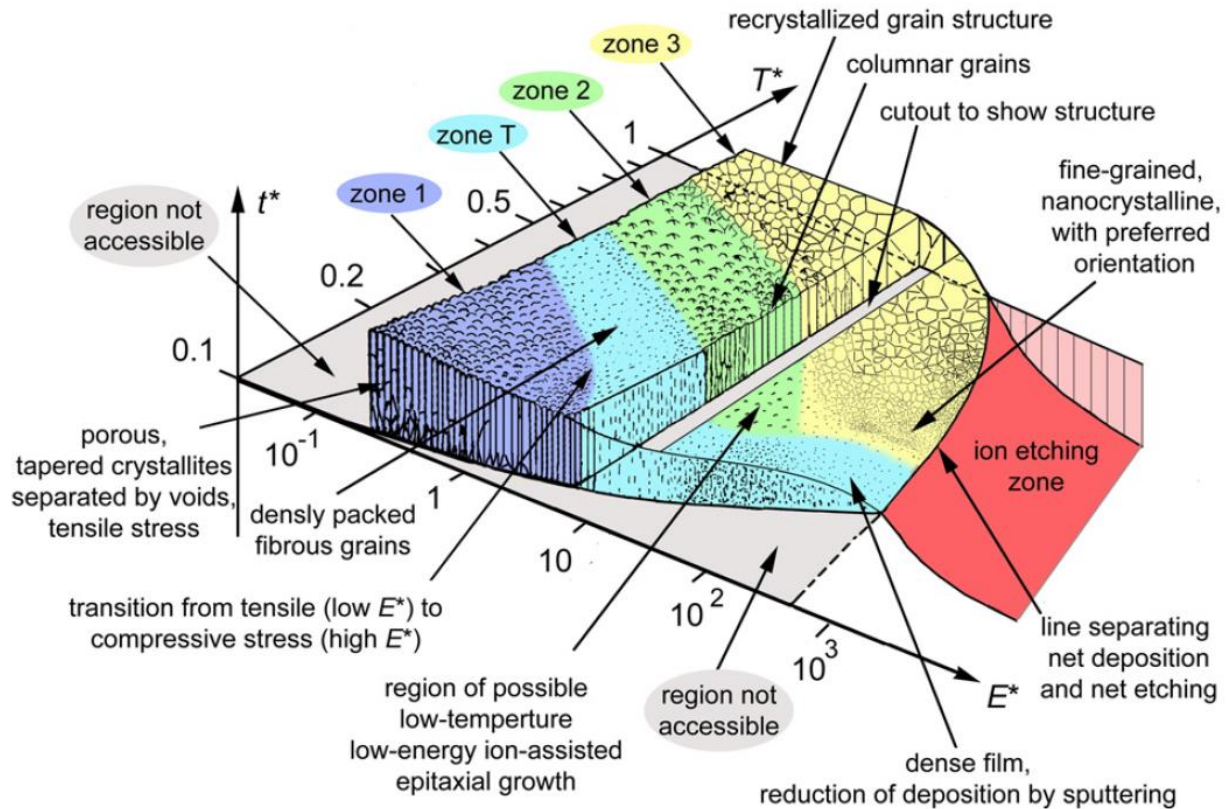


Рисунок 1.17 - Структурная зонная диаграмма – зависимость свойств тонких плёнок от условий их получения

Можно выделить 5 областей значений T^* и E^* , в которых структура плёнки принципиально различается:

- **Область 1** – область с низкими T^* и E^* . Атомы имеют низкую подвижность на подложке. В результате получается аморфная неоднородная пористая структура низкой плотности.
- **Область T** – область с переходными значениями T^* и E^* , при которых возможна ограниченная диффузия адатомов. Плотность плёнки увеличивается, однако, плёнка неоднородна, так как диффузия ограничена. Плёнка имеет волокнистую структуру.

- **Область 3** – значения T^* и E^* , позволяющие наиболее высокую подвижность адатомов. Однородные плёнки высокой плотности с выраженной кристаллической структурой.
- **Область ионного травления** – при высоких значениях E^* плёнка распыляется с подложки.

1.6.3 Обзор возможностей управления параметрами ВЧ реактивного магнетронного процесса

Таким образом, для получения тонких плёнок диоксида ванадия с требуемыми свойствами необходимо так подбирать параметры процесса, чтобы T^* и E^* попадали в соответствующую область. Кроме того, необходимо точно соблюдать стехиометрию. Обобщить имеющиеся технологические возможности по управлению параметрами ВЧ реактивного магнетронного процесса удобно в следующем виде:

Таблица 1.4 - Параметры ВЧ реактивного магнетронного процесса и их влияние на свойства плёнок

Управляющий фактор	Влияние на процесс
Мощность магнетронного источника	Определяет напряжение на мишени. Оно, в свою очередь, определяет эффективность распыления.
Сбалансированность магнетронного источника	Определяет конфигурацию и положение плазмы в камере. Влияет на энергию распыленных частиц при перемещении к подложке (за счет термализации с ионами плазмы) и на энергию адатомов (за счет дополнительной энергетической обработки поверхности).
Расстояние между мишенью и подложкой	Влияет на скорость роста плёнок и положение плазмы относительно подложки (аналогично предыдущему).

Содержание кислорода в газовой смеси Ag+O₂	Определяет состав получаемых плёнок.
Давление газовой смеси	Влияет на энергию распыленных частиц при перемещении к подложке (за счет термализации с ионами плазмы).
Электрическое смещение на подложке	Определяет состав получаемых плёнок за счет управления интенсивностью перераспыления. Определяет энергию адатомов.
Нагрев подложки	Определяет T*
Мощность дополнительного ионного источника	Определяет энергию адатомов

1.7 Термическая обработка тонких плёнок, полученных в реактивном магнетронном процессе

В целом, термическая обработка (отжиг) тонких плёнок после их нанесения выполняется в двух целях [154]:

1. Управление химическим составом полученных плёнок;
2. Изменение кристаллической структуры полученных плёнок.

Поскольку необходимый химический состав плёнок, полученных реактивным магнетронным распылением, достигается непосредственно при распылении, следует проводить отжиг так, чтобы он не изменял химический состав обрабатываемых плёнок. Для этого отжиг проводят либо в вакууме [155], либо в атмосфере нейтрального газа, например, аргона [85]. В качестве параметров такой термической обработки выступают её температура и продолжительность. В настоящее время применяется отжиг с температурой от 300°C до 600°C продолжительностью от 15 минут до 15 часов [155,156].

Изменение свойств кристаллической структуры при термической обработке тонкой поликристаллической плёнки VO_2 заключается в следующем:

1. Рост кристаллитов (в разных условиях размер кристаллитов может увеличиваться в десятки раз: от 10 нм до 200 нм) [155];
2. Изменение шероховатости плёнок, которая уменьшается под воздействием оптимальной температуры оптимальное время и растёт при увеличении температуры и времени относительно оптимального [155];
3. Изменение фазы (параметров кристаллической решетки) VO_2 [157];
4. Уменьшение количества дефектов при оптимальных условиях и рост числа дефектов при температурах или временах, превышающих оптимальные [85];
5. Рост однородности кристаллитов по размерам при оптимальных условиях и уменьшение однородности при температурах или временах, превышающих оптимальные [157];
6. Релаксация внутренних напряжений при оптимальных условиях и рост напряжений при температурах или временах, превышающих оптимальные [85];

Таким образом, существуют оптимальные время и температура отжига, позволяющие получить плёнку с необходимыми свойствами. Температуры и времена, меньшие оптимальных, не позволят получить нужную плёнку. Температуры и времена, большие оптимальных, приведут к деградации покрытия.

1.8 Фотолитография на плёнках VO_2

Получив однородные плёнки VO_2 с требуемыми характеристиками перехода диэлектрик-металл, необходимо иметь возможность создавать на их основе различные микроэлектронные устройства. В этих целях широко используется метод фотолитографии. С его помощью можно наносить на тонкую плёнку металлические электроды заданных размеров, что важно, например, для устройств, использующих

переход под воздействием электрического тока [158,159]. Кроме того, фотолитография позволяет формировать элементы необходимых размеров непосредственно из тонкой плёнки диоксида ванадия, что необходимо для создания модуляторов [160] и транзисторов [161].

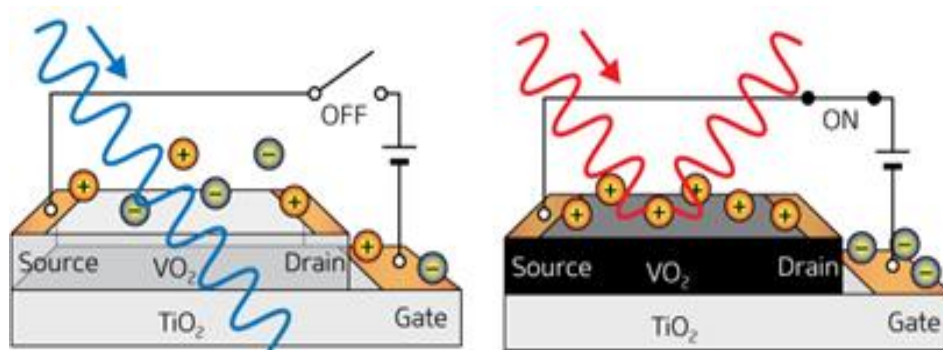


Рисунок 1.18 - Оптический переключатель на основе VO₂ как пример устройства, требующего формирования на тонкой плёнке электродов. Золотые электроды сформированы методом фотолитографии [158]

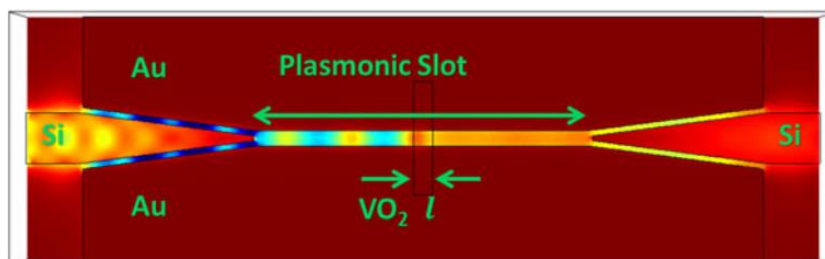


Рисунок 1.19 - Плазмонный модулятор как пример устройства, требующего формирования элемента определенного размера из VO₂ [160]

Для формирования электродов на поверхности тонкой плёнки используют взрывную фотолитографию, а для работы непосредственно со слоем VO₂ – жидкостное травление. Оба метода требуют нанесения на плёнку фоторезиста – вещества, изменяющего свои химические свойства под воздействием УФ-излучения, облучение фоторезиста проводят через фотошаблон с нанесенными на него профилями требуемых устройств (рисунок 1.18). После этого засвеченные (если использовался позитивный фоторезист) или незасвеченные (если использовался негативный фоторезист) области резиста смываются проявителем, образуя

поверхность, на которой часть тонкой плёнки VO_2 открыта, а часть закрыта оставшимся резистом. Минимальный характерный размер элементов такой системы 300 нм, что связано с длиной волны УФ-излучения и свойствами резиста [162]. Дальнейшие действия для проведения взрывной фотолитографии или жидкостного травления представлены на схеме на рис. 1.20.

В качестве материала для электродов используют такие металлы и сплавы как Au, Ti/Au, Ag, Pt, Pd, Ni [158,163–165]. Выбор металла обусловлен процессами, происходящими на границе металл-оксид. Известно [166] для системы Al-TiO₂, что в такой системе происходит окисление нанесенного на оксид металла и восстановление оксида. Возникающий при этом переходный слой оксида металла и недоокисленного TiO_{2-x} вносит искажения в кристаллическую решетку оставшегося TiO₂. Несмотря на отсутствие исследований, посвященных границе металл-VO₂, многочисленные фундаментальные исследования [167,168] границы металл/оксид позволяют заключить, что в качестве электродов на VO₂ следует наносить металлы, не подверженные окислению при комнатных температурах. Использование таких веществ как Fe или Al приведет к искажению решетки VO₂, что, как показано ранее, станет причиной неконтролируемого изменения свойств перехода диэлектрик-металл. В отличие от железа или алюминия, вещества, используемые обычно в качестве электродов на VO₂, начинают только окисляться температурах более 350°C. При 350°C температуре происходит окисление палладия [169]. Тем не менее, следует иметь в виду, что использование металлов, не вступающих в химическую реакцию со слоем оксида, предполагает низкую адгезию таких металлов к поверхности оксидов [170,171]. Улучшить адгезию можно, используя магнетронное распыление для осаждения металла [172,173].

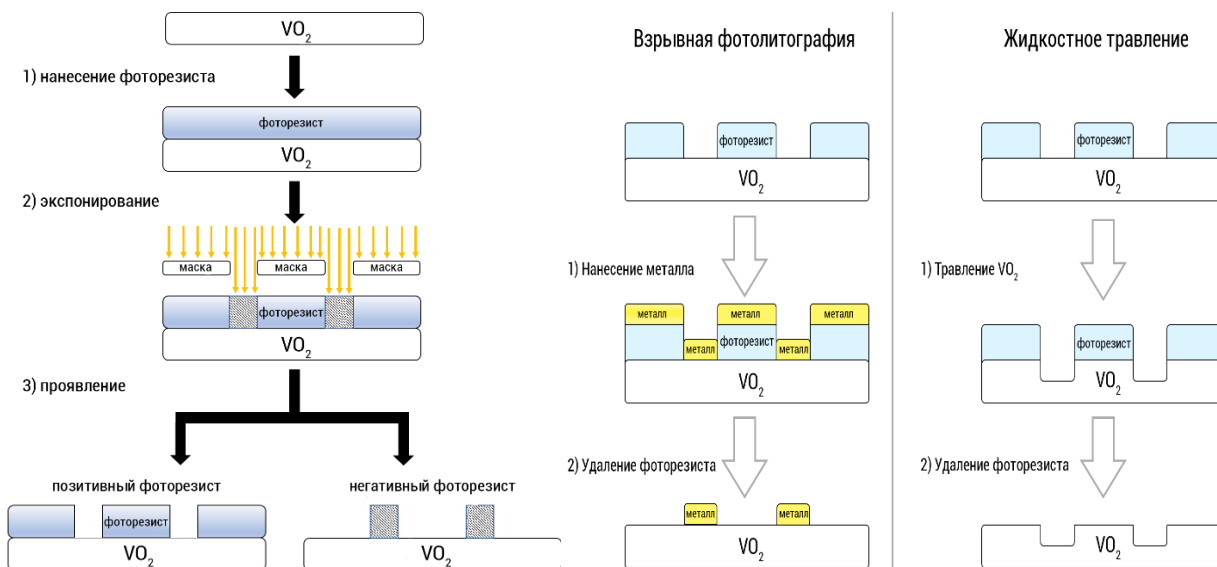


Рисунок 1.20 -. Схематичное изображение процесса фотолитографии. Нанесение металла обычно проводится одним из вакуумных методов осаждения из газовой фазы, например, испарением электронным пучком [158]. Травление VO₂ проводят в разбавленных кислотах [174]

1.9. Заключение по обзору литературы, постановка цели и задач

Рассмотрены основные работы последних лет, посвященные изучению фазового перехода в диоксиде ванадия, а также описанию современных методов формирования тонких плёнок на основе VO₂, перспективных для практических применений. Интерес к диоксиду ванадия в последние годы растет экспоненциально. Яркие свойства фазового перехода в VO₂ открывают многообещающие возможности для применения в ряде новых функциональных устройств. Помимо переключаемых СВЧ устройств, крайне необходимых в современной промышленности, VO₂ может быть использован в ряде принципиально новых приложений, например, таких как наноактюаторы [175–177], термохромные покрытия в интеллектуальных окнах [178–181], перестраиваемые метаматериалы [182], резистивные переключающие элементы [183], оптические ограничители [184], сверхбыстрые оптические переключатели [185], Мотт-транзисторы [186], сенсоры [62], нейроморфные системы [187]. Нейроморфные системы – одно из, пожалуй, самых ярких возможных применений

структур VO_2 . Экспериментально и теоретически продемонстрировано, что активные мемристоры на основе поликристаллических пленок VO_2 способны решать все функциональные задачи, которые решают нейроны [187]. Однако несмотря на уникальные свойства VO_2 и прототипов приборов, построенных на их основе, массовое применение таких структур может быть реализовано только с использованием дешевой масштабируемой технологии, которая должна быть полностью совместима со стандартной кремниевой технологией и позволять осуществлять синтез плёнок большой площади с высокой амплитудой ППМ, соответствующей амплитуде ППМ эпитаксиальных тонких плёнок или монокристаллов VO_2 и рост плёнок с заданными параметрами ППМ (гистерезисом, температурой и т.д.). Эти проблемы могут быть успешно решены при использовании метода синтеза, обеспечивающего наибольшее количество управляющих параметров для изменения свойств плёнок. Таким методом синтеза является реактивное магнетронное распыление. Существует большое количество работ, посвящённых синтезу плёнок VO_2 этим методом, однако, на данный момент нет исследований, посвящённых синтезу плёнок большой площади данным методом и изучению зависимостей между структурой плёнок, полученных в результате магнетронного распыления, их свойствами и параметрами процесса. Именно поэтому реактивное магнетронное распыление использовано в данной работе.

Существует большое количество экспериментальных данных, связанных с формированием устройств на основе VO_2 методом фотолитографии. Тонкие плёнки VO_2 позволяют применение стандартных методов фотолитографии, таких как жидкостное травление и взрывная фотолитография. Этими методами и их модификациями успешно получают прототипы многих теоретически рассчитанных устройств с характерным размером не менее 500 нм. Тем не менее, эти исследования

также недостаточно полны. Так, например, не освещен вопрос о границе раздела покрытие/ VO_2 и её влиянии на свойства ППМ.

Цель работы - получение плёнок оксида ванадия (IV) с интенсивным ППМ, определение взаимосвязи между строением и электрофизическими свойствами тонких плёнок оксида ванадия (IV) и изучении возможности применения тонких плёнок оксидов ванадия в качестве активных элементов управляемых устройств СВЧ диапазона.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

1. Разработка технологических процессов формирования тонких плёнок VO_x на поликристаллических подложках при помощи магнетронного распыления в вакууме. Изучение взаимосвязи между условиями получения и свойствами синтезированных плёнок.

2. Формирование тонких плёнок VO_2 с интенсивным переходом полупроводник-металл (амплитудой более 10^3 раз) для применения в управляемых СВЧ устройствах. Изучение взаимосвязи между структурой плёнок и параметрами фазового перехода.

3. Разработка методов применения тонких плёнок VO_2 с ППМ для создания радиоэлектронных устройств с управляемой частотной характеристикой откликом для диапазона 1 – 20 ГГц.

4. Создание на основе тонких плёнок VO_2 управляемых экранов, частотно-селективных поверхностей, микрополосковых переключателей для СВЧ диапазона и измерение их электрофизических характеристик.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Нанесение тонких плёнок при помощи магнетронного распыления

Плётки $\text{VO}_{2\pm x}$ получены методом ВЧ реактивного магнетронного распыления в герметичной вакуумной камере. Для проведения процессов использовалась мишень

из V чистотой 99.7% диаметром 60 мм. Распыление проводилось в атмосфере Ar+O₂. Каждый процесс предварялся предраспылением мишени – распылением, при котором на подложку не попадали атомы мишени. Цель предраспыления – удаление с поверхности мишени как посторонних примесей, так её окислившихся участков, возникших в предыдущих процессах. Кислород, высвобождающийся при распылении мишени с такими участками, неконтролируемо влияет на стехиометрию процесса [188]. Помимо предраспыления перед нанесением проводится ионное травление подложки в чистом Ar (3кВ, 60мА, 1×10^{-3} Торр, 5 мин). Это необходимо, чтобы очистить подложку от примесей и увеличить шероховатость её поверхности для лучшей адгезии тонкой плёнки [189].

Для проведения процессов на основе обзора литературы были выбраны следующие параметры:

Таблица 2.1 – Параметры ВЧ реактивного магнетронного процесса

Параметр	Значение	Обоснование
Мощность магнетронного источника	700 Вт	Обеспечивает оптимальную эффективность и скорость распыления
Тип магнетронного источника	Несбалансированный	Повышает энергию атомов
Расстояние между мишенью и подложкой	5 см	Соответствует длине термализации
Содержание кислорода в смеси Ar+O₂	3 – 16 объемных %	Область, в которой возможно получение VO ₂
Давление газовой смеси	1×10^{-3} Торр	Определяет длину термализации 5 см. Обеспечивает

			эффективность распыления, определяя напряжение на мишени
Электрическое смещение подложке	на	От 0 до -100В	Область, в которой возможно получение VO ₂
Температура подложки		От 25°C до 400°C	Рост температуры повышает энергию адатомов
Мощность дополнительного ионного источника		40 Вт	Повышает энергию адатомов. Следует ограничивать, чтобы не допустить распыления
Подложка		Поликристаллический корунд 5×6 см Ситалл 5×6 см Сапфир r-срез ø 2.54 см	Коммерчески доступные поликристаллические подложки. Кроме сапфира для эпитаксиального роста.
Длительность процесса		30 мин	При номинальной скорости роста 4 нм/мин позволяет получить 120-нм плёнки
Скорость вращения		20 об/мин	Максимально возможная скорость вращения барабана-подложкодержателя

Схема процесса представлена на рисунке 2.1. Подложки прикреплялись к вращающемуся барабану. Цепь согласования обеспечивает сток накопившегося на мишени заряда при минимальном падении скорости распыления за счет уменьшения времени подачи положительного напряжения. Вода применяется для охлаждения магнетронного источника. Нагрев подложки производится с помощью ИК-нагревателей. Для поддержания рабочего давления используется криогенный насос. В

качестве источника ионов для дополнительного ионного источника, с помощью которого проводится ионное ассистирование, используется та же газовая смесь, что участвует в процессе распыления. Это необходимо для лучшего контроля содержания кислорода в вакуумной камере. Подготовка газовой смеси осуществлялась до поступления смеси в камеру в заранее откачанном баллоне для смеси газов. Точность измерения концентрации кислорода в газовой смеси составляет не менее 0.1 объёмного %. Стенки вакуумной камеры заземлены.

Схема высокочастотного реактивного магнетронного распыления

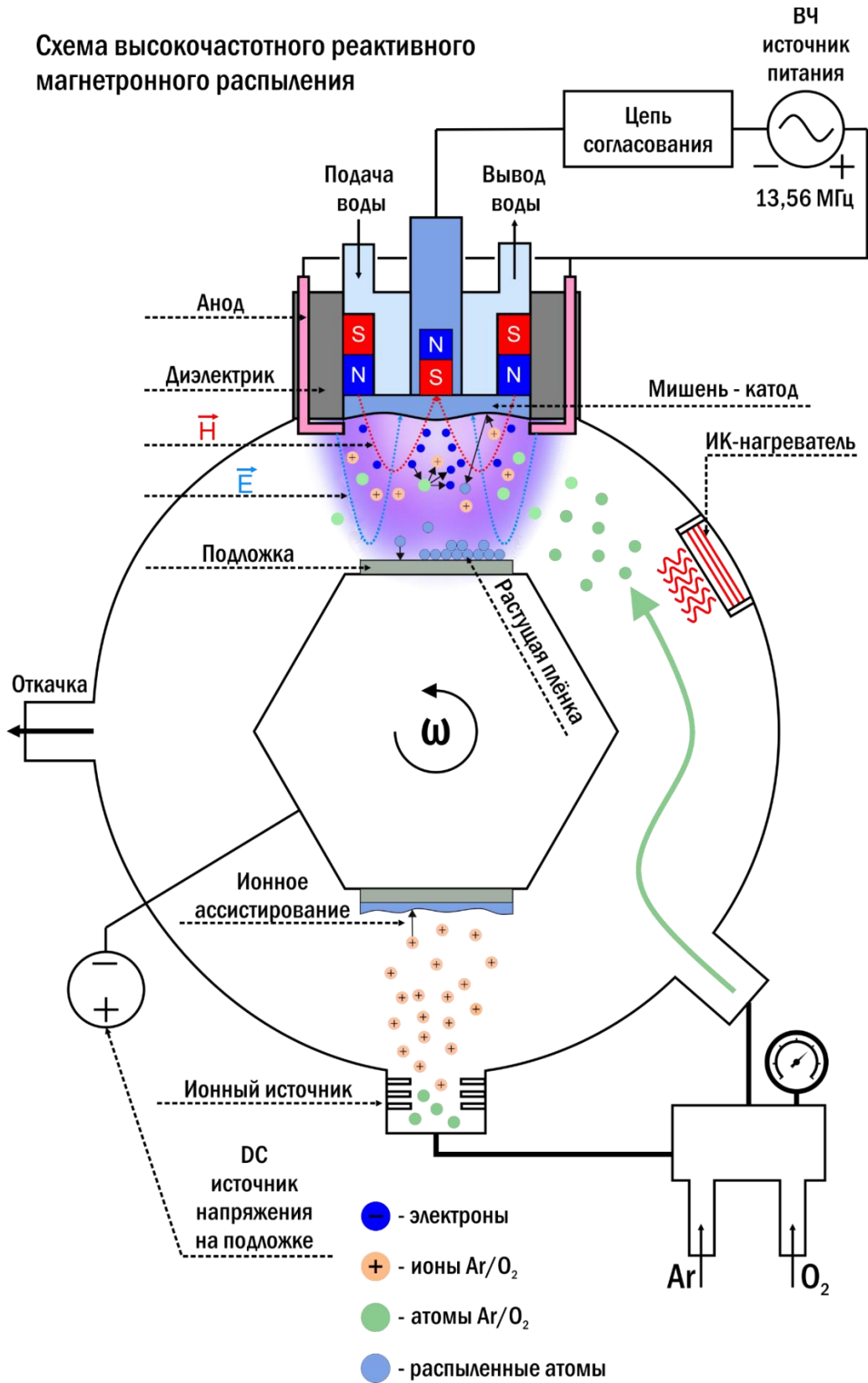


Рисунок 2.1 – Схема ВЧ реактивного магнетронного процесса

2.2 Установка для проведения фазообразующей термической обработки

После нанесения тонкие плёнки были подвергнуты воздействию более высоких температур в трубчатой печи Nabentherm. Отжиг тонких плёнок происходил в атмосфере аргона высокой чистоты (99.9995%). Скорость потока газа составляла 110 л/час. Для получения тонких плёнок VO_2 с оптимальными свойствами кристаллической структуры были разработаны специальные программы отжига двух типов (рисунок 2.2). Первый тип предполагает однократную выдержку в течение определенного времени, но не более 2 часов (рисунок 2.2а). Были исследованы результаты такого процесса при температурах 600, 720 и 800°C. Второй тип отжига включает в себя т.н. циклы, при которых плёнка нагревалась до 720°C, выдерживалась при такой температуре 15 минут, охлаждалась до промежуточной температуры 600°C. Выдержка при 720°C с последующим охлаждением до 600°C здесь и далее будут называться циклом. На рис. 16b представлена программа, включающая в себя 4 цикла. Скорость нагрева составляла 35°C/мин – максимально возможная скорость, доступная для трубчатой печи. Охлаждение происходило со скоростью 8°C/мин.

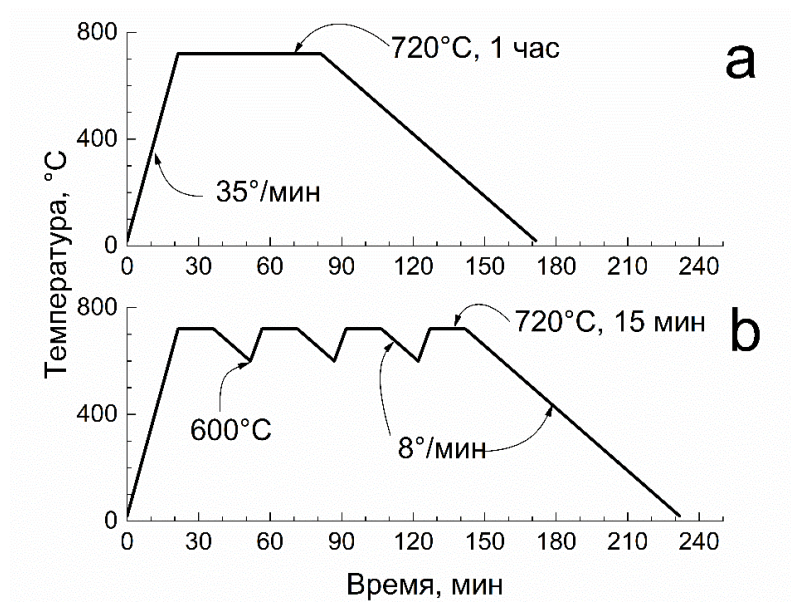


Рисунок 2.2 – Примеры программ однократной выдержки (а) и циклического отжига (b)

2.3 Зондовый метод измерения поверхностного сопротивления

Первичная характеристика тонких плёнок проводилась путём измерения температурной зависимости их поверхностного сопротивления, поскольку амплитуда, температура и величина гистерезиса ППМ позволяют сделать выводы о химическом составе тонкой плёнки и её кристаллических свойствах. Эти измерения проводились при помощи электрохимического интерфейса Solartron SI 1287. Прибор подключался к зонду, включающему в себя 4 точечных контактных электрода. Зонд был смонтирован на позиционирующее устройство. Электроды подводились к поверхности плёнки (рисунок 2.3).

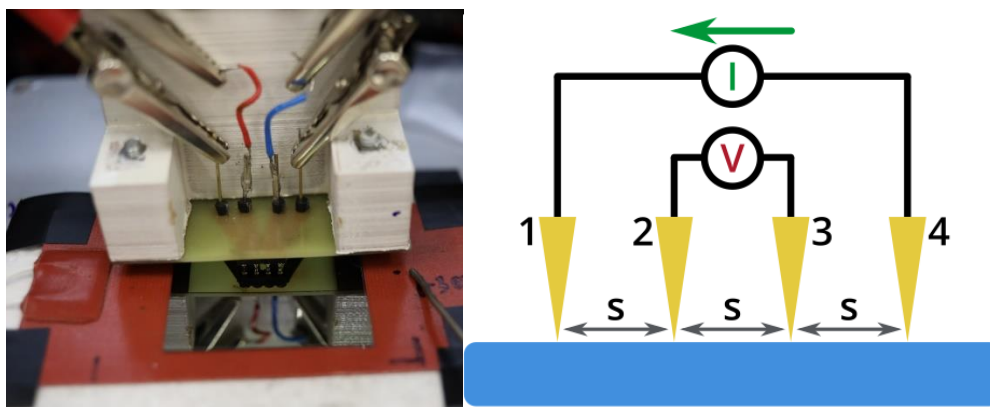


Рисунок 2.3 – реализация и схема 4-зондового измерения поверхностного сопротивления

Для того, чтобы избежать ошибок в определении температуры, температурная зависимость сопротивления каждого образца измерялась двумя способами. В первом случае образец пошагово нагревался от 25 до 100°C через 2°C (после этого аналогичным образом охлаждался). По достижении каждого значения температуры снималась ВАХ в двухточечном режиме от -5 до 5В со скоростью развертки 200 мВ/с. ВАХ была линейной, что позволило сделать вывод об омическом характере контакта между металлическими зондами и полупроводниковой плёнкой. Во втором случае (четырёхточечный режим) проводился нагрев образца с постоянной скоростью 2°C/мин в тех же температурных пределах (аналогично в случае охлаждения). На

образец через электроды постоянно подавался такой ток, чтобы обеспечить напряжение между электродами (при комнатной температуре) 150 мВ, а каждые 2 секунды считывались показания тока и напряжения через образец и текущей температуры. Согласно формуле, приведённой ниже, эти показания пересчитывались в поверхностное сопротивление:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I}$$

Удельное сопротивление при необходимости вычислялось из поверхностного по следующей формуле:

$$\rho = R_s \cdot t$$

где t – толщина плёнки.

Для определения температуры фазового перехода, рассчитывалась первая производная сопротивления по температуре, которая приближалась функцией Гаусса. Температура, соответствующая пику функции Гаусса, являлась температурой перехода при нагреве и охлаждении.

2.4 Исследование состава, кристаллической структуры и морфологии поверхности полученных плёнок

В качестве основного способа исследования кристаллической структуры материала была выбрана спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Эти исследования были проведены с помощью конфокального микроскопа WITec alpha 300. Для фокусировки линейно поляризованного лазерного луча (532 нм) использовались линзы Carl Zeiss (x 100). Рассеянный с участка поверхности диаметром 200 нм свет анализировался спектрометром разрешением $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Время накопления каждого спектра составляло 4 с. Обработки спектров (помимо удаления

паразитных сигналов космических частиц) не проводилось. Спектроскопия КР дополнялась данными рентгеновской дифракции, полученными на дифрактометре Rigaku Smart Lab с вращающимся медным анодом (7 кВт).

Анализ морфологии поверхности проводился на атомно-силовом микроскопе Solver P47H (NT-MDT) в полуконтактной моде (1 Гц). Использован поликристаллический кремниевый зонд ETALON (NT-MDT) с диаметром головки менее 10 нм. Полученные данные подвергались фурье-обработке для удаления шумов. В дополнение к атомно-силовой микроскопии проводилась сканирующая электронная микроскопия. Для этого был применялся сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO50 (25кВ).

Состав глубинных слоёв плёнок исследован методом спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES). При помощи этого метода с помощью которого можно определить степени окисления атомов материала. XANES спектры на крае К-полосы поглощения ванадия были измерены в геометрии на пропускание. Для этого плёнку соскребали с подложки при помощи шпателя. Эти измерения выполнены на синхротроне, расположенном в Курчатовском институте. Состав приповерхностных слоёв плёнок определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником излучения Al K α ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт). При съёмке был использован фильтр по энергии 40 эВ. Для плёнок VO $_{2+x}$ с низкой электропроводностью использовалась система нейтрализации накапливающегося заряда. Эта система была откалибрована по значению энергии пика O 1s. Плёнки VO $_{2-x}$ с высокой электропроводностью не требовали нейтрализации заряда. Отнесение пиков в 2p спектре ванадия выполнено в соответствии с работой [190].

Сканирующая электронная микроскопия проводилась при помощи микроскопа Jeol NEOSCOPE JCM-7000. Образец фиксировался в вакуумной камере при помощи

двухстороннего углеродного скотча. Также скотч приклеивался на лицевую сторону образца в целях обеспечения электрического контакта между плёнкой и металлическим держателем для стока заряда.

2.5 Исследование взаимодействия с СВЧ излучением

Наиболее важным при изучении особенностей взаимодействия плёнок с СВЧ излучением (1 – 20 ГГц) является температурная зависимость коэффициента S_{21} в диапазоне температур от 25 до 100°C. Для исследования образцов разной площади применялись различные установки. S_{21} образцов большой площади измерен в печи с радиопрозрачными окнами квазиоптическим методом (рисунок 2.4). Для максимального перекрытия апертуры рупорной антенны был использован составной образец размером 10x12 см, составленный из 4 сплошных плёнок размером 5x6 см толщиной 120 нм, нанесенных на подложку из поликора толщиной 0.5 мм. Образец пошагово нагревался от 20 до 100°C. Каждые 5°C с помощью векторного анализатора цепей измерялся коэффициент S_{21} . Обработка данных проводилась точно так же, как и в случае измерений температурной зависимости проводимости.

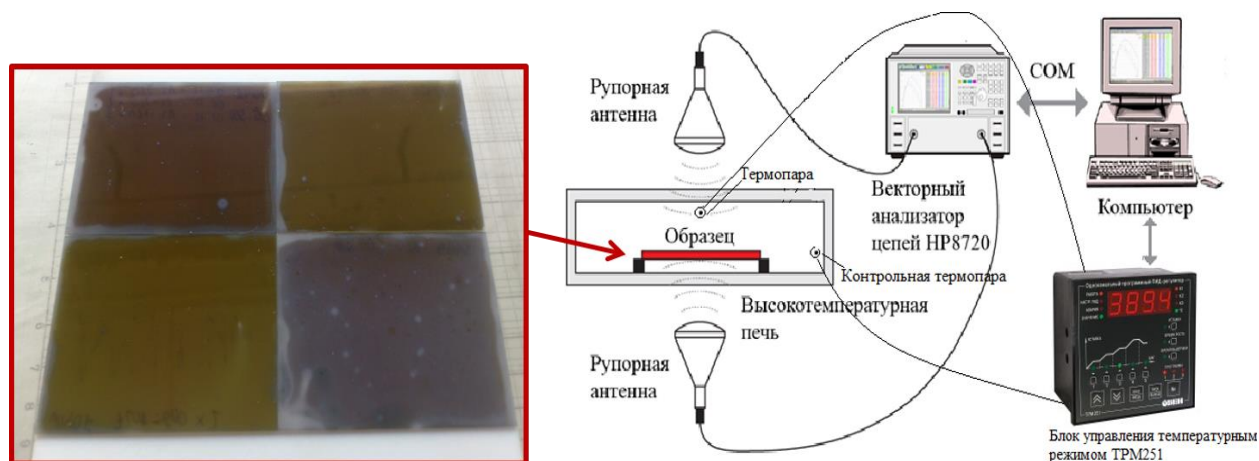


Рисунок 2.4 – Схема измерения S_{21} образцов большой площади

Для измерения S_{21} сплошных плёнок небольшого размера использована схема, изображенная на рисунке 2.5. В разрыв прямоугольного волновода (2.3x1 см) помещались образцы, после чего исследовался коэффициент прохождения СВЧ излучения на частоте 9 ГГц в различных конфигурациях.

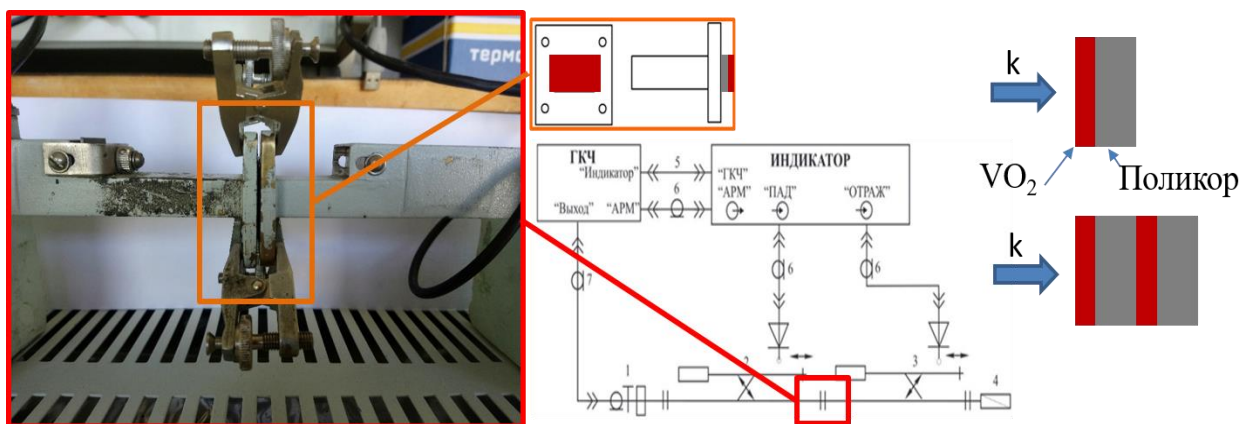


Рисунок 2.5 – Схема измерения S_{21} сплошных плёнок малой (2.5 см^2) площади

2.6 Обработка плёнок VO_2 методами фотолитографии

Полученные плёнки были обработаны методами взрывной фотолитографии для нанесения металлических электродов на поверхность плёнки и жидкостного травления для формирования элементов непосредственно из VO_2 . В обоих случаях необходимо нанесение фоторезистивной маски с использованием позитивного фоторезист ФП-9120-1. При взрывной фотолитографии плёнка с резистом помещалась в установку магнетронного распыления, в которой на неё наносился слой Fe толщиной 130 нм. Таким образом были сформированы элементы типа «щель» (см. рис 2.6). При проведении жидкостного травления плёнка с резистом помещалась в травитель $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ (соотношение 16:1:1:2) на 3 минуты. На полученные полоски VO_2 взрывной фотолитографией наносились Fe электроды. Таким образом были сформированы элементы типа «гантель» (см. рис 2.6b).

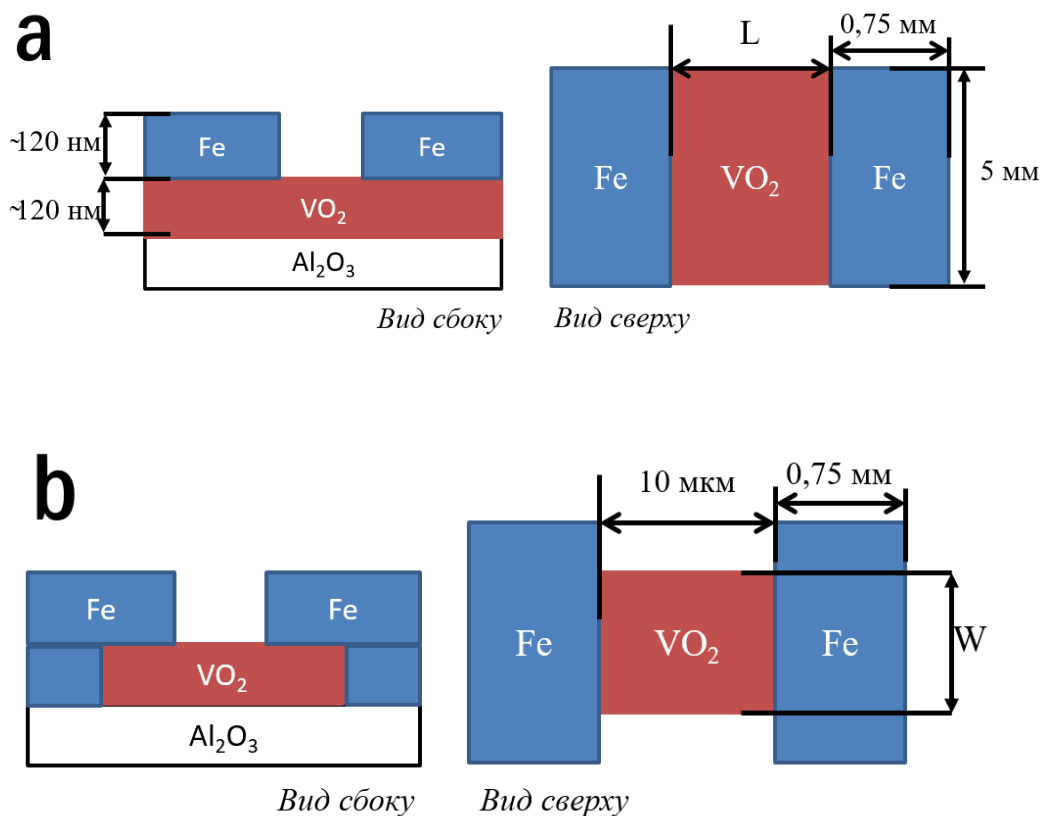


Рисунок 2.6 – Элементы «щель» (а) и «гантель» (б). L варьируется от 10 до 750 мкм. W варьируется от 100 мкм до 2.5 мм

Измерение ВАХ этих элементов было проведено с использованием прибора для наблюдения характеристик транзисторов Л2-56 (ПНХТ) в диапазоне температур от 25 до 50°C согласно схеме на рисунке 2.7.

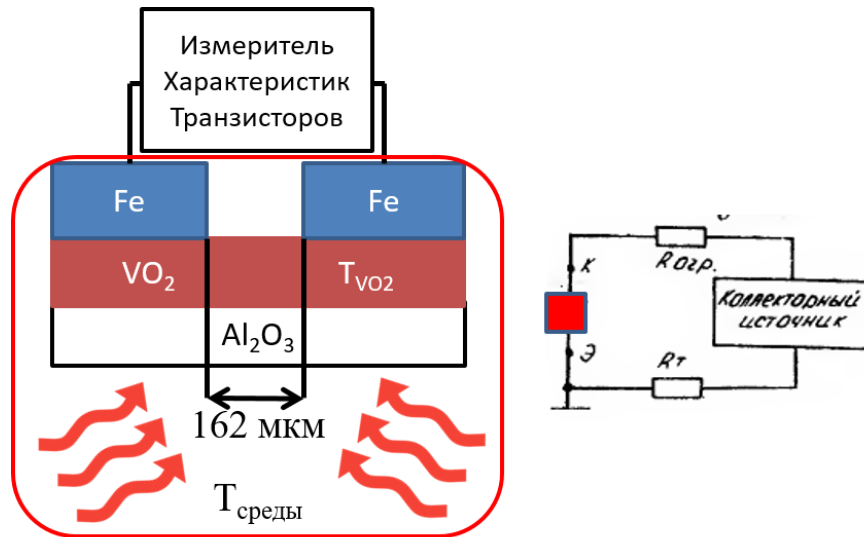


Рисунок 2.7 – Схема измерения ВАХ элементов «щель» и «гантель». Слева – общая схема, справа – устройство измерительной системы ПНХТ с ограничивающим резистором, защищающим от перегорания в случае резкого изменения сопротивления образца при ППМ (из инструкции к прибору). Образец отмечен цветом

Явление инициации ППМ в плёнке путём приложения электрического тока, позволяющее оценить временные характеристики ППМ и стабильность плёнок при многократном переходе изучалось при помощи стенда (рис. 2.8).

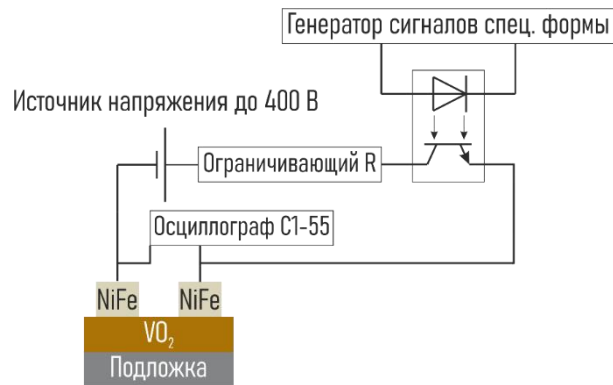


Рисунок 2.8 — стенд для изучения ВАХ плёнок, определения стабильности параметров плёнок при большой частоте переключений (до 1 МГц). Оптрон использован для коммутации высоковольтного источника напряжения с частотой сигнала, подаваемого с генератора

Глава 3. Разработка управляемых устройств СВЧ диапазона

3.1 Численное моделирование СВЧ экранов и частотно-селективных поверхностей

В данной главе приводится обсуждение результатов численного моделирования, на основе которого были определены требования к структурам, позволяющие использовать явление ППМ в тонкой плёнке VO_2 в задачах разработки управляемых СВЧ устройств. Рассматривалось два класса объектов с изменяемым частотным откликом: пространственные экраны и микрополосковые устройства.

Разработка пространственного экрана и частотно-селективных поверхностей на основе экранов требует оценки взаимодействия плёнки с известным поверхностным сопротивлением $R_{\text{п}}$ с падающей на него плоской электромагнитной волной. Повысить точность оценки можно, учитывая импеданс подложки, на которой находится плёнка (рисунок 3.1).

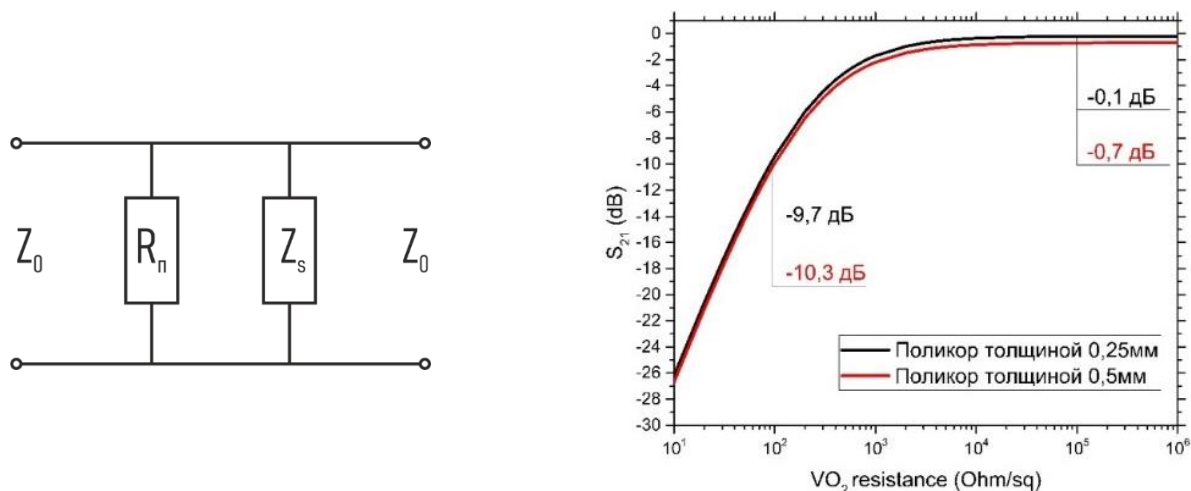


Рисунок 3.1 — слева: эквивалентная схема для расчёта КП и КО бесконечной резистивной тонкой плёнки на подложке с импедансом Z_s при нормальном падении плоской волны в свободном пространстве с импедансом $Z_0 = 377$ Ом. Справа: теоретическая оценка КП тонкой плёнки в зависимости от её поверхностного сопротивления. КП определяли по формуле $2Z_{\text{вх}}/(Z_{\text{вх}}+Z_0)$, где $Z_{\text{вх}}=Z_0R_{\text{п}}/(Z_0+R_{\text{п}})$. Потери, вносимые подложкой, рассчитывали отдельно и суммировали с потерями в плёнке.

Наиболее существенно КП меняется в области низких сопротивлений, следовательно сопротивление плёнки в металлическом состоянии будет иметь решающее значение для эффективной работы пространственных экранов. Хороший уровень КП для управляемых электромагнитных экранов в закрытом состоянии составляет -20 дБ или менее [191]. Согласно теоретической оценке, для достижения такого уровня экранирования необходимы плёнки с поверхностным сопротивлением в металлическом состоянии $R_{\text{пм}} = 20$ Ом/кв и амплитудой изменения сопротивления (перехода) в 10^4 раз для минимизации вносимых потерь открытым состоянием. Однако, известно, что КП оптимальной по сопротивлению низкоомной в металлическом состоянии эпитаксиальной плёнки VO_2 может быть выше ожидаемого (при $R_{\text{пм}}$ около 10 Ом/кв получен КП -10 дБ в диапазоне 100 МГц – 16 ГГц) [192]. Кроме того, известно, что при нанесении на поликристаллические подложки сопротивление редко бывает ниже 100 Ом/кв.

Таким образом, для создания управляемого экрана или пространственного модулятора с глубиной модуляции более 20 дБ чистая плёнка VO_2 не может быть использована. КП плёнки VO_2 в металлическом состоянии может быть уменьшен путём нанесения на её поверхность металла для образования частотно-селективной поверхности (ЧСП), что, однако, сократит диапазон рабочих частот. Тем не менее, на основе плёнки VO_2 может быть разработан эффективный управляемый поглотитель. Максимальная эффективность поглотителя (50 %) СВЧ излучения в свободном пространстве достигается при его $R_{\text{п}}$ в 188 Ом/кв [193]. В данной диссертации продемонстрирован как такой поглотитель, так и ЧСП.

Для точного определения частотного отклика ЧСП в зависимости от её геометрии было выполнено численное моделирование с применением периодических граничных условий (рисунок 3.2). В модели использованы периодические граничные условия и периодические порты Флоке. Данные условия позволяют определить

частотный отклик бесконечной ЧСП на основе расчёта только одной элементарной ячейки.

Таким образом, рассматривался объект бесконечно большой площади в свободном пространстве. В результате моделирования было разработано несколько путей использования явления ППМ VO_2 в управляемых СВЧ устройствах: поглотитель на основе массива плоскопараллельных волноводов, обладающий коэффициентом поглощения около -1 дБ, при КП и КО менее -20 дБ; управляемая многослойная ЧСП, обеспечивающая изменение КП на отдельных частотах на 13 дБ. Данные устройства отличаются бесконтактным способом управления переключением – нагревом.

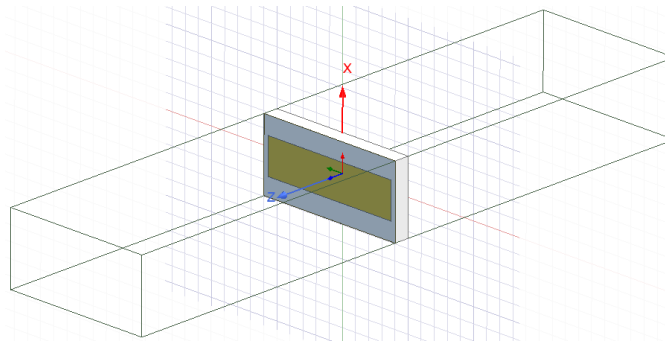


Рисунок 3.2 – постановка задачи моделирования в Ansys HFSS. К боковым граням, параллельным оси Z, применены периодические граничные условия

3.2 Численное моделирование микрополосковых СВЧ устройств

Разработка второго класса объектов – микрополосковых устройств – требует, в первую очередь, разработки базового элемента – СВЧ переключателя. Для создания СВЧ переключателя, плёнка VO_2 должна быть помещена в разрыв микрополоскового волновода (рисунок 3.3). При помощи моделирования определена геометрия волновода с импедансом 50 Ом (для проведения измерений), а также размеры элемента VO_2 , обеспечивающие оптимальные КП и КО переключателя в обоих состояниях.

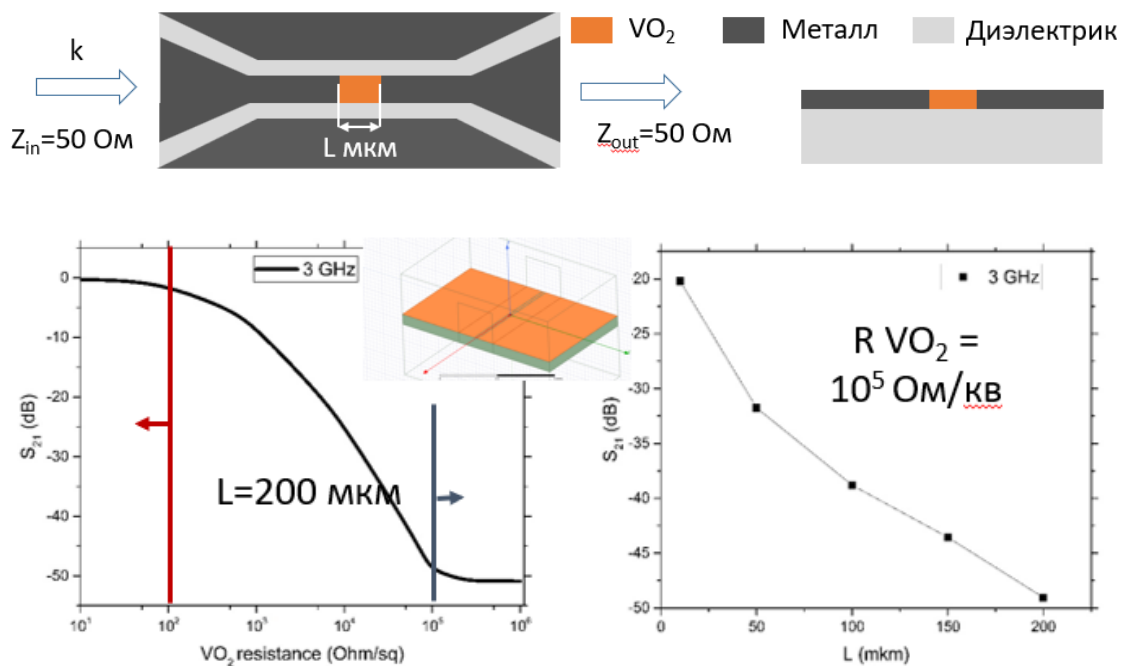


Рисунок 3.3 — сверху – вид микрополосковой линии с интегрированным СВЧ переключателем, снизу – КП линии в зависимости от сопротивления VO_2 и длины элемента VO_2

При помощи численного электромагнитного моделирования в Ansys HFSS были определены геометрические параметры волновода: ширина сигнальной линии и зазоров между сигнальной линией и землей с учётом известной диэлектрической проницаемости подложки из поликристаллического Al_2O_3 (9,7 на 10 ГГц).

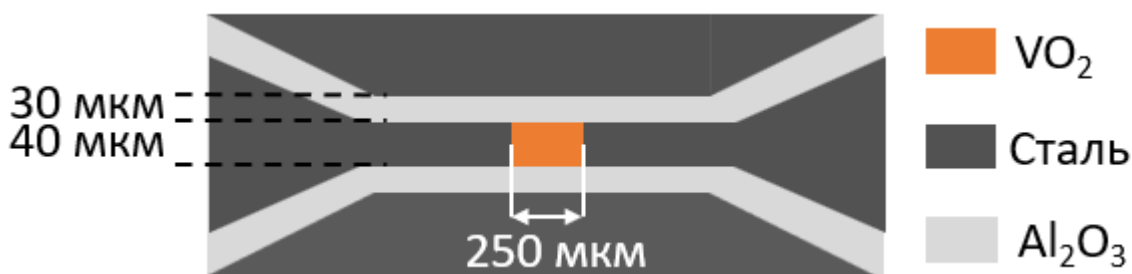


Рисунок 3.4 – схематичное изображение копланарного СВЧ переключателя. Указанные размеры оптимизированы при помощи численного моделирования для минимизации паразитных отражений и вносимых потерь

Волновод в части, содержащей СВЧ переключатель, имеет зазор проводник-земля равный 30 мкм и ширину проводника в 40 мкм. Длина разрыва, в котором

сформирована плёнка VO_2 , составляет 250 мкм. Линейные размеры части волновода с плёнкой VO_2 минимизированы специально для уменьшения размера элемента VO_2 , что необходимо для возможности в перспективе инициировать переход путём приложения электрического напряжения. В связи с тем, что размеры SMA разъёма, необходимого для подключения образца к векторному анализатору на порядок больше размеров спроектированного микрополоска, был проведён анализ геометрии вводной части копланарного волновода и параметров его сужения также для минимизации паразитных отражений (рисунок 3.4). Геометрия вводной части копланарного волновода оптимизировалась на модели без разрыва копланарного волновода. В результате определены параметры части волновода, прилегающей к СВЧ разъёму: ширина сигнальной линии – 560 мкм, ширина зазора – 200 мкм, длина линии с указанными параметрами – 2,5 мм, длина сужения до размеров копланарной линии с VO_2 – 5 мм. Линия с данными параметрами позволяет обеспечить коэффициент отражения на уровне не более -15 дБ до 7 ГГц. На частотах свыше 7 ГГц начинаются паразитные явления, для борьбы с которыми потребуется усложнение конструкции устройства. Поскольку наибольший интерес представляет величина изменения коэффициента прохождения устройства с VO_2 при ПМД, калибровочные стандарты, необходимые для определения КП и КО непосредственно элемента VO_2 не изготавливались. Калибровка проводилась методом SOLT при помощи штатного набора стандартов векторного анализатора цепей и позволяла учесть только влияние СВЧ кабелей. Выбор длины элемента VO_2 сделан на основе моделирования (рисунок 3.4) из соображений минимизации КП в закрытом состоянии переключателя при комнатной температуре. Для измерений на одной подложки был изготовлен (рисунок 3.4) сплошной копланарный волновод, а также волновод с разрывом с плёнкой VO_2 , согласно схеме на рисунке 3.2.

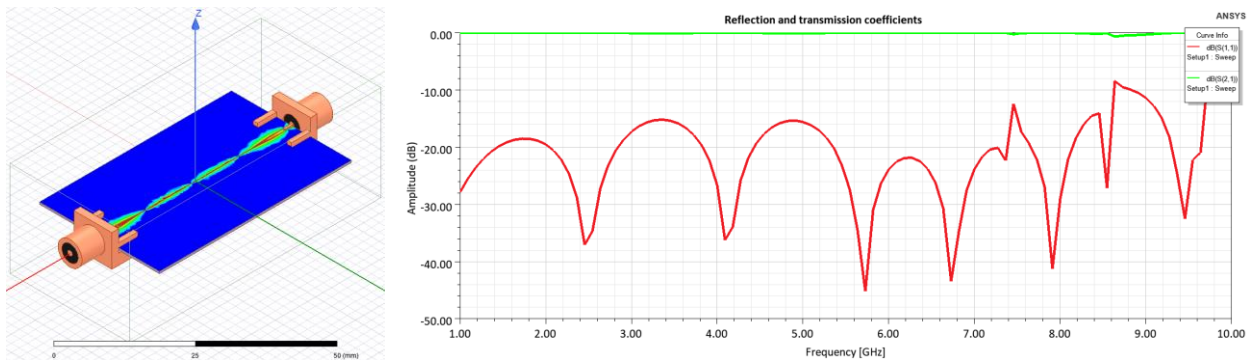


Рисунок 3.4 – результаты численного моделирования сплошного копланарного волновода. На частотах выше 7 ГГц видны резонансы, связанные с формированием паразитных мод, возникающих, поскольку полигоны земли не имеют электрического контакта, кроме как через разъём и не являются эквипотенциальными. Зелёная кривая – коэффициент прохождения, красная кривая – коэффициент отражения в дБ

Глава 4. Синтез и изучение тонких плёнок VO₂

4.1 Нанесение тонких плёнок VO_{2±x}

В данной работе процесс поиска оптимальных параметров нанесения заключался определении комбинации:

- Концентрации O₂ в смеси Ag+O₂ (изучался диапазон от 3 до 16 объёмных %);
- Напряжение смещения на подложке (изучался диапазон от -90 до 0В);
- Типа подложки;
- Температуры подложки;
- Наличия или отсутствия ионного ассистирования

которая позволит получить плёнку с наибольшей амплитудой перехода и с наименьшим сопротивлением в металлическом состоянии. Остальные параметры процесса оставались неизменными.

Основным фактором, определяющим свойства получаемых плёнок, является их химический состав. На стехиометрию процесса напрямую влияет концентрация реактивного газа O₂ в газовой смеси. Более косвенное влияние оказывает напряжение

смещения (далее U) на подложке. Вследствие наличия на ней отрицательного потенциала, ионы аргона, налетающие на подложку, будут с различной эффективностью, зависящей от модуля этого потенциала, проводить перераспыление подложки. При этом атомы кислорода, более лёгкие, чем атомы V , будут с большей вероятностью распыляться с подложки.

Несмотря на большое количество работ, посвященных получению VO_2 методом ВЧ реактивного магнетронного распыления из V мишени [194–198], нельзя установить оптимальную комбинацию концентрации O_2 и U для получения требуемых плёнок, поскольку невозможно создать установку распыления, полностью идентичную используемой другой научной группой. Тем не менее, можно установить диапазон параметров, в котором получение нужного материала наиболее вероятно. В указанных работах диапазон значений концентрации кислорода составляет от 2 до 10 объёмных %, а для U – от 0 до -100В.

В данной работе подбор этих параметров происходил следующим образом: при фиксированном U проводилось несколько процессов с различной концентрацией кислорода. Исследовалась температурная зависимость сопротивления таких плёнок, после чего проводилась температурная обработка по наиболее оптимальной программе, после которой по амплитуде перехода выявлялась наилучшая комбинация параметров. Все результаты этих измерений плёнок, полученных при температуре нанесения 400°C на поликорковых подложках, отображены на рисунке 4.1.

Типичный ряд плёнок, получаемых при фиксированном U и растущей концентрации кислорода выглядит так, как представлено в таблице 4.1.

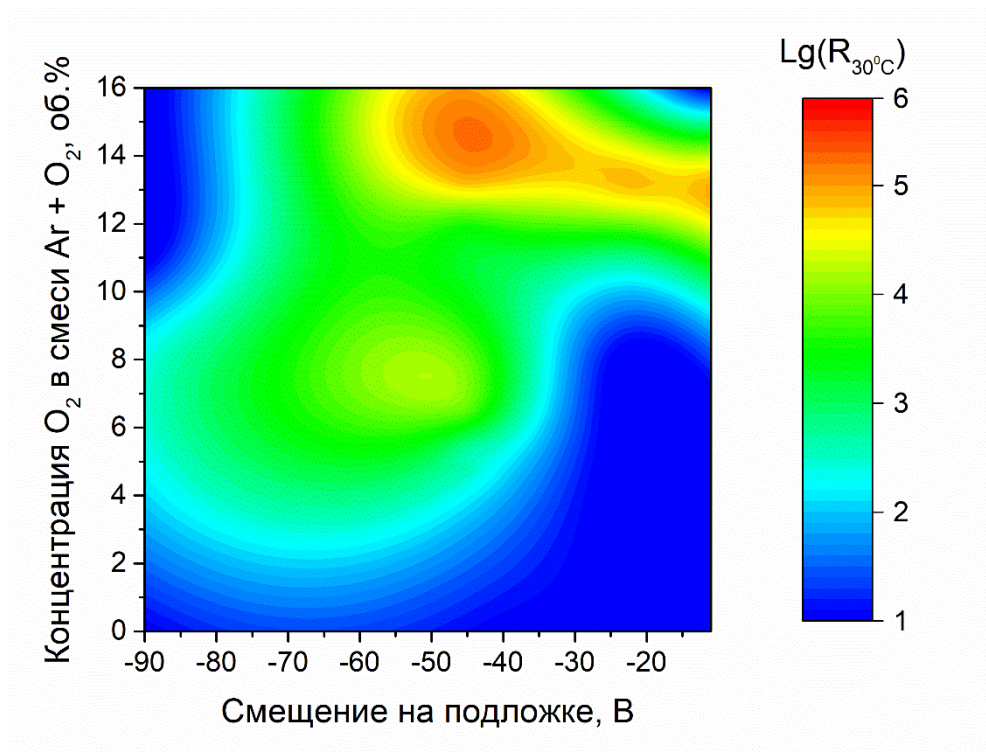
Таблица 4.1 – Вид концентрационного ряда плёнок при $U=0\text{В}$. Сопротивление при $T=30^\circ\text{C}$.

Фотография



Конц. O ₂ , об. %	7.6	8.2	9.4
Поверхностное сопротивление, Ом/□	10 ³	10 ⁵	10 ⁹

При этом плёнки с наибольшей амплитудой ППМ получены из плёнок переходной области между черными и желтыми, поверхностное сопротивление которых (до термической обработки) лежит в диапазоне от 10⁴-10⁶ Ом/□ (при 30°C), что можно наблюдать, сравнивая диаграммы на рисунке 4.1.



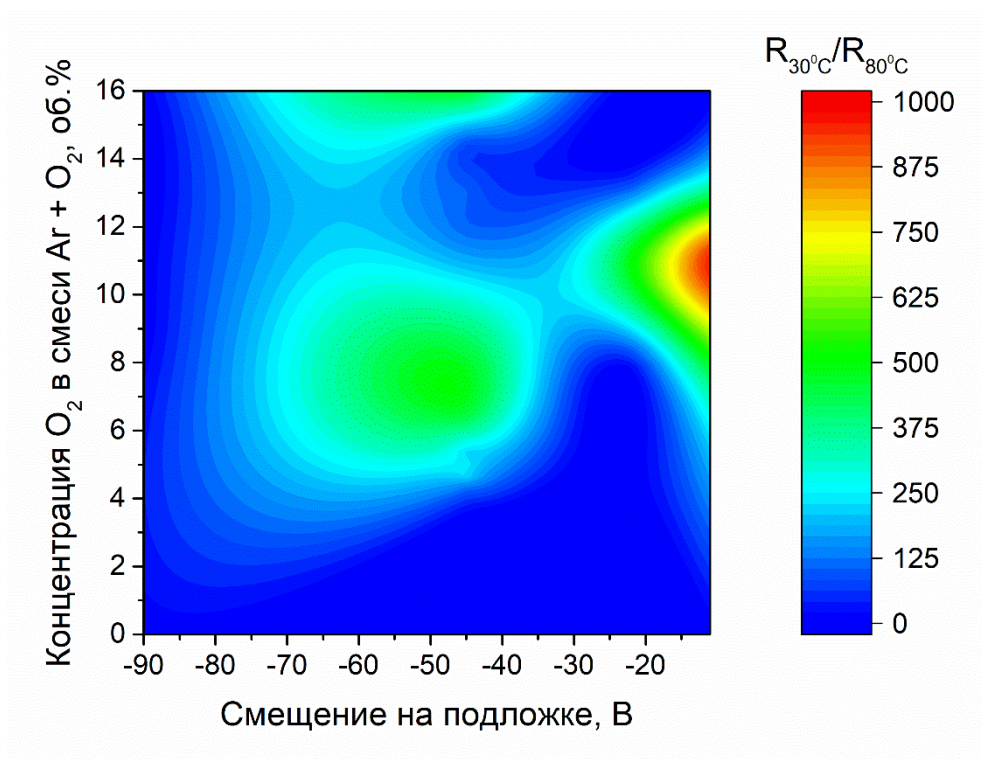


Рисунок 4.1 – Сверху – зависимость сопротивления осаждённых плёнок от условий распыления: концентрации O_2 и U . Значение сопротивления измерено при 30°C ; на диаграмме отложен его десятичный логарифм. Снизу – зависимость отношения сопротивлений при 30 и 80°C от тех же параметров нанесения для плёнок, прошедших термическую обработку по оптимальной программе. Подложка – поликор; температура подложки 400°C

Получение плёнок с высокой амплитудой ППМ из плёнок с поверхностным сопротивлением порядка 10^4 - 10^6 Ом/кв позволяет предположить, что на последних формируется фаза $\text{VO}_2(\text{M1})$. Тем не менее, исследования химического состава плёнок показывают, что фаза VO_2 присутствует и на плёнках с поверхностным сопротивлением 10^2 - 10^6 Ом/кв. Невозможность получения необходимых плёнок из материала с поверхностным сопротивлением 10^2 - 10^4 Ом/кв связана с присутствием на них фаз Магнели, например, V_2O_3 , обладающих низким сопротивлением [199] и не окисляющихся до VO_2 при термической обработке. На плёнках, более богатых кислородом, доминирующим является соединение V_2O_5 , являющееся диэлектриком с

высоким сопротивлением [200]. Эти сведения были получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры представлены на рисунке 4.2.

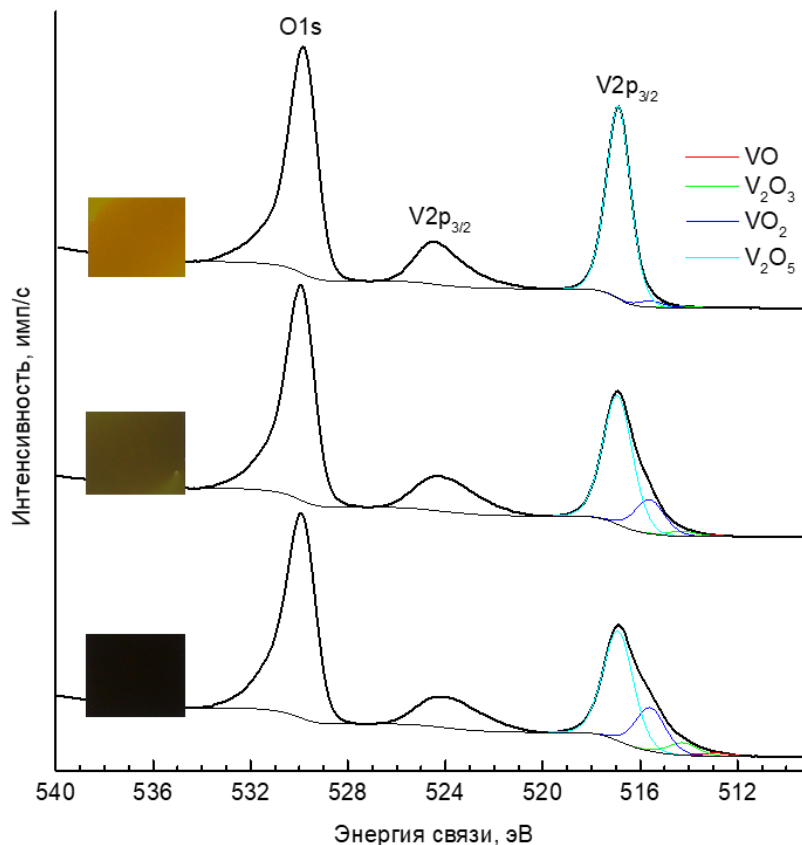


Рисунок 4.2 – Спектры РФЭС плёнок с избытком O_2 , оптимальным количеством O_2 , недостатком O_2 (сверху вниз)

Поскольку РФЭС позволяет определить степень окисления элементов в слоях плёнки на глубине порядка 10 нм, для получения сведений о веществе во всём его объеме, плёнки были исследованы методом спектроскопии рентгеновского поглощения. Такой анализ показал, что состав приповерхностных слоёв плёнки соответствует составу вещества в её объеме. Плёнки с поверхностным сопротивлением более 10^6 Ом/кв состоят из V_2O_5 , а плёнки с поверхностным сопротивлением 10^2 - 10^4 Ом/кв обладают составом, близким к V_2O_3 [201]. Отличия экспериментальных спектров от эталонных связаны nano-размерами кристаллитов на поликристаллических плёнках. Определить наличие VO_2 таким методом не удалось.

Спектры рентгеновского поглощения плёнок, полученных в данной работе, и эталонные спектры представлены на рисунке 4.3.

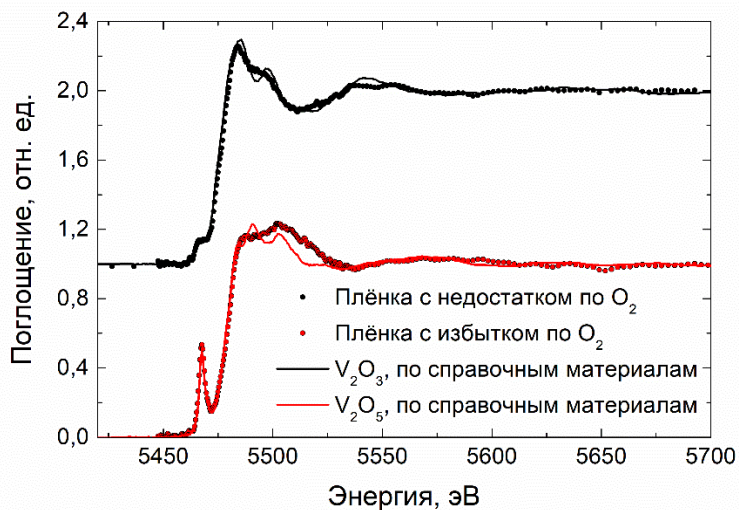


Рисунок 4.3 – Спектры рентгеновского поглощения плёнок с избытком и недостатком по O₂

Для дополнительной проверки наличия VO₂ и определения его кристаллической фазы (M1, A или B) плёнки были исследованы методом рентгеновской дифракции. На плёнках, не прошедших термическую обработку, не было обнаружено каких бы то ни было рефлексов, кроме рефлексов от подложки. Это связано с небольшим размером кристаллитов (менее 10нм), что подтверждается с помощью атомно-силовой микроскопии. Исследования методом рентгеновской дифракции проводились только на плёнках, нанесенных при комнатной температуре.

Таким образом, в каждом ряде плёнок, полученных при одном напряжении, существует небольшой диапазон концентраций кислорода размером ~1%, в пределах которого можно получить плёнки оптимального состава, позволяющие путём их термической обработки, получить тонкие плёнки VO₂ с максимальной амплитудой ППМ. При уменьшении U от 0 до -90В, диапазон оптимальных концентраций ведет себя немонотонно (рисунок 4.4).

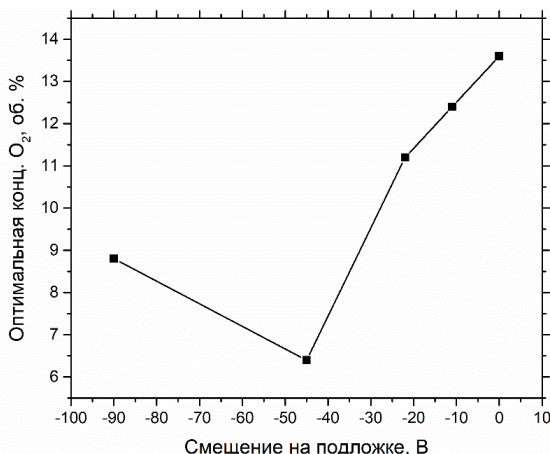


Рисунок 4.4 – Зависимость оптимальной конц. O₂ от смещения на подложке

4.2 Изучение влияния температуры нанесения на свойства плёнок

В соответствии со структурной зонной диаграммой, описанной в разделе 2.1, увеличение температуры нанесения должно привести к росту кристаллитов, формирующихся на плёнке, и упорядочению их ориентации. Исследования поверхности плёнок, полученных при одинаковых U и конц. O₂, но разных температурах, на атомно-силовом микроскопе показали, что при увеличении температуры нанесения с 25 до 400°C средний размер кристаллита вырос более чем в 4 раза: с ~10 нм до ~40 нм. Это отразилось на максимально достижимой амплитуде перехода. Ни при каких условиях нанесения и отжига нельзя было получить плёнки с амплитудой ППМ более 10 раз в случае нанесения при комнатной температуре. Плёнки, полученные при температуре 400°C, позволяют получить переход амплитудой более 10³ раз.

4.3 Нанесение на различные типы подложек

В данной работе нанесение тонких плёнок проводилось на 3 типа подложек: монокристаллическая пластина сапфира (r-срез) диаметром 2.54 см, пластина

полированного поликристаллического корунда размером 5х6 см и пластина полированного ситалла размером 5х6 см. Образцы, нанесенные на сапфир, должны были иметь наилучшие показатели по амплитуде перехода и иметь наименьшее сопротивление в металлическом состоянии и применяться в качестве эталона при анализе остальных образцов. Нанесение на оставшиеся поликристаллические подложки проводилось для оценки возможности синтеза тонких плёнок с высокими целевыми характеристиками более дешевым способом, подходящим для промышленного применения и создания устройств большой площади. Тем не менее, плёнки, нанесенные одновременно на поликор и сапфир, и прошедшие одновременную термическую обработку, практически не имели отличий в параметрах перехода. После термической обработки проявились отличия, заключающиеся в том, что сопротивление плёнок на сапфире оказалось в 3 раза меньше во всех состояниях. Это связано с большим размером кристаллитов плёнки на сапфире. Тем не менее, амплитуда ППМ на обеих плёнках составила 10^3 раз. Меньшая температура перехода плёнок на поликоре свидетельствует о больших напряжениях кристаллической структуры этих образцов. Существующие работы по синтезу монокристаллических тонких плёнок методом магнетронного распыления (TiN, ZnO, LiTaO₃; для VO₂ такие работы отсутствуют) показывают, что для этого необходим нагрев подложки до температур от 600 до 800°C [202–204]. Поскольку в данной работе нагрев осуществлялся только до 400°C, и на поликоре и на сапфире были получены поликристаллические плёнки с одинаковыми свойствами. На плёнках из ситалла амплитуда перехода ни при каких условиях синтеза не превысила 10 раз. Вероятно, это связано с тем, что ситаллы имеют многофазную кристаллическую структуру [152], поэтому рост однородной фазы VO₂ на них невозможен.

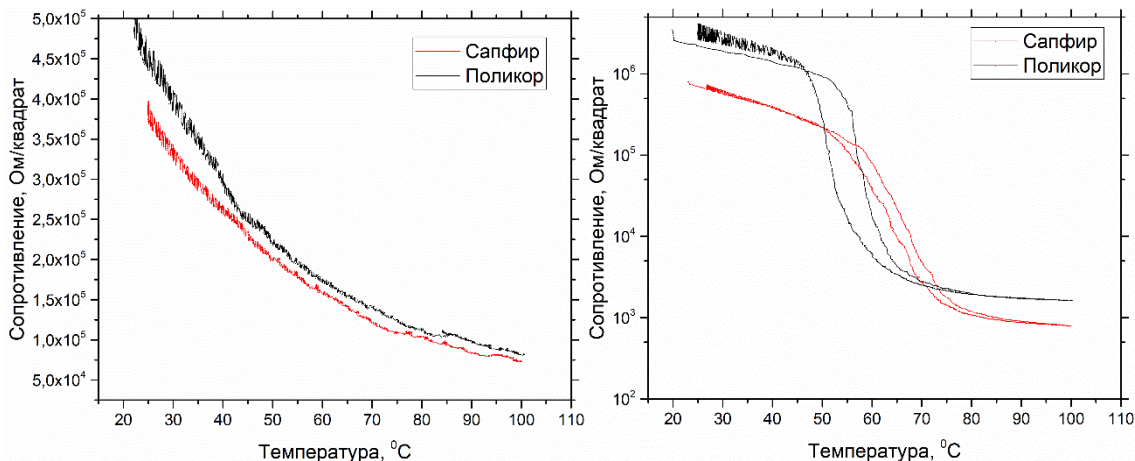


Рисунок 4.8 – Слева – температурная зависимость сопротивления плёнок на сапфире и поликоре после нанесения. Плёнки получены в одном процессе

В связи с одинаковой амплитудой ППМ и незначительными отличиями величин сопротивления образцов на поликоре и сапфире, в дальнейшем будут рассматриваться только плёнки на поликоре, так как они имеют большую площадь и более перспективны для приложений.

4.4 Дополнительная ионная обработка плёнок

Дополнительная ионная обработка (ионное ассистирование) проводилась ионами смеси газов $\text{Ag}+\text{O}_2$, поступающими из дополнительного ионного источника мощностью 40 Вт. Использовалась та же смесь газов, что и для основного процесса. Цель ионного ассистирования заключалась в подведении энергии к адатомам, что должно было привести к росту плотности плёнки. Рост плотности плёнки приводит, в том числе, к уменьшению шероховатости поверхности. Исследование плёнок, полученных с ионным ассистированием и без ионного ассистирования (остальные параметры процесса одинаковы), подтвердило, что плёнки, не прошедшие ионную обработку имеют среднеквадратичную шероховатость 10,3 нм, в то время как среднеквадратичная шероховатость плёнок, полученных с ассистированием составила 4,5 нм.

Увеличение плотности плёнок отразилось на их свойствах. Благодаря применению ионного ассистирования, удалось на порядок снизить поверхностное сопротивление плёнок.

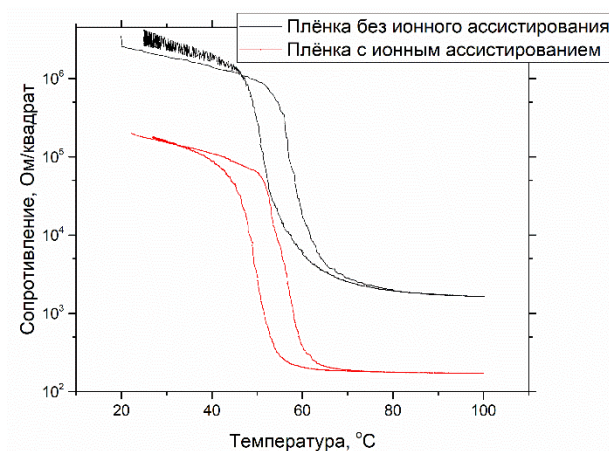


Рисунок. 4.9. –температурная зависимость плёнок, полученных с использованием и без использования ионного ассистирования. Остальные параметры нанесения и отжига плёнок аналогичны

4.5 Фазовая диаграмма системы V-O

Выбор условий отжига происходил на основе фазовой диаграммы система V-O, представленной в разделе 1.1 (часть диаграммы продублирована ниже).

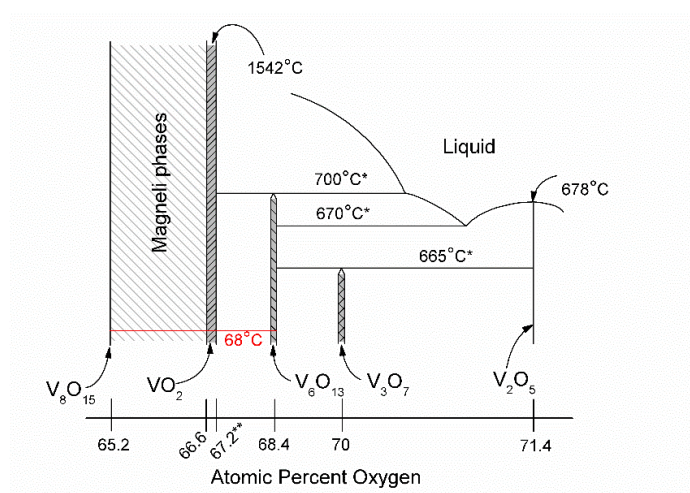


Рисунок 4.10 - Фазовая диаграмма системы ванадий-кислород

Диаграмму можно разделить на две основных области:

1. Составы с недостатком по кислороду относительно VO_2 (VO_{2-x});
2. Составы с избытком по кислороду относительно VO_2 (VO_{2+x});

Температура плавления первых совпадает с температурой плавления VO_2 , равной $\sim 1542^\circ\text{C}$. Единственный процесс, происходящий при термической обработке таких составов при температурах ниже точки плавления – диффузия, уменьшающая количество дефектов кристаллической структуры. В отличие от первой области, во второй при росте температуры могут происходить 3 различные реакции: перитектический распад $\text{V}_3\text{O}_7 = \text{V}_6\text{O}_{13} + \text{V}_2\text{O}_5$, эвтектическая реакция $\text{V}_6\text{O}_{13} + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{жидкая фаза}$, перитектический распад $\text{V}_6\text{O}_{13} = \text{VO}_2 + \text{жидкая фаза}$. Это означает, что при термической обработке часть фаз в этой области расплавится. При нагреве до 720°C , плёнка VO_{2+x} будет состоять из двух фаз. Твёрдая фаза будет представлять поликристаллами VO_2 , окруженными расплавленной фазой с избытком по кислороду. По правилу рычага, чем ближе VO_{2+x} к VO_2 , тем больше твёрдой фазы VO_2 будет на плёнке. Если при распылении получена плёнка, с концентрацией кислорода в 67.2-68.4 атомных %, при нагреве до 720°C межкристаллитное пространство между кристаллитами VO_2 будет заполнять V_6O_{13} в расплавленной форме. Используя множественный переход через 720°C , можно интенсифицировать процесс рекристаллизации VO_2 , увеличив количество вещества в этой фазе на плёнке. Кроме того, фазы $\text{VO}_2(\text{A})$ и $\text{VO}_2(\text{B})$, не испытывающие ППМ, при такой температуре необратимо перейдут в фазу $\text{VO}_2(\text{R})$, которая при охлаждении ниже 68°C перейдет в $\text{VO}_2(\text{M1})$. Таким образом, «циклическая» программа отжига (см. 2.2 в разделе 2.2) решает следующие задачи:

- Увеличение количества вещества в фазе $\text{VO}_2(\text{M1})$ на плёнке путём рекристаллизации;
- Сокращение межкристаллитных границ;

- Рост размеров кристаллитов VO_2 ;
- Релаксация внутренних напряжений;
- Уменьшение числа дефектов.

Такой способ отжига применён впервые. Программа отжига с однократной выдержкой применялась для того, чтобы оценить значимость эффекта частой рекристаллизации в рамках перитектического распада $\text{V}_6\text{O}_{13} = \text{VO}_2 + \text{жидкая фаза}$. В этой программе выполняются остальные 4 задачи из 5 указанных выше.

4.6 Результаты термической обработки плёнок

Изучение влияния отжига проводилось на одной плёнке, разделенной при помощи циркулярной пилы на 6 частей, каждая из которых прошла температурную обработку по отдельной программе. Помимо обязательного для каждой плёнки изучения температурной зависимости сопротивления $R(T)$, данные образцы были подвергнуты атомно-силовой микроскопии (АСМ) для анализа профиля поверхности, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для анализа размера кристаллитов и спектроскопии КР для изучения влияния отжига на кристаллическую решетку. Результаты собраны в таблицах 4.2 и 4.3:

Таблица 4.2 – Результаты анализа кристаллической структуры плёнок. В обеих таблицах: тип отжига 600°C , 1ч означает однократную выдержку при указанной температуре в течение указанного времени. 4 и 6 циклов – количество циклов нагрева до 720°C и охлаждения до 600°C . Размер зерна – размер кристаллита. A_g – непереводимое представление колебаний связи V-O. T_c – температура ППМ. ΔT_c – ширина гистерезиса.

Тип отжига	АСМ		СЭМ	КР	
	Высшая точка, нм	Среднеквадратичная шероховатость, нм	Размер зерна, нм	Положение пика A_g , см^{-1}	Ширина пика A_g , см^{-1}

Без отжига	81	7,9	40	647	71
600°C, 1ч	92	8,2	40	647	64
720°C, 1ч	74	7,2	80	621	41
800°C, 1ч	180	15,2	200	647	44
4 цикла	96	8,6	70	623	51
6 циклов	74	8,6	50	640	53

Таблица 4.3 – Результаты измерения электрофизических свойств плёнок.

Тип отжига	Измерения температурной зависимости сопротивления					
	R _{30°C} , Ом/□	R _{80°C} , Ом/□	R _{30°C} /R ₈₀ °C	T _c при нагреве, °C	T _c при нагреве, °C	ΔT _c , °C
Без отжига	8,3·10 ³	1,2·10 ³	7	-	-	-
600°C, 1ч	1,6·10 ⁴	9,6·10 ²	17	-	-	-
720°C, 1ч	1,1·10 ⁶	9,6·10 ²	1,2·10 ³	53	47	6
800°C, 1ч	1,4·10 ⁶	2,5·10 ³	5,6·10 ²	52	48	4
4 цикла	1,2·10 ⁵	8·10 ²	1,5·10 ²	49	43	6
6 циклов	8,1·10 ⁵	9,6·10 ²	8,4·10 ²	55	47	8

Рассматривая результаты измерения R(T), можно сразу отметить, что отжиг при 600°C в течение часа, часто применяемый в других работах, не дал ожидаемого результата. Амплитуда ППМ после такой обработки составила всего 17 раз. При этом переход не имеет выраженного вида (рисунок 4.12d), поэтому определение T_c в таком случае невозможно (рисунок 4.12e).

Однократная выдержка при 720°C в течение часа позволила получить плёнку с наивысшей амплитудой ППМ среди всех полученных плёнок, равной 1200 раз. Термическая обработка при таких высоких температурах не применялась ранее при получении тонких плёнок VO₂.

Требуемый результат не был получен при 600 °C за часовую выдержку, поскольку при этой температуре на плёнке отсутствуют жидкие фазы (при 720 °C они

присутствуют), так что все процессы определяются коэффициентом диффузии в твердом теле, который на несколько порядков ниже коэффициента диффузии для жидкостей [205]. Кроме того, коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры, поэтому рост кристаллитов, релаксация дефектов и внутренних напряжений происходят при 720 °С значительно быстрее.

В случае выдержки при 800 °С, или выдержке при 720 °С более часа амплитуда ППМ уменьшается, несмотря на увеличение размера кристаллитов в 4 раза. Кроме того, несмотря на рост кристаллитов, увеличилось сопротивление плёнки. Это связано с тем, что поверхность плёнки начинает распадаться на отдельные «капли» рисунок 4.11, где не имеющие между собой электрического контакта. Распад плёнки происходит из-за окисления составов VO_{2+x} с переходом их в V_2O_5 , расплав которого плохо смачивает поверхность поликора.

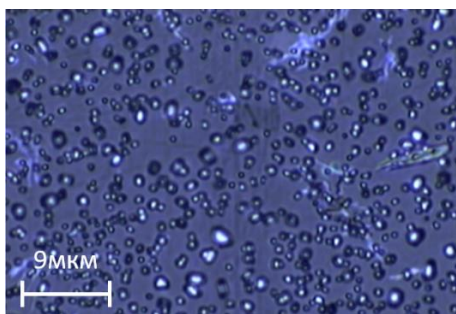


Рисунок 4.11 –. Микрофотография образца, выдержанного при температуре 720°С в течение 2 часов. Видны «капли» VO_{2+x} на подложке

Проведение циклического отжига показало отсутствие серьезных преимуществ такого метода перед однократной выдержкой: не удалось получить плёнки с амплитудой перехода выше 1000 раз (рисунок 4.12d).

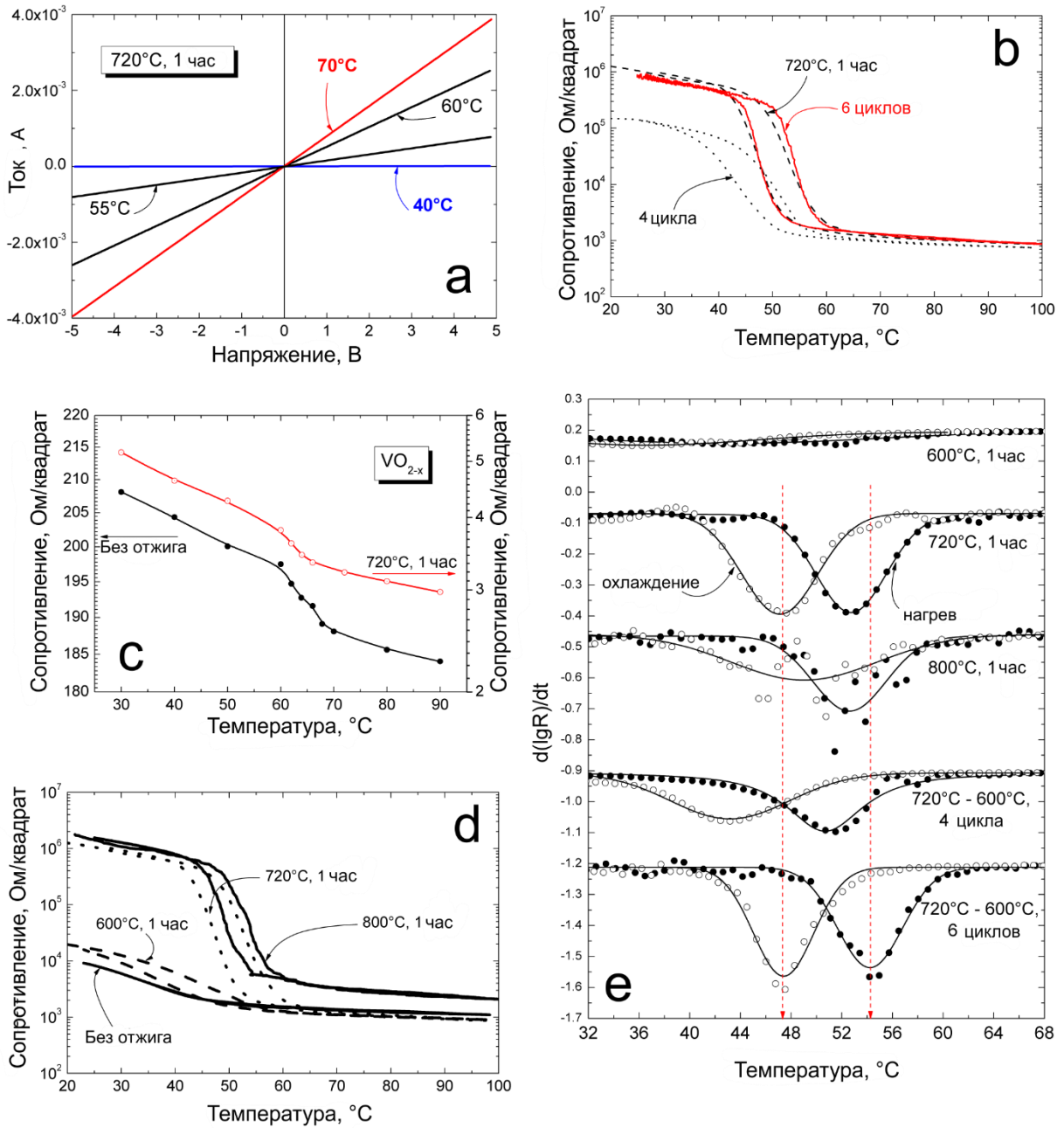


Рисунок 4.12 а – вольт амперные характеристики плёнки, отожженной при 720°C в течение 1 часа, снятые при различных температурах; б – $R(T)$ плёнок для изучения влияния циклического отжига и однократной выдержки на свойства плёнки; в – $R(T)$ плёнки состава VO_{2-x} до и после отжига; д – $R(T)$ плёнок для изучения влияния температуры отжига на свойства плёнки; е – зависимость производной $\lg(R)$ от температуры для определения T_c

Линейный характер вольт-амперных характеристик плёнок (см. рис. 4.12а) показывает, что между измеряющими электродами и поверхностью плёнки присутствует омический контакт, следовательно, проводить измерения поверхностного сопротивления контактным методом допустимо.

Изменения в свойствах плёнок вызваны изменениями их кристаллической структуры, произошедшими в результате отжига, которые были изучены методами АСМ, СЭМ и спектроскопии КР (см. рис. 29).

Спектроскопия КР показывает наличие VO_2 во всех плёнках. Пики на длинах волн менее 400 см^{-1} связаны с изгибными колебаниями V-O-V. В диапазон $400\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ находятся пики, связанные с колебаниями растяжения V-O-V. На оставшейся части спектра находятся колебания V=O [206]. Наибольшее количество информации о кристаллической структуре вещества можно получить из анализа пика, расположенного на длине волны $\sim 620 \text{ см}^{-1}$ [207]. Этот пик вызван возбуждением колебания связи V-O и описывается непереводаемым представлением A_g группы симметрии $P2_1/c$ фазы $\text{VO}_2(\text{M1})$. В чистом монокристаллическом VO_2 этот пик находится на $\sim 620 \text{ см}^{-1}$. При наличии искажений кристаллической структуры пик может менять своё положение. Например, при приложении внешнего давления он сдвигается до 700 см^{-1} . В случае поликристаллических тонких плёнок в качестве причины искажения решетки выступают внутренние напряжения, связанные с наличием границ кристаллит/кристаллит и плёнка/подложка, так что по положению пика можно судить о величине искажений, вызванных этими напряжениями. При анализе этого пика важно учитывать его ширину на полувысоте (далее: ширину). Ширина уменьшается, если увеличивается размер кристаллитов или уменьшается число дефектов. Ширина также уменьшается, если увеличивается однородность распределения кристаллитов по размеру.

На неотожженных образцах обсуждаемый пик находился на 647 см^{-1} (см. рис. 29). При отжиге наиболее близким к 620 см^{-1} и узким он оказался после однократной выдержки при 720°C , что и обусловило высокую температуру ППМ, выраженный узкий гистерезис, одну из самых высоких T_c (53°C , что ближе всего к 68°C – T_c ППМ чистого монокристаллического VO_2).

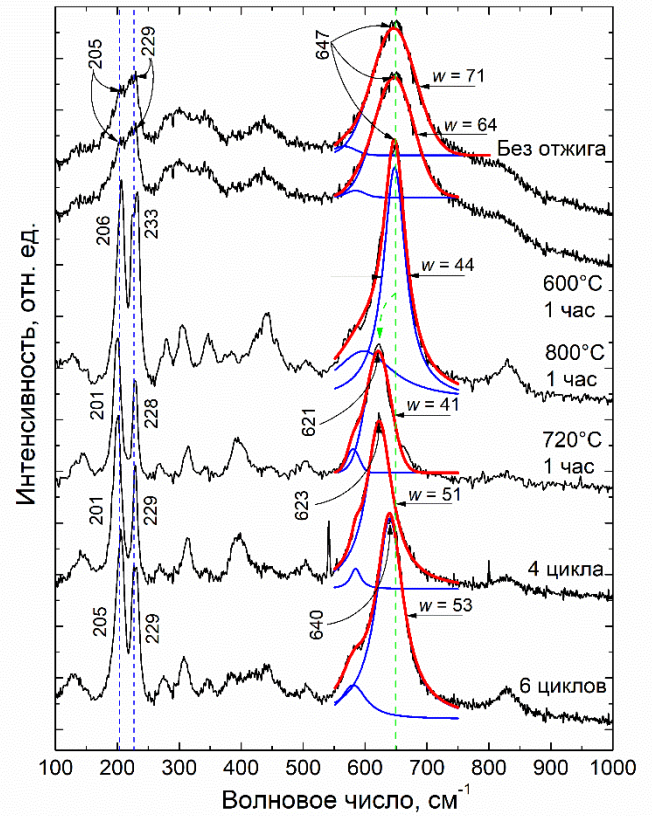
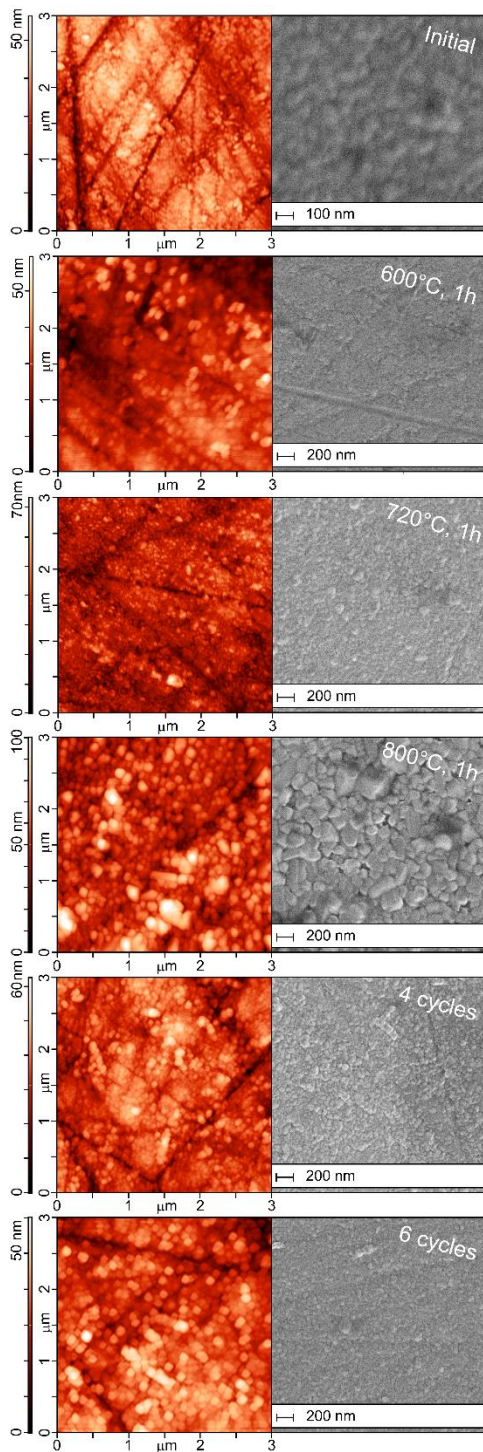


Рисунок 4.13 - Слева – результаты атомно-силовой микроскопии (цветные) и сканирующей электронной микроскопии (серые) плёнок, отожженных разными способами. Справа – результаты КР спектроскопии. Выделен характеристический пик 620 см^{-1}

Пики 152, 263, 480 см^{-1} , соответствующие фазе $\text{VO}_2(\text{B})$, а также пики 152, 485, 887 см^{-1} , соответствующие фазе $\text{VO}_2(\text{A})$ [206] отсутствуют как на отожженных, так и на неотожженных плёнках.

В результате оптимизации метода синтеза получены плёнки на поликоре с амплитудой ППМ = 10^4 раз, что эквивалентно плёнкам, полученным в эпитаксиальных процессах (рисунок 4.13). Результат достигнут путём отжига при 650 °C с увеличенной мощностью ионного ассистирования и минимальном смещении на подложке -100 В, что позволило увеличить плотность плёнки и, как следствие амплитуду перехода.

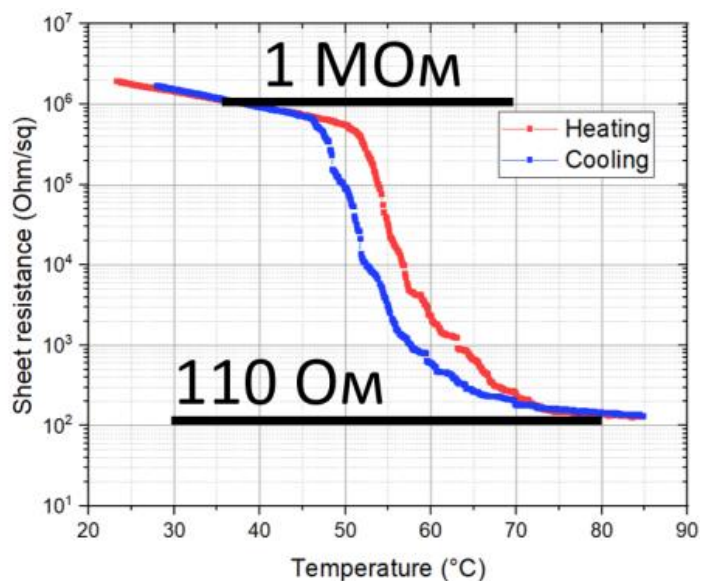


Рисунок 4.14 – температурная зависимость сопротивления плёнки с наибольшей амплитудой ППМ.

Плёнка получена на поликоре

4.7 Роль термической обработки в процессе синтеза

В доступных нам условиях магнетронного распыления невозможно получить плёнку с высокой амплитудой ППМ без отжига. Одновременно, невозможно так провести термическую обработку плёнки, чтобы из материала, полученного при неправильной стехиометрии магнетронного процесса (например, напылив состав VO_2 .

х), получить плёнку высокой амплитуды ППМ (см. рис. 4.11с). Только верная комбинация параметров нанесения и отжига является необходимым и достаточным условием получения требуемого материала. Отжиг плёнок следует проводить в течение часа при температуре 720°C. При выборе оптимальной программы отжига:

- Уменьшается шероховатость плёнок;
- Увеличивается размер кристаллитов;
- Уменьшается дисперсия размера кристаллитов;
- Релаксируют внутренние напряжения плёнки;
- Уменьшается число дефектов кристаллической структуры;

Благодаря этому:

- Увеличивается амплитуда ППМ;
- Уменьшается величина гистерезиса;
- Температура перехода приближается к 68°C;

Растет резкость перехода.

4.8 Изучение перехода под действием электрического напряжения

В целях применения тонких плёнок VO_2 в перестраиваемых СВЧ устройствах необходимо понимать, как изменяются свойства плёнок в процессе фазового перехода полупроводник-металл (ППМ). В рамках данной работы было рассмотрено предположение, что ППМ можно рассматривать как процесс, происходящий в режиме с обострением. Режим с обострением – это процесс сверхбыстрого нарастания характерных величин (в случае плёнок VO_2 это тепло, выделяющееся в плёнке вследствие резистивного нагрева) в нелинейной системе, при котором эти величины обращаются в бесконечность за конечное время. В случае плёнок VO_2 резкое

возрастание тепловыделения приводит к ППМ. Механизм данного процесса имеет следующий вид:

- На плёнку, находящуюся при комнатной температуре, подаётся электрическое напряжение, вследствие чего она нагревается согласно закону Джоуля-Ленца.
- При увеличении напряжения до порогового значения U_q в полупроводниковой плёнке образуется проводящий канал.
- Образование канала приводит к скачкообразному росту проводимости плёнки и, как следствие, к резкому росту тепловыделения.
- Растущее тепловыделение дополнительно нагревает плёнку, что приводит к дальнейшему росту проводящего канала и дальнейшему росту тепловыделения.

Данный процесс является процессом с положительной обратной связью, из-за которой тепловыделение постоянно нарастает. Процесс завершается при переходе всей плёнки в металлическое состояние. Имея математическое описание данного процесса, можно получить теоретические вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов. Для того, чтобы показать, что ППМ происходит в соответствии с описанным механизмом, необходимо сравнить экспериментально полученные ВАХ с теоретической оценкой.

Для экспериментального изучения ППМ и демонстрации того, что механизм перехода не зависит от однородности образца, было рассмотрено 2 типа плёнок: «однородные», нанесённые на монокристаллическую подложку Al_2O_3 в эпитаксиальном процессе, и «неоднородные», нанесённые на поликристаллическую подложку Al_2O_3 и состоящие из большого количества кристаллитов с характерным размером 150-200 нм (см. рис. 4.15). «Неоднородные» плёнки были нанесены при помощи высокочастотного реактивного магнетронного распыления с последующим отжигом. Температурная зависимость сопротивления данных плёнок (рис. 4.16а) получена при помощи 4-точечного метода измерения поверхностного сопротивления, а ВАХ (рис. 4.17а) – при помощи измерительной схемы, изображенной на рис. 4.18:

для измерения ВАХ методом взрывной фотолитографии на плёнке были сформированы электроды из Ni. Аналогичные характеристики «однородных» монокристаллических плёнок (рис. 4.16b, рис. 4.17b) были взяты из работы [114].

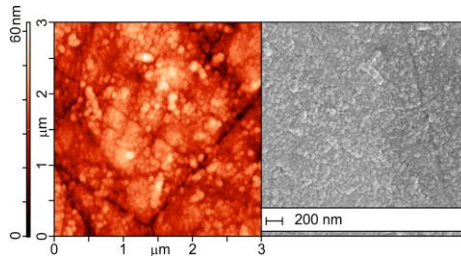


Рисунок 4.15 – Результаты атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии "неоднородных" плёнок VO_2

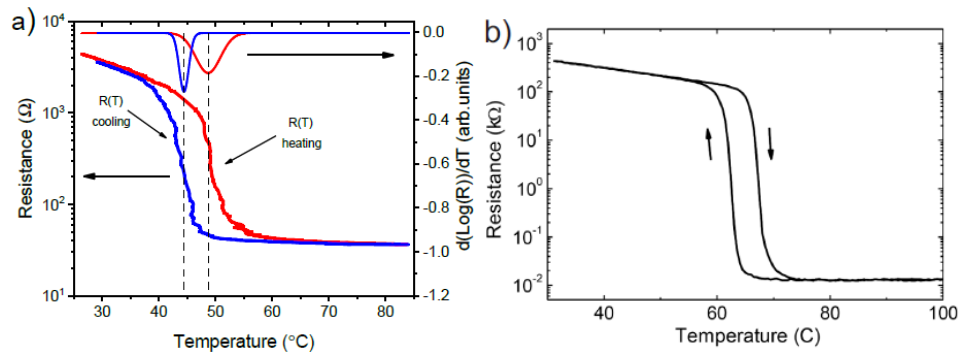


Рисунок 4.16 – а - температурная зависимость сопротивления "неоднородных" тонких плёнок VO_2 при нагреве и охлаждении. б - температурная зависимость сопротивления "однородных" плёнок [114]

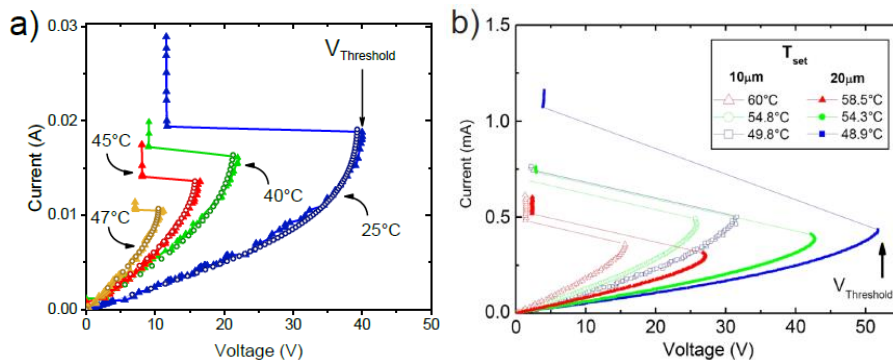


Рисунок 4.17. а - ВАХ "неоднородных" плёнок VO_2 при разных температурах окружающей среды (треугольники - экспериментальные данные, полые круги - теоретические). б - экспериментальные ВАХ "однородных" плёнок при различных температурах [114].

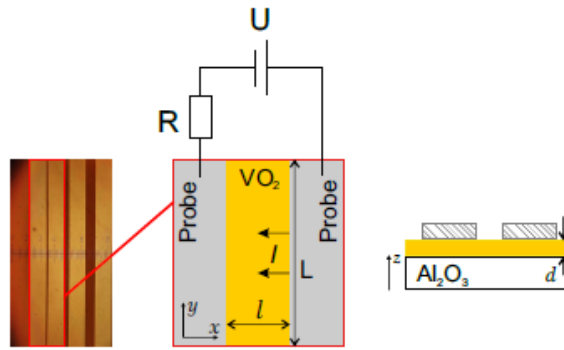


Рисунок 1.18 Схема для измерения ВАХ плёнок VO_2 . Длина электродов $L = 2$ мм, толщина плёнок $d = 130$ нм. R - шунтирующий резистор для защиты измерительного прибора от резкого увеличения тока при ППМ.

Для анализа тепловых процессов, происходящих в плёнке, было рассмотрено одномерное уравнение теплопроводности:

$$C\dot{T} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + Q(T) - q(T, T_s)/d$$

Здесь κ – теплопроводность, C – теплоёмкость, T – температура плёнки, T_s – температура окружающей среды, Q – джоулево тепло на единицу объёма, q – поток тепла от плёнки в окружающую среду. Анализ этого уравнения позволяет учесть нелинейное изменение сопротивления плёнки вследствие нагрева, поскольку $Q = \frac{UI}{dL} = E^2/\rho(T)$, где $\rho(T) = R(T)dL/l$ – удельное сопротивление. До начала процесса ППМ данное уравнение должно иметь стационарное решение, определяемое условием $Q(T) = q(T, T_s)/d$. Таким образом, для каждой температуры окружающей среды может быть получено [208] пороговое напряжение U_q и соответствующее ему пороговое значение сопротивления R_q . Сравнение теоретически и экспериментально полученных значений R_q для разных типов плёнок (рис. 4.19) и ВАХ при разной температуре T_s (рис. 4.17а) демонстрирует хорошее совпадение этих значений и говорит о том, что ППМ является процессом, вызванным джоулевым нагревом и происходящим в процессе обострения как в «однородных», так и в «неоднородных» плёнках.

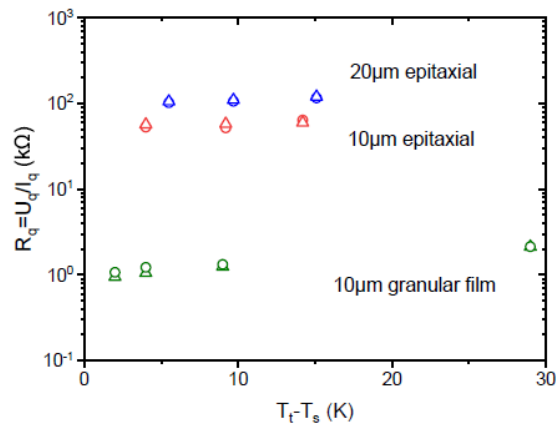


Рисунок 4.19 – Пороговые значения сопротивлений в "однородных" (epitaxial) и "неоднородных" (granular) плёнках при разной температуре окружающей среды. T_t - температура перехода, полученная из рис. 4.15. Круги - теоретические значения, треугольники – экспериментальные значения

4.9 Выводы по главе 4

В ходе работ по получению тонких плёнок VO_2 разработан метод синтеза, позволяющий получать поликристаллические тонкие (толщиной 100-200 нм) плёнки VO_2 , обладающие высокой амплитудой перехода металл-диэлектрик (отношением сопротивлений в диэлектрическом и металлическом состояниях R_s/R_m) на различных типах подложек. Предложенный метод синтеза позволил получить плёнки VO_2 с амплитудами перехода в 2000, 1300 и 800 на подложках поли-, монокристаллического Al_2O_3 и ситалла (SiO_2) соответственно. Для синтеза тонких плёнок применяется высокочастотное магнетронное распыление мишени из металлического ванадия в кислородно-аргоновой газовой смеси. Синтезированные плёнки подвергаются отжигу при температуре 720°C в нейтральной атмосфере. Отжиг позволяет добиться изменения стехиометрии, получив плёнку, близкую по составу к VO_2 , и осуществить рекристаллизацию плёнки, что на порядок увеличивает амплитуду перехода за счёт роста размеров кристаллитов и связанного с этим уменьшения внутренних напряжений в плёнке. Проведённые исследования структуры и фазового состава напыляемых плёнок при помощи сканирующей электронной микроскопии,

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния позволили определить оптимальные параметры синтеза: концентрацию кислорода в газовой смеси, расстояние мишень-подложка, электрическое смещение на подложке, температуру подложки при напылении, а также температуру и время фазообразующего отжига.

Глава 5. Применение полученных плёнок VO_2 в управляемых СВЧ устройствах

5.1 Управляемые экраны на основе плёнок VO_2

Для использования тонких плёнок VO_2 в качестве управляемых СВЧ экранов, необходимо, чтобы при ППМ уменьшение коэффициента прохождения излучения через плёнку было максимальным. Коэффициент прохождения плёнки зависит от её сопротивления, поэтому можно теоретически оценить, плёнку с каким сопротивлением до и после перехода диэлектрик-металл требуется получить, что она подходила для использования в качестве управляемого СВЧ покрытия.

Зависимость коэффициента прохождения от сопротивления плёнки можно найти, используя метод эквивалентных схем [209]. Эквивалентная схема слоя с импедансом Z_1 , взаимодействующего с электромагнитным полем, амплитуда E и H в котором $= U_0$, представлена на *рис. 5.1*. Систему воздух-плёнка можно рассматривать как параллельно соединённые элементы с импедансами плёнки Z_1 и воздуха Z_0 . Таким образом, входной импеданс образца находится по следующей формуле: $Z_{\text{вх}} = Z_1 Z_0 / (Z_1 + Z_0)$. Коэффициент прохождения такой системы равен напряжению на $Z_{\text{вх}}$. Приняв U_0 за 1, и с учетом того, что $Z_0 \approx 377$ Ом, а $Z_1 =$ сопротивлению плёнки, найдем зависимость коэффициента прохождения тонкой металлической плёнки от её сопротивления (верно при нормальном падении плоской волны любой частоты на слой бесконечной площади (без учета материала подложки)) (1):

$$T = 20 \text{ Lg} \frac{2Z_{\text{ВХ}}}{Z_0 + Z_{\text{ВХ}}}$$

Отсюда следует, что для достижения максимального падения коэффициента прохождения при ППМ необходимо получить плёнку с наименьшим возможным сопротивлением в металлическом состоянии (рисунок 5.1).

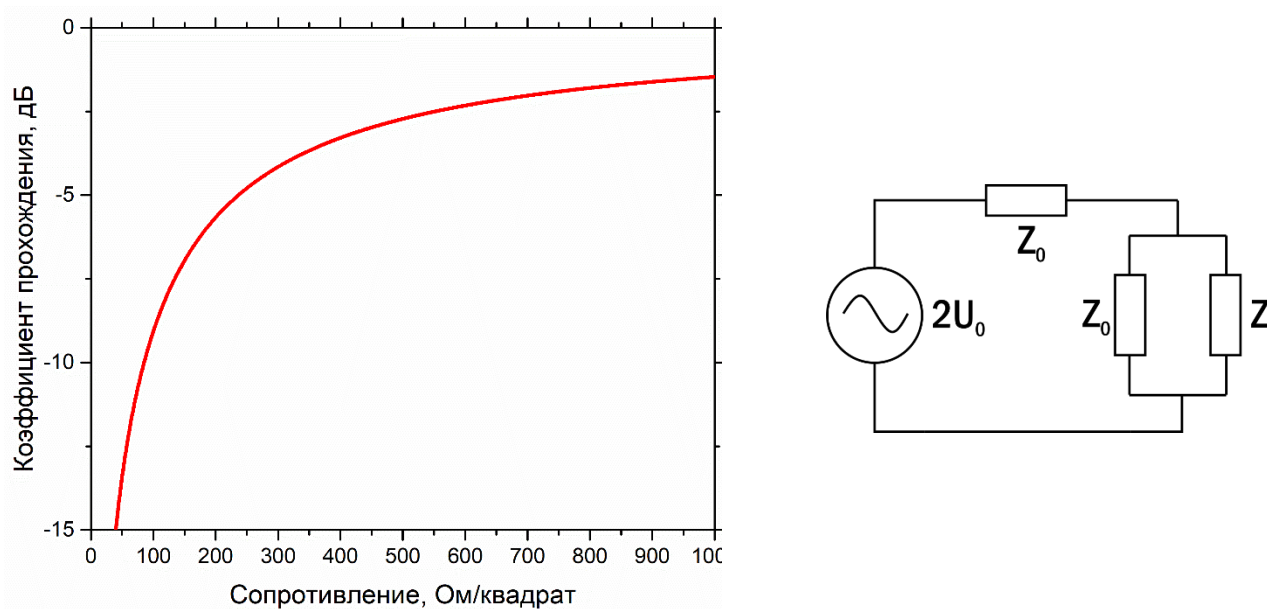


Рисунок 5.1 – Слева – теоретическая зависимость (1) прохождения электромагнитного излучения через тонкую плёнку от её сопротивления. Справа – эквивалентная схема взаимодействия тонкой плёнки с электромагнитным излучением.

В качестве объекта большой площади для анализа взаимодействия тонких плёнок VO₂ с электромагнитным излучением частотой 8-18 ГГц были взяты 4 плёнки с амплитудой ПДМ $\sim 10^3$ и сопротивлением в металлическом состоянии $\sim 2 \cdot 10^3$ Ом/□. Образцы были сложены вместе так, чтобы образовать прямоугольник размером 12x10 см. Ожидаемый коэффициент прохождения такого образца S₂₁ должен составлять ~ -1 дБ относительно пустого пространства на 9 ГГц, когда плёнка находится в металлическом состоянии.

Экспериментально найденный коэффициент прохождения составил \sim минус 1,1 дБ. При ПДМ коэффициент прохождения скачкообразно уменьшается на 0,75 дБ (см. рис. 5.2а) при нагреве образца от 20°C до 80°C. Дисперсия коэффициента прохождения не имеет особенностей в рассматриваемой области частот. Монотонное убывание с частотой связано с дисперсией диэлектрической проницаемости поликоровой подложки. Поведение S_{21} имеет такой же характер, что и температурная зависимость сопротивления (см. рис. 5.2b). Температура перехода соответствует найденной из температурной зависимости сопротивления и составляет 55°C во всей частотной области (см. рис. 5.2d).

В этом эксперименте составной образец VO_2 вел себя в соответствии с теорией, разработанной для сплошной однородной плёнки. Это связано с тем, что размер кристаллитов полученных образцов (~ 100 нм) значительно меньше длины волны СВЧ излучения (~ 10 см). Такое соотношение размеров неоднородностей и длины волны сохраняется в процессе перехода, когда часть кристаллитов плёнки перешла в металлическое состояние, а другая – нет.

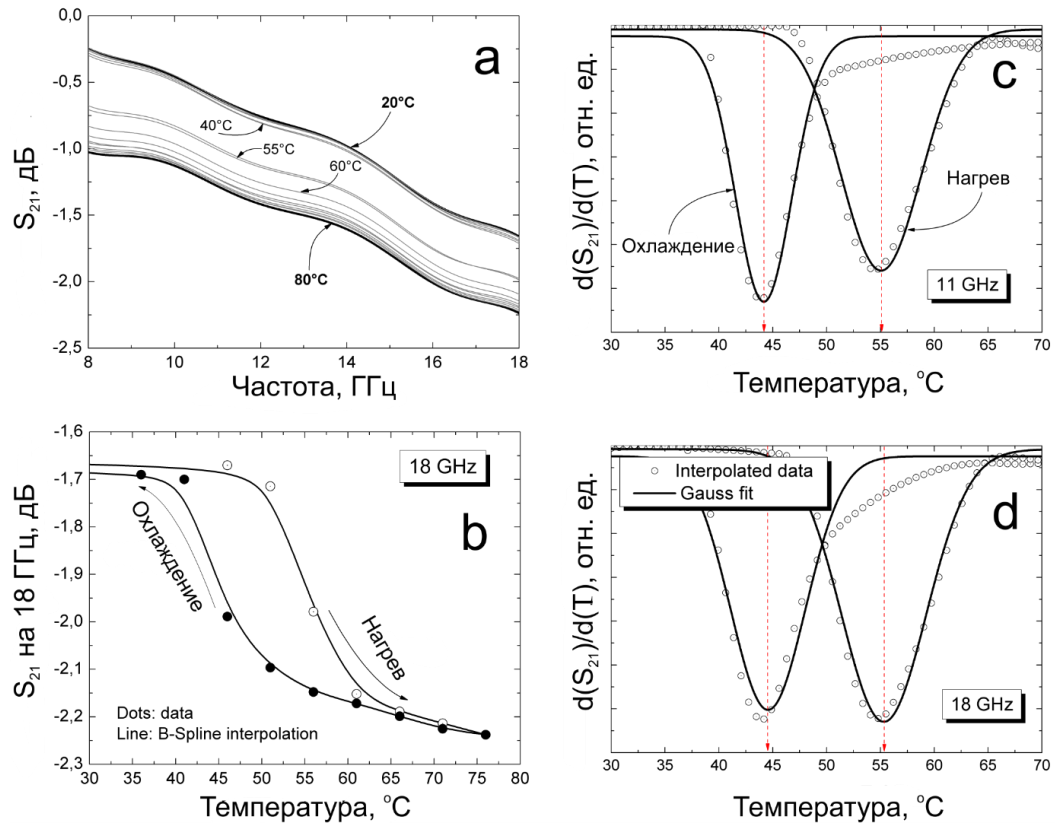


Рисунок 5.2. Частотная дисперсия коэффициента S_{21} , измеренная при разной температуре (а). Температурная зависимость коэффициента S_{21} на 18 ГГц (б). Температурная зависимость первой производной S_{21} по температуре на при разных частотах (с и d).

Используя в процессе нанесения ионное ассистирование, удалось получить плёнки с амплитудой ПДМ 1000 раз и сопротивлением в металлическом состоянии ~ 200 Ом. Коэффициент прохождения СВЧ излучения через такую плёнку должен составлять ~ -6 дБ в металлическом состоянии. Для экспериментального наблюдения коэффициента прохождения, плёнка помещалась в разрез прямоугольного волновода размером 1x2,3 см, в котором распространялась волна частотой 9 ГГц. Коэффициент прохождения измерялся при 25°C и 80°C. Результаты эксперимента представлены в таблице 5.1. Экспериментальные данные по плёнке в металлическом состоянии находятся в хорошем согласии с теоретическими.

Таблица 5.1 – Коэффициент прохождения СВЧ излучения частотой 9 ГГц через образец VO₂ в прямоугольном волноводе.

Исследуемый образец	Температура окружающей среды	Коэффициент прохождения
Пустой волновод с нагрузкой (нормировка)	25°C	0 дБ
Одна плёнка VO ₂	25°C	-0,5 дБ
Одна плёнка VO ₂	80°C	-7,5 дБ
Две плёнки VO ₂ подряд	80°C	-12,5 дБ

Такой скачок коэффициента прохождения при ПДМ позволяет использовать данные плёнки в качестве управляемых СВЧ-экранов.

5.2 Управляемые частотно-селективные поверхности на основе VO₂

Управляемые частотно-селективные поверхности (ЧСП) широко используются в качестве пространственных фильтров, модуляторов, поляризаторов. Управление частотным откликом таких ЧСП осуществляется путём изменения импеданса периодически расположенных элементарных ячеек, которые и составляют ЧСП. Элементарные ячейки ЧСП представляют собой плоские металлические структуры. Для изменения импеданса ячеек в них могут быть использованы различные элементы: PIN-диоды, варикапы, микроэлектромеханические устройства, фоторезистивные слои. Все указанные элементы могут существенно менять свою ёмкость, индуктивность или сопротивление при приложении к ним таких внешних воздействий как электрическое напряжение, освещение, нагрев или охлаждение, а также механическое усилие. Тонкие плёнки VO₂ также рассматриваются в качестве активных элементов управляемых ЧСП, но только для ТГц или инфракрасных частотных диапазонов. Такое ограничение связано с отсутствием возможности получать плёнки большой площади для работы в более низкочастотных (то есть длинноволновых) диапазонах, в частности – в СВЧ диапазоне. Применение тонких

плёнок VO_2 в таких ЧСП позволит существенно уменьшить их стоимость, сложность и вес. В рамках данной работы изготовление ЧСП связано в первую очередь с недостаточно низким сопротивлением плёнок VO_2 в металлическом состоянии для обеспечения величины модуляции 15 дБ при изменении состояния плёнки.

Базовая частотно-селективная поверхность была разработана при помощи численного электромагнитного моделирования. Эта поверхность представляет собой массив круглых кольцевых апертур в слое меди толщиной 18 мкм, нанесённом на подложку из полиимида толщиной 100 мкм (диэлектрическая проницаемость 3,5; магнитная проницаемость 1; тангенс диэлектрических потерь 0,008). Массив таких кольцевых апертур является полосовым фильтром для излучения, падающего на него по нормали. Центральная частота фильтра зависит от ширины выреза и размера элементарной ячейки. В рамках данной работы центральная частота составила 11,4 ГГц (рисунок 5.3). Базовая частотно-селективная поверхность была получена методом позитивной фотолитографии и жидкостного травления меди на фольгированном полиимиде. Полученная поверхность содержала 256 элементарных ячеек, расположенных в квадрате 200·200 мм.

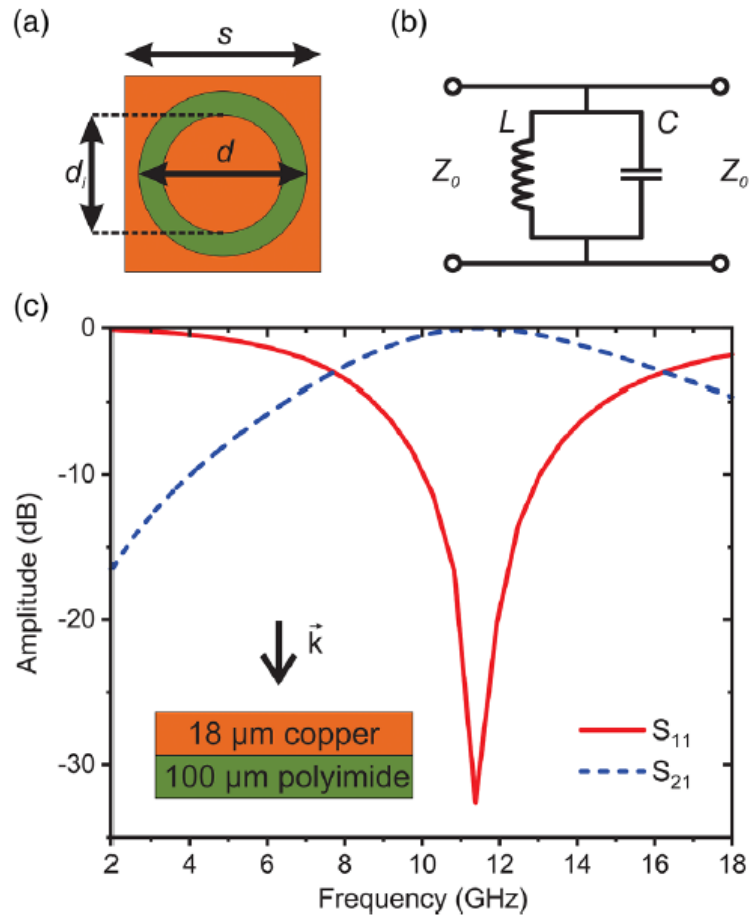


Рисунок 5.3 – а) размеры элементарной ячейки базовой ЧСП: $s = 12,1$ мм, $d = 11$ мм, $d_i = 7,9$ мм; б) эквивалентная схема элементарной ячейки: $Z_0 = 377$ Ом – импеданс свободного пространства; в) частотный отклик базовой ЧСП, полученный при численном моделировании: S_{21} – коэффициент прохождения, S_{11} – коэффициент отражения

Далее в разработанную ЧСП были интегрированы тонкие плёнки VO_2 на подложке, порезанные на 225 квадратов $5 \cdot 5$ мм, таким образом, чтобы обеспечить электрический контакт плёнки с внутренними медными окружностями соседних апертур и с общим медным полигоном (рисунок 5.4). Добавление элемента VO_2 с подложкой равнозначно параллельному подключению к эквивалентной схеме ячейки ЧСП переменного сопротивления и одновременно увеличению ёмкости C до C' , связанному с ростом диэлектрической проницаемости всей системы за счёт высокой диэлектрической проницаемости Al_2O_3 подложки (её диэлектрическая проницаемость составляет 9,7 ГГц, толщина 0,5 мм, тангенс диэлектрических потерь 0,0001). Кроме

того, необходимо учитывать наличие переменной ёмкости, подключенной последовательно с переменным сопротивлением. Оно связано с тем, что плёнки VO_2 приклеены к базовой ЧСП, вследствие чего между плёнкой и медью существует воздушный зазор, обеспечивающий возникновение ёмкости в металлическом состоянии VO_2 . Учёт этой ёмкости объясняет то, что в металлическом состоянии VO_2 частотный отклик ЧСП имеет резонанс в низкочастотной части спектра (рисунок 5.5).

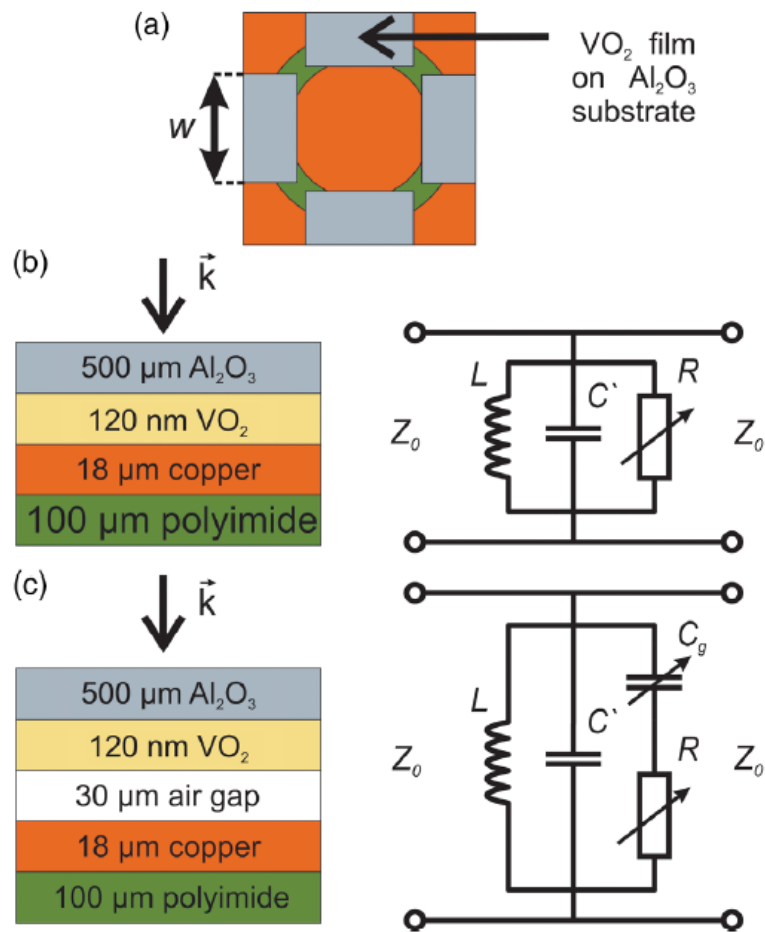


Рисунок 5.4 – а) схематичное изображение способа интеграции элементов VO_2 в базовую ЧСП; $w = 5$ мм; б) эквивалентная схема элементарной ячейки без учёта воздушного зазора между плёнкой и медью; в) эквивалентная схема элементарной ячейки с учётом воздушного зазора между плёнкой и медью; толщина воздушного зазора получена путём сравнения результатов моделирования и экспериментальных данных

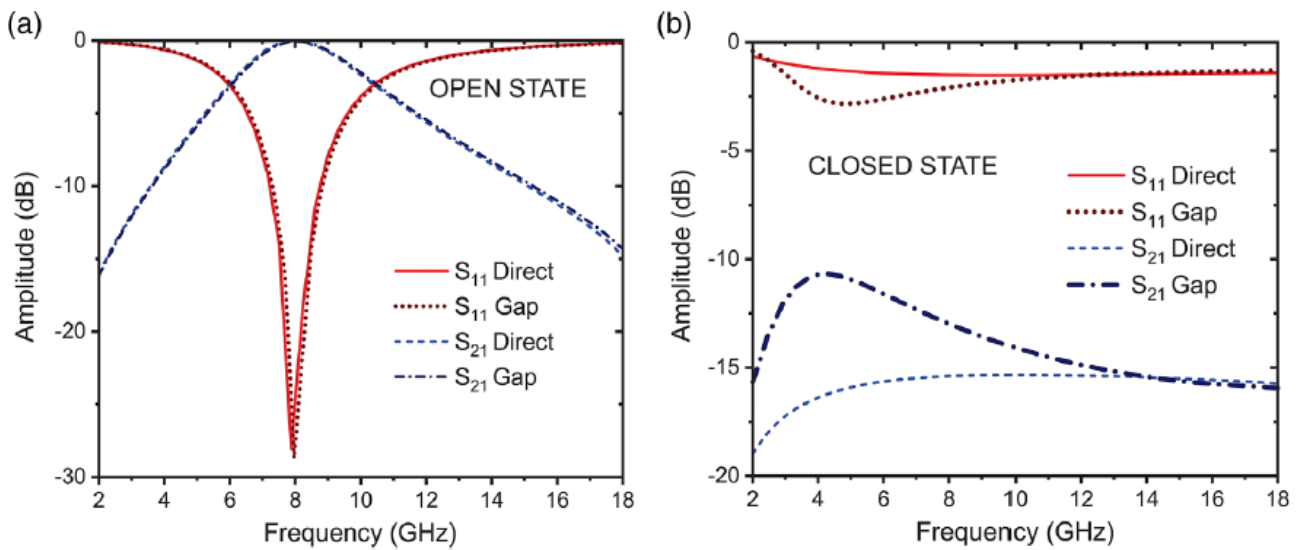


Рисунок 5.5 – численное моделирование частотного отклика ЧСП с элементами VO_2 : а) VO_2 в диэлектрическом состоянии (открытое состояние) – ЧСП представляет собой полосовой фильтр с центральной частотой 8 ГГц, уменьшившейся по сравнению с базовой ЧСП вследствие увеличения эффективной диэлектрической проницаемости системы за счёт Al_2O_3 ; б) VO_2 в металлическом состоянии (закрытое состояние). Кривые с подписью Direct и Gap обозначают моделирование с учётом и без учёта воздушной полости между VO_2 и слоем меди. В открытом состоянии эти кривые совпадают, так как VO_2 – диэлектрик, следовательно, не вносит дополнительной ёмкости

В разработанной ЧСП была использована плёнка VO_2 , имеющая поверхностное сопротивление, изображенное на рисунке 4.16а. Указанные на графике значения сопротивления были применены при численном моделировании. Наличие в установке магнетронного распыления вращающегося барабана-подложкодержателя позволяет проводить процесс на нескольких подложках одновременно, что обеспечивает получение большого количества материала с одинаковыми свойствами.

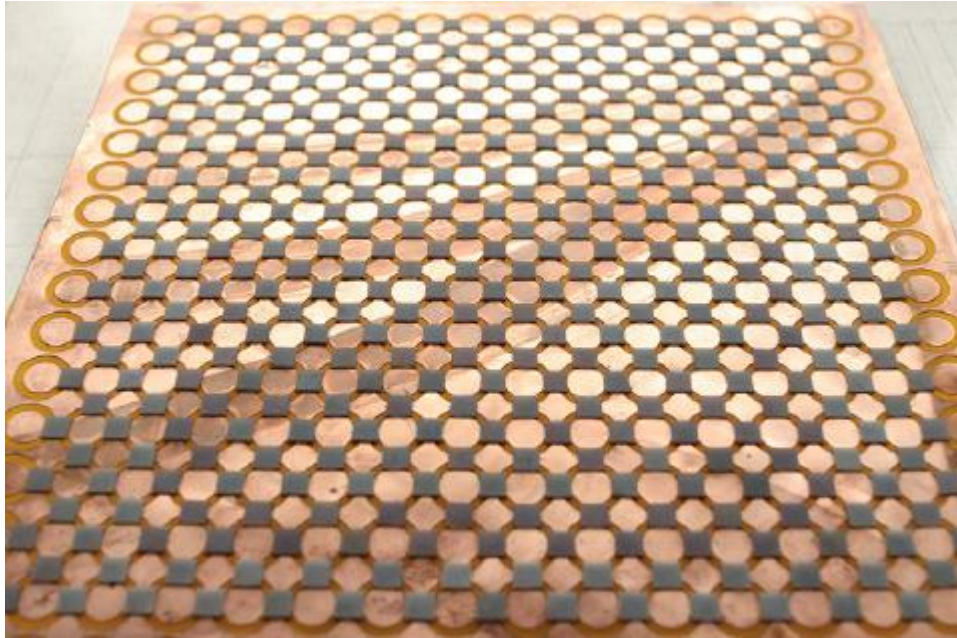


Рисунок 5.6 – фотография разработанной ЧСП

Частотная характеристика отклика созданной ЧСП была измерен (рисунок 5.7) при помощи специализированного комплекса для измерений плоских образцов в свободном пространстве, разработанного в ИТПЭ РАН. ЧСП была помещена в апертуру металлической диафрагмы, расположенной между двумя широкополосными рупорными антеннами. Частотный отклик был измерен в диапазоне 2-18 ГГц. ЧСП облучалась линейно поляризованной плоской электромагнитной волной. Для осуществления управления состоянием ЧСП последняя помещалась в поток тёплого воздуха, температура которого плавно изменялась от 25°C до 80°C. Температура ЧСП измерялась с помощью инфракрасного термометра.

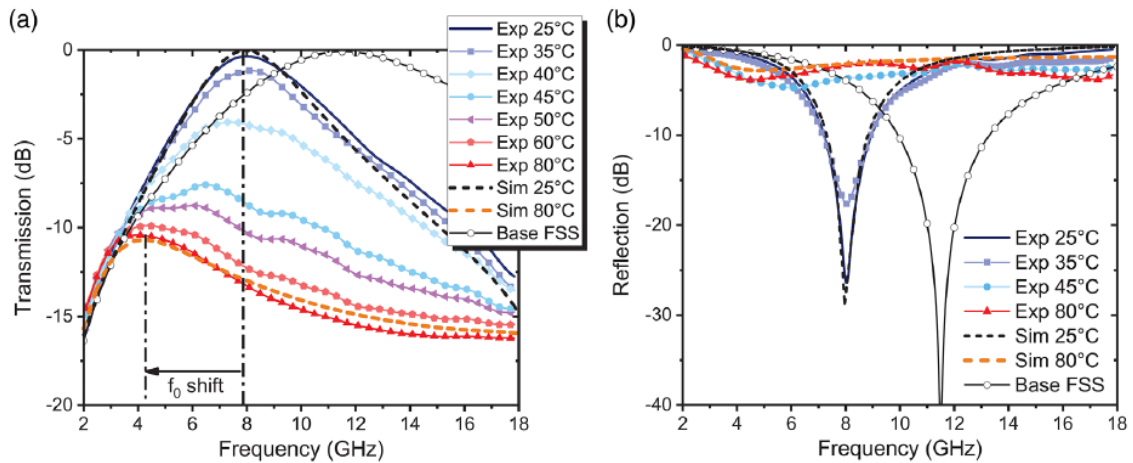


Рисунок 5.7 – экспериментально измеренный частотный отклик управляемой ЧСП при различных температурах в сравнении с численным моделированием (кривые Sim 25°C и Sim 80°C) и базовой ЧСП (Base FSS): а) – коэффициент прохождения; б) – коэффициент отражения

Экспериментальные частотные зависимости коэффициентов отражения и прохождения ЧСП соответствуют расчётным. Когда VO_2 находится в диэлектрическом состоянии ЧСП является полосовым фильтром с центральной частотой 7,97 ГГц и коэффициентом прохождения на этой частоте -0,36 дБ, а коэффициент отражения - -26,4 дБ. Полоса пропускания фильтра на уровне -3 дБ составляет 4,83 ГГц. При нагреве плёнки коэффициент прохождения постепенно уменьшается и при металлическом состоянии VO_2 (80 °C) составляет -13,5 дБ на 7,97 ГГц. Коэффициент отражения при этом составляет -2,2 дБ. Дополнительная переменная ёмкость, вносимая воздушной полостью между плёнкой VO_2 и медью, приводит к сдвигу центральной частоты фильтра от 7,97 ГГц до 4,3 ГГц. Максимум коэффициента прохождения в закрытом состоянии находится на этой частоте и составляет -10,5 дБ, что эквивалентно прохождению всего 9% мощности через ЧСП, таким образом данное состояние фильтра можно считать закрытым, несмотря на наличие такого максимума. Коэффициент отражения на этой частоте составляет -4,5 дБ, следовательно, коэффициент поглощения за счёт резистивных потерь в меди и плёнке VO_2 достигает -19,6 дБ.

Таким образом, вторым результатом первого этапа проекта является разработка на основе полученных тонких плёнок VO_2 с высокой амплитудой ПМД управляемой частотно-селективной поверхности для С-диапазона СВЧ излучения. ЧСП представляет собой полосовой фильтр, с возможностью плавного уменьшения коэффициента прохождения на центральной частоте от -0,36 дБ до -10,5 дБ с одновременным сдвигом центральной частоты от 7,97 ГГц до 4,3 ГГц при нагреве устройства от 25 °С до 80 °С. Рассмотренный способ интеграции тонких плёнок VO_2 на диэлектрической подложке в частотно-селективную поверхность является универсальным и может быть применен с ЧСП других видов, в устройствах, допускающих управление при помощи нагрева.

5.3 Модификация управляемой ЧСП

ЧСП была модифицирована так, чтобы появилась возможность напыления и металла и VO_2 в одном вакуумном цикле. Поверхность представляет собой металлический слой с прямоугольными апертурами, нанесённый поверх плёнки VO_2 (рисунок 5.8). Прямоугольные элементарные ячейки сделаны исключительно для упрощения шаблона. Форма ячеек ЧСП может быть любой. При 25 °С ЧСП представляет собой полосовой фильтр с центральной частотой 13 ГГц с полосой пропускания 10 ГГц. КП на центральной частоте равен -0,9 дБ, а при нагреве образца до 80 °С уменьшается на 9 дБ. В закрытом состоянии КП составляет -10 дБ, что примерно соответствует первой версии ЧСП, и связано с тем, что толщина металла ЧСП (200 нм) меньше его скин-слоя на данных частотах (в предыдущей версии ЧСП она была равно 18 мкм). КП не совпадает с расчётным значением, поскольку в модели в качестве металлического слоя был использован идеальный проводник. Благодаря тому, что металлический слой нанесён непосредственно на слой VO_2 , между этими слоями не создаётся зазора, приводящего к возникновению паразитной ёмкости при ПМД. Благодаря этому, модифицированная ЧСП не имеет резонансов на кривой КП,

в отличие от предыдущей версии, что позволяет добиться большего изменения КП в рабочей области даже несмотря на использование тонкого слоя металла, частично прозрачного для СВЧ излучения. Измерения частотного отклика обеих версий ЧСП выполнены при помощи векторного анализатора цепей методом свободного пространства. Моделирование проводилось в программном пакете Ansys HFSS.

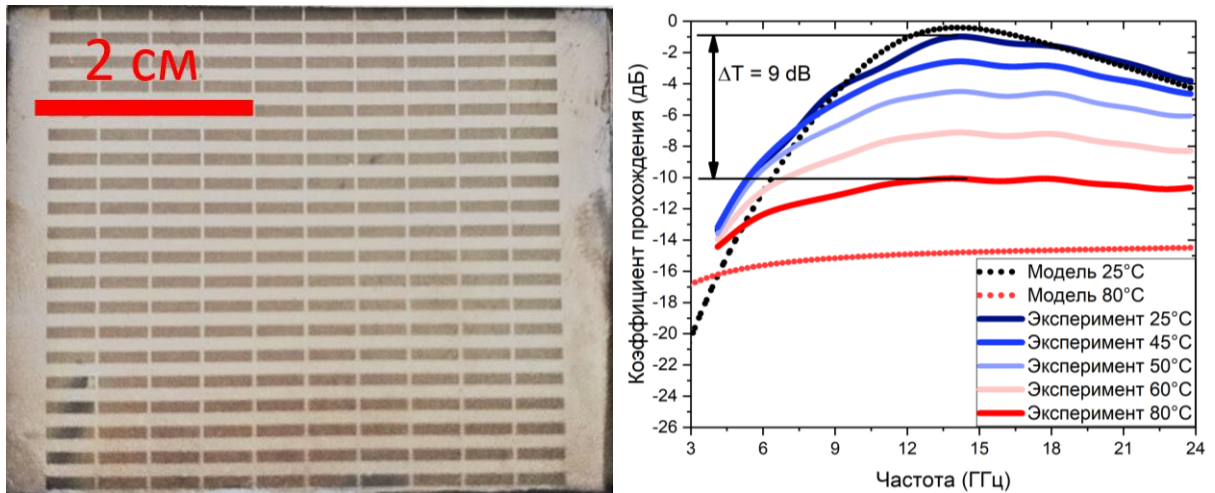


Рисунок 5.8 – ЧСП с прямоугольными апертурами на плёнке VO_2 и дисперсия её КП в различных состояниях. Из модельной кривой видно, что при использовании более толстого или более проводящего слоя металла можно добиться падения КП до -16 дБ

5.4 Микрополосковый СВЧ переключатель

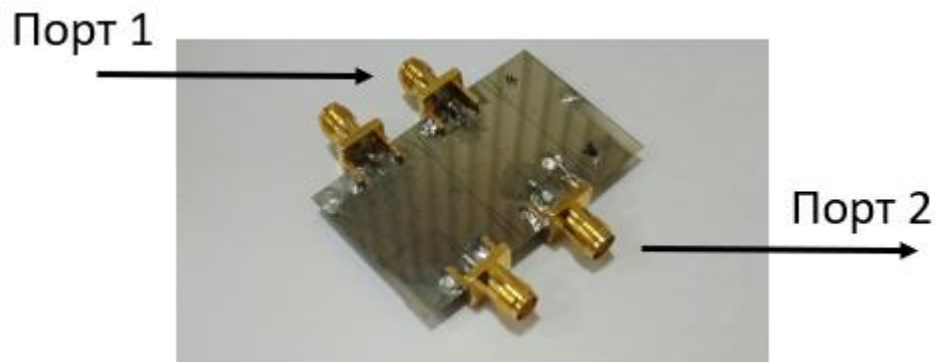


Рисунок 5.9 – изготовленные тестовые копланарные волноводы с элементом VO_2 и разрывом, а также без них

Переключатель был сделан на основе плёнки с амплитудой ПМД около 1500 раз. Необходимость высокотемпературной обработки не позволяет использовать «взрывную» литографию вследствие невозможности нанесения плёнки поверх фоторезиста для её дальнейшего удаления, поскольку фоторезист не предназначен для высокотемпературных процессов. Поэтому элемент VO_2 был сформирован из нанесённой плёнки путём жидкостного травления в разработанном на основе анализа литературы травителе, составленном из водного раствора фосфорной, азотной и уксусной кислот. Далее поверх сформированного элемента VO_2 был нанесён слой стали так, чтобы элемент попал в разрыв волновода. Формирование слоя стали толщиной 100 нм было выполнено методом «взрывной» фотолитографии. Микрофотографии полученных объектов представлены на рисунке 5.10.

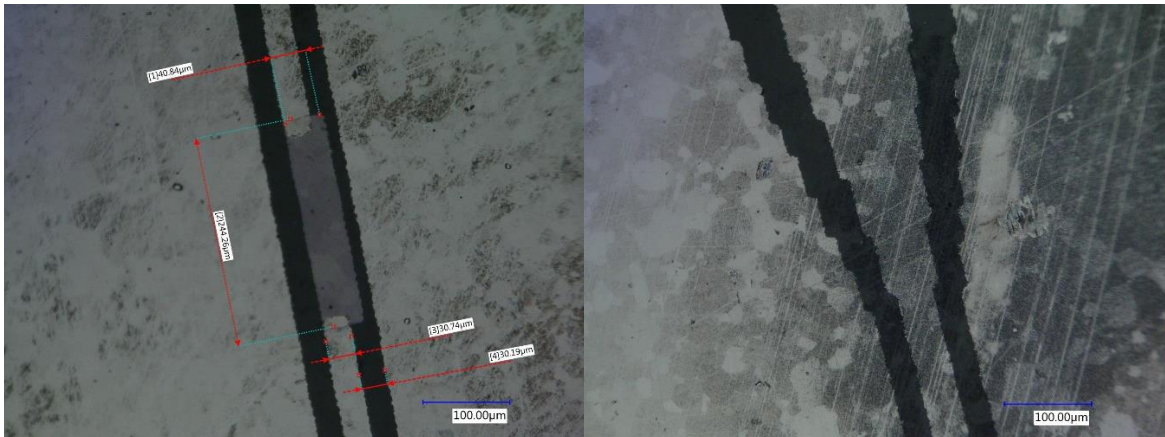


Рисунок 5.10 – микрофотография изготовленных структур. Слева – элемент VO_2 , встроенный в волновод. Справа – сужение волновода, соединяющее его входную и центральную части

На микрофотографиях выше заметны значительные дефекты на краях плёночных структур. Появления этих дефектов связано с недостаточно высоким качеством фотошаблона, распечатанного в обычной типографии при помощи лазерного принтера высокого разрешения. Повторение на структурах дефектов шаблона свидетельствует о высоком качестве фотолитографического процесса. Также можно заметить, что на краях плёнки VO_2 дефектность меньше, поскольку для её

формирования использовано жидкостное травление, сгладившее край. Результаты СВЧ измерений структур представлены на рисунке 5.11.

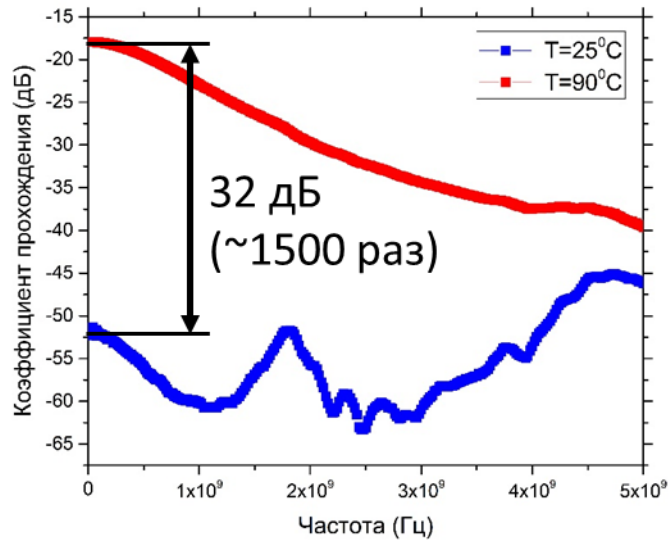


Рисунок 5.11 – дисперсия КП устройства при комнатной температуре и при 90 °C

На частотах до 4 ГГц устройство обеспечивает изменение КП не менее, чем на 20 дБ при ПМД. Наблюдаемое с ростом частоты падение КП в открытом и рост в закрытом состояниях связано в первую очередь с низким качеством фотошаблона, дефектными краями структур и некорректным вследствие дефектов шаблона размером элемента VO_2 (рисунок 5.10). Низкий КП в -20 дБ даже в открытом состоянии связан с тем, что для формирования копланарного волновода использован металл толщиной много меньше толщины своего скин-слоя на данных частотах. Помимо этого, объект имеет высокие возвратные потери из-за повреждения слоя металла при пайке разъёма кислотным флюсом. Тем не менее, даже с такими проблемами структура может выполнять функцию СВЧ переключателя на частотах до 4 ГГц с эффективностью не меньшей, чем аналогичное устройства на основе эпитаксиальных плёнок VO_2 , обеспечивающее изменение КП на 24 дБ [210].

Заключение

1. Тонкие поликристаллические плёнки VO₂, полученные методами высокочастотного и импульсного реактивного магнетронного распыления при температуре подложки 400 °С с последующей высокотемпературной обработкой при температуре 600-720 °С, обладают ППМ, в ходе которого отношение сопротивлений в полупроводниковом и металлическом состояниях меняется в диапазоне 10 – 10⁴. Плёнки получены на моно-/поликристаллическом Al₂O₃, аморфном SiO₂.

2. Получение плёнок с ППМ данным методом недостижимо без высокотемпературной обработки. Нагрев плёнок выше 500 °С позволяет на порядок увеличить размер кристаллических зёрен и однородность их распределения по размеру по сравнению с плёнками, не подвергнутыми отжигу. Отжиг приводит к релаксации внутренних напряжений в плёнке и росту амплитуды ППМ до 10⁴ раз.

3. ППМ может быть инициирован с помощью приложения электрического напряжения 40 В к планарным металлическим электродам на поверхности плёнки, находящимся на расстоянии 10 мкм друг от друга (100 В при расстоянии между электродами 20 мкм). Данный процесс вызван нагревом электрическим током и протекает в режиме с обострением. Этот механизм не зависит от того, является ли плёнка моно- или поликристаллической.

4. Разработан технологический подход, позволяющий получать плёнки VO₂ с поверхностным сопротивлением в металлическом состоянии в диапазоне 30 – 300 Ом/кв при амплитуде ППМ в диапазоне 100 – 1000 раз на диэлектрических подложках площадью до 30 см². Это позволяет использовать полученные плёнки в качестве экранов СВЧ диапазона с управляемым коэффициентом прохождения, изменяющимся при ППМ на 10 дБ, или активных элементов управляемой частотно-

селективной поверхности, что позволяет увеличить амплитуду изменения КП при ППМ до 13 дБ.

5. Разработан технологический подход, позволяющий с применением фотолитографии и жидкостного травления формировать на поверхности плёнки VO₂ металлические структуры. Разработанный подход использован для формирования микрополоскового волновода с интегрированным элементом VO₂. Полученная структура представляет собой СВЧ переключатель, который ППМ обеспечивает изменение коэффициента прохождения на частоте до 5 ГГц на величину не менее 20 дБ.

Список литературы

1. Шваб К. Технологии четвертой промышленной революции. Москва: Бомбора, 2018. 320 p.
2. Maklakov S.S. et al. Post-deposition annealing of thin RF magnetron sputter-deposited VO₂ films above the melting point // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 763.
3. Bahlawane N., Lenoble D. Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase // Chem. Vap. Depos. 2014. Vol. 20, № 7–9. P. 299–311.
4. Yang Z. et al. Evolution of structures and optical properties of vanadium oxides film with temperature deposited by magnetron sputtering // Infrared Phys. Technol. Elsevier, 2020. Vol. 107, № April. P. 103302.
5. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Ленинград: Наука, 1979. 183 p.
6. De Boer J.H., Verwey E.J.W. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands // Proc. Phys. Soc. IOP Publishing, 1937. Vol. 49, № 4S. P. 59.
7. Liu K. et al. Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide //

- Mater. Today. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 21, № 8. P. 875–896.
8. Yang Z., Ko C., Ramanathan S. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 337–367.
 9. Aurelian C. et al. Exploiting the Semiconductor-Metal Phase Transition of VO₂ Materials: a Novel Direction towards Tuneable Devices and Systems for RF-Microwave Applications // *Adv. Microw. Millim. Wave Technol. Semicond. Devices Circuits Syst.* 2010.
 10. Turpin J.P. et al. Reconfigurable and tunable metamaterials: A review of the theory and applications // *Int. J. Antennas Propag.* 2014. Vol. 2014.
 11. Web of Science [Electronic resource]. URL: <https://www.webofknowledge.com/>.
 12. Andersson G. Studies on vanadium oxides // *Acta Chemica Scandinavica.* 1954. Vol. 8. P. 1599–1606.
 13. Kuwamoto H., Otsuka N., Sato H. Growth of single phase, single crystals of V₉O₁₇ // *J. Solid State Chem.* 1981. Vol. 36, № 2. P. 133–138.
 14. Choi S. et al. Sharp contrast in the electrical and optical properties of vanadium Wadsley (V_mO_{2m+1}, m>1) epitaxial films selectively stabilized on (111)-oriented Y-stabilized ZrO₂ // *Phys. Rev. Mater.* American Physical Society, 2019. Vol. 3, № 6. P. 1–6.
 15. Kang Y.-B. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the VO–VO_{2.5} system // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32, № 12. P. 3187–3198.
 16. Hong B. et al. Facile synthesis of various epitaxial and textured polymorphs of vanadium oxide thin films on the (0006)-surface of sapphire substrates // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 36. P. 22341–22346.

17. Stringer J. The vanadium-oxygen system-a review // *J. Less-Common Met.* 1965. Vol. 8, № 1. P. 1–14.
18. Wriedt H.A. The O-V (Oxygen-Vanadium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10, № 3. P. 271–277.
19. Cao Z. et al. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the V-O system // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* Elsevier, 2015. Vol. 51. P. 241–251.
20. Pergament A., Stefanovich G., Velichko A. Oxide Electronics and Vanadium Dioxide Perspective: A Review // *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.* 2013. Vol. 1, № 1. P. 24–43.
21. Morin F.J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature // *Phys. Rev. Lett.* 1959. Vol. 3, № 1. P. 34–36.
22. Kang M. et al. Metal-insulator transition without structural phase transition in V₂O₅ film // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98, № 13. P. 3–6.
23. Andreev V.N., Klimov V.A. Specific features of electrical conductivity of V₃O₅ single crystals // *Phys. Solid State.* 2011. Vol. 53, № 12. P. 2424–2430.
24. Andreev V.N., Klimov V.A. Specific features of the electrical conductivity of V₄O₇ single crystals // *Phys. Solid State.* 2009. Vol. 51, № 11. P. 2235–2240.
25. Pergament A.L., Stefanovich G.B., Velichko A.A. Electronic switching and metal-insulator transitions in compounds of transition metals // *Condensed Matter at the Leading Edge.* 2006. P. 1–72.
26. Lee S. et al. Epitaxial stabilization and phase instability of VO₂ polymorphs // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № January. P. 1–7.

27. Majid S.S. et al. Structural and electrical properties of different vanadium oxide phases in thin film form synthesized using pulsed laser deposition // AIP Conf. Proc. 2015. Vol. 1665, № 2015. P. 1–4.
28. Terukov E.I. et al. Investigation of the physical properties of V₃O₅ at phase transition with consideration of its range of homogeneity // Phys. Status Solidi. 1976. Vol. 37, № 2. P. 541–546.
29. Shivashankar S.A., Honig J.M. Metal-antiferromagnetic-insulator transition in V₂O₃ alloys // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28, № 10. P. 5695–5701.
30. Ueda Y., Kosuge K., Kachi S. Phase diagram and some physical properties of V₂O_{3+x} ($0 \leq x \leq 0.080$) // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 31, № 2. P. 171–188.
31. Higuchi Y., Kanki T., Tanaka H. Formation of single-crystal VO₂ thin films on MgO(110) substrates using ultrathin TiO₂ buffer layers // Appl. Phys. Express. 2018. Vol. 11, № 8.
32. Xu Y. et al. Changes in Resistance and Bandgap of V₂O₅ and Ge₂Sb₂Te₅ during Phase Transition // J. Electron. Mater. Springer US, 2021. Vol. 50, № 2. P. 491–496.
33. Homm P. et al. Collapse of the low temperature insulating state in Cr-doped V₂O₃ thin films // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107, № 11. P. 1–5.
34. Okinaka H. et al. V₆O₁₁ and V₇O₁₃ single crystal electrical properties // J. Phys. Soc. Japan. 1970. Vol. 29. P. 245–246.
35. Okinaka H. et al. Electrical properties of V₈O₁₅ single crystal // Phys. Lett. A. 1970. Vol. 33, № 6. P. 370–371.
36. Okinaka H. et al. Electrical Properties of the V₄O₇ Single Crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1970. Vol. 28. P. 798–799.

37. Kawashima K. et al. Crystal growth and some electric properties of V₆O₁₃ // *J. Cryst. Growth*. 1974. Vol. 26, № 2. P. 321–322.
38. Salker A. V et al. Phase Transition in V₅O₉ // *J. Solid State Chem*. 1985. Vol. 60, № 1. P. 135–138.
39. Fisher B., Patlagan L. Switching VO₂ single crystals and related phenomena: Sliding domains and crack formation // *Materials (Basel)*. 2017. Vol. 10, № 5.
40. Makarevich A.M. et al. Delicate tuning of epitaxial VO₂ films for ultra-sharp electrical and intense IR optical switching properties // *J. Alloys Compd. Elsevier*, 2021. Vol. 853. P. 157214.
41. Nishikawa M. et al. Preparation of polycrystalline VO₂ films on glass and TiO₂/glass substrates by means of excimer laser assisted metal organic deposition // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2010. Vol. 118, № 1381. P. 788–791.
42. Liu M. et al. Phase transition in bulk single crystals and thin films of VO₂ by nanoscale infrared spectroscopy and imaging // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*. 2015. Vol. 91, № 24.
43. Ha S.D. et al. Stable metal-insulator transition in epitaxial SmNiO₃ thin films // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2012. Vol. 190. P. 233–237.
44. Mott N.F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals // *Proc. Phys. Soc. Sect. A*. 1949. Vol. 62, № 7. P. 416–422.
45. Mott N.F. On the Transition To Metallic Conduction in Semiconductors // *Can. J. Phys*. 1956. Vol. 34, № 12A. P. 1356–1368.
46. Mott N.F. Metal-insulator transition // *Rev. Mod. Phys*. 1968. Vol. 40, № 4. P. 677–683.

47. Imada M., Fujimori A., Tokura Y. Metal-insulator transitions // *Rev. Mod. Phys.* 1998. Vol. 70, № 4. P. 1039–1263.
48. Kanamori J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals // *Prog. Theor. Phys.* 1963. Vol. 30, № 3. P. 275.
49. Gutzwiller M.C. Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals // *Phys. Rev.* 1963. Vol. 134, № 4A. P. 3–6.
50. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1963. Vol. 276, № 1365. P. 238–257.
51. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1964. Vol. 281, № 1386. P. 401–419.
52. Peierls R. *Quantum theory of solids.* 1955.
53. Anderson P.W. Absence of diffusion in certain random lattices // *Phys. Rev.* 1958. Vol. 109, № 5. P. 1492–1505.
54. Muraoka Y., Hiroi Z. Metal-insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80, № 4. P. 583–585.
55. Yu S. et al. A metal-insulator transition study of VO₂ thin films grown on sapphire substrates // *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 122, № 23.
56. Zhang H.T. et al. Wafer-scale growth of VO₂ thin films using a combinatorial approach // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2015. Vol. 6, № May.
57. Tashman J.W. et al. Epitaxial growth of VO₂ by periodic annealing // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 6.
58. Makarevich A.M. et al. Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties // *J. Mater. Chem. C.* 2015.

Vol. 3, № 35. P. 9197–9205.

59. Nag J. The solid-solid phase transition in vanadium dioxide thin films: synthesis, physics and application. Vanderbilt university, 2011. 192 p.
60. Srivastava A. et al. Selective growth of single phase VO₂(A, B, and M) polymorph thin films // *APL Mater.* 2015. Vol. 3, № 2.
61. Prasad A.K. et al. Novel single phase vanadium dioxide nanostructured films for methane sensing near room temperature // *Sensors Actuators, B Chem.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 191. P. 252–256.
62. Liao F. et al. Ultrafast response flexible breath sensor based on vanadium dioxide // *J. Breath Res.* IOP Publishing, 2017. Vol. 11, № 3. P. 036002.
63. Chen C. et al. Characterizations of VO₂-based uncooled microbolometer linear array // *Sensors Actuators, A Phys.* 2001. Vol. 90, № 3. P. 212–214.
64. Li X. et al. Rolled-up single-layered vanadium oxide nanomembranes for microactuators with tunable active temperature // *Nanotechnology.* IOP Publishing, 2019. Vol. 30, № 35.
65. Vitale W.A. et al. Fabrication of CMOS-compatible abrupt electronic switches based on vanadium dioxide // *Microelectron. Eng.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 145. P. 117–119.
66. Vitale W.A. et al. Steep slope VO₂ switches for wide-band (DC-40 GHz) reconfigurable electronics // *Device Res. Conf. - Conf. Dig. DRC.* 2014. P. 29–30.
67. Vitale W.A. et al. Electrothermal actuation of vanadium dioxide for tunable capacitors and microwave filters with integrated microheaters // *Sensors Actuators A Phys.* 2016. Vol. 241. P. 245–253.

68. Dumas-Bouchiat F. et al. rf-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO₂ thin films synthesized by pulsed-laser deposition // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics AIP, 2007. Vol. 91, № 22. P. 223505.
69. Crunteanu A. et al. Voltage- and current-activated metal-insulator transition in VO₂-based electrical switches: A lifetime operation analysis // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2010. Vol. 11, № 6.
70. Solyankin P.M. et al. Terahertz Switching Focuser Based on Thin Film Vanadium Dioxide Zone Plate // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2018. Vol. 39, № 12. P. 1203–1210.
71. Fan Y. et al. Multi-band tunable terahertz bandpass filter based on vanadium dioxide hybrid metamaterial // *Mater. Res. Express.* IOP Publishing, 2019. Vol. 6, № 5.
72. Wang T. et al. Thermally switchable terahertz wavefront metasurface modulators based on the insulator-to-metal transition of vanadium dioxide // *Opt. Express.* 2019. Vol. 27, № 15. P. 20347.
73. Hashemi M.R.M. et al. Electronically-Controlled Beam-Steering through Vanadium Dioxide Metasurfaces // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № August. P. 1–8.
74. Vegesna S. et al. Reconfigurable terahertz frequency selective structures using vanadium dioxide // *IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Dig. IEEE*, 2013. P. 1–3.
75. Liu A.Q. et al. RF MEMS Switches and Integrated Switching Circuits // *JSTST Journal Semicond. Technol. Sci.* Boston, MA: Springer US, 2007. Vol. 7, № 3. P. 166–176.
76. Shelley S. et al. FPGA-controlled switch-reconfigured antenna // *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 2010. Vol. 9. P. 355–358.
77. Iannacci J. RF-MEMS for high-performance and widely reconfigurable passive

- components – A review with focus on future telecommunications, Internet of Things (IoT) and 5G applications // J. King Saud Univ. - Sci. King Saud University, 2017. Vol. 29, № 4. P. 436–443.
78. Lin F., Rais-Zadeh M. Tunable RF MEMS Filters: A Review // *Encycl. Nanotechnol.* Springer Netherlands, 2016. P. 4233–4243.
79. Ha S.D. et al. Electrical switching dynamics and broadband microwave characteristics of VO₂ radio frequency devices // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113, № 18. P. 184501.
80. Wang S. et al. Tunable inductors using vanadium dioxide as the control material // *Microw. Opt. Technol. Lett.* 2017. Vol. 59, № 5. P. 1057–1061.
81. Kang L., Gao Y., Luo H. A novel solution process for the synthesis of VO₂ thin films with excellent thermochromic properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. Vol. 1, № 10. P. 2211–2218.
82. Wu J. et al. Effect of annealing temperature on thermochromic properties of vanadium dioxide thin films deposited by organic sol-gel method // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 268. P. 556–560.
83. Dachuan Y. et al. High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method // *Mater. Res. Bull.* 1996. Vol. 31, № 3. P. 335–340.
84. Malarde D. et al. Optimized Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition Thermochromic VO₂ Thin Films for Intelligent Window Applications // *ACS Omega.* 2017. Vol. 2, № 3. P. 1040–1046.
85. Makarevich A.M. et al. Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties // *J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 35. P. 9197–9205.
86. Vernardou D., Pemble M.E., Sheel D.W. The growth of thermochromic VO₂ films on

- glass by atmospheric-pressure CVD: A comparative study of precursors, CVD methodology, and substrates // *Chem. Vap. Depos.* 2006. Vol. 12, № 5. P. 263–274.
87. Lee W.J., Chang Y.H. Growth without postannealing of monoclinic VO₂ thin film by atomic layer deposition using VCl₄ as precursor // *Coatings.* 2018. Vol. 8, № 12.
 88. Rampelberg G. et al. Semiconductor-metal transition in thin VO₂ films grown by ozone based atomic layer deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98, № 16. P. 2011–2014.
 89. Park H.H. et al. Tunable Electrical Properties of Vanadium Oxide by Hydrogen-Plasma-Treated Atomic Layer Deposition // *ACS Omega.* 2017. Vol. 2, № 4. P. 1259–1264.
 90. Leroy J. et al. Structural, electrical and optical properties of thermochromic VO₂ thin films obtained by reactive electron beam evaporation // *Thin Solid Films.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 520, № 14. P. 4823–4825.
 91. Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 403. P. 717–727.
 92. Marvel R.E. et al. Electron-beam deposition of vanadium dioxide thin films // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2013. Vol. 111, № 3. P. 975–981.
 93. Bialas H. et al. Epitaxial relationships and electrical properties of vanadium oxide films on r-cut sapphire // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 338, № 1–2. P. 60–69.
 94. Kim D.H., Kwok H.S. Pulsed laser deposition of VO₂ thin films // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65, № 25. P. 3188–3190.
 95. Marvel R.E. et al. Influence of deposition process and substrate on the phase transition of vanadium dioxide thin films // *Acta Mater.* Acta Materialia Inc., 2015. Vol. 91. P.

- 217–226.
96. Kennedy T.N., Mackenzie J.D. Suppression of the semiconductor-metal transition in vanadium oxides // *J. Non. Cryst. Solids*. 1969. Vol. 1, № 4. P. 326–330.
 97. Zhang H., Cherng J.S., Chen Q. Recent progress on high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS): The challenges and applications in fabricating VO₂ thin film // *AIP Adv.* 2019. Vol. 9, № 3.
 98. Victor J.L. et al. High quality thermochromic VO₂ thin films deposited at room temperature by balanced and unbalanced HiPIMS // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 227, № February. P. 111113.
 99. Ferrec A. et al. Correlation between mass-spectrometer measurements and thin film characteristics using dcMS and HiPIMS discharges // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 250. P. 52–56.
 100. Taha M. et al. Insulator-metal transition in substrate-independent VO₂ thin film for phase-change devices // *Sci. Rep.* Springer US, 2017. Vol. 7, № 1. P. 1–10.
 101. Duchene J., Terrailon M., Pailly M. R.F. and D.C. reactive sputtering for crystalline and amorphous VO₂ thin film deposition // *Thin Solid Films*. 1972. Vol. 12, № 2. P. 231–234.
 102. Li Z., Gao W. ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering // *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58, № 7–8. P. 1363–1370.
 103. Qiao Z., Mergel D. Comparison of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered thin In₂O₃: Sn films // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 484, № 1–2. P. 146–153.
 104. Tuna O. et al. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2010. Vol. 43, № 5.

105. Cesar R.R. et al. Comparison between TiO₂ thin films deposited by DC and RF sputtering. // SBMicro 2019 - 34th Symp. Microelectron. Technol. Devices. 2019. P. 3–6.
106. Choi Y., Jung Y., Kim H. Low-temperature deposition of thermochromic VO₂ thin films on glass substrates // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2016. Vol. 615. P. 437–445.
107. Rogers K.D., Coath J.A., Lovell M.C. Characterization of epitaxially grown films of vanadium oxides // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70, № 3. P. 1412–1415.
108. Shigesato Y., Enomoto M., Odaka H. Thermochromic VO₂ films deposited by RF magnetron sputtering using V₂O₃ or V₂O₅ targets // Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 2000. Vol. 39, № 10. P. 6016–6024.
109. Kar A. et al. Intrinsic electronic switching time in ultrathin epitaxial vanadium dioxide thin film // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102, № 7. P. 1–6.
110. Fan L.L. et al. Growth and phase transition characteristics of pure M-phase VO₂ epitaxial film prepared by oxide molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103, № 13.
111. Paik H. et al. Transport properties of ultra-thin VO₂ films on (001) TiO₂ grown by reactive molecular-beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107, № 16. P. 1–6.
112. Zhang D. et al. VO₂ thermochromic films on quartz glass substrate grown by RF-plasma-assisted oxide molecular beam epitaxy // Materials (Basel). 2017. Vol. 10, № 3.
113. Ma X. et al. Influence of oxygen flow rate on metal–insulator transition of vanadium oxide thin films grown by RF magnetron sputtering // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2017. Vol. 123, № 3. P. 2–7.

114. Zimmers A. et al. Role of thermal heating on the voltage induced insulator-metal transition in VO₂ // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110, № 5. P. 1–5.
115. Ko C., Yang Z., Ramanathan S. Work function of vanadium dioxide thin films across the metal-insulator transition and the role of surface nonstoichiometry // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. Vol. 3, № 9. P. 3396–3401.
116. Jiang J., Wong K.W., Mansour R.R. A VO₂-based 30 GHz variable attenuator // *IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Dig.* 2017. P. 911–913.
117. Zhang C. et al. The effect of substrate biasing during DC magnetron sputtering on the quality of VO₂ thin films and their insulator-metal transition behavior // *Materials (Basel)*. 2019. Vol. 12, № 13. P. 1–14.
118. Casu E.A. et al. Tunable RF Phase Shifters Based on Vanadium Dioxide Metal Insulator Transition // *IEEE J. Electron Devices Soc. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.*, 2018. Vol. 6. P. 965–971.
119. Hu F. et al. Electrically Triggered Tunable Terahertz Band-Pass Filter Based on VO₂ Hybrid Metamaterial // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. IEEE*, 2019. Vol. 25, № 3. P. 1.
120. Liu L. et al. Hybrid metamaterials for electrically triggered multifunctional control // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 7, № 1. P. 1–8.
121. Fan Y. et al. Multi-band tunable terahertz bandpass filter based on vanadium dioxide hybrid metamaterial // *Mater. Res. Express. IOP Publishing*, 2019. Vol. 6, № 5. P. 055809.
122. Lin T. et al. Influence of lattice distortion on phase transition properties of polycrystalline VO₂ thin film // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 379. P. 179–185.

123. Houska J. et al. Properties of thermochromic VO₂ films prepared by HiPIMS onto unbiased amorphous glass substrates at a low temperature of 300 °C // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2018. Vol. 660, № March. P. 463–470.
124. Howard S.A. et al. Digital Tuning of the Transition Temperature of Epitaxial VO₂ Thin Films on MgF₂ Substrates by Strain Engineering // *Adv. Mater. Interfaces*. 2021. Vol. 8, № 9. P. 4–9.
125. Cheng X. et al. Enhanced phase transition properties of VO₂ thin films on 6H-SiC (0001) substrate prepared by pulsed laser deposition // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, № 8. P. 1–9.
126. Casu E.A. et al. A Reconfigurable Inductor Based on Vanadium Dioxide Insulator-to-Metal Transition // *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.* 2018. Vol. 28, № 9. P. 795–797.
127. Teeslink T.S. et al. Reconfigurable bowtie antenna using metal-insulator transition in vanadium dioxide // *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 2015. Vol. 14. P. 1381–1384.
128. Agaty M. et al. Ku Band High-Q Switchable Cavity Filter Using Vanadium Dioxide (VO₂) Microwave Disk-Shaped Switch // 2018 48th Eur. Microw. Conf. EuMC 2018. European Microwave Association, 2018. P. 483–486.
129. Anagnostou D.E., Torres D., Sepulveda N. Vanadium Dioxide Switches for a Reconfigurable Bandwidth Antenna // *Loughborough Antennas & Propagation Conference (LAPC 2017)*. Institution of Engineering and Technology, 2017. P. 1–2.
130. Sahana M.B., Subbanna G.N., Shivashankar S.A. Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92, № 11. P. 6495–6504.

131. Kapoguzov K.E. et al. Effect of Post Growth Annealing on Phase Transition Parameters in LP CVD Grown Vanadium Dioxide Thin Films // Int. Conf. Young Spec. Micro/Nanotechnologies Electron Devices, EDM. 2020. Vol. 2020-June. P. 28–31.
132. Chae B.G. et al. Highly oriented VO₂ thin films prepared by sol-gel deposition // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. Vol. 9, № 1. P. 2005–2007.
133. Rosnagel S. Sputtering and Sputter Deposition // Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition). Second Edi / ed. Seshan K. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001. P. 319–348.
134. Depla D. On the effective sputter yield during magnetron sputter deposition // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V., 2014. Vol. 328. P. 65–69.
135. Braun M. Magnetron Sputtering Technique // Handbook of Manufacturing Engineering and Technology / ed. Nee A.Y.C. Springer Publishing Company, 2015. P. 2929–2957.
136. Kudriavtsev Y. et al. Calculation of the surface binding energy for ion sputtered particles // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 239, № 3–4. P. 273–278.
137. Manova D., Gerlach J.W., Mändl S. Thin film deposition using energetic ions // Materials (Basel). 2010. Vol. 3, № 8. P. 4109–4141.
138. Musil J., Vlček J. Magnetron sputtering of alloy and alloy-based films // Thin Solid Films. 1999. Vol. 343–344, № 1–2. P. 47–50.
139. Welzel T., Ellmer K. Ion analysis of the reactive and non-reactive magnetron sputtering process of indium tin oxide // 30th ICPIG, Belfast. 2011. Vol. 1. P. C28.
140. Ehiasarian A.P. High-power impulse magnetron sputtering and its applications // Pure

- Appl. Chem. 2010. Vol. 82, № 6. P. 1247–1258.
141. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // *Vacuum*. 2000. Vol. 56, № 3. P. 159–172.
 142. Calle G.F. Effect of substrate – target distance and sputtering pressure in the synthesis of AlN thin films // *Microsyst. Technol.* 2011. № 0002. P. 381–386.
 143. Volpyas V.A. et al. Thermalization of the flow of sputtered target atoms during ion-plasma deposition of films // *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 378, № 43. P. 3182–3184.
 144. Jeong S.H., Boo J.H. Influence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 447–448. P. 105–110.
 145. Reddy A.S. et al. Influence of substrate bias voltage on the properties of magnetron sputtered Cu₂O films // *Phys. B Condens. Matter*. 2005. Vol. 370, № 1–4. P. 29–34.
 146. Colligon J.S. Ion-assisted sputter deposition // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. Vol. 362, № 1814. P. 103–116.
 147. Оура К. et al. Введение в физику поверхности / ed. Сергиенко В.И. Москва: Наука, 2005. 499 p.
 148. Angstrom. Substrate heating and cooling [Electronic resource]. 2018.
 149. Kumada T., Ohtsuka M., Fukuyama H. Influence of substrate temperature on the crystalline quality of AlN layers deposited by RF reactive magnetron sputtering // *AIP Adv.* 2015. Vol. 5, № 1.
 150. Han J.G. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2009. Vol. 42, № 4.

151. Маклаков С.С. Микроволновые и структурные особенности тонких магнитных плёнок на основе Co и Fe₇₀Co₃₀, получаемых методом магнетронного распыления. Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, 2012. 106 p.
152. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. Москва: Машиностроение, 1990. 25 p.
153. Anders A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2010. Vol. 518, № 15. P. 4087–4090.
154. Liang J. et al. Fabrication and characterization of VO₂ thin films by direct current facing targets magnetron sputtering and low temperature oxidation // *Trans. Tianjin Univ.* 2008. Vol. 14. P. 173–177.
155. Wang Y.L., Li M.C., Zhao L.C. The effects of vacuum annealing on the structure of VO₂ thin films // *Surf. Coatings Technol.* 2007. Vol. 201, № 15. P. 6772–6776.
156. Ba C.O.F. et al. Formation of VO₂ by rapid thermal annealing and cooling of sputtered vanadium thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 2016. Vol. 34, № 3. P. 031505.
157. Chen S. et al. Characterization of nanostructured VO₂ thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method. // *Opt. Express*. 2009. Vol. 17, № 26. P. 24153–24161.
158. Nakano M. et al. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂ // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 15. P. 0–4.
159. Ruzmetov D. et al. Electrical triggering of metal-insulator transition in nanoscale vanadium oxide junctions // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106, № 2009. P. 0–5.
160. Sun M., Shieh W., Unnithan R.R. Design of plasmonic modulators with vanadium

- dioxide on silicon-on-insulator // 30th Annual Conference of the IEEE Photonics Society, IPC 2017. 2017. Vol. 2017-Janua, № 3. P. 77–85.
161. Shukla N. et al. A steep-slope transistor based on abrupt electronic phase transition // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6. P. 1–6.
162. Лапшинов Б.А. Технология Литографических Процессов. 2011. P. 99.
163. Li Z. et al. Tunable mid-infrared patch antennas based on VO₂ phase transition // J. Mod. Opt. Taylor & Francis, 2017. Vol. 64, № 17. P. 1762–1767.
164. Dicken M.J. et al. Frequency tunable near-infrared metamaterials based on VO₂ phase transition. // Opt. Express. 2009. Vol. 17, № 20. P. 18330–18339.
165. Ruzmetov D., Ramanathan S. Metal-Insulator Transition in Thin Film Vanadium Dioxide // Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications in Electronics and Energy / ed. Ramanathan S. Boston, MA: Springer US, 2010. P. 51–94.
166. Lad R.J. Interactions at metal/oxide and oxide/oxide interfaces studied by ultrathin film growth on single-crystal oxide substrates // Surf. Rev. Lett. 1995. Vol. 2, № 1. P. 109–126.
167. Didier F., Jupille J. Simple views on metal/oxide interfaces: Contributions of the long-range interactions to the adhesion energy // J. Adhes. 1996. Vol. 58, № 3–4. P. 253–261.
168. Chatain D., Ghetta V., Fouletier J. Metal/Oxide Interfaces: Chemistry, Wetting, Adhesion, and Oxygen Activity // Ceramic Microstructures: Control at the Atomic Level / ed. Tomsia A.P., Glaeser A.M. Boston, MA: Springer US, 1998. P. 349–358.
169. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / ed. Щелоков Р.Н. Москва: Мир, 1978. 368 p.

170. Jacek G., Christine M., Claudine N. Non-reactive metal/oxide interfaces: from model calculations towards realistic simulations // *Phys. status solidi*. 2006. Vol. 243, № 11. P. 2516–2532.
171. Barthel E. et al. Asymmetric silver to oxide adhesion in multilayers deposited on glass by sputtering // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 473, № 2. P. 272–277.
172. Swann S. Magnetron sputtering // *Phys. Technol*. 1988. Vol. 19, № 2. P. 67–75.
173. Ehiasarian A.P., Wen J.G., Petrov I. Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, № 5. P. 1–10.
174. Gurvitch M. et al. VO₂ films with strong semiconductor to metal phase transition prepared by the precursor oxidation process // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 102, № 3. P. 033504.
175. Liu K. et al. Giant-amplitude, high-work density microactuators with phase transition activated nanolayer bimorphs // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2012. Vol. 12, № 12. P. 6302–6308.
176. Tselev A. et al. Electromechanical actuation and current-induced metastable states in suspended single-crystalline VO₂ nanoplatelets // *Nano Lett.* Nano Lett, 2011. Vol. 11, № 8. P. 3065–3073.
177. Wang K. et al. Performance limits of microactuation with vanadium dioxide as a solid engine // *ACS Nano.* American Chemical Society, 2013. Vol. 7, № 3. P. 2266–2272.
178. Jager M.F. et al. Tracking the insulator-to-metal phase transition in VO₂ with few-femtosecond extreme UV transient absorption spectroscopy // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* National Academy of Sciences, 2017. Vol. 114, № 36. P. 9558–9563.
179. Makarevich A. et al. Hydrothermal epitaxy growth of self-organized vanadium dioxide

- 3D structures with metal–insulator transition and THz transmission switch properties // *CrystEngComm*. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, № 15. P. 2612–2620.
180. Cao J. et al. Strain engineering and one-dimensional organization of metal–insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams // *Nat. Nanotechnol.* 2009 411. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 4, № 11. P. 732–737.
181. Zeng W., Chen N., Xie W. Research progress on the preparation methods for VO₂ nanoparticles and their application in smart windows // *CrystEngComm*. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, № 5. P. 851–869.
182. Liu H., Lu J., Wang X.R. Metamaterials based on the phase transition of VO₂ // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2017. Vol. 29, № 2. P. 024002.
183. Liu G. et al. Self-Assembled VO₂ Mesh Film-Based Resistance Switches with High Transparency and Abrupt ON/OFF Ratio // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2019. Vol. 4, № 22. P. 19635–19640.
184. Tutt L.W., Boggess T.F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials // *Prog. Quantum Electron.* Pergamon, 1993. Vol. 17, № 4. P. 299–338.
185. Rini M. et al. Optical switching in VO₂ films by below-gap excitation // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of PhysicsAIP, 2008. Vol. 92, № 18. P. 181904.
186. Kim H.T. et al. Mechanism and observation of Mott transition in VO₂-based two- and three-terminal devices // *New J. Phys.* IOP Publishing, 2004. Vol. 6, № 1. P. 52.
187. Yi W. et al. Biological plausibility and stochasticity in scalable VO₂ active memristor neurons // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 9, № 1.
188. Маклаков С.А., Жаботинский В.А., Ивановский Г.Ф., Кузькин В.И. С.В.В.

- Получение плёнок двуокиси кремния методом высокочастотного магнетронного распыления // *Зарубежная электронная техника*. 1998. Vol. 321. P. 40–56.
189. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. Москва: Радио и связь, 1986. 206 p.
190. Hryha E., Rutqvist E., Nyborg L. Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS // *Surf. Interface Anal.* 2012. Vol. 44, № 8. P. 1022–1025.
191. Zhang L.Q. et al. Tunable electromagnetic interference shielding effectiveness via multilayer assembly of regenerated cellulose as a supporting substrate and carbon nanotubes/polymer as a functional layer // *J. Mater. Chem. C*. 2017. Vol. 5, № 12. P. 3130–3138.
192. Lelyuk D.P. et al. Experimental Study of the Insulator-to-Metal Phase Transition in VO₂ Thin Films in the Microwave Range // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10, № 4. P. 775–780.
193. Li S. et al. Microwave absorptions of ultrathin conductive films and designs of frequency-independent ultrathin absorbers // *AIP Adv.* 2014. Vol. 4, № 1. P. 017130.
194. Luo Y.Y. et al. Optimization of microstructure and optical properties of VO₂ thin film prepared by reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113, № 18.
195. Jin P., Tanemura S. Formation and thermochromism of VO₂ films deposited by rf magnetron sputtering at low substrate temperature // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 33, № 3R. P. 1478–1483.
196. Jiang M. et al. Regulation of the phase transition temperature of VO₂ thin films deposited by reactive magnetron sputtering without doping // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2014. Vol. 562. P. 314–318.
197. Paone A. et al. Temperature-dependent multiangle FTIR NIR-MIR ellipsometry of

- thermochromic VO₂ and V_{1-x}W_xO₂ films // *Sol. Energy*. 2015. Vol. 118. P. 107–116.
198. Chugunov G. Reactive RF Sputtering of VO₂. 2016. P. 65.
199. Sun G. et al. Optical and electrical performance of thermochromic V₂O₃ thin film fabricated by magnetron sputtering // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 111, № 5.
200. Therasa Ranjani P. et al. Studies on Magnetron Sputtered V₂O₅ Thin Films Deposited over ZnO Buffer Layer // *Mater. Today Proc. Elsevier Ltd*, 2016. Vol. 3, № 6. P. 1477–1486.
201. Hara D. et al. Electrochemical properties of manganese vanadium molybdenum oxide as the anode for Li secondary batteries // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12, № 8. P. 2507–2512.
202. Saito Y., Shiosaki T. Heteroepitaxial Growth of LiTaO₃ Single-Crystal Films by RF Magnetron Sputtering // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 30, № Part 1, No. 9B. P. 2204–2207.
203. Johansson B.O. et al. Growth and properties of single crystal TiN films deposited by reactive magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1985. Vol. 3, № 2. P. 303–307.
204. Kim T. et al. Magnetron sputtering growth and characterization of high quality single crystal Ga-doped n-ZnO thin films // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. Vol. 20, № 9. P. L43–L46.
205. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. Издание вт. Москва: Наука, 1976. 480 p.
206. Lee S. et al. Epitaxial stabilization and phase instability of VO₂ polymorphs // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 6, № November 2015. P. 1–7.

207. Maklakov S.S. et al. Post-deposition annealing of thin RF magnetron sputter-deposited VO₂ films above the melting point // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2018. Vol. 763. P. 558–569.
208. Polozov V.I. et al. Blow-up overheating instability in vanadium dioxide thin films // Phys. Rev. B. 2020. Vol. 101, № 21.
209. Бодров В., Сурков В.И. Математическое моделирование устройств СВЧ и антенн / ed. Исаков М.В. Москва: Издательство МЭИ, 1994. 96 p.
210. Lee D. et al. Epitaxial VO₂ thin-film-based radio-frequency switches with electrical activation Jaeseong Lee1 // Appl. Phys. Express. Japan Society of Applied Physics, 2017. Vol. 10, № 9. P. 091101.