

На правах рукописи

Полозов Виктор Иванович

**Тонкие плёнки оксидов ванадия для электродинамических приложений**

Специальность 1.3.13 – Электрофизика, электрофизические установки

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени кандидата  
технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теоретической и прикладной электродинамики РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
Маклаков Сергей Сергеевич

Официальные оппоненты: Кауль Андрей Рафаилович, доктор химических наук, профессор химического факультета Московского государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Крит Борис Львович, доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» Московского авиационного института

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Защита состоится «22» декабря 2022 г. на заседании Диссертационного совета Д 99.1.044.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теоретической и прикладной электродинамики РАН при участии Объединенного института высоких температур РАН по адресу: 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, экспозал ОИВТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединённого института высоких температур РАН

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 99.1.044.02

доктор физико-математических наук,  
доцент

Дорофеенко А.В.

## Введение

### *Актуальность темы*

В настоящее время происходит 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 ( $\text{VO}_2$ ). Тонкие плёнки  $\text{VO}_2$  обладают обратимым фазовым переходом I рода полупроводник-металл (ППМ), 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  $\text{VO}_2$  в управляемых устройствах СВЧ электроники.

Для применения в таких устройствах, плёнки  $\text{VO}_2$  должны иметь точно заданное 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 [2], совокупность которых обозначается как  $\text{VO}_x$  [3]. В связи с этим, даже незначительное отклонение параметров синтеза от оптимальных, приводит к отклонению стехиометрии от  $\text{VO}_2$ , что неконтролируемым образом сказывается на электрофизических свойствах плёнки. Ещё одна особенность оксидов переходных металлов, затрудняющая синтез  $\text{VO}_2$  с заданными свойствами, заключается в сильном электрон-фононном взаимодействии [4], которое приводит к ярко выраженной зависимости свойств ППМ от внутренних

напряжений в плёнке. В результате, необходима разработка метода синтеза  $\text{VO}_2$  на различных подложках, обеспечивающего прецизионное управление структурой и составом 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 нанесение однородных плёнок большой площади и позволяет проводить дополнительную энергетическую обработку растущей плёнки путём её нагрева, ионной обработки и перераспыления для оптимизации структуры, что может быть использовано для управления внутренними напряжениями в плёнке. Таким образом, актуальной является задача изучения взаимосвязи между параметрами процесса роста и результирующими составом и структурой плёнок оксидов ванадия при магнетронном распылении металлического ванадия в реактивной атмосфере с осаждением на поликристаллические подложки большой площади. Направленное изменение состава и структуры плёнок  $\text{VO}_2$  позволит проводить тонкую настройку электрофизических свойств материала. Решение данной задачи позволит применить явление интенсивного ППМ (изменения сопротивления более, чем на 3 порядка при переходе) в тонких плёнках  $\text{VO}_2$  для создания устройств с управляемым частотным откликом в СВЧ диапазоне, а также разработать технологические подходы к получению плёнок  $\text{VO}_2$ , 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 изучение 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  $\text{VO}_x$  на поликристаллических подложках при помощи магнетронного распыления в вакууме. Изучение взаимосвязи между условиями получения и свойствами синтезированных плёнок.

2. Формирование тонких плёнок  $\text{VO}_2$  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  $\text{VO}_2$  с ППМ для создания радиоэлектронных устройств с управляемой частотной характеристикой отклика для диапазона 1 – 20 ГГц.

4. Создание на основе тонких плёнок  $\text{VO}_2$  управляемых экранов, частотно-селективных поверхностей, микрополосковых переключателей для СВЧ диапазона и измерение их электрофизических характеристик.

### ***Научная новизна***

Впервые предложен и опубликован способ применения плёнок  $\text{VO}_2$  с интенсивным ППМ для создания широкополосного поглотителя и управляемой частотно-селективной поверхности площадью  $400 \text{ см}^2$  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  $\text{VO}_2$  с отношением сопротивлений при ППМ до  $10^4$ , впервые полученных на подложках из поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (поликора) большой площади ( $30 \text{ см}^2$ ) методом реактивного магнетронного распыления. Обнаружен и впервые опубликован способ увеличения амплитуды ППМ с помощью высокотемпературного отжига плёнок при температуре 600 - 720 °С с использованием различных температурных

профилей, обеспечивающих плавление и рекристаллизацию фазы  $\text{VO}_2$ , а также оптимизацию распределения размеров зёрен поликристаллической плёнки. Проведено подробное исследование влияния кристаллической структуры на параметры ППМ.

Предложен способ управления параметрами ППМ при помощи механических напряжений, в объёме тонкой плёнки, 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 направленного изменения характеристик ППМ: ширины гистерезиса обратимого изменения сопротивления ППМ (от 4 до  $14\text{ }^\circ\text{C}$ ), амплитуды ППМ (от 50 до  $10^4$  раз) и абсолютных значений поверхностного сопротивления в полупроводниковом и металлическом состояниях ( $10^6 - 10^4$  Ом/кв и  $10^3 - 10^2$  Ом/кв соответственно).

### ***Практическая значимость работы***

Метод синтеза тонких плёнок  $\text{VO}_x$  с заданными свойствами, в том числе плёнок  $\text{VO}_2$  с высокой амплитудой ППМ, может быть использован для изготовления умных материалов, обеспечивающих определенный отклик на изменение внешних условий. Полученные 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.

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 РФФ №21-19-00138.

### *Основные положения, выносимые на защиту*

1. Разработан способ применения плёнок  $\text{VO}_2$  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  $\text{VO}_2$ . Амплитуда изменения КП может быть увеличена до 13 дБ при уменьшении широкополосности управляемых частотно-селективных поверхностей.

2. Разработан способ применения плёнок  $\text{VO}_2$  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  $\text{VO}_2$  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  $\text{VO}_2$ , получаемых при эпитаксиальном росте. Тонкие плёнки  $\text{VO}_2$  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<sub>2</sub> 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.

[A1] 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 superalloy films Ni<sub>79</sub>Fe<sub>17</sub>Mo<sub>4</sub> with oxygen during magnetron sputtering // Journal of Alloys and Compounds. - 2021. – V. 854. – P. 157097

[A2] 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 VO<sub>2</sub> Thin Film // Phys. Status Solidi A. - 2020. – V. 217. – P. 2000452

[A3] 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. – V.101. – P. 214310

[A4] 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 VO<sub>2</sub> thin films // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2020. – V. 848 – P. 012073

[A5] 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 VO<sub>2</sub> films above melting point. // Journal of Alloys and Compounds. - 2018. - 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, включая разработку программ обработки данных на ЭВМ (рег. № 2018614660). Осуществлен анализ результатов исследований образцов. Исследована корреляция между электрофизическими свойствами плёнок, параметрами ППМ в плёнках VO<sub>2</sub> и их структурой. Выполнены разработка, численное моделирование и экспериментальное исследование образцов СВЧ устройств с управляемым частотным откликом.

### ***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 рисунка и 8 таблиц.

### ***Основное содержание работы***

***Первая глава*** представляет собой обзор литературы, посвященной применению и свойствам тонких плёнок VO<sub>2</sub>. Основная область применения плёнок – устройства с управляемым частотным откликом для СВЧ диапазона. 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<sub>x</sub>. Большая часть управляемых устройств (СВЧ-переключатели, перестраиваемые фильтры [5])

и антенны [6]) создана на основе микроэлектромеханических систем (МЭМС) [7] и полупроводниковых структур (PIN-диоды, диоды Шоттки и т.д.) [8] 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  $R$  [9] и опосредованно  $L$  [10] или  $C$  [11]. 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 других способов реализации изменения сопротивления.

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, необходимого для массового производства недорогих устройств. Эта же проблема не позволяет получить на основе плёнки управляемый экран для СВЧ, в то время как экраны для ИК и ТГц излучения на основе  $VO_2$  уже разработаны [12].

Предложен способ создания управляемого экрана и частотно-селективных поверхностей СВЧ диапазона на основе разработанного метода нанесения тонких плёнок  $VO_2$  с амплитудой ППМ до  $10^4$  раз на поликристаллические подложки большой площади.

Сложность разработки метода направленного синтеза оксидов ванадия вызвана высокой чувствительностью системы V-O к содержанию кислорода. Это связано с тем, что, во-первых, V имеет устойчивые при нормальных условиях степени окисления +2, +3, +4, +5, а во-вторых, образует ряд кристаллических фаз, в которых V присутствует одновременно в различных степенях окисления. При этом, большая часть оксидов ванадия испытывает ППМ, и демонстрирует резкое, но обратимое изменение сопротивления материала (рисунок 2). В  $VO_2$  переход

происходит при  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а сопротивление при нагреве до этой температуры уменьшается в  $10^5$  раз, что делает его наиболее популярным материалом для изучения и применения явления ППМ.

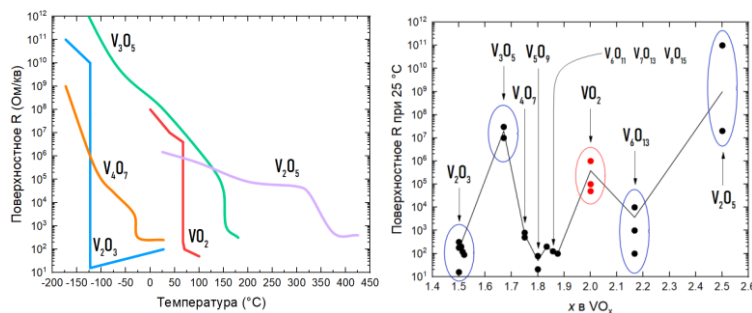


Рисунок 2 — температурные зависимости поверхностного сопротивления ( $R$ ) оксидов ванадия с ППМ (слева); температуры и амплитуды ППМ различных оксидов ванадия (справа) [13–17]

В данной диссертации рассматривается получение оксидов ванадия в форме тонких плёнок (толщиной 100 - 300 нм).  $\text{VO}_2$  в такой форме наиболее удобен для применения в электродинамических приложениях, поскольку объёмный  $\text{VO}_2$ , имеющий более высокую амплитуду ППМ, при переходе растрескивается [18]. Тонкоплёночный  $\text{VO}_2$  отличается от объёмных образцов не только амплитудой ППМ, но и его температурой и шириной гистерезиса. Эти отличия связаны с внутренними напряжениями в плёнке [19]. Основываясь на анализе литературы, был выбран метод синтеза, обеспечивающий тонкое воздействие на фазовый состав и напряжения в тонкой плёнке [A1]. Также выбор метода синтеза определялся его совместимостью со стандартными процессами изготовления интегральных схем и возможностями масштабирования.

**Во второй главе** приводится описание методов получения и исследования плёнок  $\text{VO}_2$  и устройств на их основе.

Плёнки  $\text{VO}_2$  с высокой амплитудой ППМ (более 1000 раз) чаще всего наносятся в вакуумных установках методами физического [20] или химического [21] осаждения. В данной работе нанесение плёнки выполнено методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления мишени из чистого V в атмосфере  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . В качестве подложки использованы: поликристаллический

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (поликор), кварц (и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и кварц размерами  $50 \times 60 \times 0,5$  мм) и монокристаллический  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром 25 мм. Проводилась оптимизация следующих параметров процесса нанесения при помощи электрофизической установки: концентрация кислорода ( $\% \text{O}_2$ ) в газовой смеси, электрического смещения на подложке, температуры подложки. На второй стадии синтеза проводилась оптимизация температуры отжига в Ar атмосфере в диапазоне 300 – 720 °C, времени выдержки, времени нагрева.

После каждой стадии выполнялся комплекс исследований, включающий измерение температурной зависимости ( $R(T)$ ) сопротивления плёнки, изучение строения её поверхности при помощи сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии [A1], оценку состава плёнки при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оценку напряжений в тонкой плёнке при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния [A5]. Для измерения  $R(T)$  был использован 4-зондовый метод измерения поверхностного сопротивления.

Изучение параметров плазмы магнетронного разряда, в которой проводился процесс нанесения плёнки в установке распыления, осуществлялось при помощи зонда Ленгмюра, полученного путём модификации держателя образцов.

Измерения свойств плёнки и устройств на её основе в СВЧ диапазоне (0,1 – 24 ГГц) выполнены в различных типах СВЧ трактов, в каждом из которых была обеспечена возможность нагрева образцов для ППМ. Микрополосковые образцы измерены в коаксиальной линии передачи, плёночные образцы небольшой площади – в прямоугольном волноводе, пространственные экраны и частотно-селективные поверхности площадью более  $30 \text{ см}^2$  – методом измерения в свободном пространстве. Измерения S-параметров тонкоплёночных устройств выполнены с использованием векторного анализатора цепей. S-параметры получены для случая нормального падения плоской электромагнитной волны на

плёнку. Моделирование электрофизических свойств устройств на основе  $\text{VO}_2$  выполнено при помощи ПО для электромагнитного моделирования Ansys HFSS.

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. 4).

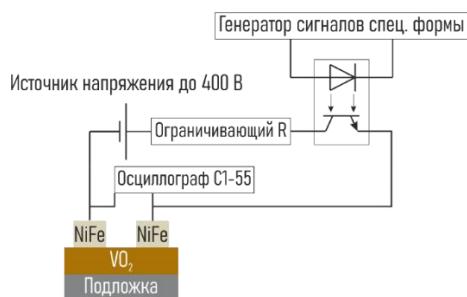


Рисунок 4 — стенд для изучения ВАХ плёнок, определения стабильности параметров плёнок при большой частоте переключений (до 1 МГц). Оптрон использован для коммутации высоковольтного источника напряжения с частотой сигнала, подаваемого с генератора

Создание устройств проводили методом фотолитографии с жидкостным травлением. Нанесение вспомогательных металлических слоёв выполнено при помощи магнетронного распыления на постоянном токе, а формирование электродов, волноводов и элементов частотно-селективных поверхностей из этих слоёв - методом фотолитографии.

**Третья глава** содержит обсуждение результатов численного моделирования, на основе которого были определены требования к структурам, позволяющие использовать явление ППМ в тонкой плёнке  $\text{VO}_2$  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 5).

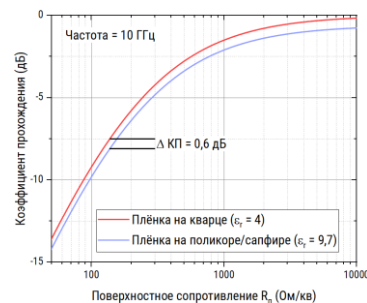
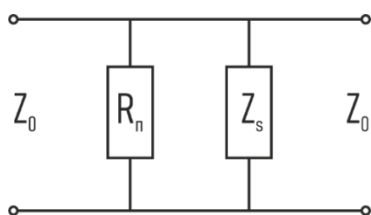


Рисунок 5 — слева: эквивалентная схема для расчёта КП и КО бесконечной резистивной тонкой плёнки на подложке с импедансом  $Z_s$  при нормальном падении плоской волны в свободном пространстве с импедансом  $Z_0 = 377$  Ом. Справа: теоретическая оценка КП тонкой плёнки в зависимости от её поверхностного сопротивления при 10 ГГц. КП определяли по формуле  $2Z_{вх}/(Z_{вх}+Z_0)$ , где  $Z_{вх}=Z_0R_p/(Z_0+R_p)$ . 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 [22]. Согласно теоретической оценке, для достижения такого уровня экранирования необходимы плёнки с поверхностным сопротивлением в металлическом состоянии  $R_{пм} = 20$  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  $R_{пм}$  около 10 Ом/кв получен КП -10 дБ в диапазоне 100 МГц – 16 ГГц) [23]. 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 [24]. 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. Таким образом, рассматривался объект бесконечно большой площади в свободном пространстве. В результате моделирования было разработано несколько путей использования явления ППМ  $\text{VO}_2$  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.

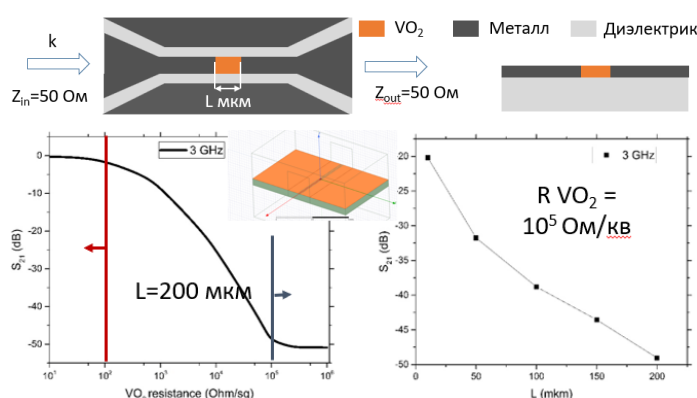


Рисунок 6 — сверху – вид микрополосковой линии с интегрированным СВЧ переключателем, снизу – КП линии в зависимости от сопротивления  $\text{VO}_2$  и длины элемента  $\text{VO}_2$

Разработка второго класса объектов – микрополосковых устройств – требует, в первую очередь, разработки базового элемента – СВЧ переключателя. Для создания СВЧ переключателя, плёнка  $\text{VO}_2$  должна быть помещена в разрыв микрополоскового волновода (рисунок 6). При помощи моделирования определена геометрия волновода с импедансом 50 Ом (для проведения измерений), а также размеры элемента  $\text{VO}_2$ , обеспечивающие оптимальные КП и КО переключателя в обоих состояниях.

**Четвертая глава** посвящена получению тонких плёнок  $\text{VO}_2$  с заданными характеристиками.

В третьей главе были определены основные требования к  $R_{\text{п}}$  тонких плёнок:  $R_{\text{пм}}$  не более 200 Ом/кв и амплитуда перехода более 500 раз. Площадь плёнок – не менее 20 см<sup>2</sup>. При работе над получением плёнок требуемого состава ( $\text{VO}_2$  в фазе М1) проводилась оптимизация параметров процесса распыления: % $\text{O}_2$  в газовой смеси, электрического смещения на подложке, температуры подложки. В ходе оптимизации синтезирован ряд образцов, с широким диапазоном значений поверхностного сопротивления при комнатной температуре (рисунок 7). При росте % $\text{O}_2$  от 1 до 16 об. % состав плёнок изменялся от металлического  $\text{V}_2\text{O}_3$  до диэлектрического  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что сопровождалось значительным изменением поверхностного сопротивления (от ~10 Ом/кв для  $\text{V}_2\text{O}_3$  до более 10<sup>6</sup> Ом/кв в случае  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). При этом плёнки с наибольшей амплитудой ППМ получены из плёнок, поверхностное сопротивление которых (до термической обработки) лежит в диапазоне от 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> Ом/кв (при 30 °С), что позволяет предположить, что на последних формируется фаза  $\text{VO}_2(\text{M1})$  или её включения.

Температура подложки в ходе распыления поддерживалась в диапазоне 370 – 400 °С с точностью не менее 5 °С. Распыление при меньшей температуре не приводило к получению плёнок с выраженным ППМ.

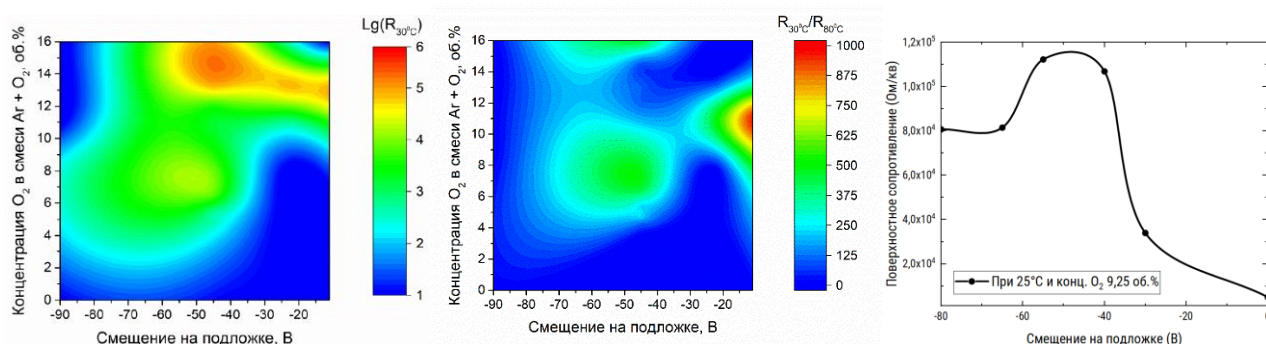


Рисунок 7 — слева направо: зависимость сопротивления (цветом) плёнок  $\text{VO}_x$  от основных параметров нанесения; зависимость максимальной амплитуды ППМ на плёнке, полученной при определённых параметрах нанесения; поверхностное сопротивление плёнки в зависимости от электрического смещения на подложке



При нанесении плёнок применяли несбалансированный магнетронный источник для дополнительной электронной обработки растущей плёнки. В зависимости от знака электрического смещения на подложке, зона роста плёнки подвергается электронной либо ионной бомбардировке ионами рабочего газа. Вольт-амперная характеристика, измеренная для величины стока заряда с подложкодержателя на землю при приложении напряжения, позволяет определить тип и интенсивность процессов ионно-плазменной обработки. (рисунок 8). На основе полученных данных, при нанесении плёнок напряжение смещения варьировали в диапазоне от минус 110 до минус 20 В для обеспечения перераспыления растущей плёнки. Данное воздействие, позволяет дополнительно увеличить энергию адатомов для уменьшения напряжений в плёнке на поликристаллической подложке, чтобы получить наименьшее  $R_{\text{п}}$ . Помимо уменьшения напряжений, происходит плавное изменение состава плёнки в сторону обеднения кислородом. Изменение  $R_{\text{п}}$  при этом происходит немонотонно, предположительно, вследствие возникновения на плёнке различных фаз  $\text{VO}_x$ , существенно отличающихся друг от друга сопротивлением.

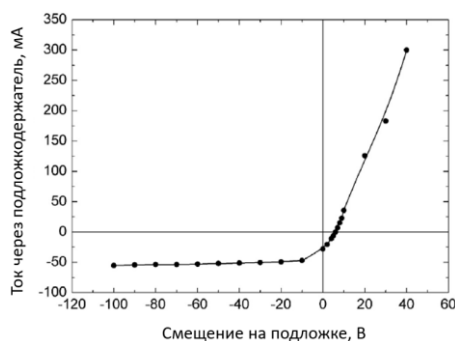


Рисунок 8 – Вольт-амперная характеристика величины стока заряда через металлический подложкодержатель на землю от величины приложенного напряжения смещения

Показано, что получение плёнок  $\text{VO}_2$  с интенсивным переходом в одну стадию при помощи используемого метода невозможно. В результате магнетронного распыления образуется поликристаллическая плёнка-заготовка, требующая последующей обработки. Резкое увеличение амплитуды ППМ происходит после фазообразующего отжига в бескислородной ( $\text{Ar}$  чистоты

99,999%) атмосфере. Отжиг приводит к росту относительного содержания фазы  $\text{VO}_2(\text{M})$  в объёме плёнки; сокращению межкристаллитных границ; росту размеров кристаллитов  $\text{VO}_2$ ; релаксации внутренних напряжений; уменьшению числа дефектов.

Необходимое время отжига определено экспериментально (рисунок 9). Оптимальное время отжига составляет 15 минут для плёнок на любой исследованной подложке.

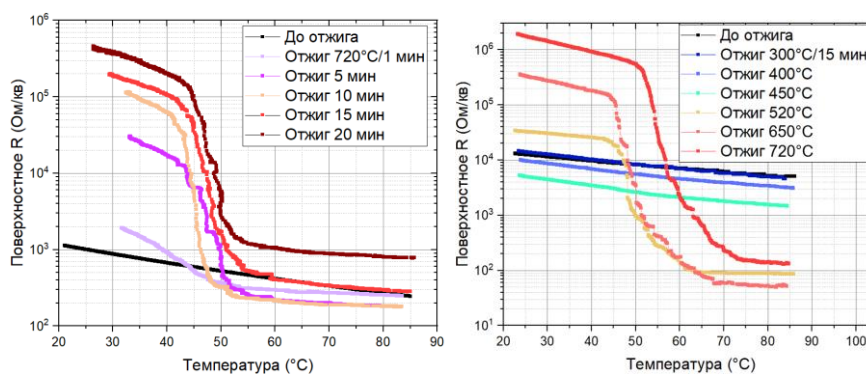


Рисунок 9 – Слева - температурные зависимости поверхностного сопротивления плёнок ( $R$ ) (только при нагреве), подвергнутых отжигу при  $720^\circ\text{C}$  в течение 1, 5, 10, 15, 20 минут, а также плёнки без отжига. Справа – аналогичные зависимости для плёнок, подвергнутых отжигу при различной температуре

Отжиг в течение 15 минут позволяет получить плёнки с максимальной ППМ. С дальнейшим увеличением времени отжига сопротивление плёнки в обоих состояниях начинает увеличиваться, а амплитуда уменьшаться. В результате плёнка теряет проводимость. Эта динамика изменения сопротивления напрямую связана с изменением морфологии плёнки, что можно наблюдать при измерениях на СЭМ (рисунок 10). Оптимальная температура отжига составляет  $720^\circ\text{C}$ . Отжиг при температуре менее  $300^\circ\text{C}$  не приводит к изменению их свойств. Воздействие более высоких, чем оптимальные, температур приводит к резкой потере проводимости плёнок, связанной с нарушением их целостности.

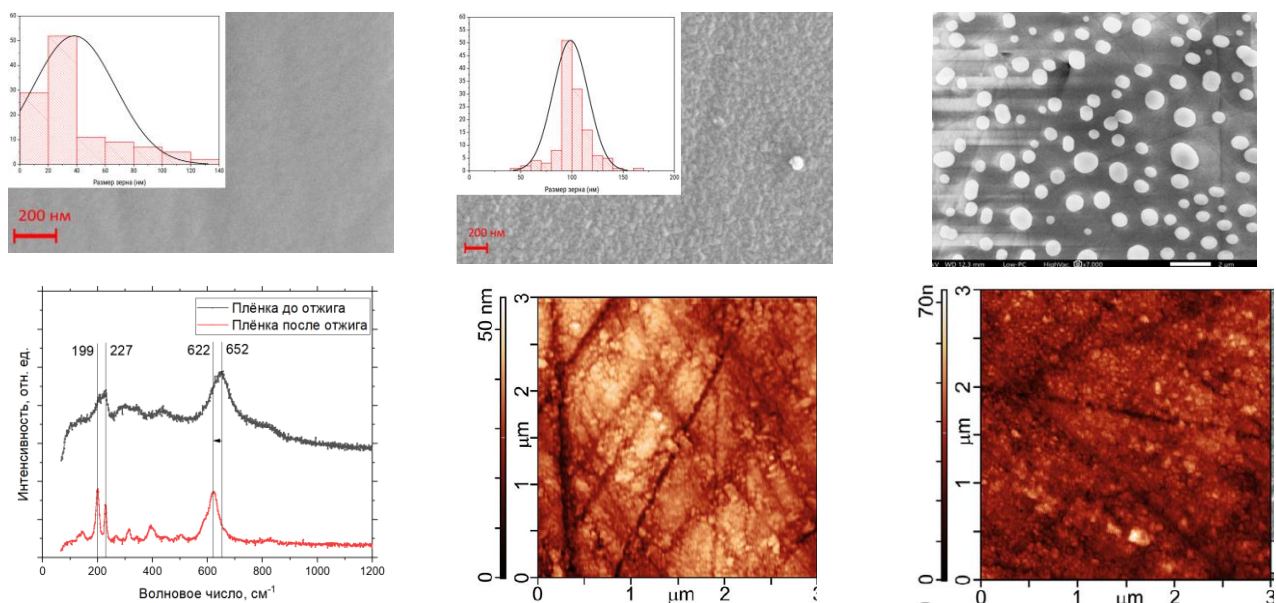


Рисунок 10 – изображения плёнок  $\text{VO}_2$ , полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа. Слева направо, сверху вниз: плёнка до отжига; отжиг в течение 15 минут; 1 часа; спектры КР плёнок (Выделены пики, характерные для  $\text{VO}_2(\text{M})$ ). После отжига пики становятся более выраженными и изменяется положение пика, находящегося на  $652 \text{ см}^{-1}$ : после отжига он располагается на  $622 \text{ см}^{-1}$ , что более характерно для  $\text{VO}_2(\text{M})$ ); результаты АСМ до и после отжига [A5]

Наблюдаемое изменение размера кристаллитов с 20 до 100 нм одновременно приводит к релаксации внутренних напряжений в плёнке. Спектры комбинационного рассеяния при этом демонстрируют уменьшение полуширины полос (связано с улучшением кристаллической структуры при увеличении размера кристаллитов) и смещение полосы  $\sim 630 \text{ отн. см}^{-1}$  с  $652$  до  $622 \text{ отн. см}^{-1}$ , (рисунок 10). Ещё одной причиной релаксации напряжений является уменьшение шероховатости поверхности с 12 до 6 нм, наблюдаемом при помощи атомно-силовой микроскопии.

Нанесение плёнок на различные подложки демонстрирует влияние напряжений, возникающих на границе плёнка-подложка. Возникновение таких напряжений приводит к изменению температуры перехода, ширины перехода ( $\Delta T$ ) и ширины гистерезиса ( $\Delta H$ ) (рисунок 11).

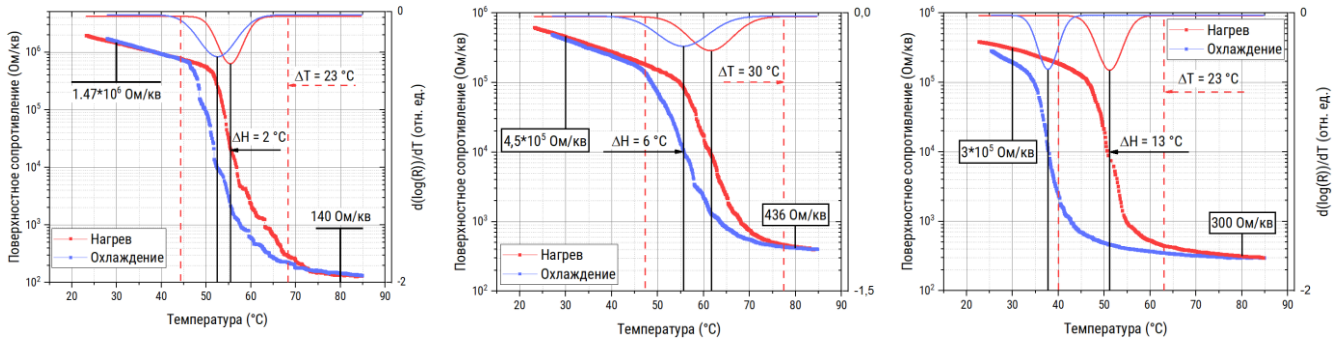


Рисунок 11 – температурные зависимости поверхностного сопротивления плёнок, нанесённых на поликор (образец с максимальной амплитудой ППМ), сапфир, кварц

В результате оптимизации метода синтеза получены плёнки на поликоре с амплитудой ППМ =  $10^4$  раз, что эквивалентно плёнкам, полученным в эпитаксиальных процессах (рисунок 11) [21].

**В пятой главе** рассмотрены результаты измерения управляемых СВЧ устройств, на основе полученных плёнок большой площади ( $30 \text{ см}^2$ ).

При использовании плёнок в качестве стенок массива плоскопараллельных волноводов (рисунок 12). При нагреве и переходе плёнки в металлическое состояние существенно растёт коэффициент поглощения при слабом изменении КО, не превышающего -10 дБ в диапазоне 6 – 24 ГГц.

Другой путь применения плёнок предполагает их использование в качестве управляющего слоя многослойной ЧСП. Тестовая ЧСП, представляет собой массив кольцевых апертур в медном слое на полиимидной подложке (рисунок 14). Такая ЧСП при  $25 \text{ °C}$  является полосовым фильтром с центральной частотой 7,97 ГГц. КП и КО на этой частоте составляют -0,36 дБ и -26,4 дБ соответственно. Полоса пропускания составляет 4,83 ГГц. При нагреве до  $80 \text{ °C}$  на частоте 7,97 ГГц КП падает до -10,5 дБ, а КО увеличивается до -2,2 дБ.

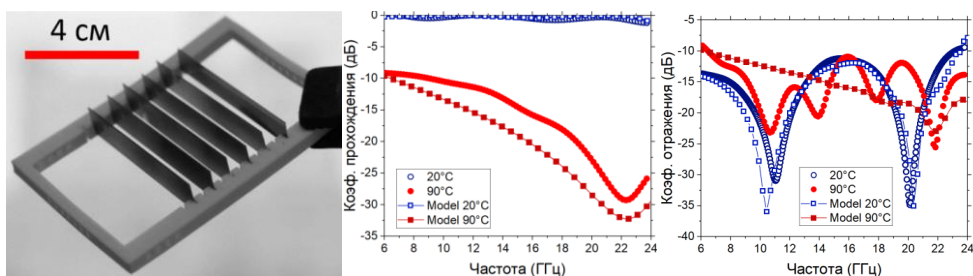


Рисунок 12 – внешний вид, КП, КО управляемого массива плоскопараллельных волноводов, а также результаты численного моделирования (Model) [A4]

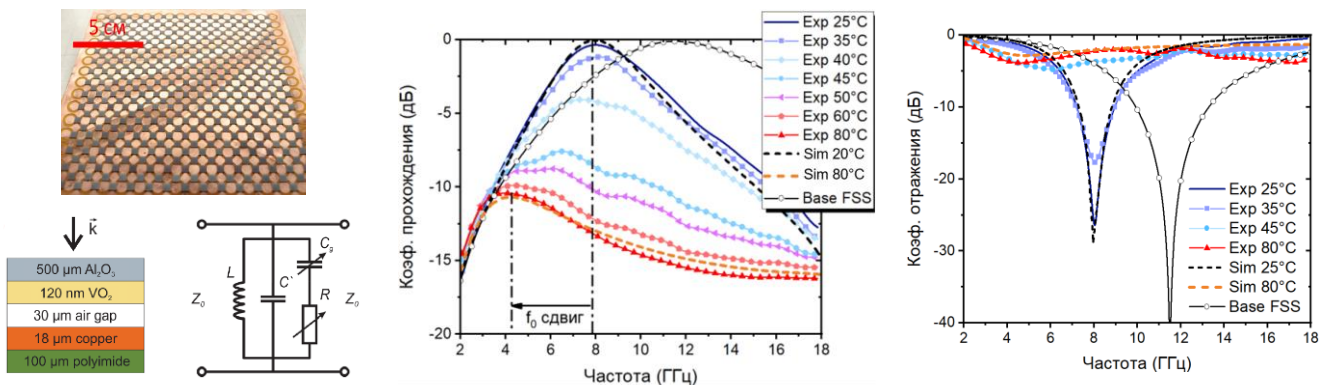


Рисунок 14 – управляемая ЧСП на основе массива круглых кольцевых апертур, её КП и КО (Епр – экспериментальные данные, Sim – результат моделирования, Base FSS – ЧСП без элементов VO<sub>2</sub> при 25 °C) [A2]

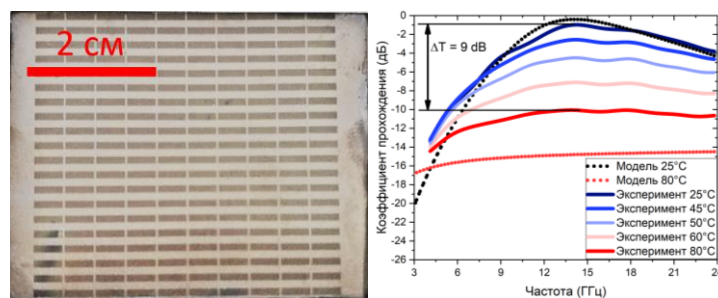


Рисунок 15 – ЧСП с прямоугольными апертурами на плёнке VO<sub>2</sub> и её КП

Также была разработана версия ЧСП с возможностью напыления в одном вакуумном цикле. Поверхность представляет собой металлический слой с прямоугольными апертурами, нанесённый поверх плёнки VO<sub>2</sub> (рисунок 15). При 25 °C ЧСП является полосовым фильтром с центральной частотой 13 ГГц и полосой пропускания в 10 ГГц. КП на этой частоте составляет -0,9 дБ и уменьшается на 9 дБ при нагреве образца до 80 °C. Значение КП порядка -10 дБ в закрытом состоянии связано с тем, что толщина металла ЧСП (200 нм) меньше его скин-слоя на данных частотах.

Микрополосковый переключатель выполнен по чертежам, описанным в главе 2 (рисунок 16).

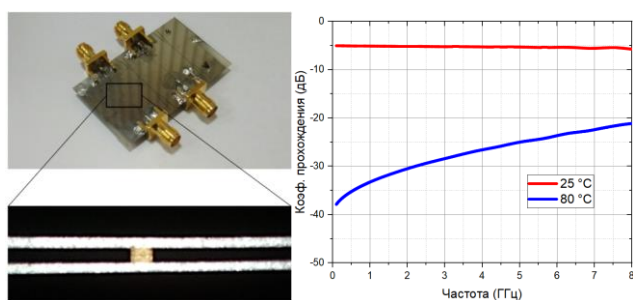


Рисунок 16 – Копланарный волновод с элементом  $\text{VO}_2$

При ППМ структура обеспечивает изменение коэффициента прохождения на частотах до 5 ГГц на величину не менее 20 дБ.

Для применения такого устройства на практике ППМ должен быть инициирован приложением электрического напряжения.

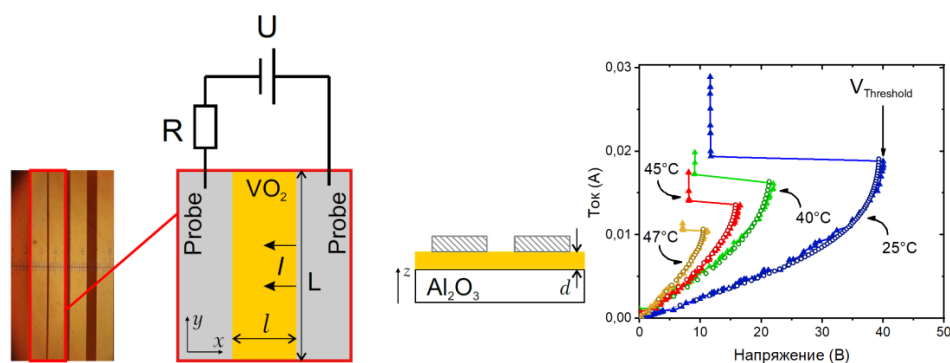


Рисунок 17 – Слева: Схема для измерения ВАХ плёнок  $\text{VO}_2$ . Длина электродов  $L = 2$  мм. Справа: ВАХ участка плёнки  $\text{VO}_2$  между электродами на расстоянии  $l = 10$  мкм при разных температурах окружающей среды (треугольники - экспериментальные данные, полые круги - теоретические)

ППМ рассмотрен [А3] как процесс, происходящий в режиме с обострением, аналогично фазовому переходу нормальный металл – сверхпроводник в высокотемпературных сверхпроводниках. Предложен и верифицирован сравнением расчётных и экспериментальных данных следующий механизм: при приложении электрического напряжения к плёнке, происходит постепенный нагрев, согласно закону Джоуля-Ленца. При достижении порогового напряжения в диэлектрической плёнке образуется проводящий канал. Это приводит к скачкообразному падению сопротивления образца и резкому росту тепловыделения. Такой процесс с положительной обратной связью является

режимом с обострением. Он завершается, когда вся плёнка переходит в металлическую фазу. Можно показать, что механизм ППМ происходит в режиме с обострением, получив одинаковые ВАХ тонкой плёнки экспериментально (рисунок 18 справа) и теоретически, используя температурную зависимость сопротивления плёнки и уравнение теплопроводности. При этом ППМ протекает в режиме с обострением как в поликристаллических, так и в эпитаксиальных плёнках. Время протекания таких процессов может быть оценено теоретически и для ППМ в  $\text{VO}_2$  составляет  $\sim 10$  нс, что соответствует экспериментальным данным.

### *Заключение*

1. Тонкие поликристаллические плёнки  $\text{VO}_2$ , полученные методами высокочастотного и импульсного реактивного магнетронного распыления при температуре подложки  $400\text{ }^\circ\text{C}$  с последующей высокотемпературной обработкой при температуре  $600\text{-}720\text{ }^\circ\text{C}$ , обладают ППМ, в ходе которого отношение сопротивлений в полупроводниковом и металлическом состояниях меняется в диапазоне  $10 - 10^4$ . Плёнки получены на моно-/поликристаллическом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , аморфном  $\text{SiO}_2$ .

2. Получение плёнок с ППМ данным методом недостижимо без высокотемпературной обработки. Нагрев плёнок выше  $500\text{ }^\circ\text{C}$  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  $10^4$  раз.

3. ППМ может быть инициирован с помощью приложения электрического напряжения  $40\text{ В}$  к планарным металлическим электродам на поверхности плёнки, находящимся на расстоянии  $10\text{ мкм}$  друг от друга ( $100\text{ В}$  при расстоянии между электродами  $20\text{ мкм}$ ). 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  $\text{VO}_2$  с поверхностным сопротивлением в металлическом состоянии в диапазоне 100 – 300 Ом/кв при амплитуде ППМ в диапазоне 100 – 1000 раз на диэлектрических подложках площадью до 30 см<sup>2</sup>. 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  $\text{VO}_2$  металлические структуры. Разработанный подход использован для формирования микрополоскового волновода с интегрированным элементом  $\text{VO}_2$ . Полученная структура представляет собой СВЧ переключатель, который при ППМ обеспечивает изменение коэффициента прохождения на частоте до 5 ГГц на величину не менее 20 дБ.

### *Список цитируемой литературы*

1. Шваб К. Технологии четвертой промышленной революции. М: Бомбора, 2018. 320 с.
2. Bahlawane N., Lenoble D. Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase // Chem. Vapor. Depos. - 2014. - V. 20. - P. 299–311.
3. 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. - V. 107. - P. 103302.
4. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Ленинград: Наука, 1979. 183 с.
5. Liu A.Q. et al. RF MEMS Switches and Integrated Switching Circuits // Journal Semicond. Technol. Sci. - 2007. - V. 7. - № 3. - P. 166–176.
6. Shelley S. et al. FPGA-controlled switch-reconfigured antenna // IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett. - 2010. - V. 9. - P. 355–358.
7. 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. - 2017. - V. 29. - № 4. - P. 436–443.
8. Lin F., Rais-Zadeh M. Tunable RF MEMS Filters: A Review // Encycl. Nanotechnol. Springer Netherlands, 2016. P. 4233–4243.
9. Ha S.D. et al. Electrical switching dynamics and broadband microwave characteristics of  $\text{VO}_2$  radio frequency devices // J. Appl. Phys. - 2013. - V. 113. - № 18. - P. 184501.



10. Wang S. et al. Tunable inductors using vanadium dioxide as the control material // *Microw. Opt. Technol. Lett.* - 2017. - V. 59. - № 5. - P. 1057–1061.
11. Vitale W.A. et al. Electrothermal actuation of vanadium dioxide for tunable capacitors and microwave filters with integrated microheaters // *Sensors Actuators A Phys.* - 2016. - V. 241. - P. 245–253.
12. Solyankin P.M. et al. Terahertz Switching Focuser Based on Thin Film Vanadium Dioxide Zone Plate // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves.* - 2018. - V. 39. - № 12. - P. 1203–1210.
13. Pergament A., Stefanovich G., Velichko A. Oxide Electronics and Vanadium Dioxide Perspective: A Review // *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.* - 2013. - V. 1. - № 1. - P. 24–43.
14. Morin F.J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature // *Phys. Rev. Lett.* - 1959. - V. 3. - № 1. - P. 34–36.
15. Kang M. et al. Metal-insulator transition without structural phase transition in V2O5 film // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - V. 98. - № 13. - P. 3–6.
16. Andreev V.N., Klimov V.A. Specific features of electrical conductivity of V3O5 single crystals // *Phys. Solid State* - 2011. - V. 53 - № 12. - P. 2424–2430.
17. 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.
18. Fisher B., Patlagan L. Switching VO2 single crystals and related phenomena: Sliding domains and crack formation // *Materials (Basel)* - 2017. - V. 10. - № 5.
19. 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. - V. 91 - № 24.
20. 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. - V. 123. - № 3. - P. 2–7.
21. 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. - V. 3. - № 35. - P. 9197–9205.
22. 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.
23. 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. - V. 10. - № 4. - P. 775–780.
24. Li S. et al. Microwave absorptions of ultrathin conductive films and designs of frequency-independent ultrathin absorbers // *AIP Adv.* - 2014. - V. 4. - № 1. - P. 017130.