

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Полозова Виктора Ивановича

«Тонкие плёнки оксидов ванадия для электродинамических приложений»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 1.3.13 – Электрофизика, электрофизические установки.

Диссертационная работа В.И.Полозова имеет конечной целью создание новых перестраиваемых устройств СВЧ-диапазона на основе тонких пленок диоксида ванадия, обладающих переходом диэлектрик – металл. Актуальность создания устройств такого назначения и разработки материалов с направленно изменяемыми электрическими свойствами не вызывает никакого сомнения. С их помощью могут быть решены разнообразные задачи диагностики, задачи создания перестраиваемых антенн и маскирующих покрытий, слежения, приборостроения. Технические возможности, основанные на свойствах диоксида ванадия, изучаются, начиная с 1959 года, когда был обнаружен фазовый переход при температуре, несильно удаленной от комнатной (68°C), сопровождаемый резкими обратимыми изменениями свойств этого уникального вещества, прежде всего его электрофизических и оптических характеристик. Разработаны прототипы оптоэлектронных устройств на основе тонких пленок VO_2 , демонстрирующие возможность управления излучением в ТГц диапазоне, в частности быстродействующие модуляторы и переключатели, дистанционно управляемые лазерным излучением, в оптической области спектра успешно работают температурные сенсоры – микроболометры и болометрические матрицы ИК-диапазона, энергосберегающие покрытия на архитектурном стекле. И хотя принципиально показано, что VO_2 может также использоваться в реконфигурируемых и настраиваемых радиочастотных устройствах гигагерцового диапазона, тем не менее, такие устройства еще сравнительно мало освоены.

Практическое применение диоксид ванадия находит лишь в виде тонких пленок, причем решающее значение для использования имеют характеристики их перехода диэлектрик - металл: амплитуда изменения сопротивления и оптических свойств (коэффициента отражения и пропускания излучения), ширина гистерезиса и его положение на шкале температур, чрезвычайно важны также морфологические характеристики пленок (сплошность, размер зерен и его однородность). Перечисленные свойства в сильнейшей степени зависят от способа и условий синтеза пленок. Физико-химические процессы, сопровождающие изготовления высококачественных, бездефектных, тонкопленочных образцов VO_2 является сложными и не до конца

познанными, а все известные методы, будь то физические или химические методы, обладают низкой воспроизводимостью. Поэтому, можно утверждать, что диссертационное исследование В.И.Полозова имеет бесспорно актуальную цель, а решаемые им задачи - оптимизация методов получения тонких плёнок диоксида ванадия и создание на их основе высокочастотных устройств гигагерцового диапазона - представляют значительный научный и практический интерес.

В качестве метода нанесения тонких пленок диоксида ванадия автор использовал магнетронное распыление в вакууме. Этот выбор вполне обоснован, так как в задачу автора входило создание СВЧ-экранов и частотно-селективных поверхностей с размерами, измеряемыми несколькими десятками квадратных сантиметров, а из известных методов напыления пленок именно магнетронный соответствует этому требованию. Исходя из тех же соображений в качестве основной подложки автором был выбран поликор. Замечу, что этот выбор (вполне обоснованный практическими требованиями) сильно осложнил выполнение работы, поскольку на поликоре могут быть сформированы лишь поликристаллические пленки, у которых характеристики перехода диэлектрик-металл всегда бывают хуже, чем у эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках, что затрудняло достижение целей диссертанта. Кроме того фазовая идентификация поликристаллических тонких пленок с помощью стандартного рентгенофазового анализа практически невозможна (в отличие от эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках). Однако автор сумел компенсировать это ограничение тем, что активно применял для анализа пленок метод комбинационного рассеяния.

Диссертация имеет достаточно традиционное построение: она состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа написана лаконично, она изложена на 137 страницах, содержит 62 рисунка, 8 таблиц, 210 литературных ссылок.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования. Здесь же резюмированы вопросы новизны, практической значимости, положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

В обзоре литературы автор рассматривает применение и свойства тонких плёнок VO₂, фокусируясь на устройствах с управляемым частотным откликом для СВЧ диапазона и требованиях к ним. Справедливо указывается на то, что основной проблемой при создании устройств на основе VO₂ остаётся сложность синтеза плёнки с заданными параметрами перехода диэлектрик-металл, особенно в случае роста поликристаллических плёнок на большой площади, что необходимо для массового производства недорогих устройств. Рассматриваются химические причины, осложняющие разработку метода

получения высококачественных пленок, заключающиеся во множественности степеней окисления ванадия и соответствующем этому изобилии оксидных фаз, сравнительно легко переходящих друг в друга при изменении содержания кислорода в пленке. На основе анализа литературы был выбран метод синтеза – магнетронное реактивное напыление, с помощью которого может быть осуществлено тонкое воздействие на фазовый состав, а также на внутренние механические напряжения в тонкой плёнке.

Во второй главе приводится описание использованных методов получения и исследования плёнок VO₂ и устройств на их основе, освещены особенности использованной установки и процесса магнетронного реактивного напыления, рассмотрены примененные в работе аналитические методы и методики: сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, методики измерения сопротивления и представления результатов резистивных измерений в виде дифференциальных кривых. Изучение параметров плазмы магнетронного разряда, в которой проводился процесс нанесения плёнки, осуществлялось при помощи зонда Ленгмюра. Описаны измерения свойств плёнок и устройств в диапазоне 0,1 – 24 ГГц в различных типах СВЧ. В этой же главе описаны эксперименты по инициированию перехода диэлектрик-металл в плёнке путём приложения электрического тока, позволяющие оценить временные характеристики перехода и стабильность плёнок при многократном повторении перехода. Достаточно кратко описано проведение процедур фотолитографии пленок VO₂ с жидкостным травлением.

В третьей главе представлены результаты численного моделирования, которые позволили определить требования к структурам, содержащим тонкие плёнки VO₂, для разработки управляемых СВЧ устройств. Рассмотрены пространственные экраны и микрополосковые устройства с изменяемым частотным откликом. Показано, что управляемые экраны и пространственные модуляторы с глубиной модуляции более 20 дБ не могут быть созданы лишь с помощью плёнок VO₂, так как их сопротивление в металлическом состоянии для этого слишком велико (в особенности поликристаллических). Однако, эффективный управляемый поглотитель может быть создан путём нанесения на поверхность пленки металлического покрытия для образования частотноселективной поверхности (ЧСП). В дальнейшем в диссертации экспериментально продемонстрирована эффективность такого поглотителя и создана ЧСП. Путем моделирования определена также геометрия волновода, а также размеры элемента VO₂, обеспечивающие оптимальные КП и КО микрополоскового переключателя.

В четвертой главе рассмотрены результаты экспериментов по получению тонких плёнок VO₂ с заданными характеристиками (амплитуда изменения сопротивления не менее 5×10^2 , минимальное сопротивление в металлическом состоянии, площадь более 20 см²). Рассмотрено влияние таких параметров магнетронного распыления как процентное содержание кислорода в газовой смеси, температура подложки, электрическое смещение на подложке, в результате чего были установлены оптимальные значения этих параметров, при соблюдении которых на последующем этапе термообработки были получены пленки с наилучшими характеристиками перехода.

Автор показывает, что отжиг в атмосфере чистого аргона увеличивает содержание моноклинной фазы VO₂ в объёме плёнки, уменьшает концентрацию межкристаллитных границ на единицу площади, приводит к росту размеров кристаллитов VO₂, релаксации внутренних напряжений и уменьшению числа дефектов. Экспериментально определено оптимальное время отжига (15 мин) и оптимальная температура (720 °C), позволяющее получить плёнки с максимальной амплитудой гистерезиса сопротивления при переходе. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что динамика изменения сопротивления тесно связана с изменением морфологии плёнки. В результате оптимизации метода синтеза получены плёнки на поликоре с амплитудой резистивного перехода, достигающей четырех порядков величины, что безусловно является очень хорошим достижением автора и характеризует его как умелого экспериментатора.

В пятой главе рассмотрены высокочастотные устройства на основе полученных пленок: экраны СВЧ-диапазона с управляемым коэффициентом прохождения, изменяющимся при переходе диэлектрик-металл на 10 дБ, активных элементов управляемой частотно-селективной поверхности, позволяющих увеличить амплитуду изменения коэффициента прохождения при переходе до 13 дБ. Реализован микрополосковый волновод со встроенным элементом VO₂, обладающий свойствами СВЧ-переключателя, обеспечивающего изменение коэффициента прохождения на частоте до 5 ГГц на величину не менее 20 дБ. В целом, содержание этой главы убеждает в том, что автором получен ряд важных результатов, которые позволяют более детально и правильно представить себе возможности и ограничения в СВЧ-применении пленок диоксида ванадия.

Научная новизна диссертации состоит в том, что автором впервые предложен и экспериментально реализован способ применения плёнок VO₂ с переходом диэлектрик-металл для создания широкополосного поглотителя и управляемой частотно-селективной поверхности для частотного диапазона 1 – 20 ГГц. Изменение коэффициентов

прохождения и отражения разработанных устройств достигает -20 дБ. Указанные устройства созданы на основе однородных тонких плёнок VO₂ с отношением сопротивлений при переходе диэлектрик-металл до 10⁴, впервые полученных на подложках из поликристаллического Al₂O₃ (поликора) большой площади (30 см²) методом реактивного магнетронного распыления.

Предложен и впервые апробирован способ увеличения амплитуды перехода диэлектрик-металл с помощью высокотемпературного отжига плёнок при температурах 600 - 720 °С с использованием различных температурных профилей, обеспечивающих плавление и рекристаллизацию необходимой фазы VO₂, а также получение поликристаллической плёнки с однородной микроструктурой.

Предложен способ управления параметрами перехода за счет управления внутренними напряжениями в тонкой плёнке, это достигается как путём оптимизации параметров работы электрофизической установки магнетронного распыления, так и при дополнительной высокотемпературной обработке. Показана возможность управления шириной гистерезиса в пределах 4-14 °С, амплитудой резистивного перехода в пределах 50 – 10000 раз, абсолютными значениями поверхностного сопротивления в полупроводниковом и металлическом состояниях 10⁶ – 10⁴ Ом/кв и 10³ – 10² Ом/кв, соответственно.

Обоснованность и достоверность полученных результатов гарантируются их внутренней непротиворечивостью, соответствием физическим законам и известным закономерностям роста тонких пленок, а также тем, что они были получены и диагностированы с применением надежных современных методов исследования. Выполнив описанную в диссертации экспериментальную и расчетно-теоретическую работу, автор показал себя как разносторонний исследователь, способный к постановке комплексного эксперимента, характерного для современного материаловедения, физики и инженерии высоких частот.

Практическая ценность работы. Апробированные подходы к получению тонких пленок диоксида ванадия, могут найти непосредственное применение как в технике СВЧ, так и в смежных приложениях этого уникального материала: микроболометры ИК-излучения, ТГц-интраскопия и др. интенсивно развивающиеся направления.

Иллюстрации (графики, рисунки) и таблицы достаточно информативны, библиография, представленная в соответствии со стандартом, соответствует тематике работы, работа в целом аккуратно оформлена и написана хорошим языком. По теме

диссертации опубликовано 5 статей в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, сделаны доклады на 14 конференциях. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

При анализе текста диссертации и автореферата возникли следующие **замечания**:

1. В тексте диссертации автор неоднократно и вполне справедливо указывает на важность строгого соблюдения состава пленок диоксида ванадия, от содержания кислорода сильнейшим образом зависит характер перехода диэлектрик-металл. Но, осуществляя высокотемпературный отжиг пленок после магнетронного напыления в чистом аргоне, он полагается на то, что сформированный в магнетроне состав пленки остается неизменным. С точки зрения термодинамики соединений переменного состава (к которым относится и VO_2) такой кинетический подход не дает уверенности в том, что состав оксида в ходе отжига не изменяется и соответствует оптимуму. Оксид ванадия термодинамически равновесно (устойчиво) существует в определенном интервале давлений кислорода, который однозначно связан с температурой. В то же время, остаточное давление кислорода в аргоне может быть как больше, так и меньше равновесных давлений кислорода, соответствующих границам существования этого оксида. Соответственно, при превышении равновесного давления при высокой температуре должно происходить окисление VO_2 , а при более низком давлении, чем равновесное - восстановление VO_2 . Эти процессы не должны казаться незначительными на том основании, что используется высокочистый аргон и абсолютное содержание кислорода в нем мало: ведь количество оксида ванадия в тонкой пленке также очень мало и для его окисления достаточно очень небольшого количества кислорода. С этой точки зрения фазообразующий отжиг пленок предпочтительнее проводить в условиях давления кислорода и температуры, автоматически определяемых равновесием VO_2 с фазой V_6O_{13} . Иначе говоря, осуществляя такую важную и тонкую операцию как фазообразующий отжиг пленок, правильнее использовать термодинамический, а не кинетический подход.

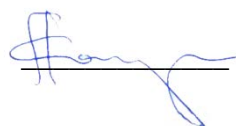
2. Автор сообщает о получении образцов пленок VO_2 с низкой температурой перехода (менее 45 °С), достигнутой без применения легирования. Каковы характеристики гистерезиса этого перехода? Само по себе снижение температуры перехода могло бы быть важным результатом при сохранении амплитуды гистерезиса, однако хотелось бы видеть физико-химическое объяснение этого результата.

Сделанные замечания носят преимущественно рекомендательный характер и не оказывает существенного влияния на положительную оценку общего уровня диссертационной работы, ее научной новизны и практической значимости. Диссертация

представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., (ред.07.06.2021г.), а ее автор Полозов В.И. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.13 – Электрофизика, электрофизические установки.

Отзыв составил профессор кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, д.х.н., доцент Кауль Андрей Рафаилович.

Официальный оппонент,
Д.х.н., доцент, профессор кафедры неорганической химии
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова,
заведующий лабораторией
химии координационных соединений

 А.Р. Кауль

6 декабря 2022 г.

Сведения о месте работы оппонента:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
МГУ, химический факультет, www.chem.msu.ru,
arkaul@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

119991, г. Москва, ул. Колмогорова, д. 1, тел.: +7 (495) 939-22-64, www.msu.ru,
info@rector.msu.ru

Подпись официального оппонента д.х.н., профессора А.Р.Кауля заверяю.

И.о. декана химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, профессор


Карлов С.С.