

СИНТЕЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

© 2010 г. В. В. Кириленко*, доктор техн. наук; Б. М. Жигарновский*, канд. хим. наук; А. Г. Бейрахов*, канд. хим. наук; И. П. Малжерова*, канд. хим. наук; А. В. Михайлов**, канд. техн. наук, И. И. Шаганов**, канд. физ.-мат. наук

* НТЦ “СПЕКТР” РАН и АИН РФ, Москва

** НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

В работе рассмотрены вопросы синтеза и прессования оксидов ванадия для создания пленкообразующих материалов, используемых при получении оптических покрытий. На основе созданных пленкообразующих материалов разработаны технологические процессы изготовления покрытий из диоксида ванадия двумя методами получения тонких пленок: вакуумного испарения и магнетронного распыления. Рассмотрены вопросы использования пленок из оксида ванадия в оптическом приборостроении.

Ключевые слова: оксид ванадия, пленкообразующие материалы, оптические покрытия.

Коды OCIS: 160. 4760, 310.1620.

Поступила в редакцию 01.03.2010.

Одно из ведущих мест среди веществ, используемых в тонкопленочной технологии оптических покрытий для УФ, видимой и ближней ИК областей спектра, занимают оксиды ZrO_2 , Y_2O_3 , SeO_2 , Al_2O_3 и др., слои которых прозрачны в широком спектральном диапазоне. Большой интерес в ряду оксидов металлов представляют оксиды ванадия, обладающие специфическими термохромными свойствами [1].

Особое внимание привлекают слои диоксида ванадия как основы нового типа бистабильных управляемых тонкопленочных структур, перспективных для разработки оптических систем передачи и обработки информации, управления энергетическими характеристиками оптических пучков, пространственно-временной коррекции параметров лазерного излучения, а также создания элементов защиты волоконно-оптических линий связи и оптико-электронных приборов от воздействия мощных оптических полей. Следует отметить, что термин бистабильность по отношению к таким структурам применен здесь в несколько расширенном смысле, обусловленном как собственно бистабильностью, проявляющейся в процессе термохромного фазового перехода, так и наличием у них двух устойчивых состояний с резко различными оптическими свойствами.

В настоящее время практическое использование уже получили электронные и оптические компоненты на основе диоксида ванадия, в числе которых можно указать критические терморезисторы, оптические переключатели, модуляторы, управляемые лазерные зеркала, а также энерго-сберегающие оптические покрытия для оконных стекол [2–5].

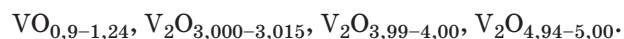
Изменения оптических характеристик в кристаллическом VO_2 обусловлены фазовым переходом (фп) полупроводник–металл, происходящим при температуре $69^\circ C$. Амплитуда указанных изменений в аналогичных пленках VO_2 в значительной мере определяется физико-химическими характеристиками получаемых слоев.

Улучшение бистабильных свойств диоксида ванадия требует расширения спектрального диапазона в сторону более коротких длин волн (0,6–2,5 мкм), снижения температуры фазового перехода, изменения его крутизны и других характеристик. Один из путей достижения этих целей состоит в модификации свойств бистабильных слоев VO_2 на основе легирования их дополнительными примесями родственных соединений. В частности, это удобно осуществить путем добавки окислов вольфрама и варьирования состава $V_{1-x}W_xO_y$ в широком интервале значений x и y .

Как известно, ванадий дает соединения, отвечающие валентностям 2, 3, 4 и 5, и образует главным образом четыре окисла: VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅. При этом практическое значение, как более устойчивые, имеют оксиды ванадия высших степеней окисления. Однако кроме этих окислов, которые соответствуют всем возможным степеням окисления ванадия, он образует целый ряд промежуточных окислов, таких как V₃O₇, V₄O₇, V₆O₁₃, V₁₂O₂₆, V₁₂O₂₉, которые в основном представляют собой твердые растворы с большим количеством пустот в анионной решетке (например, в V₁₂O₂₉ их число иногда достигает 30) [6].

Согласно данным работы [7] между VO₂ и V₂O₃ существуют несколько низших оксидов ванадия, состав которых можно выразить общей формулой V_nO_{2n-1}, где n = 3–8. Эти оксиды имеют очень узкие области гомогенности. Их получают путем нагревания смесей V, V₂O₃, V₂O₅ в вакууме при 650–1000 °С в течение 2–20 суток.

В системе ванадий–кислород в твердом состоянии наиболее стабильными оксидами являются (в скобках приведена температура плавления T_{пл.}, К) VO (2063), V₂O₃ (2230), V₂O₄ (1818), V₂O₅ (954) [8], области гомогенности которых характеризуются следующими пределами:



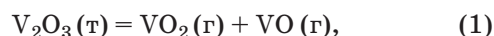
Масс-спектрометрическому изучению процесса парообразования монооксида ванадия посвящена работа [9], где определены давление и состав пара над твердым монооксидом ванадия при температуре 1872 К ($P_{VO(r)} \approx 1,3 \times 10^{-6}$ атм), а также рассчитаны энтальпия сублимации VO(т) = VO(г) ($\Delta_s, {}_0H^0(VO, т.) = 133$ ккал/моль) и энергия диссоциации молекул VO и VO₂ ($D_0^0 = 147,5$ и $295,0$ ккал/моль соответственно).

Авторами [10, 11] найдены давление и состав пара над VO(т) в области температур 1859–1902 К. Несмотря на то что, анализируя изменения в масс-спектре при испарении из вольфрамовых эффузионных ячеек, было сделано заключение о наличии в газовой фазе незначительных количеств атомов V (г) и молекул VO₂ (г), авторы работы рассчитали парциальное давление только для молекул VO (г) ($T = 1894$ К, $P = 2,46 \times 10^{-7}$ атм). Используя экспериментально полученное значение для энтальпии сублимации $\Delta_s, H_0^0(VO(т)) = 135,97 \pm 2,0$ ккал/моль, определенное по 3-му закону термодинамики, и энтальпию образования VO (г) при 0 К, равную 102,26 ккал/моль [12], нашли, что $\Delta_f H_0^0(VO(г)) = 33,71$ ккал/моль. Энергия диссоциации молекулы VO (г) составляет $D_0^0(VO) = 148,12 \pm$

$\pm 3,0$ ккал/моль. Термодинамические данные по испарению и диссоциации оксидов ванадия [11] суммированы в табл. 1.

В работе [13] эффузионным методом исследовано испарение V₂O₃ и оксидов с составами между V₂O₃ и VO₂. Автор работы считает, что единственным конгруэнтно испаряющимся оксидом является V₂O₃. Для гипотетического процесса V₂O₃ (т) = V₂O₃ (г) измерено эффективное давление пара. Однако масс-спектрометрическое исследование состава пара над V₂O₃ (т), проведенное в этой работе, показывает, что данный процесс на самом деле не происходит, так как при испарении оксида из вольфрамовой ячейки в масс-спектре в равновесных условиях сублимации наблюдались интенсивные ионные токи V⁺.

Испарение V₂O₃ (т) в неравновесных условиях (из ячейки без крышки) на основании масс-спектральных наблюдений [13] описывается двумя процессами:



Парциальное давление компонентов пара не измерялось, но при допущении, что процесс (2) идет только на 10%, была рассчитана константа равновесия и получено значение энергии диссоциации молекул VO₂ (г) (302 ккал/моль), согласующееся с результатами работы [9]. Авторы работ [14, 15] провели комплексное исследование испарения V₂O₃ и VO в интервале температур 1860–2180 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Экспериментальные результаты этих работ показали, что VO₂, в противоположность V₂O₃, испаряется инконгруэнтно, причем конденсированная фаза, со-

Таблица 1. Термодинамические характеристики процессов испарения и диссоциации оксидов ванадия [11] (рассчитаны по 3-му закону термодинамики)

Реакция	$\Delta_f H_0^0$, ккал/ моль
2V ₂ O ₅ (т) = V ₄ O ₁₀ (г)	72,71 ± 2,0
4V (т) + 5O ₂ (г) = V ₄ O ₁₀ (г)	-669,29 ± 6,0
2V ₂ O ₅ (т) = V ₄ O ₈ (г) + O ₂ (г)	154,29 ± 3,0
4V (т) + VO ₂ (г) = V ₄ O ₈ (г)	-587,71 ± 6,0
V ₂ O ₃ (т) = VO ₂ (г) + VO (г)	264,96 ± 3,0
VO (т) = VO (г)	135,97 ± 2,0

ответствующая конгруэнтному режиму испарения, имеет состав $VO_{1,52}$, находящийся в пределах области гомогенности V_2O_3 (т). Масс-спектральные данные о составе парогазовой фазы над оксидами ванадия $VO_{1,50}$, $VO_{1,52}$, $VO_{2,04}$ при испарении их в равновесных условиях из алундовых и вольфрамовых эффузионных ячеек позволили заключить, что вольфрам практически не влияет на состав пара (молекулы VO , VO_2). При испарении $VO_{1,50}$ (т) парциальные давления VO (г), VO_2 (г) практически имеют равные значения. При испарении $VO_{1,52}$ (т) (остатка после диссоциации $VO_{2,04}$ (т)) давление молекул VO_2 (г) над оксидом этого состава несколько выше давления VO (г). В работе [14] подтвержден вывод работы [13] относительно того, что V_2O_3 (т) является единственным конгруэнтно испаряющимся оксидом в системе $V-O$. Основные результаты работ [14, 15] приведены в табл. 2.

В работе [10] при испарении V_2O_3 (т) из вольфрамовых эффузионных ячеек были определены термодинамические параметры молекул VO (г) и VO_2 (г) и подтвержден вывод ранней работы [14] о конгруэнтном характере испарения оксида V_2O_3 (т) по реакции (1), рассчитана ее энтальпия: $\Delta_f H_0^0 = 264,9 \pm 3$ ккал/моль. В работе [16] показали, что V_2O_4 (т) разлагается по реакции $3V_2O_4$ (т) = V_2O_3 (т) + $4VO_2$ (г) + $0,5O_2$ (г). При испарении из алундовой ячейки конгруэнтно плавящегося оксида авторы нашли величины $\Delta_f H_{298}^0$ (VO (г)) = $-35,1 \pm 4$ ккал/моль, $\Delta_f H_{298}^0$ (VO_2 (г)) = $-56,3 \pm 4$ ккал/моль и энергии диссоциации молекул $D_0^0(VO) = 146,2 \pm 4$ ккал/моль, $D_0^0(VO_2) = 296,0 \pm 4$ ккал/моль.

Анализ имеющихся в литературе данных по давлению пара над VO , VO_2 и V_2O_3 показал, что

результаты работ хорошо согласуются между собой и могут быть рекомендованы для термодинамических расчетов.

Общее давление пара над V_2O_5 в ряде работ определено методом потока без учета состава пара. Авторы работы [9] методом высокотемпературной масс-спектрометрии качественно исследовали состав парогазовой фазы над V_2O_5 при испарении его из платиновых эффузионных ячеек. Пар над V_2O_5 состоит из молекул V_4O_{10} , V_6O_{14} , V_6O_{12} , V_4O_8 , V_2O_4 , O_2 . Высказано предположение, что V_2O_5 испаряется в основном в виде V_4O_{10} (г) аналогично испарению P_2O_5 в виде P_4O_{10} (г). Значения давления пара V_2O_5 , полученные в работах [17, 14], различаются в пределах двух порядков. Анализ работ по измерению давления диссоциации V_2O_5 показал, что экспериментальные данные [18, 19] значительно различаются между собой и отличаются от расчетных [20]. Это вызвано, по нашему мнению, изменением состава твердой фазы V_2O_5 . В работе [21] масс-спектрометрическим методом изучили диссоциацию V_2O_5 при температурах, не превышающих температуру плавления оксида, и установили, что V_2O_5 взаимодействует с алундовым тиглем. Поэтому опыты по определению давления диссоциации проводили в эффузионных ячейках из кварца. На основании температурной зависимости ионного тока кислорода показано, что давление кислорода при диссоциации V_2O_5 зависит не только от температуры, но и от состава твердой фазы. Поэтому точное измерение давления диссоциации не представлялось возможным. В работе [20] проведено измерение давления кислорода при диссоциации V_2O_5 , соответствующее соста-

Таблица 2. Термодинамические данные процессов испарения оксидов ванадия

Реакция	$\Delta_f H_T^{0*1}$	$\Delta_f H_0^{0*1}$	$\Delta_f H_0^{0*2}$	$\lg P$ (Торр) = $-(A/T) + B$	
				A	B
V_2O_3 (т) = VO (г) + VO_2 (г)	256 ± 3	276 ± 3	274 ± 1	27900	11,34
$V_2O_{3,04}$ (т) = yVO_2 (г) + $(x-y)VO$ (г) + $(2,04x-y)O$ (г)	—	—	267 ± 2	27470 28730	11,22 (VO_2) 11,74 (VO)
VO_2 (т) = VO_2 (г)	105	—	114 ± 2	22860	11,24
VO_2 (ж) = VO_2 (г)	—	—	—	19861	9,45
$2 V_2O_5$ (ж) = V_4O_{10} (г)	$27 \pm 0,5$	$71,5 \pm 0,5$	$69,4 \pm 0,2$	5905	2,52

*1 Расчет по 2-му закону термодинамики.
*2 Расчет по 3-му закону термодинамики.

ву $V_2O_5 - x$, близкому к стехиометрическому. Однако полученные данные трудно сопоставить с какой-либо реакцией, поскольку неизвестен точный механизм диссоциации V_2O_5 . Методом э.д.с. авторы [22] изучали фазовые равновесия системы $V_2O_5 - V_2O_4$ и для соответствующих реакций получили температурные зависимости равновесного давления кислорода при диссоциации оксидов V_2O_5 (т), V_3O_7 (т), V_6O_{13} (т) в интервале температур 853–963 К. При этом показано, что оксид V_3O_7 устойчив до 918 К; при более высокой температуре он диспропорционирует на V_2O_5 и V_6O_{13} . Найденные результаты по давлению диссоциации V_2O_5 хорошо согласуются с данными [21]. Поскольку при $T = 760-830$ К интенсивность ионных токов полимерных образований над V_2O_5 очень мала и сравнима с фоном (кроме O_2^+), определение абсолютных парциальных давлений пара над V_2O_5 (т) в работе [21] проводили при температурах значительно более высоких (870–950 К), чем при исследовании давления диссоциации пентоксида ванадия. Из приведенных в работе данных видно, что V_2O_5 (т) при нагревании в вакууме в основном диссоциирует, а сложные кислородосодержащие молекулы не вносят заметного вклада в суммарное давление пара. Таким образом, после расшифровки масс-спектра авторы предположили, что при испарении V_2O_5 (т) в вакууме в паре присутствуют следующие полимеры: V_4O_{10} , V_6O_{14} , V_6O_{12} , V_4O_8 , V_2O_4 . При 938 К давление диссоциации V_2O_5 составило $5,74 \times 10^{-2}$ мм рт. ст., давление молекул V_4O_{10} (г), V_6O_{12} (г) и V_6O_{14} (г) – $4,35 \times 10^{-6}$; $6,25 \times 10^{-7}$ и $1,45 \times 10^{-6}$ мм рт. ст. соответственно. Парциальное давление пара молекул V_4O_8 и V_2O_4 оценено соответственно как $1,78 \times 10^{-6}$ и $1,34 \times 10^{-6}$ мм рт. ст. Для энтальпии сублимации молекул V_2O_5 (т) в виде V_4O_{10} найдена величина $\Delta_s H_0^0 = 72,71 \pm 2,0$ ккал/моль, которая в сочетании с величиной $\Delta_f H_0^0 (V_2O_5 \text{ (т)}) = -368,39 \pm 2,3$ ккал/моль, взятой из [12], дает $\Delta_f H_0^0 (V_4O_{10} \text{ (г)}) = -664,07 \pm 6$ ккал/моль. Энтальпия образования молекул V_4O_8 (г) равна $\Delta_f H_0^0 (V_4O_8 \text{ (г)}) = -582,49 \pm 6$ ккал/моль. Результаты работы [21], касающиеся общего давления пара, согласуются с данными [14, 16].

Исходя из имеющихся данных по составу пара над оксидами ванадия разного состава, можно сделать вывод, что химический состав пленок, получаемых при напылении, зависит от многих факторов – температуры подложки, наличия в камере испарения кислорода, а также приме-

сей других оксидов металлов, в частности вольфрама [23].

Основные трудности на пути практической реализации бистабильных интерференционных систем связаны с физико-химическими особенностями формирования окисно-ванадиевых слоев заданного состава. Как уже отмечалось выше, поливалентность ванадия приводит к тому, что диапазон технологических параметров, необходимых для получения пленки строгого стехиометрического состава, резко сужается. Так, по данным работы [24], при изменении парциального давления кислорода от 0,5 до 0,7 мТорр и постоянной температуре состав пленки, получаемой методом DC-распыления, меняется от V_2O_3 до V_2O_5 . При этом стехиометрия VO_2 получается только в узком интервале давления кислорода $0,6 \pm 0,01$ мТорр, а понижение температуры от 400 до 390 °С приведет к образованию фазы V_6O_{11} .

Таким образом, обычно, независимо от методов получения, наряду с VO_2 и V_2O_5 могут образовываться оксиды V_2O_3 ($T_{\text{фп}} = 150$ К); V_3O_5 , V_4O_7 ($T_{\text{фп}} = 240$ К); V_5O_9 , V_6O_{11} , V_2O_5 ($T_{\text{фп}} = 530$ К); V_7O_{13} и V_3O_7 . Этот вывод еще более очевиден применительно к методам термического вакуумного испарения. Типичным примером образования поливалентных окислов ванадия является система преобразования Фурье (FTIROS) [1], представляющая собой результат термического окисления металлического ванадия и содержащая по мере удаления от подложки наружу подслои со все бóльшим содержанием кислорода – от VO до V_2O_5 . Многофазность такой пленки приводит к размытию температурного интервала фазового перехода и, соответственно, к снижению этой температуры до 50 °С по сравнению с 60–70 °С, характерными для пленок, получаемых другими методами. К традиционным методам получения пленок по составу, близкому к стехиометрии VO_2 , относятся методы резистивного или реактивного электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) и ионно-плазменного распыления. В зависимости от температуры подложки, а также парциального давления кислорода в процессе осаждения слоев часто используется дополнительный окислительно-восстановительный отжиг на воздухе или в вакууме, позволяющий модифицировать стехиометрический состав слоев в сторону увеличения процентного содержания фазы диоксида ванадия и, соответственно, улучшения их оптических характеристик. Лучшие пленки диоксида ванадия, получаемые такими

методами, имеют на просвет золотистый или коричневый цвет и слабо меняют свои характеристики в видимой области спектра. В общем случае характеристики фазового перехода этих пленок обычно отличаются от оптических характеристик аналогичных массивных монокристаллических образцов. Так, для монокристаллов диоксида ванадия контраст электропроводности в металлической и полупроводниковой фазах достигает пяти порядков ($r_{\text{sem}}/r_{\text{met}} = 10^5$), в то время как в обычных пленках это отношение не превышает 10^3 и только в специальных условиях достигает 10^4 . Поэтому вопросам модификации свойств таких слоев с целью улучшения их бистабильных характеристик уделяется большое внимание. В ряду факторов, влияющих на эти характеристики, помимо параметров самого технологического процесса (температуры подложки, парциального давления кислорода, скорости осаждения и др.), следует указать и природу самой подложки. Полученные к настоящему времени результаты, касающиеся эпитаксиальных пленок диоксида, показывают, что срезы сапфира, ориентированные в плоскости (110), позволяют получать пленки с характеристиками, близкими к характеристикам монокристаллических образцов. Можно полагать, что позитивный ориентирующий эффект подложки из лейкосапфира, способствующий формированию стехиометричных слоев, будет проявляться и при обычных условиях формирования поликристаллических пленок VO_2 .

Другие возможности модификации свойств окисно-ванадиевых слоев связаны с переходом к слоям композиционных материалов. Так, введение в пленку акцепторных или донорных примесей позволяет изменять температуру фазового перехода, что может оказаться принципиально важным в случае некоторых практических применений, в частности, когда состав пленки определяется общей формулой $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, где М обозначает электронно-донорную легирующую добавку M^+ . В качестве последней можно использовать Mo, W, Nb и др. донорные примеси. Введение таких примесей позволяет не только снизить температуру фазового перехода, но и модифицировать его оптический контраст. В случае $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ имеет место реакция, в соответствии с которой $\text{W}^{+4} \rightarrow \text{W}^{+6} + 2\text{e}$ и $2\text{e} + 2\text{V}^{4+} \rightarrow 2\text{V}^{3+}$. Здесь W^{+4} ведет себя как донор для V^{4+} . Образование ионов V^{3+} ведет к увеличению отношения хаббардовой энергии к ширине валентной зоны и к усилению влияния межэлектронных корреляций, вследствие чего

запрещенная зона схлопывается при более низкой температуре. Ранее было установлено, что температура фазового перехода линейно снижается пропорционально коэффициенту $23^\circ\text{C}/\text{ат.}\% \text{W}$ [25]. Пленки такого рода получались методом совместного распыления двух металлических мишеней из V и W. Представляло интерес проверить возможность получения пленок такого состава на основе обычного метода термического испарения в вакууме, что позволило бы использовать композиционные пленкообразующие материалы (ПОМ) заранее установленного состава, приготовленные в обычной таблетированной форме. Такой подход позволял простыми методами создавать исходные ПОМ любого требуемого стехиометрического состава. Нами были исследованы возможности получения окисно-ванадиевых слоев на основе термического вакуумного испарения пленкообразующих материалов различного стехиометрического состава включая V, V_2O_5 , VO_2 , $\text{VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, а также $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ при $x = 0,005\text{--}0,015$. Состав использованных ПОМ представлен в табл. 3.

Указанные в таблице материалы были изготовлены в виде таблеток диаметром 15 и высотой 10 мм методом холодного прессования и отжигались на воздухе при температурах от 400 до 600 °С. Было установлено, что повышение температуры отжига несущественно влияет на повышение плотности данных ПОМ. Даже при температуре 600 °С плотность таблеток не превышала 53% от теоретически возможной. Результаты отжига пентоксида представлены в табл. 4.

Аналогичные параметры были характерны и для других оксидов и их композиций с оксидом вольфрама. Наибольшая плотность, составлявшая около 60% от максимально возможной для массивного монокристалла, достигнута

Таблица 3. Пленкообразующие материалы, использованные в процессе работы по исследованию возможностей получения бистабильных слоев методом термического вакуумного испарения

Композиционный пленкообразующий материал	Содержание отдельных компонентов, мол. %			
	V	VO_2	V_2O_5	WO_3
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$	0	0	99,5	0,5
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$	0	0	98,5	1,5
VO_2/WO_3	0	98,5		1,5
V	100	0	0	0

Таблица 4. Свойства образцов V_2O_5 после отжига

Температура отжига, °С	Длительность отжига, ч	Усадка по диаметру, %	Усадка по высоте, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
400	2	0	0	1,72	47,1
500	2	0	0	1,71	46,6
600	2	2,6	2,4	1,89	41,7

для таблеток диоксида ванадия. Тем не менее, и здесь остается либо значительная закрытая пористость (для термообработанного диоксида порядка 20%), либо открытая пористость (40%), как в случае его композиций с оксидом вольфрама. Последняя обусловлена тем, что эти композиции не подвергались термической обработке. Можно предположить, что в случае диоксида и его композиций с WO_3 возможно существенное повышение кажущейся плотности ПОМ за счет повышения температуры отжига. Для предотвращения переокисления диоксида необходимо проводить отжиг в атмосфере инертного газа. Возможно, что ПОМ на основе диоксида ванадия может стать эффективным пленкообразующим материалом, позволяющим обойтись без дополнительного введения кислорода в процессе его электронно-лучевого испарения. Понижение парциального давления кислорода в процессе испарения является важным в случае использования вакуумных установок с масляными диффузионными насосами. К сожалению, малая фактическая плотность и ограниченное количество таблетированного чистого диоксида ванадия не позволили провести достаточное количество экспериментов по его напылению, чтобы сделать однозначные выводы о его пригодности для получения бистабильных слоев методом ЭЛИ. Вследствие высокой пористости таблетированных материалов на основе пентоксида ванадия использование метода ЭЛИ оказалось невозможным – в зоне воздействия электронного луча таблетки быстро “прогорали” и получить хорошие пленки достаточной толщины не удавалось.

Для получения окисно-ванадиевых слоев из металлического ванадия использовался метод магнетронного распыления в реактивной аргоноокислородной плазме. Для распыления использовался металлический ванадий с содержанием основного компонента 99,99%.

Нанесение слоев проводилось на вакуумной установке Z-400. Давление остаточных газов перед началом процесса испарения составляло

не более 1×10^{-6} мм рт. ст. Температура подложки варьировалась в диапазоне 380–450 °С. В качестве подложек использовались кварцевое стекло марки КУ-2, а также монокристаллический германий и полированная медь. В процессе реактивного испарения металлического ванадия осуществлялся непрерывный напуск аргоноокислородной смеси с 20% содержанием последнего. Результирующее давление в камере в процессе распыления варьировалось в диапазоне $(2-5) \times 10^{-3}$ мм рт. ст. Скорость нанесения в зависимости от мощности разряда составляла 0,5–1 Å/с. Толщины слоев, полученные в разных опытах, составляли 0,05–0,5 мкм. После нанесения покрытий образцы в некоторых случаях подвергались окислительно-восстановительному отжигу в смешанной атмосфере инертного газа и кислорода при температуре от 550 до 600 °С. Давление аргоноокислородной смеси в вакуумной камере при этом составляло $(5-10) \times 10^{-4}$ мм рт. ст. В зависимости от соотношения кислорода и аргона, а также времени отжига удавалось получать слои со стехиометрическим составом от V_2O_3 до V_2O_5 . При понижении давления кислорода состав пленки приближается к стехиометрии V_2O_3 , а при избыточном давлении кислорода ($(1-2) \times 10^{-3}$ мбар) основная фаза состоит преимущественно из пентоксида ванадия V_2O_5 . В оптимальных условиях получались гладкие сплошные пленки коричневатого цвета, характерного для фазы диоксида ванадия.

Так как на основе пентоксида ванадия использование метода ЭЛИ оказалось невозможным, для получения слоев композиционных материалов типа $V_{1-x}W_xO_2$ был использован метод резистивного вакуумного испарения.

Испарение проводилось на стандартной вакуумной установке ВУ-1А, оборудованной двумя резистивными испарителями при токе 200–250 А. Для испарения использовались испарители в виде лодочек с размерами 10×20×40 мм, изготовленных из молибденовой фольги толщиной 0,08–0,2 мм. Камера откачивалась диф-

фузионным насосом до давления остаточной атмосферы $(2-5) \times 10^{-6}$ мм рт. ст. В качестве подложек для получения одиночных слоев исследуемых материалов использовались пластинки кварцевого стекла КУ-2, фтористый барий и монокристаллический германий диаметром 25–35 мм. Температура подложек в процессе осаждения слоев не превышала 50 °С. Следует сразу отметить, что при этих условиях трудно было рассчитывать на получение качественных окисно-ванадиевых слоев в едином технологическом цикле. Поэтому часть полученных образцов подвергалась дополнительному окислительному отжигу в вакууме при температурах от 380 до 580 °С. В процессе технологических исследований был получен ряд образцов пленок типа $V_{1-x}W_xO_2$, некоторые из которых по составу были близки к фазе диоксида ванадия, у которой часть атомов ванадия была замещена атомами вольфрама.

В то же время было установлено, что в процессе испарения таблетированного пентоксида происходит взаимодействие расплава ПОМ с материалом лодочки (испарителя). Это подтверждает тот факт, что при повторном использовании лодочки стехиометрический состав пленки существенно менялся. При этом получить пленки, обладающие бистабильными свойствами, типичными для VO_2 , не удавалось ни при каких режимах дополнительного окислительного отжига. Тем не менее, полученные пленки оставались оптически однородными, что обусловлено, по-видимому, близостью значений показателей преломления VO_2 и WO_3 .

Дополнительные трудности получения окисно-ванадиевых слоев на основе таблетированных композиционных материалов вносят также существенные различия температур плавления V_2O_5 ($T_{пл.} = 943$ К) и WO_3 ($T_{пл.} = 1743$ К). В этом случае происходит существенное диспропорционирование процесса испарения в пользу оксида ванадия, так как температура испарения последнего (800 К) значительно ниже температуры испарения оксида вольфрама (1570 К). Можно предположить, что указанный процесс в некоторой степени компенсировался за счет указанной выше реакции с материалом лодочки и частичного испарения MoO_3 . Влияние последнего наиболее существенно проявляется при испарении чистого V_2O_5 и существенно снижается при увеличении содержания в исходном композиционном материале $V_{1-x}W_xO_2$ фазы WO_3 . В дальнейшем наши предположения подтвердились при анализе характеристик фа-

зового перехода полученных композиционных слоев.

Исследования свойств окисно-ванадиевых слоев, полученных на основе рассматриваемых ПОМ, проводились на основе анализа их электрических и оптических характеристик в температурном интервале 20–80 °С. Изменения оптических характеристик исследовались как в видимой, так и ИК областях спектра. Измерения пропускания и отражения в видимой области спектра проводились на спектрофотометре СФ-20 и спектро-рефлексомере СФР-24. Спектры отражения и пропускания в области 2–12 мкм измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer-283. Образец с пленкой в процессе измерений находился в полости специального нагревательного элемента, позволявшего поддерживать требуемую температуру с точностью $\pm 0,5$ °С. Измерение электрических характеристик в интервале их изменений при фазовом переходе изолятор (полупроводник)–металл проводились путем регистрации поверхностного сопротивления пленок в диапазоне от десятков МОм/см² до единиц Ом/см². Для проведения измерений на поверхность образцов методом магнетронного ионно-плазменного распыления наносились серебряные электроды, обеспечивавшие минимальные погрешности из-за сопротивления контактов. Типичные зависимости изменений поверхностного сопротивления образцов, полученных методом магнетронного распыления и резистивного испарения, представлены на рис. 1 и 2.

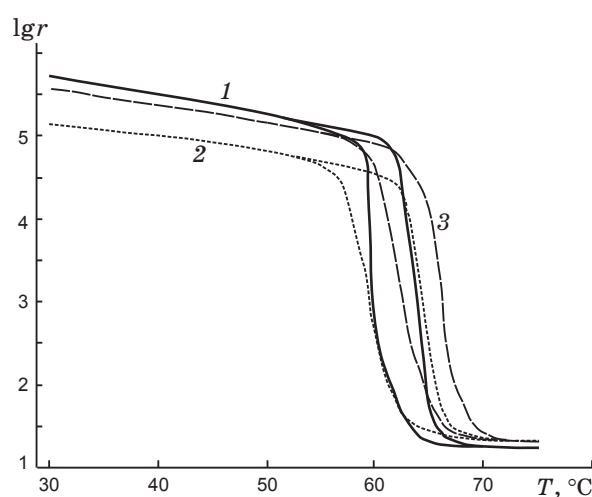


Рис. 1. Температурная зависимость поверхностного сопротивления (r) образцов слоев VO_x , полученных методом реактивного магнетронного распыления при различных температурах ($T_{расп.}$). 1 – $T_{расп.} = 550$ °С, 2 – 580, 3 – 600.

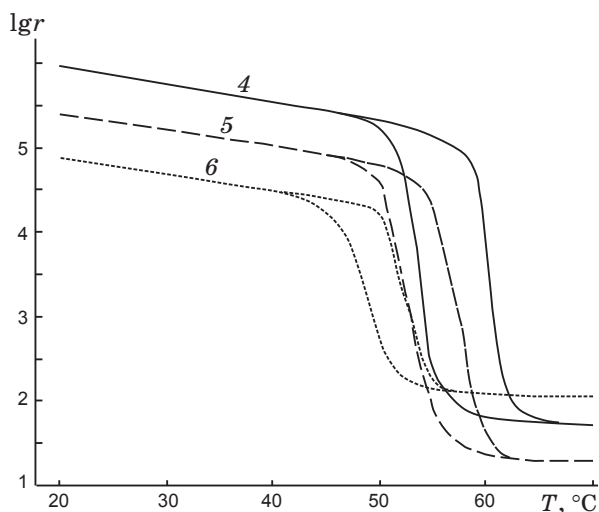


Рис. 2. Температурная зависимость поверхностного сопротивления (r) образцов, полученных резистивным испарением $V_{1-x}W_xO_2$ при разном содержании WO_3 (4 – 0,5, 5 – 1 и 6 – 1,5 мол. %), и последующим отжигом в вакууме при температуре 575 °С.

Как видно из приведенных данных, полученные зависимости имеют вид гистерезисной петли. Для такой зависимости характерно четко выраженное запаздывание роста сопротивления при возвращении пленки из нагретой металлической в полупроводниковую фазу ($T = 20$ °С). Температура фазового перехода полученных бистабильных слоев оказалась несколько ниже, чем у монокристаллического диоксида ванадия и составила $T_{\text{фаз.п.}} = 55$ °С. Пленки, полученные методом резистивного испарения, параметры которых представлены на рис. 2, характеризуются большей шириной петли гистерезиса и более низкой температурой фазового перехода, которая при увеличении содержания WO_3 до 1,5 мол. % составила 50 °С.

Наличие фазового перехода вблизи 50–60 °С свидетельствует о близости состава основной фазы к стехиометрии диоксида ванадия. Определить реальный химический состав полученных слоев не представлялось возможным из-за отсутствия соответствующего аналитического оборудования. Можно предположить, что содержание оксида вольфрама в результирующем составе осажденного слоя несколько меньше, чем в исходном таблетированном ПОМ. Этот вывод следует из данных, в соответствии с которыми сдвиг температуры фазового перехода в пленке композиционного материала пропорционален коэффициенту 20 °С/ат. % W.

Следует отметить, что оптические характеристики полученных образцов в интервале температур фазового перехода также испытывают сильные обратимые изменения. При этом коэффициент отражения системы пленка-подложка на длине волны 10,6 мкм в результате фазового перехода меняется от 20 до 80%. Этот скачок существенно уменьшается в более коротковолновой области. На рис. 3 представлены спектры отражения и пропускания бистабильного слоя VO_x с $x \approx 2$ в различных фазовых состояниях в видимой и ближней ИК областях. При $\lambda = 2,5$ мкм скачок коэффициента отражения составил $R \approx 40\%$. Из приведенных данных видно, что в видимой и ближней ИК областях спектра коэффициент отражения R претерпевает при фазовом переходе более сильные изменения, чем коэффициент пропускания τ . Это свидетельствует о большем вкладе показателя преломления (n) в оптические характеристики пленки в этой части спектра.

В более длинноволновой области за счет роста поглощения свободными носителями коэффициент поглощения (k) пленки в металлической

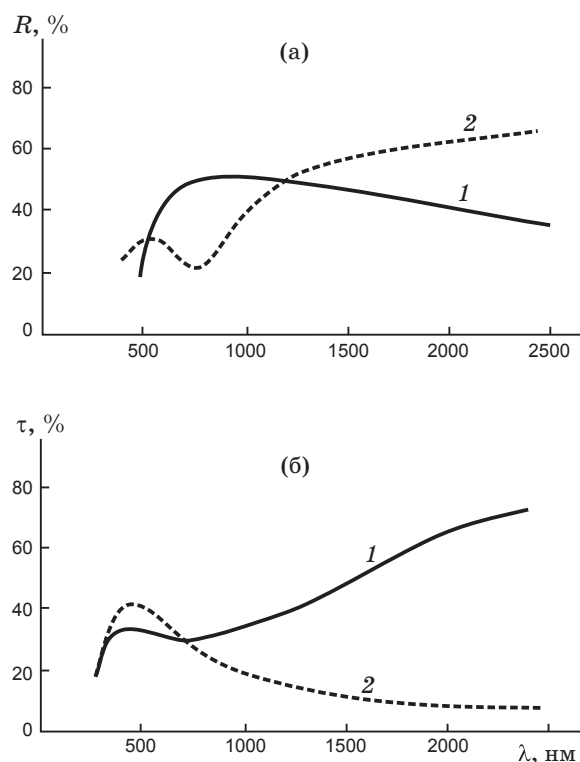


Рис. 3. Спектры отражения (а) и пропускания (б) слоя VO_2 толщиной 0,25 мкм на подложке КУ-2 при температурах ниже (1) и выше (2) температуры фазового перехода полупроводник-металл. 1 – $T = 20$ °С, 2 – 80.

фазе резко возрастает, что и обуславливает значительное уменьшение пропускания Δt при $\lambda \geq 2$ мкм. На основании полученных спектров $R(\lambda)$ и $\tau(\lambda)$ численным методом были определены оптические постоянные слоя диоксида в рассмотренной области спектра. Вычисления выполнялись методом, основанным на нахождении пар значений показателя преломления n и коэффициента поглощения k , удовлетворяющих уравнениям $R = f(n, k, n_s, \lambda, d)$ и $\tau = f(n, k, n_s, \lambda, d)$, где n_s – показатель преломления подложки, d – толщина подложки. Селекция от получения ложных решений проводилась на основе сравнения расчетов для пленок двух разных толщин. Аналогичные расчеты для ряда фиксированных длин волн были выполнены в средней ИК области 2,5–10,6 мкм. Результаты численного анализа оптических констант полученных пленок представлены в табл. 5.

Полученные значения удовлетворительно согласуются с данными других авторов. В некоторых случаях отличия превышают погрешность их определения, составляющую 10–15%. Такие отличия связаны с характеристиками конкретной технологии и обусловлены специфическими особенностями как стехиометрии, так и структуры пленки.

Анализ оптических характеристик одиночных слоев диоксида ванадия при фазовом переходе показал, что их изменения в видимом, ближнем и среднем ИК диапазонах сильно отличаются. Как видно из таблицы, наиболее сильные изменения оптических констант n и k наблюдаются в спектральном интервале 9–11 мкм, где в металлической фазе они принимают максимальные значения. Однако очевид-

Таблица 5. Оптические константы пленки диоксида ванадия по данным фотометрических измерений при температурах ниже и выше точки фазового перехода

λ , мкм	$T = 20$ °C, полупроводниковая фаза		$T = 80$ °C, металлическая фаза	
	n	k	n	k
0,6	2,8	0,45	1,9	0,5
1,0	3,0	0,50	1,7	1,5
1,5	3,3	0,25	2,25	3,3
2,5	3,2	0,12	2,8	3,9
5,0	2,9	0,04	5,0	6,3
10,0	2,55	0,07	7,5	8,8

но, что одиночные пленки диоксида ванадия имеют ограниченную глубину модуляции как в отраженном, так и проходящем свете. Численный анализ возможностей увеличения контраста изменений коэффициента отражения одиночных слоев диоксида ванадия показал, что бистабильные свойства можно улучшить при их нанесении на высокоотражающие металлические зеркала [3]. В системе VO_2 –металл при $T < T_{\text{фп}}$, когда пленка диоксида имеет относительно малое поглощение, минимумы отражения имеют место при оптических толщинах слоя, которые соответствуют условию

$$nd = (\lambda/4)\{(2m + 1) + \Psi/\pi\}, \quad (3)$$

где d — геометрическая толщина пленки, $m = 0, 1, 2$, а Ψ — сдвиг фазы, связанный с наличием поглощения в слое и отражением от зеркала. При переходе пленки VO_2 в металлическую фазу увеличение k приводит к уменьшению влияния заднего зеркала и коэффициент отражения системы определяется в основном коэффициентом отражения от пленки диоксида. Наличие заметного поглощения в слое VO_2 в полупроводниковой фазе приводит к тому, что значения R_{min} при различных m в выражении (3) не равны друг другу, так что для каждой λ существует оптимальное значение m и соответствующая толщина пленки VO_2 . Так, для $\lambda = 2$ мкм значение $R_{\text{min}} = 0,02\%$ достигается при $m = 1$, а при $\lambda = 10,6$ мкм имеем $R_{\text{min}} = 0,2\%$ при $m = 4$. Значения R_{min} и R_{max} для ряда интерференционных систем VO_2 –металл приведены в табл. 6.

Из таблицы видно, что в диапазоне 1–10 мкм системы подобного типа позволяют реализовать бистабильные элементы с положительным знаком температурной зависимости коэффициента отражения, т. е. $\Delta R/\Delta T > 0$. Исключением является длина волны $\lambda = 0,6$ мкм. Это обусловлено тем, что коэффициент поглощения VO_2 на этой длине волны не меняется, а изменение коэффициента отражения происходит лишь из-за уменьшения показателя преломления и сдвига полосы отражения в коротковолновую часть спектра. Поэтому при оптической толщине пленки nd , соответствующей максимуму отражения, может быть получена инверсная система с коэффициентом отражения, уменьшающимся при росте температуры. Достоинством рассмотренного выше типа бистабильных структур является возможность получения очень низких значений минимального коэффициента отражения, составляющих доли и единицы процента при исклю-

чительной простоте конструкции интерферометра.

К сожалению, практически реализовать указанные системы не удалось как вследствие невозможности получения методом вакуумного испарения бистабильных слоев требуемых толщин, так и из-за отсутствия золотой мишени для получения Au зеркала. С точки зрения практического применения, более перспективны многослойные интерференционные системы, где интегрированная в них пленка диоксида ванадия является управляющим слоем. Фазовый переход полупроводник–металл (ФППМ) в таком слое приводит к радикальному изменению оптических характеристик всей системы в целом. Наибольший интерес при этом представляют зеркальные системы, которые имеют большие функциональные возможности по сравнению с системами, работающими на пропускание, так как в них могут быть реализованы различные зависимости коэффициента отражения от температуры, а именно – с положительной, отрицательной и знакопеременной величиной производной $\Delta R/\Delta T$. На предыдущих этапах исследований был рассмотрен ряд конструкций интерференционных окисно-ванадиевых зеркал для среднего ИК диапазона с положительным знаком производной коэффициента отражения по температуре $\Delta R/\Delta T > 0$ [2, 3].

В основе таких структур лежит конструкция интерференционного фильтра Фабри–Перо, в разделительный слой которого вводится поликристаллическая пленка диоксида ванадия. Эквивалентная оптическая толщина этого слоя задается равной или кратной половине рабочей длины волны фильтра. В симметричном варианте обрамляющие зеркала состоят из одинакового количества четвертьволновых диэлектрических слоев с высоким и низким показателями преломления.

Таблица 6. Оптические характеристики интерференционных систем VO₂–металл по данным работы [3]

λ , мкм	Конструкция, (толщина, мкм)	$\Delta R/\Delta T$	R_{\min} , %	R_{\max} , %
10,6	VO ₂ (7,260)–Al	> 0	0,50	79,5
3,4	VO ₂ (3,670)–Al	> 0	0,07	75,0
2,0	VO ₂ (0,428)–Au	> 0	0,02	67,0
1,06	VO ₂ (0,064)–Au	> 0	0,90	49
0,6	VO ₂ (0,065)–Au	< 0	2,3	50

Например: Ge($\lambda/4$) – [BaF₂–VO₂–BaF₂]($\lambda/2$) – Ge($\lambda/4$) – ZnS($\lambda/4$) – Ge (подложка). Здесь слой сульфида цинка, примыкающий к подложке из германия, обеспечивает ее просветление на рабочей длине волны фильтра λ . Обычно толщина слоя диоксида ванадия составляет 0,2–0,25 мкм и потери на поглощение в полупроводниковой фазе не превышают 2–4%. Таким образом, при температуре ниже температуры фазового перехода система оказывается почти прозрачной, а ее коэффициент отражения не превышает 3%. При переходе в металлическую фазу слой диоксида становится практически непрозрачным и вместе с вышележащими слоями Ge($\lambda/4$) – BaF₂($\approx\lambda/4$) образует металлодиэлектрическое зеркало с коэффициентом отражения $R_\lambda = 97\%$. В силу конструктивных и технологических причин предпочтительнее использовать несимметричные конструкции интерференционного фильтра. Так, применяя вместо нижнего диэлектрического зеркала металлические зеркала, можно упростить конструкцию фильтра за счет уменьшения числа слоев.

Таким образом, наиболее перспективные конструкции таких бистабильных интерференционных систем состоят из прозрачного диэлектрического и непрозрачного металлического зеркал. Причем в качестве последнего может использоваться и массивная полированная металлическая подложка, обеспечивающая хороший теплоотвод энергии, поглощающейся в фильтре при большой плотности мощности оптического излучения. На основании модельных расчетов удалось оптимизировать предельные характеристики таких структур. Так, например, оптимальная система с $\Delta R/\Delta T > 0$ состоит из слоев:

$$\text{Ge} (h = 0,66 \text{ мкм}) - \text{BaF}_2 (h = 1,96 \text{ мкм}) - \\ - \text{VO}_2 (h = 0,3 \text{ мкм}) - \text{ZnS} (h = 0,81 \text{ мкм}) - \text{Al}.$$

При этом слой Al может быть нанесен как на диэлектрическую (стекло КУ-2), так и на металлическую (медь, нержавеющая сталь) подложку. При температуре $T < T_{\text{фп}}$ оптическая толщина системы слоев BaF₂–VO₂–ZnS на 10,6 мкм также приблизительно равна $\lambda/2$, благодаря чему на этой длине волны реализуется минимум отражения $R_{\min} = 1,5\%$. При $T > T_{\text{фп}}$ отражение достигает $R_{\max} = 97,5\%$. При этом ширина спектрального участка, где наблюдается максимальный контраст переключения, определяется шириной минимума отражения в “холодной” полупроводниковой фазе. На основе

рассмотренной выше базовой конструкции были разработаны и экспериментально реализованы аналогичные бистабильные элементы, работающие в более короткой ИК области на $\lambda \approx 3$ мкм. Спектральные характеристики такого бистабильного элемента представлены на рис. 4.

Отклонение центра рабочей зоны на 50 см^{-1} от расчетного значения, очевидно, связано с ошибками толщин диэлектрических слоев, участвующих в формировании разделительного слоя $\lambda/2$, определяющего рабочую длину волны интерферометра.

Как уже отмечалось выше, в результате термического вакуумного напыления и последующего отжига получают гладкие пленки с высокой прочностью к механическим воздействи-

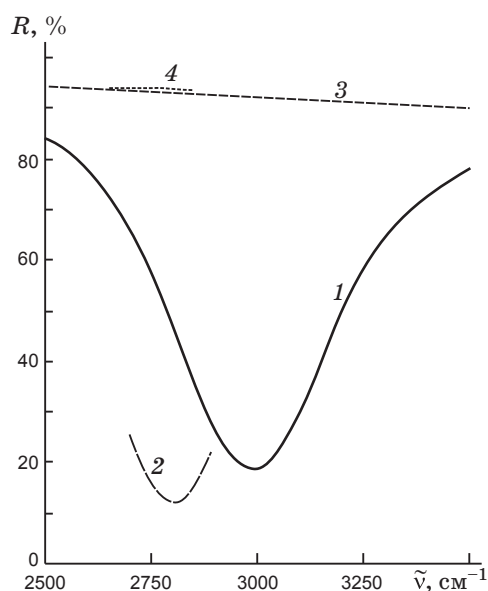


Рис. 4. Спектр отражения бистабильной системы на основе VO_2 в исходной полупроводниковой фазе (1 – эксперимент, 2 – расчет) и нагретой ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) металлической фазе (3 – эксперимент, 4 – расчет).

ям. Проверку механической прочности полученных слоев проводили на приборе СМ-55 согласно ОСТ 3-1901-85. Группа механической прочности покрытий определялась на станке СМ-55. Покрытия выдерживали без повреждения около 2000 оборотов. При дальнейшем увеличении числа оборотов до 2200 и более появлялись несплошные царапины. По результатам испытаний покрытия данного типа следует отнести к 1-й группе прочности.

Проверка химической устойчивости покрытий к воздействию паров воды (влагопрочность) проводилась в камере влажности согласно ОСТ-3-1901-85. Группа влагопрочности бистабильного элемента определялась температурой и относительной влажностью в камере в процессе испытаний. Деталь считается прочной, если в процессе испытаний на ней не появляются дефекты, а ее оптические характеристики не изменяются. После проведения испытаний внешних изменений и нарушения целостности покрытия не наблюдалось. Таким образом, поскольку покрытия выдерживали 10-суточное пребывание во влажной атмосфере (98%) при температуре $35 \text{ }^\circ\text{C}$, их можно отнести к I группе влагопрочности.

Исследование лучевой прочности покрытий проводилось [26] путем определения порогов разрушения бистабильного элемента на длине волны 3 мкм. Источником излучения при этом являлся моноимпульсный электроразрядный НФ-лазер с длительностями импульса излучения 0,5 и 50 мкс. В области 10 мкм использовался CO_2 -лазер с длительностью импульса генерации 1,5 мкс. Определение порога разрушения в каждом случае проводилось по наличию необратимых изменений на поверхности образца. Экспериментальные результаты измерения порогов разрушения полученных бистабильных элементов представлены в табл. 7.

Приведенные результаты показывают, что изменение длительности импульса приводит к изменению порога разрушения.

Таблица 7. Экспериментальные результаты по измерению порогов разрушения полученных бистабильных элементов в режиме моноимпульсного облучения согласно данным [26]

λ , мкм	$\Delta R/\Delta T$	$R_{\text{макс}}$, %	Подложка	Длит. имп. T , мкс	Порог $Q_{\text{порог}}$, Дж/см ²
2,6–3,1	> 0	93	германий	0,5	3,2
3,6–4,2	> 0	90	алюминий	50	23
10,6	> 0	95	медь	1,5	2,2

Исследование возможностей получения бистабильных окисно-ванадиевых слоев методами термического вакуумного испарения показало, что методом ЭЛИ получение таких слоев возможно лишь при испарении металлического ванадия. Использование таблетированных оксидов ванадия затруднено из-за высокой пористости и, соответственно, низкой эффективной плотности этих материалов. Можно предположить, что методом горячего прессования возможно получение высокоплотных таблеток диоксида ванадия с плотностью, приближающейся к теоретически возможной. Использование таблетированных материалов оказалось возможным лишь на основе метода резистивного испарения.

Однако и в этом случае задача получения пленок строго заданного состава весьма затруднена из-за диспропорционирования парциального давления отдельных компонентов композиционного материала вследствие различий их температур испарения. В результате указанного процесса различия в бистабильных характеристиках слоев, полученных при испарении композиционных материалов разного состава, нивелировались другими технологическими факторами. Так, пленки, полученные при испарении чистого пентоксида ванадия, мало отличались по своим характеристикам от слоев, полученных при испарении его композиций с оксидом вольфрама. В результате этого большую роль играл не исходный состав пленкообразующего материала, а условия последующего окислительно-восстановительного отжига. Хотя в результате последнего удавалось изготовить слои VO_x с удовлетворительными характеристиками фазового перехода, такая технология является довольно трудоемкой. Оптические параметры таких слоев не позволяют рассчитывать на получение этими методами бистабильных элементов с принципиально новыми свойствами. Дальнейшее развитие технологии создания таких элементов, очевидно, связано с новыми методами формирования пленок диоксида ванадия. Наибольший интерес при этом представляют методы получения эпитаксиальных пленок. Такие пленки можно изготовить в едином технологическом цикле методом магнетронного реактивного ионно-плазменного распыления. Получение пленок композиционного состава возможно при одновременном распылении двух мишеней-катодов (сораспыление). Более технологично, на наш взгляд, распыление единой мишени-катада композиционного состава.

В связи с этим следует исследовать возможности изготовления таких мишеней-катодов размером до 75 мм и толщиной 4–5 мм. Переход к методу RF sputtering позволит исключить искажение конгруэнтности состава распыляемого компонента и мишени независимо от температуры плавления отдельных компонентов.

Выводы

1. Исследованы технологические особенности получения бистабильных окисно-ванадиевых слоев методами термического вакуумного испарения и магнетронного распыления.

2. Установлено, что методом электронно-лучевого испарения получение таких слоев технологически трудно и возможно лишь на основе реактивного испарения металлического ванадия и последующего окислительного отжига при температуре 550–600 °С.

3. Получение бистабильных окисно-ванадиевых слоев из таблетированных пленкообразующих материалов возможно методом резистивного вакуумного испарения и последующего окислительно-восстановительного отжига.

4. Процесс резистивного испарения таблетированных материалов на основе композиций V_2O_5 и WO_3 приводит к сильному искажению результирующего состава осажденного слоя в пользу увеличения содержания ванадиевого компонента. Окончательный стехиометрический состав конденсата в конечном итоге определяется условиями последующего окислительно-восстановительного отжига.

5. Перспективным может стать получение слоев композиционных материалов на основе магнетронного ионно-плазменного распыления мишеней катодов заданного химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 370 с.
2. Данилов О.Б., Коновалова О.П., Сидоров А.И., Шагано И.И. Токоуправляемые пространственные модуляторы света на основе VO_2 для среднего ИК диапазона // ПТЭ. 1995. № 4. С. 121–125.
3. Коновалова О.П., Сидоров А.И., Шаганов И.И. Интерференционные системы управляемых зеркал на основе VO_2 для спектрального диапазона 0,6–10,6 мкм // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 5. С. 13–21.

4. *Зеров В.Ю., Куликов Ю.В., Маляров В.Г., Хребтов И.А., Шаганов И.И.* Особенности работы болометра на основе пленки диоксида ванадия в интервале температур, включающем фазовый переход // *Оптический журнал*. 1999. Т. 66. № 5. С. 8–12.
5. *Jerominek H., Picard F., Vincent D.* Vanadium oxide films for optical switching and detection // *Opt. Engin.* 1993. V. 32. № 9. P. 2092–2098.
6. *Banchornruevakul W., Matsui T., Naito K.* Vaporization Study on V_2O_3 and two phase mixture of V_2O_3 and VO by mass-spectrometric method // *Thermochim. Acta*. 1985. V. 88. № 1. P. 301–306.
7. *Marushkin K.N., Alikhanyan A.S., Greenberg J.H., Lazarev V.B., Malusov V.A.* Sublimation thermodynamics of tungsten trioxide // *J. Chem. Thermodynamics*. 1985. № 17. P. 245–253.
8. *Holtzberg F., Reisman A. et al.* Reactions of the group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956. V. 78. № 8. P. 1536–1539.
9. *Berkowitz J., Chupka W.A., Ingram M.G.* Thermodynamics of the V-O system: Dissociation energies of VO and VO_2 // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 27. № 1. P. 87–90.
10. *Казенас Е.К., Нестеренко П.А.* Термодинамика процессов испарения и диссоциации в системе ванадий–кислород // *Деп. в ВИНТИ № 1315–В86 от 26.02.86.*
11. *Казенас Е.К., Петров А.А., Самойлова И.О., Нестеренко П.А.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации окислов ванадия, ниобия, тантала // *Деп. в ВИНТИ № 9141–В87 от 28.12.87.*
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочн. изд. в 4-х т. / Под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1982. Т. 4. С. 61.
13. *Killingblek S.* Ph. D. Thesis, Kansas, 1964.
14. *Францева К.Е.* Термодинамическое исследование процессов испарения окислов V и Nb // *Автореф. дис. канд. хим. наук. Л.*, 1968. 12 с.
15. *Францева К.Е., Семенов Г.А.* Масс-спектрометрическое исследование испарения некоторых окислов ванадия // *Теплофизика высоких температур*. 1969. Т. 7. № 1. С. 55–59.
16. *Farber M., Manuel Uy Q., Srivastava R.D.* Effusion mass-spectrometric determination of the heats of formation of the gaseous molecules V_4O_{10} , V_4O_8 , VO_2 and VO // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 11. P. 5312–5315.
17. *Казенас Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
18. *Iwase K., Nasu N.* Dissoziationsdruck von Vanadiumpentoxyd // *Chem. Zbl.* 1937. № 1. S. 4208–4221.
19. *Спицын Б.В., Майдановская Л.Г.* Термическая диссоциация пентаоксида ванадия // *Журн. физ. химии*. 1959. Т. 33. № 1. С. 180–182.
20. *Поляков А.Ю., Самарин А.М.* Окислы ванадия // *Успехи химии*. 1950. Т. 19. № 5. С. 565–574.
21. *Чижиков Д.М., Павлов Ю.А., Цветков Ю.В., Казенас Е.К., Нестеренко П.А.* Изучение процесса возгонки твердой V_2O_5 // *Изв. вузов. Черн. металлургия*. 1970. № 7. С. 5–8.
22. *Фотиев А.А., Волков В.Л.* Изучение равновесий в системе V_2O_5 – V_2O_4 // *Журн. физ. химии*. 1971. Т. 45. № 10. С. 2671–2673.
23. *Топоров Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем: Металлкислородные соединения силикатных систем. Справочник. М.: Наука, 1970. В. 2: Металлкислородные соединения силикатных систем. 272 с.
24. *Kusano E., Thelen J.A., Thornton J.A.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1988. V. 6. № 3. P. 11931–11935.
25. *Jin P., Yoshimura K., Tanemura S.J.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1997. V. 15(3). P. 1113–1117.
26. *Данилов О.Б., Жевлаков А.П., Сидоров А.И., Тульский С.А., Ячнев И.Л., Тиммертон Д.* Воздействие интенсивного лазерного излучения на управляемые VO_2 -зеркала // *Оптический журнал*. 2000. Т. 67. № 6. С. 31–38.