08

Метод получения одиночных нанокристаллов диоксида ванадия на подложке проводящего кремния

© Н.Д. Манцуров,[1] С.В. Мутилин,[1] А.И. Комонов,[1] Б.В. Волошин,[1] В.Н. Кичай,[2] Л.В. Яковкина,[2] В.А. Селезнев[1]

[1]Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: nikman@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 27 апреля 2026 г.
Принято к публикации 27 апреля 2026 г.

Представлены результаты разработки подхода по формированию одиночных нанокристаллов диоксида ванадия M1-фазы и наноструктур на их основе из аморфных пленок, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения. Сформированы аморфные наноструктуры с различными латеральными размерами с помощью окислительной сканирующей зондовой литографии. Последующая кристаллизация аморфных участков производилась путем отжига при температуре 650 °C. Установлена взаимосвязь между исходными геометрическими размерами наноструктурированных аморфных островков и числом сформированных кристаллов диоксида ванадия, полученных в результате отжига. Определены оптимальные размеры аморфных островков, при которых формируется один нанокристалл VO_2. Получены структуры в форме колец, состоящие из одиночных нанокристаллов, размеры которых составили 50 nm латерально и 10 nm в высоту. Анализ спектров комбинационного рассеяния света, а также вольт-амперные характеристики нанокристаллов, измеренные при разных температурах, продемонстрировали, что сформированные кристаллы соответствуют кристаллической VO_2 M1-фазе и имеют выраженный температурный фазовый переход полупроводник–металл. Предложенный способ позволяет формировать структуры и устройства на основе нанокристаллов диоксида ванадия, перспективные для нанофотоники и наноэлектроники нового поколения.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, атомно-силовая микроскопия, окислительная сканирующая зондовая литография, послеростовой отжиг, одиночные нанокристаллы диоксида ванадия.

DOI: 10.61011/JTF.2026.09.63500.116-26

Введение

Материалы, обладающие обратимым фазовым переходом, в последние годы привлекают к себе большое внимание благодаря своим структурным и электронным переходам [1,2]. Такие материалы все чаще рассматриваются в качестве альтернативы для традиционной кремниевой электроники, дальнейшее развитие которой сталкивается с физическими пределами масштабирования [3,4], увеличения вычислительных мощностей, ориентированных на высокоскоростную обработку массивов данных [5]. Одними из ярких представителей подобных материалов являются оксиды переходных металлов, которые демонстрируют фазовый переход, сопровождаемый практически одновременным изменением симметрии кристаллической решетки и электронного состояния, и формируют отдельный класс оксидной электроники [6–10]. Среди них наиболее выдающимися являются оксиды ванадия (VO_x), обладающие богатой стехиометрией. Фазовая диаграмма VO_x насчитывает более 10 оксидных фаз [11], а такие фазы как VO_2 обладают множеством полиморфов, среди которых только VO_2(M1) демонстрирует фазовый переход полупроводник–металл (ФППМ) со скачкообразным изменением сопротивления до 10^5 раз [12,13]. ФППМ в VO_2 может быть вызван температурным (68 °C, что наиболее близко к комнатной температуре среди материалов с ФППМ), токовым, оптическим, механическим, магнитным, протонным воздействиями [14]. Во время ФППМ VO_2 изменяет кристаллическую решетку с моноклинной на тетрагональную, при этом изменяется строение его электронных оболочек [15].

В настоящее время широко применяются поликристаллические структуры VO_2 ввиду относительной простоты их формирования. Такие структуры перспективны для разнообразных применений, таких как оптические, термические, электрические переключатели, болометры и пр. [16]. Однако потенциал применения таких структур ограничен количеством циклов переключения поликристаллических пленок, составляющим от 10^6 до 10^8 раз [17]. Это ограничение обусловлено накоплением механических напряжений в пленках VO_2 во время ФППМ и связано с изменением постоянной решетки вплоть до 1 %. Уменьшение влияния механических

напряжений может быть достигнуто при использовании одиночных нанокристаллов или наноструктур VO_2 заданной формы, где деформации носят упругий характер, что позволяет структуре выдерживать более 10^{11} циклов переключения [18]. Кроме того, переход к нанокристаллам позволит достичь более высокого уровня производительности и быстродействия [19–21]. В настоящий момент активно разрабатываются методы формирования таких наноструктур с помощью подходов „сверху вниз“ и „снизу вверх“ [22]. Существуют подходы по формированию одиночных нанокристаллов и их упорядоченных массивов на трехмерных наноструктурированных поверхностях, однако это требует высокой точности формирования таких наноструктур и сложных условий синтеза нанокристаллов [23–26]. Создание одиночных нанокристаллов VO_2 в строго заданном месте на планарных поверхностях традиционными методами остается нерешенной проблемой [27–33].

Для формирования наноструктур VO_2 в строго заданных местах на подложке ранее нами была предложена методика, в основе которой лежит окислительная сканирующая зондовая литография (о-СЗЛ) [31,34–36]. Метод о-СЗЛ получил широкое применение в литографии тонких пленок металлов, полупроводников и двумерных материалов [37,38]. Нами исследовано влияние величины напряжения, длительности подаваемого импульса и относительной влажности воздуха на параметры формируемых структур [34]. Было проведено комплексное изучение процессов, определены и детально охарактеризованы оптимальные параметры послеростового отжига, обеспечивающие воспроизводимое формирование нанокристаллов VO_2 M1-фазы на заданных участках [29,31]. Однако на данный момент с помощью описываемой методики удалось создать только поликристаллические наноструктуры VO_2 заданной формы, размеры которых значительно превышали размеры одиночных нанокристаллов VO_2. При этом для целого ряда задач требуется формирование одиночных нанокристаллов и их упорядоченных массивов в строго заданных местах на подложке.

Целью настоящей работы является разработка метода формирования одиночных нанокристаллов VO_2 путем отжига наноструктурированных аморфных пленок VO_2, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения. Наноструктурирование пленок в виде островков различного латерального размера было выполнено с помощью о-СЗЛ. Была установлена зависимость количества формируемых нанокристаллов VO_2 в результате температурного отжига от площади аморфных островков VO_2. Определены условия формирования одиночных нанокристаллов VO_2 и показана возможность формирования сложных геометрических объектов, состоящих из нанокристаллов VO_2. Качество полученных структур было подтверждено методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и электрическими измерениями на одиночных нанокристаллах VO_2.

1. Описание эксперимента

Тонкопленочные структуры VO_2 были получены методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС-АСО) на установке SI ALD LL (Sentech, Германия) [39,40]. Синтез осуществлялся при температуре 150 °C и рабочем давлении в реакторе 30 Pa. В роли металлоорганического прекурсора ванадия выступал тетракис-этилметиламинованадий (TEMAV), характеризующийся температурой разложения приблизительно 175° [41,42]. Транспортировка паров прекурсора, продувка реактора и генерация плазмы осуществлялись с применением аргона высокой степени очистки (99.9998 %). Окислительным агентом служила плазма газовой смеси 1 % кислорода в аргоне, которую генерировали удаленным источником емкостно-связанной плазмы на частоте 13.56 MHz мощностью 200 W. В качестве подложек для роста пленок использовались n^+-Si(100) с удельным сопротивлением 0.005 Ω·cm и 300 nm-SiO_2/Si. Подложки со слоем SiO_2 были выбраны для интерференционного усиления комбинационного рассеяния света (КРС) от выращенных пленок. Перед процессом ПС-АСО подложки проходили предварительную подготовку путем химической обработки в растворе ($H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$) в течение 15 min с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой в потоке сухого очищенного воздуха. Определение толщины пленки проводилось *in-situ* методом лазерной эллипсометрии с применением системы ALD-RTM (Sentech, Германия) [42]. Эллипсометрические измерения выполнялись на длине волны 632.8 nm. Для расчета толщины пленок использовалась однослойная модель с фиксированным показателем преломления, равным 2.2.

Элементный и химический анализ аморфных пленок был выполнен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ProvenX-ARPES (SPECS, Германия). Источником возбуждения фотоэлектронов служило монохроматическое рентгеновское излучение Al K_α ($h\nu = 1486.7$ eV) с мощностью на аноде 150 W и полушириной пучка в фокусе 0.5 mm. Регистрация спектров производилась при нормальном вылете фотоэлектронов и постоянной энергии пропускания анализатора (30 eV). Абсолютное энергетическое разрешение спектрометра не превышало 0.6 eV. Калибровка шкалы энергий проводилась по положению линии $Ag3d_{5/2}$, соответствующему энергии связи (368.22 ± 0.05) eV относительно уровня Ферми. Обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения SpecsLab Prodigy.

Идентификация наличия кристаллических фаз в изготовленных образцах производилась методом микроспектроскопии КРС. Измерения выполнялись при комнатной температуре на спектрометре T64000 (Horiba Jobin YVOn, Япония) в конфигурации обратного рассеяния со спектральным разрешением 0.5 cm^{-1}. В качестве источника возбуждения использовалось излуче-

ние оптоволоконного лазера с длиной волны 514.5 nm. Фокусировка излучения и сбор рассеянного света осуществлялись через 100-кратный объектив микроскопа BX41 (Olympus, Япония). Для исключения возможного термоиндуцированного изменения фазы под воздействием лазерного луча образец позиционировался слегка вне фокальной плоскости. Мощность излучения на поверхности образца не превышала 1 mW при диаметре фокального пятна порядка 5 μm. Время регистрации одного спектра КРС в ходе измерений составляло около 3 min с накоплением сигнала по 60 s, что позволило обеспечить высокую производительность характеризации структур.

Формирование наноструктур методом растровой о-СЗЛ и последующая характеризация морфологии проводились на АСМ модели NTEGRA AURA (NT-MDT, Россия). Растровый шаблон представлял собой 1-битный рисунок и подготавливался в графическом редакторе в соответствии с требуемыми размерами. Для литографических операций применялись проводящие кантилеверы HA_C/W_2C (Tipsnano, Эстония) с покрытием из карбида вольфрама (номинальный радиус кривизны острия $\leq$ 35 nm). Электропроводность зондов проверялась на тестовой структуре с проводящим золотым покрытием. Геометрия нанообъектов задавалась с помощью растрового изображения, как показано в работе [43]. Параметры о-СЗЛ были следующими: скорость сканирования — 2 μm/s, напряжение смещения образца относительно зонда — +8 V (образец под положительным потенциалом, зонд заземлен), шаг — 10 nm. Для прецизионного измерения рельефа и латеральных размеров полученных структур использовались кремниевые зонды HA_FM и NSG_10 (Tipsnano, Эстония) с радиусом кривизны острия менее 10 nm. Для проведения токовых измерений одиночных нанокристаллов VO_2 использовались проводящие АСМ-зонды с платиновым напылением NSG10/Pt (Tipsnano, Эстония) с радиусом закругления вершины менее 35 nm. Все эксперименты проводились в контролируемых атмосферных условиях с относительной влажностью воздуха 20 %–30 % и температурой 25 °C с температурной стабильностью 0.01 °C. Для задания нужной температуры образца использовался штатный нагревательный столик с возможностью нагрева до 150 °C. Обработка и количественный анализ полученных АСМ-данных выполнялись с использованием программного пакета Gwyddion с открытым исходным кодом [35].

Отжиг образцов с аморфными пленками для формирования кристаллической фазы проводился в кварцевом реакторе горизонтального типа с резистивным нагревом. Температурный отжиг образцов проводился при температуре 650 °C в течение 2 h при давлении, составляющим приблизительно 6 Pa [29]. Скорость нагрева и охлаждения образцов поддерживалась на уровне 5 °C/min.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Характеризация структур

Пленки аморфного VO_x толщиной 7.8 nm были синтезированы методом ПС АСО на подложках n^+-Si(100) и SiO_2/Si. Контроль толщины пленок осуществлялся с помощью эллипсометрии. Элементный состав полученных пленок был исследован с использованием РФЭС, результаты представлены на рис. 1. Анализ спектра проведен в соответствии с работой [44]. По форме линии $V2p_{3/2}$ и ее положению относительно линии O1s ($\Delta = 13.5$ eV) определили степень окисления ванадия, которая оказалась равной +4. Это позволяет заключить, что стехиометрия пленки соответствует VO_2.

Согласно результатам, представленным в работах [29,31], аморфные пленки VO_2 толщиной до 35 nm при термическом отжиге претерпевают фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние с образованием стабильной моноклинной фазы VO_2 (M1). Образцы, исследованные с помощью РФЭС, были затем наноструктурированы с помощью о-СЗЛ и отожжены при температуре 650 °C в течение 2 h. Важно отметить, что при формировании наноструктур используется обработка в деионизованной воде. При этом происходит удаление как окисленных структур, так и естественного оксидного слоя (V_2O_5) толщиной около 1 nm. Для подтверждения образования VO_2 с требуемой M1-фазой в полученных структурах был проведен анализ их спектров КРС. Метод КРС в стандартной конфигурации предъявляет определенные требования к толщине исследуемых пленок и структур, что затрудняет анализ тонких (толщиной менее 10 nm) пленок и нанокристаллов. В ряде работ было показано, что использование подложек с

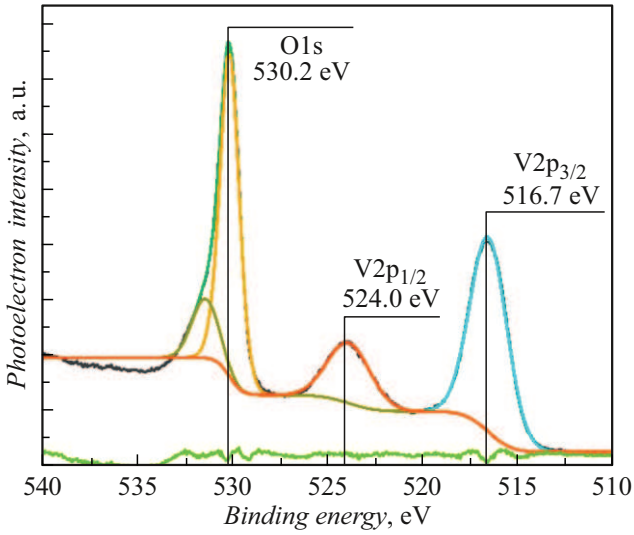

Рис. 1. Спектр РФЭС и его декомпозиция пленок VO_x, синтезированных на подложке Si. Разными цветами обозначены отдельные единичные пики. Качество декомпозиции подтверждается разностной кривой в нижней части графика. Положение пиков соответствуют степени окисления ванадия +4.

буферным слоем SiO_2 определенной толщины позволяет многократно усилить сигнал КРС от тонкой пленки за счет интерференционных эффектов [45,46]. В настоящей работе данный эффект был применен для исследования полученных нанокристаллов VO_2. На рис. 2 представлены спектры КРС нанокристаллов VO_2, расположенных на подложках n^+-Si(100) и SiO_2(300 nm)/Si(100). Сравнительный анализ показывает, что интенсивность сигнала от пленки, расположенной на подложке SiO_2/Si, соответствующей фиолетовой кривой, более чем в 10 раз превышает интенсивность сигнала от пленки на проводящем кремнии, соответствующей красной кривой. На представленных спектрах вертикальными пунктирными линиями обозначены 14 рамановских мод, соответствующих моноклинной полупроводниковой фазе диоксида ванадия VO_2(M1). Данная фаза, принадлежащая пространственной группе P21/c, характеризуется наличием 18 рамановски-активных колебательных мод, обладающих симметриями Ag и Bg [47]. При комнатной температуре на исследуемых образцах отчетливо наблюдается большинство этих мод. Идентификация экспериментально зарегистрированных пиков производилась в сравнении с литературными данными [47,48]. Низкочастотная область спектра представлена пиком вблизи 142 cm^{-1}, который может быть отнесен к мягкой фононной моде, чувствительной к структурным искажениям решетки. Пики при 194 и 224 cm^{-1} связаны с колебательными процессами, обусловленными движением атомов в связях ванадий–ванадий (V–V). Остальные наблюдаемые моды, локализованные при 261, 310, 338, 387, 395, 440, 482, 497, 588, 613 и 661 cm^{-1}, относятся к валентным и деформационным колебаниям связей ванадий–кислород (V–O) [47,48]. Отметим, что, согласно литературным данным, у других фаз оксидов ванадия набор рамановских колебательных мод существенно отличается от представленных на рис. 2 [49]. Применение методики интерференционно-усиленного КРС позволило достоверно зарегистрировать спектры комбинационного рассеяния от нанокристаллов, полученных при отжиге пленки толщиной около 6.8 nm.

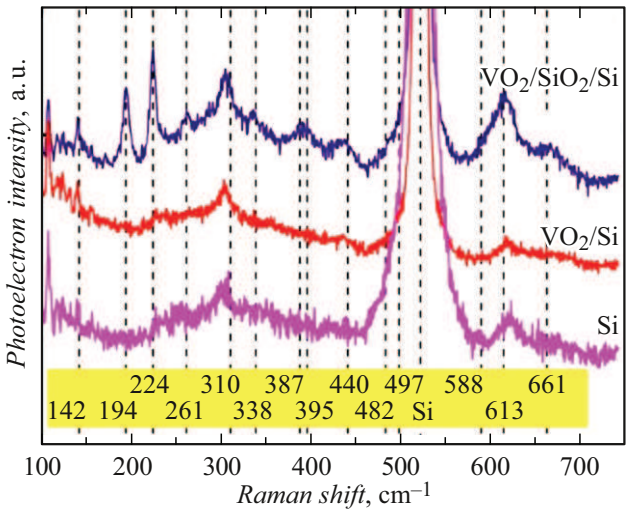

Рис. 2. Спектр КРС образцов. Нижний спектр соответствует исходной подложке проводящего кремния; средний спектр — нанокристаллам VO_2 на подложке проводящего кремния; верхний спектр — нанокристаллам VO_2 на подложке SiO_2 толщиной 300 nm.

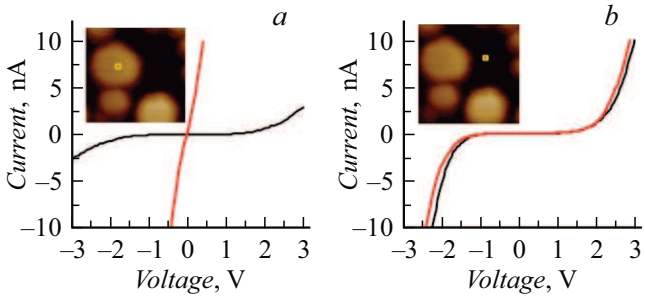

Рис. 3. Вольт-амперные характеристики, измеренные с помощью проводящего АСМ: *a* — нанокристалла VO_2; *b* — Si-подложки. Черные кривые измерены при комнатной температуре $T_{room} = 25\,^\circ C$, красные кривые при повышенной температуре $T_{heat} = 95\,^\circ C$. На вставках приведены АСМ-изображения измеряемых областей — нанокристалл VO_2 (*a*) и кремниевая подложка (*b*), на которых квадратная точка соответствует месту контакта. Размер приведенных АСМ-изображений — 250×250 nm.

Для дополнительного подтверждения того, что полученные нанокристаллы имеют кристаллическую фазу VO_2(M1) и испытывают температурный фазовый переход полупроводник–металл вблизи 68 °C, нами были проведены измерения вольт-амперных характеристик с помощью проводящего АСМ зонда при комнатной температуре 25 °C и при температуре образца 95 °C. В качестве одного из контактов использовался проводящий зонд АСМ, в качестве второго контакта — низкоомная подложка кремния (n^+-Si), на которой располагались нанокристаллы VO_2. На рис. 3 показаны вольт-амперные характеристики нанокристаллов VO_2 и Si подложки. Как видно из рис. 3, *a*, в результате нагрева проводимость VO_2 возросла более чем на два порядка, в то время как проводимость кремниевой подложки осталась практически неизменной (с точностью до погрешности измерений). Проведенные измерения показывают, что в результате отжига аморфные наноструктуры VO_2 кристаллизуются в нанокристаллы VO_2(M1), претерпевающие фазовый переход полупроводник–металл.

2.2. Формирование наноструктур

Описанные выше пленки использовались для получения наноструктур поликристаллического VO_2 сложной формы. Были сформированы структуры в виде колец с поликристаллическими стенками, состоящими из нанокристаллов VO_2, перспективные в качестве кольцевых резонаторов. Рассмотрим подробнее получение таких структур. На аморфных пленках VO_2, описанных выше,

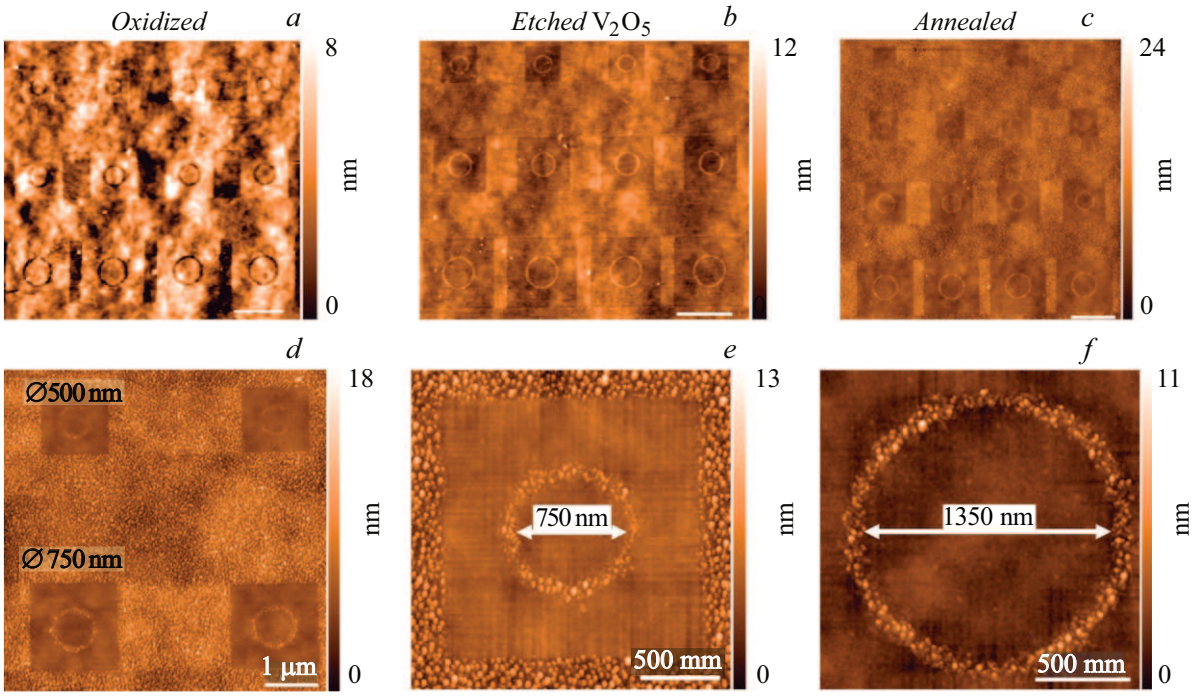

Рис. 4. АСМ-изображения этапов формирования поликристаллических колец различного диаметра: *a* — проведение окислительной литографии; *b* — удаление предельного оксида ванадия в деионизованной воде; *c* — отжиг при температуре 650 °C и формирование нанокристаллов; *d* — поликристаллические кольца с диаметром 500 и 750 nm; *e* — детальное рассмотрение кольца с диаметром 750 nm; *f* — детальное рассмотрение кольца с диаметром 1350 nm. Длина масштабного отрезка для *a*–*c* составляет 2.5 μm.

проводилась о-СЗЛ по растровому графическому шаблону. Общая площадь литографии составила 100 μm^2. На рис. 4 представлены все этапы формирования таких структур: окисление (рис. 4, *a*), последующее удаление предельного оксида в воде (рис. 4, *b*), отжиг (рис. 4, *c*). Кольца расположены с увеличивающимся диаметром сверху вниз, по несколько однотипных колец в ряд. Толщина поликристаллических стенок при этом оставалась неизменной и составляла (100 ± 15) nm, а высота от 3 до 10 nm. Диаметр составил: 500, 750, 1000 и 1350 nm (рис. 4, *c*–*f*). Важной особенностью таких структур является наличие зазора шириной около 500 nm между стенкой каждого кольца и окружающей поликристаллической пленкой. Между слоем поликристаллической пленки и кольцами, а также внутри колец, средняя шероховатость составляет 200 pm, что приближено к шероховатости кремниевой подложки и свидетельствует о полном окислении и последующем удалении аморфной пленки. Установлено, что морфология кристаллов, образующихся в результате отжига, существенно зависит от геометрических особенностей наноструктурированной аморфной пленки перед отжигом. На участках сплошной пленки размер кристаллов в среднем составляет 7 nm в высоту и 50 nm длиной стороны. В то же время в узких стенках колец высота кристаллов в среднем составляет 4 nm с длиной стороны не более 30 nm, что хорошо заметно на рис. 4, *d, e*. Наблюдается эффект пространственного ограничения кристаллообразования, который вызван малым объемом материала, доступного к кристаллизации при отжиге. Данная особенность приводит к тому, что размер образующихся кристаллов в стенке кольца почти вдвое меньше размера кристаллов на участке со сплошной аморфной пленкой.

Особенностью данных структур является поликристаллическая стенка, присущая каждому кольцу, что, как было сказано ранее, ограничивает количество переключений. Для формирования структур на основе одиночных нанокристаллов VO_2, полученных в строго заданном месте, требуется установить взаимосвязь между геометрическими размерами структурированных участков аморфной пленки и количеством кристаллов, образующихся в пределах заданных участков в результате отжига. Для этого были сформированы массивы изолированных аморфных участков в форме квадратов и прямоугольников с разным латеральным размером. Минимальная длина стороны составляла 35 nm, а максимальная — 500 nm. Высота аморфных наноструктур оставалась неизменной. На рис. 5 представлена зависимость количества кристаллов, сформированных после отжига, от исходной площади островка аморфной пленки. С увеличением площади на вложенных АСМ-изображениях наблюдается изменение размеров кристаллов и их количества. Получено, что с уменьшением площади аморфного островка количество кристаллов уменьшается вплоть до одного.

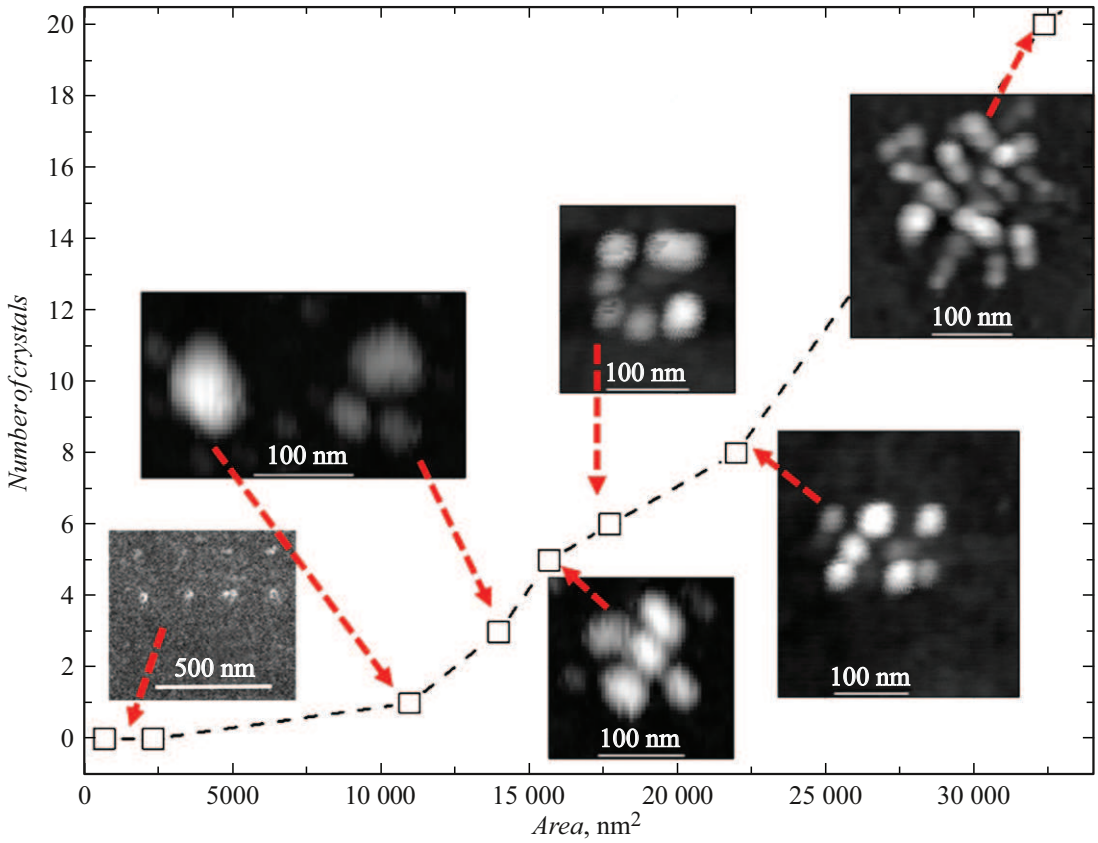

Рис. 5. Зависимость количества кристаллов VO_2 после отжига от площади аморфного островка до отжига при температуре 650 °C. Точкам соответствуют АСМ- и СЭМ-изображения, указанные пунктирными стрелками.

Однако при дальнейшем уменьшении площади аморфной структуры кристаллообразования не происходит, как показано на АСМ-изображении, соответствующем двум левым точкам графика. Полученные структуры до отжига обладали размерами менее 2500 nm^2, и хорошо заметно, что на месте аморфных наноструктур после отжига остается едва заметный след, что свидетельствует о десорбции с поверхности подложки адмолекул VO_2 в процессе температурного отжига. Следовательно, при латеральном размере островка меньше 50 nm и объеме менее 10 000 nm^3 наиболее вероятно происходит десорбция материала с поверхности подложки без образования нанокристаллов. Это означает, что существует нижняя граница размеров, ниже которой не происходит кристаллообразования из аморфной фазы. Установлено, что кристаллообразование происходит при площадях более 10 000 nm^2, как показано на следующих двух точках. Важно отметить, что в случае островков, размер которых превышает критический, образование количества кристаллов не является однозначно предсказуемым. Нами было получено, что на месте аморфного островка квадратной или прямоугольной формы может образоваться как одиночный нанокристалл, так и кластер нанокристаллов, количестом вплоть до трех штук, несмотря на одинаковую площадь и высоту аморфных структур. Мы предполагаем, что наблюдаемый разброс числа кристаллов может быть описан влиянием различных факторов, возникающих на этапе о-СЗЛ. Например, таких, как дефекты на границе пленка–подложка или наночастиц, оставшихся после воздействия зондом и деионизованной воды, которые могут выступать в роли центров зародышеобразования с более низкой энергией активации. В зависимости от расположения и количества таких дефектов в объеме островка, кристаллообразование может быть инициировано как в одной, так и в нескольких областях.

Проведенное исследование показало, что одиночные нанокристаллы VO_2 формируются на площади аморфных структур в диапазоне от 10 000 до 15 000 nm^2 при их высоте 5–6 nm. Разработанная методика позволяет формировать как одиночные нанокристаллы в строго заданном месте, так и сложные геометрические структуры, состоящие из одиночных нанокристаллов VO_2. На рис. 6 показан пример формирования сложных структур в виде колец, состоящих из упорядоченного набора одиночных нанокристаллов VO_2. Стенки сформированных колец представляют одиночные нанокристаллы, расположенные на расстоянии нескольких нанометров друг от друга. Характерный размер кристаллов составляет до 10 nm

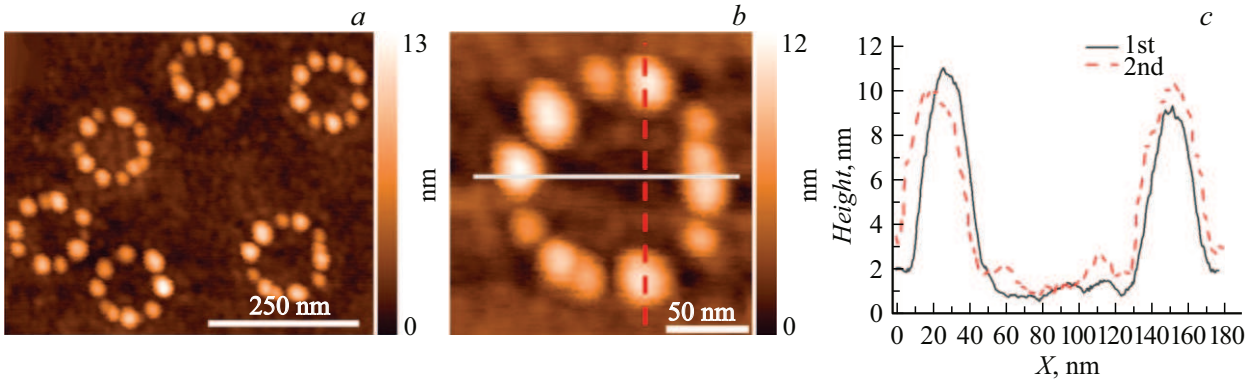

Рис. 6. АСМ-изображения колец, стенки которых представляют собой одиночные кристаллы VO_2: *a* — массив кольцевых структур; *b* — детальное рассмотрение одной из структур; *c* — профиль поверхности, соответствующим вложенным отрезкам на *b*.

в высоту и 50 nm латерально. Диаметр представленных колец составляет 150 nm.

Описанная методика формирования высококачественных одиночных нанокристаллов и наноструктур VO_2 перспективна для задач нанофотоники и наноэлектроники, в том числе для формирования перестраиваемых резонаторов, метаструктур и фотонных кристаллов.

Заключение

В работе предложена и продемонстрирована методика формирования одиночных нанокристаллов VO_2 и наноструктур на их основе. Суть методики заключается в предварительном наноструктурировании тонких аморфных пленок VO_2 путем о-СЗЛ и последующем температурном отжиге аморфных структур. Установлена взаимосвязь между исходными геометрическими размерами аморфных островков и числом сформированных кристаллов VO_2, полученных в результате отжига при температуре 650 °C. Показано, что уменьшение площади аморфного островка приводит к снижению количества образующихся кристаллов вплоть до одного. При дальнейшем уменьшении площади островка кристаллизация не происходит из-за десорбции адмолекул VO_2 с подложки. С помощью КРС показано, что сформированные нанокристаллы представляют собой диоксид ванадия M1-фазы, принадлежащей пространственной группе P21/c. Проведены измерения вольт-амперных характеристик при температурах до и после фазового перехода в VO_2 на одиночном нанокристалле с помощью АСМ. Получено, что нанокристаллы VO_2, сформированные в результате отжига, обладают характерным для моноклинной фазы диоксида ванадия скачкообразным изменением сопротивления более чем на два порядка по величине при нагреве от 25 °C до 95 °C.

Продемонстрирована возможность перехода от поликристаллических структур, сформированных с помощью разработанной методики, к структурам, состоящим из одиночных нанокристаллов VO_2 размером до 10 nm в высоту и 50 nm латерально. Представленный метод позволяет создавать как одиночные нанокристаллы в строго заданном месте, так и сложные структуры, состоящие из контролируемо расположенных нанокристаллов VO_2, перспективных для разработки динамически перестраиваемых устройств нанофотоники и наноэлектроники.

Благодарности

Спектры КРС регистрировались с использованием оборудования ЦКП „Высокие технологии и наноструктурированные материалы“ аналитико-технологического научно-исследовательского центра Новосибирского государственного университета. Спектры РФЭС получены на оборудовании ЦКП „Наноструктуры“ института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. В.А. Голяшову за полученные спектры РФЭС, д.ф.-м.н. В.А. Володину за помощь в регистрации спектров КРС.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Das, Md Mehedi Hasan Apu, A. Akter, Md Momen Al Reza, R. Mia. Results Eng., **25**, 103603 (2025). DOI: 10.1016/j.rineng.2024.103603

[2] B. Kalidasan, A.K. Pandey. Prog. Mater. Sci., **148**, 101380 (2025). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101380

[3] W. Haensch, E.J. Nowak, R.H. Dennard, P. Solomon, A. Bryant, O. Dokumaci, A. Kumar, X. Wang, J. Johnson, M. Fischetti. J. Res. Dev., **50** (4.5), 339 (2006). DOI: 10.1147/rd.504.0339

[4] J. Shalf. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., **378** (2166), 20190061 (2020). DOI: 10.1098/rsta.2019.0061

[5] D.K. Panda, X. Lu, D. Shankar. *High-performance big data computing* (MIT Press, 2022)

[6] S. Yadav, N. Rani, K. Saini. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., **1225**, 012004 (2022). DOI: 10.1088/1757-899X/1225/1/012004

[7] M. Zheng, H. Tang, L. Li, Q. Hu, L. Zhang, H. Xue, H. Pang. Adv. Sci., **5** (3), 1700592 (2018). DOI: 10.1002/advs.201700592

[8] P. Kannan, G. Maduraiveeran. Biosensors, **13** (5), 542 (2023). DOI: 10.3390/bios13050542

[9] R. Liang, Yongquan Du, P. Xiao, J. Cheng, Sh. Yuan, Y. Chen, J. Yuan, J. Chen. Nanomaterials, **11** (5), 1248 (2021). DOI: 10.3390/nano11051248

[10] S. Sahoo, K.Y. Wickramathilaka, E. Njeri, D. Silva, S.L. Suib. Front. Chem., **12**, 1374878 (2024). DOI: 10.3389/fchem.2024.1374878

[11] Peng Hu, Ping Hu, T.D. Vu, M. Li, Sh. Wang, Yu. Ke, X. Zeng, L. Mai, Y. Long. Chem. Rev., **123** (8), 4353 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00546

[12] Y. Zhang, W. Xiong, W. Chen, Yu. Zheng. Nanomaterials, **11** (2), 338 (2021). DOI: 10.3390/nano11020338

[13] B. Walls, O. Murtagh, S.I. Bozhko, A. Ionov, A.A. Mazilkin, D. Mullarkey, A. Zhussupbekova, D.A. Shulyatev, K. Zhussupbekov, N. Andreev, N. Tabachkova, I.V. Shvets. Materials (Basel), **15** (21), 7652 (2022). DOI: 10.3390/ma15217652

[14] J. Liu, Ch. Yang, W. Wu, L. Gao, M. Zhu, Yu. Wang, X. Lyu, Ch. Lu, T. Lin, M. Li, L. Wang, P. Liu, W. Zhong, A. Ji, Q. Zhang, J. Zhao, L. Si, C. Zhang, L. Gu, P. Yu, Sh. Meng, Z. Cao, N. Lu. Small, **22** (6), e10246 (2026). DOI: 10.1002/smll.202510246

[15] V. Eyert. Ann. Phys., **11** (9), 650 (2002). DOI: 10.1002/andp.20025140902

[16] Ch. Wen, L. Feng, Zh. Li, J. Bai, Sh. Wang, X. Gao, J. Wang, W. Yao. Front. Mater., **11**, 1341518 (2024). DOI: 10.3389/fmats.2024.1341518

[17] A. Crunteanu, J. Givernaud, J. Leroy, D. Mardivirin, C. Champeaux, J.-Ch. Orlianges, A. Catherinot, P. Blondy. Sci. Technol. Adv. Mater., **11** (6), 065002 (2010). DOI: 10.1088/1468-6996/11/6/065002

[18] V.Ya. Prinz, S.V. Mutilin, L.V. Yakovkina, A.K. Gutakovskii, A.I. Komonova. Nanoscale, **12** (5), 3443 (2020). DOI: 10.1039/C9NR08712E

[19] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan. Adv. Mater., **15** (5), 353 (2003). DOI: 10.1002/adma.200390087

[20] J. Robertson. Reports Prog. Phys., **69** (2), 327 (2006). DOI: 10.1088/0034-4885/69/2/R02

[21] N. Agraït, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek. Phys. Rep., **377** (2–3), 81 (2003). DOI: 10.1016/S0370-1573(02)00633-6

[22] P. Iqbal, J.A. Preece, P.M. Mendes. *Nanotechnology: The „top-down“ and „bottom-up“ approaches*. In J.W. Steed, Ph.A. Gale (eds.) *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials* (John Wiley, Hoboken, USA, 2012)

[23] S.V. Mutilin, L.V. Yakovkina, V.A. Seleznev, V.Ya. Prinz. Materials (Basel), **15** (21), 7863 (2022). DOI: 10.3390/ma15217863

[24] S.V. Mutilin, V.Ya. Prinz, V.A. Seleznev, L.V. Yakovkina. Appl. Phys. Lett., **113** (4), 043101 (2018). DOI: 10.1063/1.5031075

[25] S.V. Mutilin, V.Ya. Prinz, L.V. Yakovkina, A.K. Gutakovskii. Cryst. Eng. Comm., **23** (2), 443 (2021). DOI: 10.1039/D0CE01072C

[26] E.K. Bagochus, S.V. Mutilin, V.N. Kichay, L.V. Yakovkina. Cryst. Eng. Comm., **26** (36), 4995 (2024). DOI: 10.1039/D4CE00315B

[27] E.U. Donev, R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund Jr. Nano Lett., **9** (2), 702 (2009). DOI: 10.1021/nl8031839

[28] K. Appavoo, D.Yu. Lei, Ya. Sonnefraud, B. Wang, S.T. Pantelides, S.A. Maier, R.F. Haglund Jr. Nano Lett., **12** (2), 780 (2012). DOI: 10.1021/nl203782y

[29] K.E. Kapoguzov, S.V. Mutilin, N.I. Lysenko, V.N. Kichay, L.V. Yakovkina, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev. Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures, **167**, 116165 (2025). DOI: 10.1016/j.physe.2024.116165

[30] K.E. Kapoguzov, S.V. Mutilin, V.N. Kichay, L.V. Yakovkina, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev. *VO_2 Nanocrystals Array for Low-Power Resistive Switches*, 2022 IEEE 23rd Intern. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). IEEE, 2022, p. 37–41.

[31] А.И. Комонов, Н.Д. Манцуров, Б.В. Волошин, В.А. Селезнев, В.Н. Кичай, Л.В. Яковкина, С.В. Мутилин. ЖТФ, **95** (9), 1756 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.09.61236.73-25

[32] O. Karahan, A. Tufani, S. Unal, I.B. Misirlioglu, Yu.Z. Menceloglu, K. Sendur. Nanomaterials, **11** (3), 752 (2021). DOI: 10.3390/nano11030752

[33] O. Boytsova, A.Yu. Tatarenko, V.Yu. Chendev, A.M. Makarevich, I.V. Roslyakov, O.N. Makarevich. Russ. J. Inorg. Chem., **70** (3), 324 (2025). DOI: 10.1134/S0036023625600285

[34] A.I. Komonov, N.D. Mantsurov, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev, S.V. Mutilin. Appl. Surf. Sci., **658**, 159869 (2024). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159869

[35] N.D. Mantsurov, A.I. Komonov, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev, S.V. Mutilin. *Fabrication of VO_2 Hierarchical Micro-Nanostructure Arrays by $O_x$idation Scanning Probe Lithography*, 2024 IEEE 25th Intern. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). IEEE, 2024, p. 250–254.

[36] N.D. Mantsurov, A.I. Komonov, S.V. Mutilin, L.V. Yakovkina, V.N. Kichai. *Nanostructure Formation from Polycrystalline Vanadium Dioxide Films Using an Atomic Force Microscope*, 2023 IEEE 24th Intern. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). IEEE, 2023, p. 170–175.

[37] W. Zhang, X. Wu, W. Wang, K. Zhang, B. Li, Yu. Chen. ACS Appl. Electron. Mater., **4** (4), 2101 (2022). DOI: 10.1021/acsaelm.2c00257

[38] Y.K. Ryu, R. Garcia. Nanotechnology, **28** (14), 142003 (2017). DOI: 10.1088/1361-6528/aa5651

[39] K. Henkel, H. Gargouri, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer. J. Vac. Sci. Technol. A. Vacuum, Surfaces, Film., **32** (1), 01A107 (2014). DOI: 10.1116/1.4831897

[40] J. Haeberle, K. Henkel, H. Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer. Beilstein J. Nanotechnol., **4** (1), 732 (2013). DOI: 10.3762/bjnano.4.83

[41] T. Blanquart, J. Niinistö, M. Gavagnin, V. Longo, M. Heikkilä, E. Puukilainen, V. Pallem, Ch. Dussarrat, M. Ritala, M. Leskelä. RSC Adv., **3** (4), 1179 (2013). DOI: 10.1039/C2RA22820C

[42] G. Rampelberg, M. Schaekers, K. Martens, Q. Xie, D. Deduytsche, B. De Schutter, N. Blasco, J. Kittl, Ch. Detavernier. Appl. Phys. Lett., **98** (16), 162902 (2011). DOI: 10.1063/1.3579195
[43] N.D. Mantsurov, A.I. Komonov, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev, S.V. Mutilin. *Fabrication of VO_2 Hierarchical Micro-Nanostructure Arrays by Oxidation Scanning Probe Lithography*, 2024 IEEE 25th Intern. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). IEEE, 2024. p. 250−254. DOI: 10.1109/EDM61683.2024.10615063
[44] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R. De Gryse. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, **135** (2−3), 167 (2024). DOI: 10.1016/j.elspec.2004.03.004
[45] R.J. Nemanich, C.C. Tsai, G.A.N. Connell. Phys. Rev. Lett., **44** (4), 273 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevLett.44.273
[46] D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, J.S. Choi, B.H. Park, Y.H. Cha, Y.D. Kim, H. Cheong. Phys. Rev. B, **80** (12), 1 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.125422
[47] P. Schilbe. Phys. B. Condens. Matter., **316**−**317**, 600 (2002). DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00584-7
[48] F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, J.P. Raskin. Appl. Surf. Sci., **403**, 717 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.160
[49] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman. J. Raman Spectrosc., **50** (8), 1226 (2019). DOI: 10.1002/jrs.5616