

04;05;12

Морфологические особенности микрористаллов диоксида ванадия, выращенных из газовой фазы

© А.И. Сидоров, В.Ю. Любимов, А.В. Нащекин

ФГУП НПК „ГОИ им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aisidorov@newmail.ru

Поступило в Редакцию 21 декабря 2007 г.

В окончательной редакции 30 мая 2007 г.

Предложена разновидность газофазного метода синтеза микрористаллов диоксида ванадия (VO_2) и описаны морфологические особенности выращенных кристаллов. Показано, что данный метод позволяет выращивать кристаллы VO_2 в виде сплошных стержней и пластин, а также стержней с продольной прямоугольной полостью. Рассмотрены механизмы роста кристаллов разной формы с учетом особенностей синтеза.

PACS: 61.46.Nk, 68.70.+w

Интерес к микро- и наноструктурам из оксидов ванадия определяется возможностью их использования в электронных и оптоэлектронных микро- и наноустройствах, в катализе и в качестве химических сенсоров [1–3]. Среди оксидов ванадия особое внимание привлекает VO_2 , обладающий обратимым фазовым переходом полупроводник–металл [4], который происходит при $t = 68^\circ\text{C}$, а также может быть инициирован электронными процессами при воздействии фемтосекундного лазерного импульса [5]. В данной работе описан газофазный метод синтеза, позволяющий получать различные типы стержневидных микро- и наноструктур из VO_2 .

Синтез проводился в атмосфере гелия с добавкой кислорода (500 Па) при атмосферном давлении на подложках из монокристаллического кремния, слюды и кварцевого стекла. Исходным реагентом являлся хлорид ванадия, который был синтезирован следующим образом. Смесь порошков пентоксида ванадия (V_2O_5) и хлорида натрия нагревалась до 700°C . Взаимодействие расплава V_2O_5 с NaCl приводило к образова-

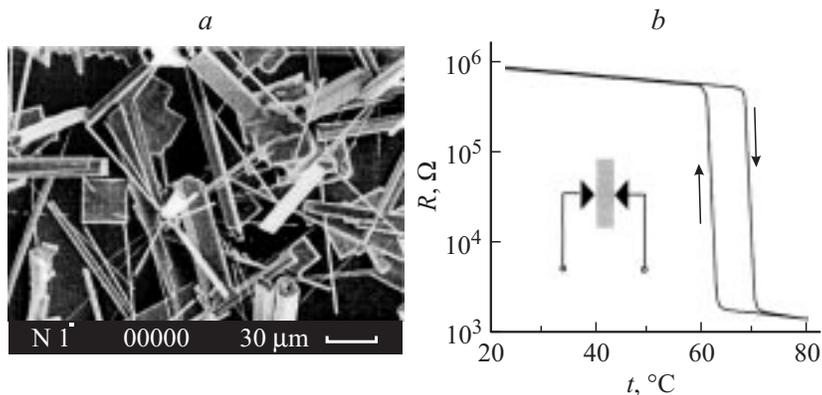


Рис. 1. *a* — SEM-изображение микрокристаллов VO₂. *b* — температурная зависимость сопротивления микрокристалла VO₂ в поперечном направлении относительно длинной оси кристалла. На вставке — расположение электродов на кристалле.

нию ванадатов натрия и газообразных хлоридов ванадия с примесью оксихлоридов ванадия. При осаждении хлорида ванадия на подложку, нагретую до $t = 500 - 550^\circ\text{C}$, происходило его термическое разложение, окисление ванадия кислородом и формирование стержневидных микрокристаллов оксидов ванадия. Сопутствующим процессом является осаждение на подложку паров ванадатов натрия и формирование из них пластинчатых микрокристаллов. Продолжительность синтеза составляет 30–40 min.

Форма синтезированных кристаллов анализировалась с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Установлено, что в результате синтеза на подложке формируются стержневидные черные кристаллы оксида ванадия, ориентированные вертикально относительно поверхности подложки, и бесцветные пластинчатые кристаллы ванадата натрия, расположенные на подложке планарно (рис. 1, *a*). Отдельные стержневидные кристаллы растут непосредственно на подложке, однако большая их часть формируется на прямоугольных пластинчатых кристаллах ванадата натрия. Материал подложки (слюда, кремний, кварцевое стекло) не оказывает заметного влияния на результаты синтеза.

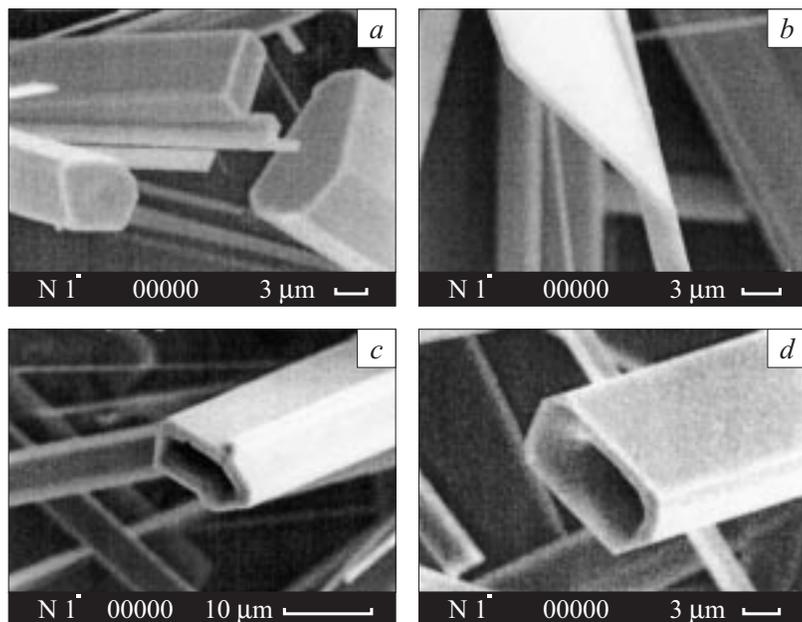


Рис. 2. *a* — стержневидные монокристаллы VO_2 прямоугольного сечения; *b* — пластинчатый микрокристалл VO_2 ; *c, d* — разновидность стержневидных микрокристаллов VO_2 с внутренней полостью.

На рис. 1, *b* показана температурная зависимость поперечного, относительно длинной оси, сопротивления стержневидного кристалла длиной $200\ \mu\text{m}$. Кристалл был зафиксирован между микроэлектродами из вольфрама (см. вставку в рис. 1, *b*). Наличие скачкообразного изменения сопротивления при $t = 70^\circ\text{C}$ и характерной петли гистерезиса позволяет сделать вывод, что стержневидные кристаллы состоят из VO_2 и обладают высокой степенью стехиометрии [4].

На рис. 2 показаны разновидности кристаллов, выращенных описанным методом. Большая часть стержневидных кристаллов имеет прямоугольное сечение с отношением сторон от 1:1 до 1:5 (рис. 2, *a*). Сечение отдельных кристаллов представляет собой неправильный многоугольник. Длина кристаллов данного типа колеблется от 10 до $500\ \mu\text{m}$, поперечный размер — от $50\ \text{nm}$ до $20\ \mu\text{m}$. Кристаллы с максимальным

поперечным размером формируются в основном непосредственно на подложке, в виде одиночно стоящих стержней. Тонкие стержневидные кристаллы возникают в виде „кустов“ на кристаллах ванадата натрия (см. рис. 1, *a*). Часть кристаллов VO_2 прямоугольного сечения формируется в виде тонких пластин (рис. 2, *b*). Длина пластин достигает $200\ \mu\text{m}$, ширина — до $20\ \mu\text{m}$, толщина составляет $50\text{--}500\ \text{nm}$. При толщине менее $10\ \text{nm}$ такие пластины полупрозрачны в видимой области спектра. Третья разновидность кристаллов VO_2 — это стержневидные кристаллы с внутренней полостью (рис. 2, *c, d*). Полые стержневидные кристаллы VO_2 формируются только на кристаллах ванадата натрия. Кристаллы данного типа имеют прямоугольное сечение (или близкое к прямоугольному) с отношением сторон от 1:1 до 1:3. Их длина достигает $200\ \mu\text{m}$, а толщина — $10\ \mu\text{m}$. Толщина стенок составляет $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. В ряде случаев в процессе роста происходит зарастивание внутренней полости кристалла (рис. 1, *a*). Сечение таких кристаллов, как правило, отличается от прямоугольного.

Механизм роста можно себе представить следующим образом. Рост кристаллов в описанном методе синтеза происходит за счет самосборки структур из атомов ванадия и молекул первичных оксидов ванадия, мигрирующих по горячей ($T = 500\text{--}550^\circ\text{C}$) подложке и по поверхности растущего кристалла (например, [6,7]). По мере роста кристалла происходит доокисление низших оксидов ванадия до VO_2 . Нарастивание кристаллов VO_2 происходит вдоль кристаллографической оси [100], которой соответствует максимальная скорость роста [8]. Стенки кристаллов формируются в основном плоскостями (011) и (011*). Пластины ванадата натрия на подложке, очевидно, служат катализатором для образования зародышей кристаллов. Так как на этих пластинах формируется большое количество кристаллов VO_2 , то количество материала для их сборки ограничивается и кристаллы вырастают тонкими. Предположительный механизм образования полых кристаллов — формирование группы зародышей кристаллов по краям микропластины ванадата натрия с последующим сращиванием растущих кристаллов. При недостатке материала для роста кристалла и трудностью его попадания в полость нарастивание кристаллов данного типа происходит только по внешней поверхности и по торцу кристалла. Аналогичный механизм имеет место при зарождении и росте полых стержневидных микрокристаллов других материалов, например ZnO [6] и InN [7]. Однако в этих случаях каталитические процессы отсутствуют и зарождение кристаллов происходит на „ступеньках“ монокристалли-

ческой подложки [6]. Для проверки роли ванадатов щелочных металлов как катализаторов и ускорителей роста кристаллов VO_2 был проведен следующий контрольный эксперимент. На часть подложки до начала синтеза был осажден тонкий слой ванадата калия. После этого был проведен синтез кристаллитов VO_2 по описанному выше методу. Данный эксперимент показал, что на слое ванадата калия образуется в 20–50 раз больше кристаллов VO_2 , чем на части подложки, не подвергнутой предварительной обработке.

Таким образом, разработан новый метод синтеза микрокристаллов VO_2 , позволяющий получать кристаллы трех типов: стержневидные, пластинчатые и полые. Подобные микроструктуры, обладающие обратимым фазовым переходом полупроводник–металл, могут найти применение в качестве микроактуаторов, кантиллеров, микропереключателей и полых оптических волноводов с управляемым коэффициентом пропускания.

Список литературы

- [1] Sun B., Siringhaus H. // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 2408.
- [2] Zhong L.W. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 432.
- [3] Nair P.R., Alam P.A. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 233120.
- [4] Bruckner W., Opperman H., Reichelt W. et al. Vanadiumoxide. Berlin: Akademie-Verlag. 1983.
- [5] Cavallieri A., Toth C., Siders C.W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 237401.
- [6] Mensah S.L., Kayastho V.K., Ivanov I.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 113108.
- [7] Xu H.Y., Liu Z., Zhang X.T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 113105.
- [8] Wu J., Gu Q., Guiton B.S. et al. // Nano Lett. 2006. V. 6. N 10. P. 2313.