

08

Метод формирования кристаллических наноструктур из аморфных пленок диоксида ванадия

© А.И. Комонов,¹ Н.Д. Манцуров,¹ Б.В. Волошин,¹ В.А. Селезнев,¹ В.Н. Кичай,²
Л.В. Яковкина,² С.В. Мутилин¹

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: komonov@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 23 апреля 2025 г.

Принято к публикации 23 апреля 2025 г.

Предложен метод прецизионного формирования кристаллических наноструктур диоксида ванадия из тонких сплошных аморфных пленок оксида ванадия, выращенных на подложках кремния. Высокая точность формируемых нанообъектов достигнута за счет использования технологий атомно-слоевого осаждения и окислительной сканирующей зондовой литографии. Кристаллизация сформированных аморфных наноструктур происходит в результате температурного отжига в вакууме, при этом размер формируемых нанокристаллов задается толщиной исходной аморфной пленки и геометрией аморфных наноструктур. Получены как одиночные поликристаллические наноструктуры, так и упорядоченные массивы наноструктур, состоящих из групп одиночных нанокристаллов. Латеральные размеры кристаллических наноструктур составили менее 100 nm. Размер одиночных нанокристаллов диоксида ванадия составил от 5 nm в высоту и от 50 nm в диаметре.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, окислительная сканирующая зондовая литография, послеротовой отжиг, наноструктуры и нанокристаллы диоксида ванадия.

DOI: 10.61011/JTF.2025.09.61236.73-25

Введение

Оксидная электроника благодаря ряду преимуществ все активнее применяется в различных областях науки и техники, дополняя своим функционалом классическую кремниевую электронику [1]. Одним из самых перспективных направлений оксидной электроники являются оксиды ванадия, обладающие обширной номенклатурой соединений, область применения которых постоянно расширяется [2]. Среди всех оксидов ванадия наиболее привлекательным является диоксид ванадия (VO_2) благодаря наличию у него обратимого фазового перехода полупроводник-металл при 340 K [3]. При этом кристаллическая и электронная структуры VO_2 претерпевают значительные изменения, сопровождаемые изменением проводимости до 5 порядков [4] и изменением оптических свойств ($\Delta n \sim 1$ при $\lambda \sim 1500$ nm) [5]. Важной особенностью VO_2 для практических применений является то, что инициировать фазовый переход возможно, помимо температуры, также электрическим полем [6], магнитным полем [7], лазерным излучением [8], механическими напряжениями [9] и др. Кроме того, легирование VO_2 позволяет смещать температуру фазового перехода, а также значительно влиять на другие свойства VO_2 [10]. Поэтому область применения VO_2 очень обширна и включает в себя сенсоры и микроактюаторы [11], термостойкие умные покрытия [12], фотоэлектрические

ключи [13], перестраиваемые метаповерхности [14], нейроморфные системы [15] и многое другое [16]. Большинство современных приборов на основе VO_2 создаются на тонких пленках, для которых существенна проблема механической прочности сформированных структур из-за механических напряжений, вызванных структурным переходом кристаллической решетки из моноклинной в тетрагональную [17]. Действительно, постоянная решетки изменяется приблизительно на 1 % при фазовом переходе [18]. В результате циклического переключения происходит деградация кристаллических пленок VO_2 , и приборные структуры на их основе выдерживают не более 10^8 циклов переключений [19]. Известно, что в наноразмерных структурах возникающие в ходе фазового перехода напряжения не достигают критических значений, вызывающих необратимую деградацию [20]. Поэтому активно ведутся поиски новых методов формирования наноструктур VO_2 и разработки технологии производства приборных устройств на их основе [21]. Существует два основных подхода для формирования наноструктур — „сверху вниз“ и „снизу вверх“ [22]. Суть первого заключается в формировании отдельных наноструктур и их массивов из сплошных пленок, в том числе селективного травления тонких пленок. Второй подход — это синтез наноструктур из отдельных атомов и молекул. Известно множество методов синтеза нанокристаллов VO_2 — это золь-гель метод [23], гид-

ротермальный метод [24], импульсное лазерное осаждение [25], химическое осаждение из газовой фазы [26] и др. Нами был предложен метод селективного синтеза массивов монокристаллических нанокристаллов и нанопроволок методом химического осаждения из газовой фазы на предварительно наноструктурированных кремниевых подложках [27,28]. В результате нанокристаллы VO_2 селективно вырастали в предварительно заданных местах. Электрические измерения данных структур показали, что возможно формировать монокристаллы достаточно малых размеров, в которых энергия, затрачиваемая на фазовый переход, не превышает 4.2 фДж, а число переключений превышает $2 \cdot 10^{11}$ при полном сохранении характеристик кристалла. Таким образом, в столь малых структурах достигнуто высокое быстродействие и низкое энергопотребление, при этом в ходе фазового перехода происходят лишь упругие деформации. Однако технология синтеза „снизу вверх“ не всегда применима, и сформированные структуры не являются планарными. Основным методом формирования 3D-наноструктур VO_2 из тонких сплошных пленок — это литография [29]. Применение методов оптической и электронной литографии для наноструктурирования кристаллических и поликристаллических пленок VO_2 зачастую приводит к формированию наноструктур с невоспроизводимыми характеристиками. Действительно, органические резисты, применяемые в литографии, сложно полностью удалить и, как следствие, это приводит к существенной деградации характеристик получаемых наноструктур [30,31]. Известен метод безрезистного наноструктурирования тонких поликристаллических пленок VO_2 с помощью сканирующей зондовой литографии [32]. К сожалению, данным методом проблематично формировать наноструктуры с размерами, меньшими, чем нанокристаллы VO_2 , из которых состоит исходная поликристаллическая тонкая пленка VO_2 . Также поликристаллическая структура, а именно наличие границ раздела между зернами пленки, препятствует прецизионному позиционированию формируемых элементов и ограничивает плотность элементов массива. Ранее нами был впервые предложен способ формирования аморфных наноструктур VO_2 из сплошных аморфных пленок оксида ванадия методом окислительной сканирующей зондовой литографии (ОСЗЛ) [33]. Данный метод активно применяется для литографии различных металлических и полупроводниковых тонких пленок, а также двумерных материалов [34]. В работе [35] нами было показано, что отжиг сплошных аморфных пленок оксида ванадия приводит к формированию неупорядоченных массивов нанокристаллов VO_2 . Было проведено систематическое исследование и подробно описаны оптимальные условия постростового отжига для воспроизводимого синтеза нанокристаллов VO_2 М1-фазы. Изучено влияние состава исходной аморфной пленки на качество формируемых нанокристаллов. Электрические измерения данных структур показали, что сформированные массивы нанокристаллов VO_2 обладают высокой стабильностью (бо-

лее 10^{10} циклов переключений) и энергия переключения составляет менее 150 фДж, что значительно меньше, чем в пленочных структурах.

В рамках разработки методики формирования наноструктур оксидов ванадия с помощью ОСЗЛ нами был опубликован цикл работ, где детально описано влияние основных факторов на процесс зондового окисления. Так, в работе [36] был установлен факт окисления аморфных пленок непереходных оксидов ванадия с помощью сканирующей зондовой литографии, выявлено влияние состава окисляемой пленки на процесс наноструктурирования, определено пороговое напряжение, при котором происходят устойчивые процессы окисления пленки. В работе [33] было установлено, что процесс зондового окисления является ОСЗЛ, в результате которого формируется менее плотный предельный пентаоксид ванадия (V_2O_5), который, как показано, полностью растворяется в воде. Детально изучено влияние основных параметров ОСЗЛ, таких как величина и длительность прикладываемого напряжения, относительная влажность окружающей среды, толщина окисляемой пленки. Установлено, что временная зависимость толщины окисляемых наноструктур носит логарифмический характер и хорошо аппроксимируется моделью Кабрера-Мотта. Предложена модель происходящих процессов. Получен массив наноямок диаметром около 10 нм и глубиной около 0.3 нм. В работе [37] впервые проведена ОСЗЛ поликристаллических пленок VO_2 , полученных методом химического осаждения из газовой фазы. Установлено, что процесс окисления происходит только при относительной влажности воздуха более 50 %. Изучены основные факторы, влияющие на процесс ОСЗЛ поликристаллических пленок. Показано, что процесс локального анодного окисления с хорошей точностью описывается моделью Кабрера-Мотта. Формируемый при этом аморфный V_2O_5 увеличивает локальный объем пленки примерно в 2 раза и полностью растворяется в воде. В работе [38] впервые сформирован массив аморфных nanoостровков VO_2 с помощью растровой ОСЗЛ с заданной геометрией и плотностью элементов из сплошной аморфной пленки VO_2 . В работе [39] впервые сформированы иерархические массивы наноструктур VO_2 с помощью растровой ОСЗЛ из сплошной аморфной пленки VO_2 . Установлено, что на поверхности аморфной пленки VO_2 при нормальных условиях окружающей среды постоянно образуется тонкий слой V_2O_5 . Показано, что за счет циклического удаления образующегося собственного оксида V_2O_5 в воде можно контролируемо уменьшать размеры элементов массива, а также удалять остаточный слой пленки VO_2 до кремниевой подложки, тем самым формируя массивы свободно стоящих nanoостровков VO_2 . Полученные наработки в области ОСЗЛ пленок оксидов ванадия позволяют нам создавать прецизионные аморфные наноструктуры VO_2 .

Целью настоящей работы является разработка метода формирования кристаллических наноструктур VO_2

путем последовательного наноструктурирования аморфных пленок VO_2 с помощью ОСЗЛ и последующего отжига полученных аморфных наноструктур. При этом ожидается, что использование аморфных наноструктур VO_2 с точно заданными размерами и в точно заданных областях образца позволит в ходе отжига контролируемо создавать прецизионные кристаллические наноструктуры VO_2 , применимые для создания приборов для нанозлектроники и нанозфотоники.

1. Методика эксперимента

Тонкие пленки VO_2 были синтезированы методом плазменно-стимулированного (ПС) атомно-слоевого осаждения (АСО) на установке SI ALD LL (Sentech, Германия) [40,41]. Мощность емкостно-связанного источника плазмы — 200 W, частота — 13.56 MHz. Реактор был оснащен лазерным эллипсометром для мониторинга процесса АСО в режиме реального времени (ALD-RTM, Sentech) [42]. Все пленки выращивались на подложках кремния (100) *n*-типа с удельным сопротивлением $0.005 \Omega\cdot\text{cm}$. Перед загрузкой в реактор подложки химически обрабатывались в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$ в течение 15 min, затем промывались в дистиллированной воде и высушивались под струей чистого сухого воздуха. Синтез пленок методом АСО осуществлялся в реакторе при давлении 30 Pa, температуре 150°C . В качестве прекурсора ванадия был использован тетраakis-этилметиламинованадий (TEMAV), температура разложения которого Tdesomp составляет примерно 175°C [43,44]. Аргон (Ar) высокой чистоты (99.9998 %) использовался в качестве газа-носителя ТЕМАВ, для продувки камеры реактора, а также для генерации плазмы. Смесь кислорода (O_2) 1% и Ar использовалась для разложения прекурсора на VO_2 и летучие соединения. Динамика процесса осаждения и толщина пленок оксидов ванадия регистрировалась *in situ* методом эллипсометрии. Эллипсометрические измерения проводились на поверхности кремниевой подложки на длине волны 632.8 nm. Толщина пленок была получена из измеренных эллипсометрических данных параметров Ψ и Δ в однослойной модели с фиксированным показателем преломления, равным 2.2.

Состав аморфных пленок определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке ProvenX-ARPES (SPECS, Германия), оборудованной анализатором энергии электронов ASTRAIOS 190 и 2D-CMOS детектором электронов. В качестве источника возбуждения использовано сфокусированное монохроматическое излучение Al K α ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$, ширина рентгеновского пучка на высоте 0.5 mm при мощности анода 150 W). Спектры РФЭС были записаны при нормальном излучении и постоянной энергии пропускания 30 eV с абсолютным энергетическим разрешением $\leq 0.6 \text{ eV}$. Шкала энергий спектрометра была откалибрована по энергии связи

линии $\text{Ag}3d_{5/2}$, равной $(368.22 \pm 0.05) \text{ eV}$ по отношению к уровню Ферми. Анализ спектров РФЭС был выполнен, согласно [45], с использованием программного обеспечения SpecsLab Prodigy. Для вычитания фона использовалась функция Ширли. Сигналы РФЭС $\text{O}1s$ и $\text{V}2p$ были подогнаны под смешанные кривые Лоренца-Гаусса с 33 % лоренцевым характером.

Для проведения ОСЗЛ и последующего исследования полученных результатов использовался атомно-силовой микроскоп NTEGRA AURA (NT-MDT, Россия). Использовались проводящие АСМ зонды с покрытием из карбида вольфрама $\text{HA}_\text{C}/\text{W}2\text{C}$ (Tipsnano, Эстония) с радиусом кривизны острия менее 35 nm. Все проводящие зонды проверялись на наличие высокой электропроводности с помощью специального калибровочного образца (кремниевая пластина, покрытая пленкой золота). Для формирования наноструктур с заданной геометрией были созданы соответствующие шаблоны для растровой ОСЗЛ. Они представляют собой растровые черно-белые изображения, на которых черный цвет отвечает за участки, подлежащие окислению, а белый цвет — за участки, на которых окисление не происходит. Растровая ОСЗЛ всех участков аморфной пленки VO_2 производилась со скоростью $2 \mu\text{m/s}$ при напряжении смещения 8 V и шагом между окисляемыми точками 10 nm. Во всех экспериментах положительный потенциал прикладывался на образец, а АСМ зонд был заземлен. После проведения ОСЗЛ для корректного измерения латеральных размеров сформированных наноструктур использовались кремниевые зонды HA_FM (Tipsnano, Эстония) с радиусом кривизны острия менее 10 nm. Во время проведения экспериментов по ОСЗЛ постоянно поддерживалась температура окружающей среды в диапазоне от 22°C до 24°C и относительная влажность воздуха в диапазоне от 20 % до 30 %. Полученные данные АСМ изображений были проанализированы с использованием программного обеспечения для анализа и обработки СЗМ изображений с открытым исходным кодом Gwyddion. [46].

Отжиг пленок, полученных методом ПС АСО, выполнялся при температуре 650°C в течение 2 h в горизонтальном кварцевом реакторе с горячими стенками (резистивный нагреватель). Парциальное давление кислорода в реакторе составляло около 1.4 Pa. Скорость нагрева и остывания образцов составляла 5°C/min .

Наличие кристаллической фазы в синтезированных пленках определяли методом комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon, Япония) со спектральным разрешением 0.5 cm^{-1} . Для возбуждения использовался оптоволоконный лазер с длиной волны 514.5 nm. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния в режиме микрорамановского рассеяния использовали оптический микроскоп BX41 (Olympus, Япония) с объективом с увеличением $\times 100$. Чтобы избежать локального нагрева пленок диагностическим лазерным лучом, образец

располагали чуть ниже фокальной плоскости. Мощность лазерного луча на поверхности образца не превышала 1 mW при диаметре пятна 5 μm .

2. Результаты и их обсуждение

Для формирования кристаллических наноструктур из аморфных пленок диоксида ванадия нами с помощью ПС АСО была получена серия структур, отличающаяся толщиной пленок VO_2 от 3 до 16 nm. Толщина используемых пленок задавалась длительностью процесса синтеза. Элементный состав полученных пленок определяли методом РФЭС. По положению и форме линий пика $\text{V}2p_{3/2}$ определили состояние ванадия. На приведенном спектре (рис. 1) данный пик соответствует степени окисления ванадия +4. Отсюда можно сделать вывод, что пленка полностью состоит из оксида ванадия (IV).

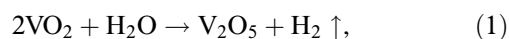
Предыдущие эксперименты по окислению показали, что при проведении однотипных процедур окисления в ходе ОСЗЛ тонких аморфных пленок VO_2 размеры формируемых структур могут отличаться друг от друга на 30 – 70 % [33]. Поэтому для увеличения достоверности исследования были сформированы массивы наноструктур в виде аморфных островков. На рис. 2, а приведено АСМ изображение массива 4×4 , состоящего из квадратных островков исходной пленки VO_2 размером $200 \times 200 \text{ nm}$ каждый. Область вне островков была окислена до предельного водорастворимого V_2O_5 с помощью растровой ОСЗЛ под действием напряжения 8 V. После обработки образца в деионизованной воде в течение нескольких секунд часть окисленной пленки была удалена до подложки. В результате образовался массив отдельно стоящих прямоугольных nanoостровков аморфной пленки VO_2 (рис. 2, б). При этом изменение формы nanoостровков мы связываем с особенностями

работы программного обеспечения АСМ при проведении зондовой литографии, в ходе которой произошло удаление части пленки в области литографических квадратов, которые предполагалось не окислять. В результате были сформированы прямоугольные области. После проведения отжига на месте аморфных nanoостровков VO_2 были сформированы группы нанокристаллов VO_2 (рис. 2, с). Из профиля L1 на рис. 2, с видно, что каждая наноструктурированная область представляет собой группу нанокристаллов высотой от 5 nm и диаметром от 50 nm.

Кристаллическая фаза VO_2 M1 подтверждена методом КРС. На рис. 3 приведен спектр КРС образца с нанокристаллами. Наиболее интенсивный пик с максимумом при 520.5 cm^{-1} связан с рассеянием на оптических длинноволновых фонах первого порядка в кремниевой подложке. Вертикальными пунктирными линиями отмечены 14 рамановских мод моноклинной (M1) полупроводниковой фазы VO_2 . Моноклинная фаза VO_2 (M1) пространственной группы P21/c имеет 18 рамановских активных мод с симметриями Ag и Bg [47]. Большинство этих мод видны при комнатной температуре на наших образцах. Самый низкочастотный пик — около 142 cm^{-1} — приписывается мягким фонным колебаниям. Пики при 194, 224 cm^{-1} связаны с движением V-V-связей. Остальные пики при 261, 310, 338, 387, 395, 440, 482, 497, 588, 613, 661 cm^{-1} относятся к колебательным модам связей V-O [47,48].

На рис. 4 представлена схема процесса формирования кристаллических наноструктур VO_2 . Известно, что при приложении напряжения между иглой АСМ зонда и поверхностью оксида ванадия электрическое поле достигает своих максимальных значений непосредственно у поверхности иглы и быстро спадает с удалением от зонда [49]. В условиях нормальной влажности на поверхности структур всегда присутствует тонкая пленка воды, поэтому между иглой и поверхностью пленки VO_2 расположен водный слой. Под действием электрического поля молекулы воды диссоциируют на анионы и катионы. Сильное электрическое поле приводит к локальному протеканию ионных токов в области между вершиной иглы и поверхностью образца. Электрическое поле также способствует миграции анионов к поверхности образца, где они реагируют в нашем случае с атомами ванадия на поверхности пленки VO_2 . Поток ионов между вершиной АСМ зонда и образцом формирует фарадеевский ток. Протекающие при этом окислительно-восстановительные реакции описываются следующими уравнениями:

полное уравнение:



катод (игла):

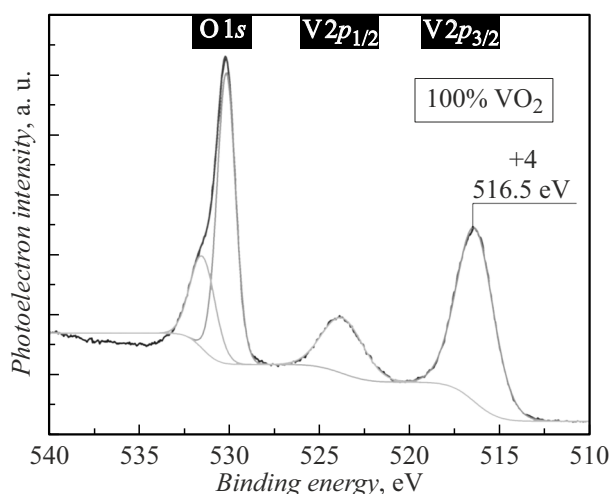
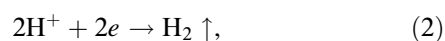


Рис. 1. Спектр РФЭС пленки VO_2 . Пик $\text{V} 2p_{3/2}$ соответствует степени окисления ванадия +4.

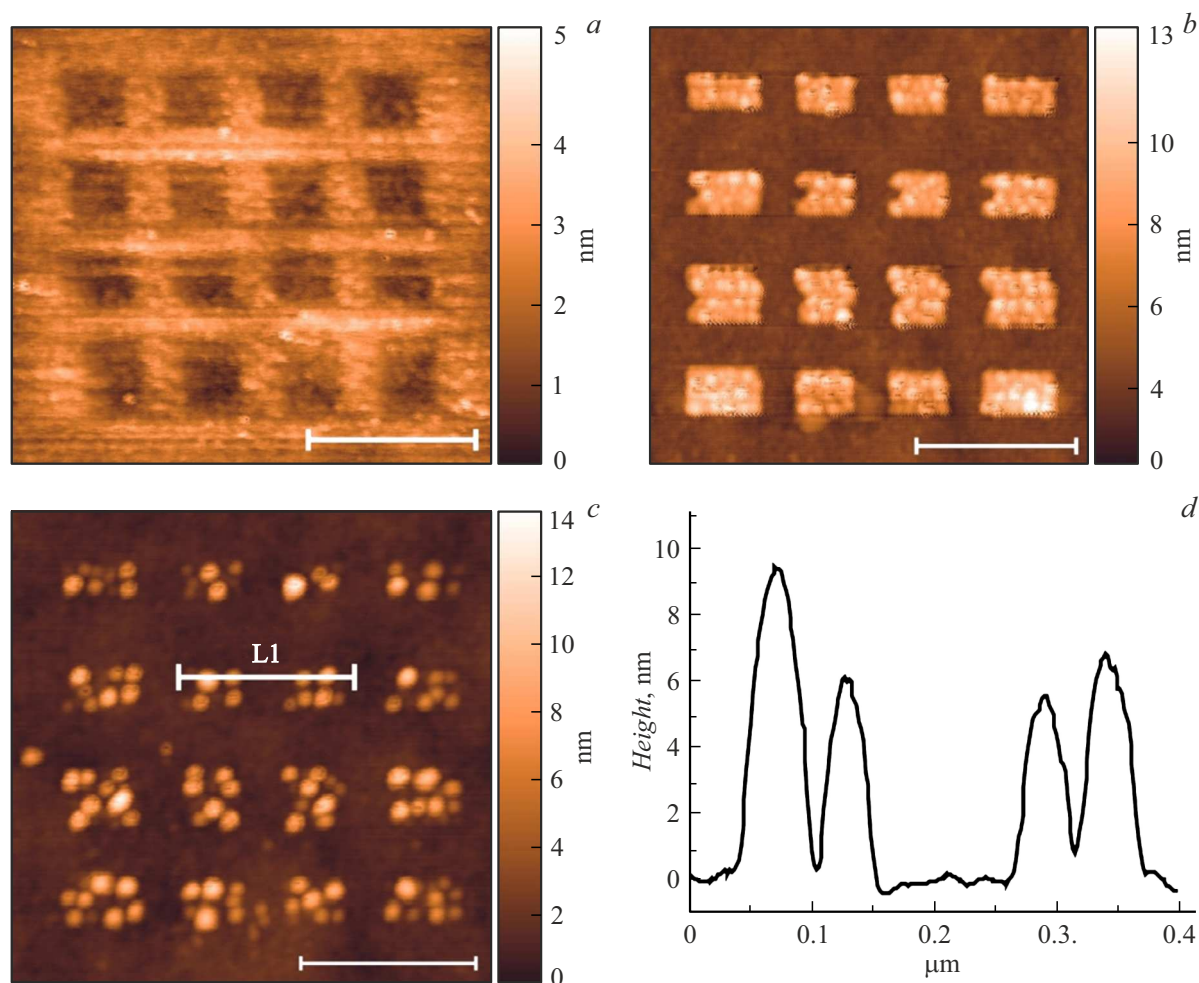


Рис. 2. АСМ изображения этапов формирования наноструктур VO_2 : *a* — окисление всей поверхности, кроме массива 4×4 наноструктур; *b* — удаление сформированного V_2O_5 ; *c* — формирование нанокристаллов VO_2 после отжига; *d* — профиль вдоль линии L1 на рис. 2, *c*. Длина размерного отрезка — 400 nm.

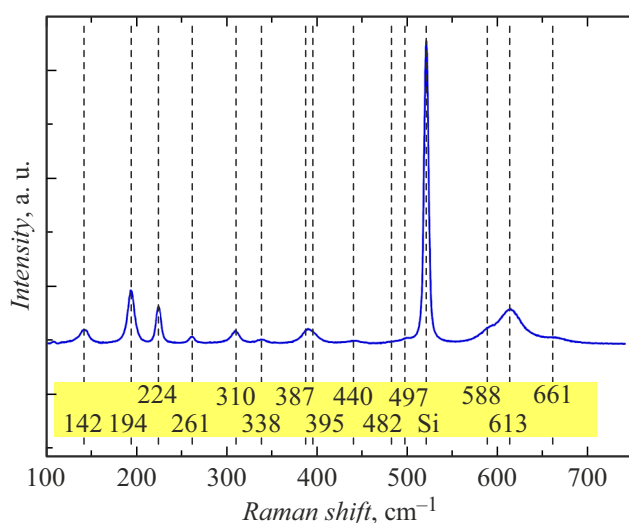
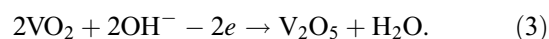


Рис. 3. Спектр КРС образца с кристаллическими наноструктурами VO_2 .

анод (образец):



При приложении напряжения между АСМ зондом и проводящей подложкой возникает ток, который окисляет аморфный VO_2 до V_2O_5 в области вблизи вершины иглы (рис. 4, *a*). При кратковременном (5–10 с) погружении структуры в деионизированную воду окисленные области растворяются, и остаются только участки исходной аморфной пленки VO_2 (рис. 4, *b, c*). После этого при проведении отжига происходит преобразование аморфных наноструктур VO_2 в нанокристаллы VO_2 (рис. 4, *d*). Таким образом можно формировать отдельные нанокристаллы, а также массивы нанокристаллов VO_2 .

Если провести только частичное окисление пленки (не на всю ее толщину), как показано на рис. 5, то в результате растворения в воде и последующего отжига формируются нанокристаллы VO_2 на всей поверхности подложки. При этом в местах, где пленка была более тонкая, формируются более мелкие

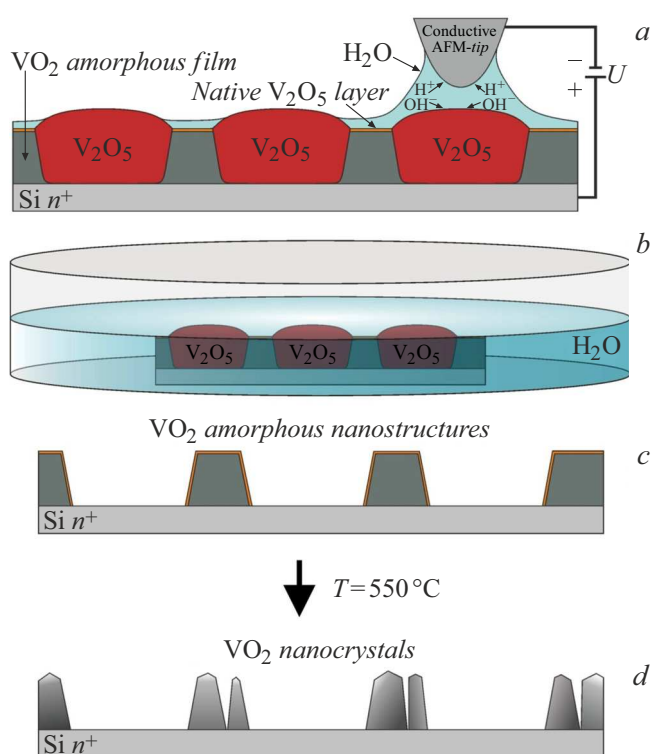


Рис. 4. Схематическое изображение формирования кристаллических наноструктур VO_2 : *a* — локальное окисление аморфной пленки VO_2 до V_2O_5 ; *b* — селективное удаление V_2O_5 в воде; *c* — сформированные аморфные наноструктуры VO_2 ; *d* — сформированные кристаллические наноструктуры VO_2 в результате отжига.

кристаллы VO_2 . На рис. 5, *a, d* показан исходный центральный участок пленки VO_2 , который в результате

обработки в воде сохраняется (рис. 5, *b, e*). В ходе отжига в центральной части (где была сохранена пленка VO_2 исходной толщины) формируются более крупные нанокристаллы VO_2 (рис. 5, *c, f*). Таким образом, возможно комбинировать формирование отдельных нанокристаллов на поверхности подложки Si и формирование нанокристаллов различного размера с помощью вариации толщины пленки, которую предстоит отжечь. При этом важно отметить, что размеры формируемых в результате отжига нанокристаллов возрастают при увеличении толщины исходной пленки.

Отметим важный момент, характерный для структур оксидов ванадия. В нормальных условиях на воздухе на поверхности неупорядоченных оксидов ванадия формируется тонкий естественный окисел V_2O_5 толщиной, как правило, не превышающий 2–3 нм. При этом предельный окисел устойчив, несмотря на то, что поверхность образца покрыта тончайшей нанопленкой воды. Действительно, известно, что скорость реакции растворения V_2O_5 в воде сильно зависит от pH. Чем выше pH, тем медленнее идет процесс растворения. Но взаимодействие V_2O_5 с водой приводит к образованию кислоты HVO_3 , которая повышает кислотность нанопленки воды на поверхности образца, тем самым многократно замедляя скорость протекающей реакции [50], что является лимитирующим фактором растворения естественного окисла V_2O_5 на поверхности наноструктур VO_2 в естественных условиях.

Рассмотрим теперь подробнее влияние толщины исходной пленки VO_2 на размер образованных нанокристаллов VO_2 после отжига. На рис. 6 представлены зависимости высоты и объема сформированных нанокристаллов VO_2 от толщины исходной аморфной пленки VO_2 . Увеличение толщины пленки приводит к увеличению размеров нанокристаллов VO_2 .

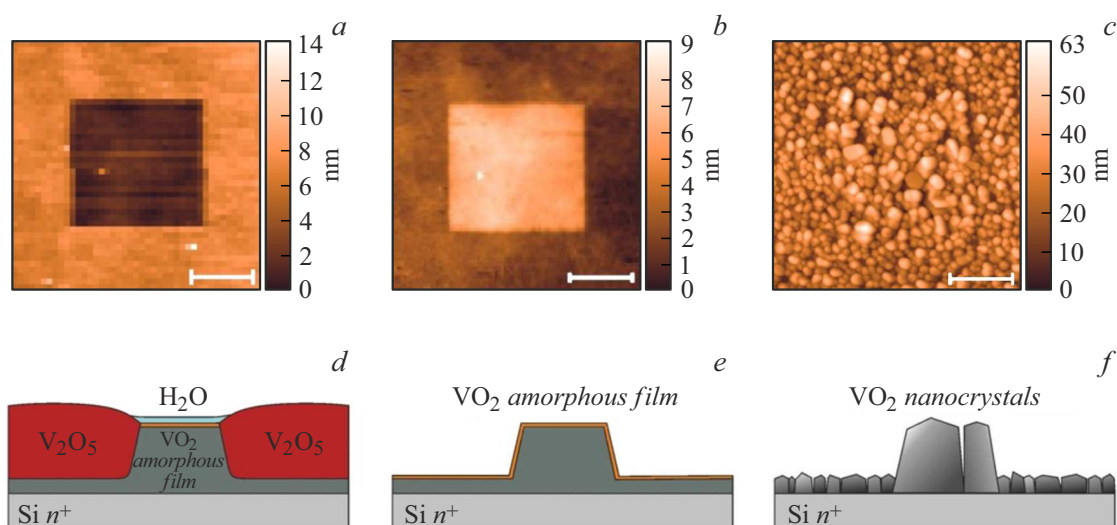


Рис. 5. АСМ изображения и схематические изображения этапов формирования нанокристаллов VO_2 различных размеров: *a* — формирование квадратной наноструктуры VO_2 методом о-СЗЛ; *b* — селективное удаление сформированного слоя V_2O_5 в воде; *c* — формирование кристаллических наноструктур VO_2 различных размеров в результате отжига; *d* — схематическое изображение *a*; *e* — схематическое изображение *b*; *f* — схематическое изображение *c*. Длина размерного отрезка — 500 нм.

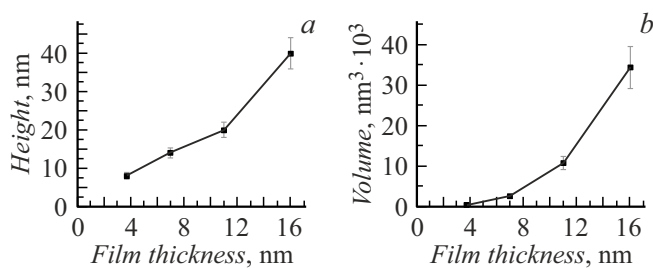


Рис. 6. Зависимости высоты (а) и объема (b) одиночных нанокристаллов VO_2 в формируемых наноструктурах VO_2 от толщины модифицируемой аморфной пленки VO_2 .

Представленный метод позволяет контролируемо формировать сложные микро- и наноструктуры, состоящие как из одиночных нанокристаллов VO_2 , так и из упорядоченных массивов поликристаллических участков структур. На рис. 7,а приведены примеры сложных наноструктур VO_2 , формируемых с помощью ОСЗЛ на поверхности аморфных пленок VO_2 . После обработки в воде участок аморфной пленки VO_2 , подвергшейся полному окислению, удаляется, и сохраняются лишь наноструктуры (не окисленные участки пленки) (рис. 7, b). На рис. 7,с видно, что при отжиге полученных аморфных наноструктур формируются нанокристаллы только в области, где ранее были аморфные наноструктуры. Снизу и сверху в центре рис. 7,с видны два кольца из нанокристаллов VO_2 с внутренним и внешним диаметрами 550 и 650 nm для маленького кольца, а также 600 и 950 nm для большого кольца соответственно. Слева по центру рис. 7,с виден ромб из нанокристаллов

VO_2 со стороной 600 nm, а также отдельной группой нанокристаллов в центре. Справа сверху рис. 7,с видно С-образное кольцо из нанокристаллов VO_2 с внутренним и внешним диаметрами 700 и 1050 nm. При этом диаметры отдельных нанокристаллов VO_2 в данных наноструктурах варьируются в пределах от 50 до 100 nm, а высота — от 5 до 15 nm. Таким образом, показано, что с помощью ОСЗЛ аморфных пленок оксида ванадия и последующего температурного отжига происходит формирование как одиночных поликристаллических наноструктур, так и упорядоченных массивов наноструктур, состоящих из групп одиночных нанокристаллов. Плотность массива и геометрия отдельных элементов задаются литографией. Латеральные размеры наноструктур могут составлять менее 50 nm, а высота — менее 10 nm. Предложенная методика позволяет формировать наноструктуры из кристаллов VO_2 , перспективные для элементов нанофотоники и нанозлектроники, в том числе в качестве перестраиваемых резонаторов и фотонных кристаллов.

Заключение

В работе описана методика формирования кристаллических наноструктур VO_2 путем наноструктурирования аморфных пленок VO_2 с помощью ОСЗЛ и последующего отжига полученных аморфных наноструктур. С помощью метода КРС показано, что сформированные кристаллические структуры имеют фазу VO_2 M1. Установлено, что размеры формируемых в результате отжига нанокристаллов возрастают при увеличении толщины исходной пленки. Показано, что разработанная методика позволяет формировать как отдельные поликристалли-

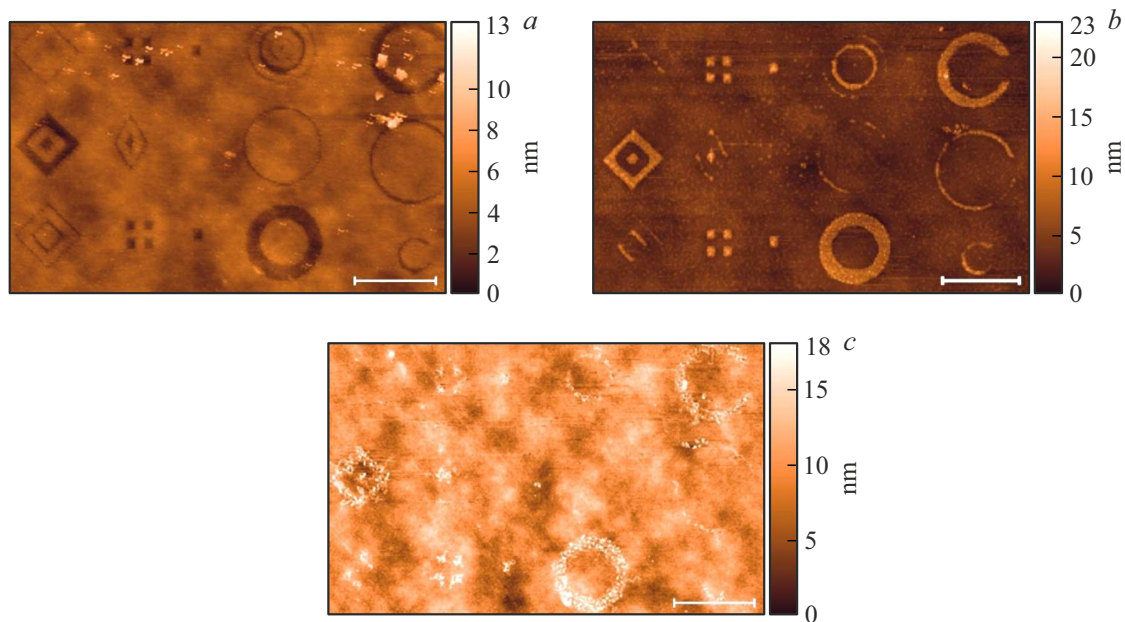


Рис. 7. АСМ изображения этапов формирования различных наноструктур VO_2 в виде ромбов, квадратов, колец и пр.: а — изображение поверхности после процедуры о-СЗЛ; b — изображение поверхности после удаления окисленного слоя V_2O_5 ; с — изображение поверхности после отжига и формирования кристаллических наноструктур VO_2 . Длина размерного отрезка — 1 μm .

ческие наноструктуры с литеральными размерами менее 100 nm и больше, так и упорядоченные массивы наноструктур, состоящих из групп одиночных нанокристаллов. Также установлено, что размер формируемых одиночных нанокристаллов VO₂ составляет от 5 nm в высоту и от 50 nm в диаметре при отжиге исходных аморфных пленок толщиной 3 nm. Предложенный способ позволяет формировать микро- и наноструктуры сложной геометрии, а также одиночные нанокристаллы VO₂, перспективные для нанозфоники и нанозлектроники будущего.

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] M. Coll, J. Fontcuberta, M. Althammer, M. Bibes, H. Boschker, A. Calleja, G. Cheng, M. Cuoco, R. Dittmann, B. Dkhil, I.EI Baggari, M. Fanciulli, I. Fina, E. Fortunato, C. Frontera, S. Fujita, V. Garcia, S.T.B. Goennenwein, C.-G. Granqvist, J. Grollier, R. Gross, A. Hagfeldt, G. Herranz, K. Hono, E. Houwman, M. Huijben, A. Kalaboukhov, D.J. Keeble, G. Koster, L.F. Kourkoutis, J. Levy, M. Lira-Cantu, J.L. MacManus-Driscoll, J. Mannhart, R. Martins, S. Menzel, T. Mikolajick, M. Napari, M.D. Nguyen, G. Niklasson, C. Paillard, S. Panigrahi, G. Rijnders, F. Sánchez, P. Sanchis, S. Sanna, D.G. Schlom, U. Schroeder, K.M. Shen, A. Siemon, M. Spreitzer, H. Sukegawa, R. Tamayo, J. van den Brink, N. Pryds, F.M. Granozio. *Appl. Surf. Sci.*, **482**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.312
- [2] P. Hu, P. Hu, T. Vu, M. Li, S. Wang, Y. Ke, X. Zeng, L. Mai, Y. Long. *Chem. Rev.*, **123**, 4353 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00546
- [3] A. Kumar, A. Kumar, A. Kandasami, V. Singh. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **37**, 475 (2024). DOI: 10.1007/s10948-024-06705-w
- [4] B. Mun, K. Chen, J. Yoon, C. Dejoie, N. Tamura, M. Kunz, Z. Liu, M.E. Grass, S. Mo, C. Park, Y.Y. Lee, H. Ju. *Phys. Rev. B*, **84**, 113109 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.113109
- [5] A. Gonçalves, J. Resende, A.C. Marques, J.V. Pinto, D. Nunes, A. Marie, R. Goncalves, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **150**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.solmat.2016.02.001
- [6] G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 8837 (2000). DOI: 10.1088/0953-8984/12/41/310
- [7] C. Wu, X. Zhang, J. Dai, J. Yang, Z. Wu, S. Wei, Y. Xie. *J. Mater. Chem.*, **21**, 4509 (2011). DOI: 10.1039/C0JM03078C
- [8] A. Cavalleri, C. Tóth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 237401 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.237401
- [9] J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J.W.L. Yim, D.R. Khanal, D.F. Ogletree, J.C. Grossman, J. Wu. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 732 (2009). DOI: 10.1038/nnano.2009.266
- [10] C.L. Tien, C.Y. Chiang, C.C. Wang, S.C. Lin. *Materials*, **17**, 2382 (2024). DOI: 10.3390/ma17102382
- [11] M. Darwish, Y. Zhabura, L. Pohl. *Nanomaterials*, **14**, 582 (2024). DOI: 10.3390/nano14070582
- [12] F. Xu, X. Cao, H. Luo, P. Jin. *J. Mater. Chem. C*, **6**, 1903 (2018). DOI: 10.1039/c7tc05768g
- [13] C.E. Reese, A.V. Mikhonin, M. Kamenjicki, A. Tikhonov, S.A. Asher. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1493 (2004). DOI: 10.1021/ja037118a
- [14] M. Liu, R. Wei, J. Taplin, W. Zhang. *Materials*, **16**, 7106 (2023). DOI: 10.3390/ma16227106
- [15] R. Yuan, P.J. Tiw, L. Cai, Z. Yang, C. Liu, T. Zhang, C. Ge, Ru. Huang, Y. Yang. *Nat. Commun.*, **14**, 3695 (2023). DOI: 10.1038/s41467-023-39430-4
- [16] C. Wen, L. Feng, Z. Li, J. Bai, S. Wang, X. Gao, J. Wang, W. Yao. *Front. Mater.*, **11**, 1341518 (2024). DOI: 10.3389/fmats.2024.1341518
- [17] S.A. Corr, D.P. Shoemaker, B.C. Melot, R. Seshadri. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 056404 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.056404
- [18] H. Guo, K. Chen, Y. Oh, K. Wang, C. Dejoie, S.A. Syed Asif, O.L. Warren, Z.W. Shan, J. Wu, A.M. Minor. *Nano Lett.*, **11**, 3207 (2011). DOI: 10.1021/nl201460v
- [19] A. Crunteanu, J. Givernaud, J. Leroy, D. Mardivirin, C. Champeaux, J.C. Orlianges, A. Catherinot, P. Blondy. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 065002 (2010). DOI: 10.1088/1468-6996/11/6/065002
- [20] F. Glas. *Phys. Rev. B*, **74**, 121302 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [21] Y. Zhang, W. Xiong, W. Chen, Y. Zheng. *Nanomaterials*, **11**, P. 338 (2021). DOI: 10.3390/nano11020338
- [22] P. Iqbal, J.A. Preece, P.M. Mendes. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2012)
- [23] S. Ji, F. Zhang, P. Jin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 3520 (2011). DOI: 10.1016/j.solmat.2011.08.015
- [24] M. Li, X. Wu, L. Li, Y. Wang, D. Li, J. Pan, S. Li, L. Sun, G. Li, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4520 (2014). DOI: 10.1039/C3TA14822J
- [25] W.M. Xiong, J. Shao, Y.Q. Zhang, Y. Chen, X.Y. Zhang, W.J. Chen, Y. Zheng. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 14339 (2018). DOI: 10.1039/C7CP08432C
- [26] L. Petit, N. Carlie, A. Humeau, G. Boudebs, H. Jain, A.C. Miller, K. Richardson. *Mater. Res. Bull.*, **42**, 2107 (2007). DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.09.013

- [27] S.V. Mutilin, V.Ya. Prinz, V.A. Seleznev, L.V. Yakovkina. Appl. Phys. Lett., **113**, 043101 (2018). DOI: 10.1063/1.5031075
- [28] V.Ya. Prinz, S.V. Mutilin, L.V. Yakovkina, A.K. Gutakovskii, A.I. Komonov. Nanoscale, **12**, 3443 (2020). DOI: 10.1039/C9NR08712E
- [29] A. Kumar, S.N. Ghosh, S. Talukder, D. Chopra. ES Mater. Manuf., **23**, 974 (2024). DOI: 10.30919/esmm974
- [30] K. Appavoo, D.Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S.T. Pantelides, S.A. Maier, R.F. Haglund. Nano Lett., **12**, 780 (2012). DOI: 10.1021/nl203782y
- [31] E.U. Donev, R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund. Nano Lett., **9**, 702 (2009). DOI: 10.1021/nl8031839
- [32] W. Zhang, X. Wu, W. Wang, K. Zhang, B. Li, Y. Chen. ACS Appl. Electron. Mater., **4**, 2101 (2022). DOI: 10.1021/acsaelm.2c00257
- [33] 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
- [34] Y.K. Ryu, R. Garcia. Nanotechnology, **28**, 142003 (2017). DOI: 10.1088/1361-6528/aa5651
- [35] K.E. Kapoguzov, S.V. Mutilin, N.I. Lysenko, V.N. Kichay, L.V. Yakovkina, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev. Physica E, **167**, 116165 (2025). DOI: 10.1016/j.physe.2024.116165
- [36] A.I. Komonov, N.D. Mantsurov, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev, S.V. Mutilin. in: Young Prof. (Ed.), IEEE 23rd Int. Conf. Electron Devices Mater IEEE, P. 20–24 (2022). DOI: 10.1109/EDM55285.2022.9855164
- [37] Н.Д. Манцуров, А.И. Комонов, С.В. Мутилин, В.Н. Кичай, Л.В. Яковкина. ДАН ВШ РФ, **1**, 48 (2024). DOI: 10.17212/1727-2769-2024-1-48-61 [N.D. Mantsurov, A.I. Komonov, S.V. Mutilin, V.N. Kichay, L.V. Yakovkina, Proceed. RHEAS, **1**, 48 (2024). DOI: 10.17212/1727-2769-2024-1-48-61]
- [38] Н.Д. Манцуров, А.И. Комонов, Б.В. Волошин. Тез. докл. 17-й Всеросс. Науч. конф. молодых ученых „Наука. Технологии. Инновации“ (Новосибирск, Россия, 2023)
- [39] N.D. Mantsurov, A.I. Komonov, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev, S.V. Mutilin. in: Young Prof. (Ed.), IEEE 25nd Int. Conf. Electron Devices Mater IEEE, P. 250–254 (2024). DOI: 10.1109/EDM61683.2024.10615063
- [40] K. Henkel, H. Gargouri, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeiber. J. Vac. Sci. Technol. A, **32**, 01A107 (2014). DOI: 10.1116/1.4831897
- [41] J. Haeberle, K. Henkel, H. Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeiber. Beilstein J. Nanotechnol., **4**, 732 (2013). DOI: 10.3762/bjnano.4.83
- [42] A. Mahmoodinezhad, C. Janowitz, F. Naumann, P. Plate, H. Gargouri, K. Henkel, D. Schmeiber, J.I. Flege. J. Vac. Sci. Technol. A. American Vacuum Society, **38**, 022404 (2020). DOI: 10.1116/1.5134800
- [43] T. Blanquart, J. Niinisto, M. Gavagnin, V. Longo, M. Heikkila, E. Puukilainen, V.R. Pallem, C. Dussarrat, M. Ritala, M. Leskela. RSC Adv., **3**, 1179 (2013). DOI: 10.1039/C2RA22820C
- [44] G. Rampelberg, M. Schackers, K. Martens, Q. Xie, D. Deduytsche, B. Schutter, N. Blasco, J. Kittl, C. Detavernier. Appl. Phys. Lett., **98**, 162902 (2011). DOI: 10.1063/1.3579195
- [45] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R. De Gryse. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **135**, 167 (2004). DOI: 10.1016/j.elspec.2004.03.004
- [46] D. Necas, P. Klapetek. Cent. Eur. J. Phys., **10**, 181 (2012). DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2
- [47] P. Schilbe. Phys. B: Condens. Matter, 316–317, 600 (2002). DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00584-7
- [48] F. Urena-Begara, A. Crunteanu, J.P. Raskin. Appl. Surf. Sci., **403**, 717 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.160
- [49] K.E. Kapoguzov S.V. Mutilin V.Y. Prinz. in: Young Prof. (Ed.), IEEE 22nd Int. Conf. Electron Devices Mater IEEE, P. 58–61 (2021). DOI: 10.1109/EDM52169.2021.9507652
- [50] R.G. Keil, R.E. Salomon. J. Electrochem. Soc., **112**, 643 (1965). DOI: 10.1149/1.2423631