

УДК 538.911+53.086

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ ЛИТОГРАФИИ**Н.Д. Манцуров^{1,2}, А.И. Комонов²,
С.В. Мутилин², В.Н. Кичай³, Л.В. Яковкина³**¹ *Новосибирский государственный технический университет*² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук*³ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук*

Диоксид ванадия (VO_2) – материал, испытывающий обратимый фазовый переход полупроводник-металл первого порядка вблизи комнатной температуры, сопровождаемый структурным фазовым переходом. Фазовый переход вызывает резкие изменения электрических и оптических свойств, что перспективно для практических применений. Наноструктуры на основе VO_2 за счет малых размеров обладают значительной стойкостью к механическим деформациям, возникающим во время структурного перехода, а также демонстрируют яркие характеристики фазового перехода. Получение наноструктур VO_2 является крайне востребованной задачей. В данной работе сообщается об использовании метода сканирующей зондовой литографии для наноструктурирования поликристаллических пленок VO_2 . Настоящее исследование сосредоточено на модификации пленок VO_2 при приложении положительного смещения на образец. Проанализировано влияние величины и длительности приложенного напряжения, относительной влажности воздуха на качество формируемого нанолитографического рисунка. Определен механизм окисления. Установлено, что в результате локального анодного окисления формирующиеся оксидные структуры, состоящие из пентаоксида ванадия (V_2O_5), полностью растворяются в воде. Таким образом, сплошная поликристаллическая пленка VO_2 разделяется на отдельные наноструктуры со строго заданными размерами. Представленный способ формирования наноструктур из кристаллических пленок VO_2 перспективен для нанофотоники и наноэлектроники.

Ключевые слова: нанолитография, диоксид ванадия, химическое осаждение из газовой фазы, атомно-силовая микроскопия, сканирующая зондовая литография.

DOI: 10.17212/1727-2769-2024-1-48-61

Введение

Диоксид ванадия (VO_2) является оксидом переходного металла, в котором при температуре 68 °С наблюдается обратимый фазовый переход первого рода полупроводник-металл [1]. Помимо температурного воздействия, фазовый переход в VO_2 можно инициировать приложением значительного электрического поля, оптическим возбуждением, внесением достаточно больших механических напряжений и пр. [2–5]. При этом происходит обратимый структурный переход кристаллической решетки от моноклинной к тетрагональной. Данный переход

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-19-00873.

© 2024 Манцуров Н.Д., Комонов А.И., Мутилин С.В., Кичай В.Н., Яковкина Л.В.

сопровождается изменением зонной структуры вблизи уровня Ферми, в результате чего происходит переход из полупроводникового состояния в металлическое [1, 6]. Во время фазового перехода основные физические характеристики материала, такие как постоянная решетки [7], показатель преломления [8, 9] и удельное сопротивление [10], претерпевают значительные и резкие изменения. Так, например, под действием температуры происходит мартенситное превращение, сопровождаемое резким изменением электропроводности, вплоть до 10^5 раз. Из-за таких необычных свойств VO_2 рассматривается как основа для многих новых функциональных устройств, таких как резистивные переключатели, резистивные элементы памяти, тепловые переключатели, голографические носители записи, перестраиваемые отражающие зеркала, энергоэффективные окна и многое другое [11–14].

До недавнего времени в основном синтезировались и исследовались поликристаллические пленки VO_2 . Формирование структур и устройств на основе пленок VO_2 имеет ряд существенных ограничений. Например, из-за структурного фазового перехода, когда кристаллическая решетка VO_2 трансформируется из моноклинной (M) полупроводниковой в тетрагональную (R) металлическую фазу, происходит изменение постоянной решетки почти на 1 %, что приводит к появлению сильных механических напряжений на границе раздела с подложкой и последующему образованию трещин в структурах VO_2 [15]. Совсем недавно количество переключений, которое выдерживали пленки из-за возникающих механических напряжений, не превышало 10^6 раз. В связи с этим в последние годы наблюдается всплеск интереса к наноразмерным структурам VO_2 , в частности к нанокристаллам. Такие объекты имеют малую площадь контакта с подложкой и большое отношение поверхности к объему, поэтому при фазовом переходе возникающие механические напряжения оказываются ниже предела упругости в них. Это существенным образом улучшает их стабильность и долговечность при многократных переключениях. Показано, что отдельные кристаллиты VO_2 выдерживают более 10^{11} циклов переключения без существенного ухудшения своих свойств [16], что чрезвычайно важно для практических применений. Хотя наноструктуры VO_2 имеют большие перспективы для практических применений, в настоящий момент отсутствует технология формирования высококачественных упорядоченных массивов наноструктур VO_2 .

Известно два подхода формирования наноструктур – сверху-вниз и снизу-вверх [17, 18]. Первый основывается на формировании наноструктур за счет разделения объемного материала на составные части, отдельные наноструктуры [19]. Второй – за счет самосборки наноструктур из атомов или молекул благодаря соблюдению принципа минимизации энергии системы [20]. В работе [16] описан перспективный метод синтеза упорядоченного массива нанокристаллов диоксида ванадия на вершинах острых кремниевых пирамид. Однако отсутствуют методы формирования упорядоченных массивов нанокристаллов VO_2 с заранее заданной геометрией и свойствами из сплошных поликристаллических пленок VO_2 .

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволяет формировать прецизионные наноструктуры с помощью сканирующей зондовой литографии (СЗЛ) [21]. При этом формируемые наноструктуры обладают предельно малыми размерами, и формируются в строго заданных местах. Зондовое электрохимическое окисление является процессом анодного окисления, локализованным в водяном мениске между иглой АСМ и поверхностью образца, который образуется под действием

капиллярных сил в нормальных атмосферных условиях. Большой вклад в процесс окисления вносит электрическое поле: оно способствует диссоциации молекулы воды на анионы и катионы и отвечает за их миграцию к поверхности образца для последующего окисления. Этот поток заряженных ионов между острием АСМ-зонда и образцом связан с фарадеевским током, который экспериментально измерялся на уровне единиц пикоампер [22–24]. Сверхвысокое электрическое поле, формирующееся в процессе электрохимической реакции, составляет порядка 10^9 – 10^{10} В/м вблизи острия зонда, что позволяет за счет сильной локализации формировать объекты с латеральными размерами менее 5 нм [25]. Таким образом, с помощью СЗЛ возможно формирование упорядоченных массивов наноструктур, в том числе одиночных нанокристаллов из кристаллических пленок.

В данной работе впервые сообщается о проведении АСМ-нанолитографии тонких поликристаллических пленок диоксида ванадия, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы. Настоящее исследование сосредоточено на модификациях поверхностей пленок VO_2 при приложении положительного напряжения к исследуемым образцам. Проанализировано влияние величины и длительности приложенного напряжения, скорости перемещения АСМ-зонда, относительной влажности воздуха на качество нанолитографического рисунка. Показано, что в области контакта АСМ-зонда с поверхностью пленок VO_2 формируются выпуклые области, состоящие из пентаоксида ванадия (V_2O_5). Полученные окисленные структуры, полностью растворяясь в воде, разделяют сплошную поликристаллическую пленку VO_2 на отдельные наноструктуры с четко заданными размерами. Данный способ перспективен для создания упорядоченных массивов нанокристаллов VO_2 из поликристаллических пленок для нанофотоники и нанoeлектроники.

1. Описание эксперимента

Поликристаллические пленки VO_2 были сформированы на проводящих подложках п-кремния ($0,001 \dots 0,005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием кремний-органического прекурсора ацетилацетоната ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$) 98 % (Aldrich, США) [26]. Использовался двухзонный горизонтальный реактор при давлении 2 торр. Пары прекурсора вводились в реактор с потоком аргона. Окислителем был кислород. Температура синтеза составляла 500°C , длительность – один час. Характеризация полученных пленок проводилась с использованием дифракционных измерений в θ - 2θ режиме на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Электрические измерения пленок VO_2 при разных температурах были проведены при помощи стандартного двухконтактного метода измерений. Омические контакты были сформированы при помощи прижимных вольфрамовых игл. В качестве нагревательного элемента использовался элемент Пельтье. Исследования морфологии и СЗЛ проводились на атомно-силовом микроскопе Solver P47 Pro (NT – MDT, Россия) в контактном режиме. Контроль остроты и проводимости кантилеверов осуществлялся на калибровочных образцах. В экспериментах использовались кремниевые зонды $\text{HA}_\text{C}/\text{W}_2\text{C}$ (жесткость балок – $0,26$ и $0,65 \pm 20\%$ Н/м) с проводящим покрытием из карбида вольфрама (TipsNano, Россия). Радиус закругления игл кантилеверов с учетом проводящего покрытия составлял не более 35 нм.

2. Результаты и обсуждение

АСМ-изображение поверхности синтезированных пленок приведено на рис. 1, *а*. Средний размер кристаллов составляет 100 нм, шероховатость пленки составляет около 80 нм. Все синтезированные пленки были исследованы методом рентгеноструктурного анализа, типичный результат показан на рис. 1, *б*. Как видно из этого рисунка, в спектре пленки, выращенной на Si-подложке, присутствуют рефлексы только М-фазы с характерными пиками (011), (200) и (022). Для определения параметров фазового перехода полупроводник-металл в пленках VO_2 были измерены температурные зависимости сопротивления в интервале от 30 до 90 °С, как показано на рис. 1, *в*. Измерения сопротивления проводились двухзондовым методом. Схема измерений приведена на врезке в рис. 1, *в*. Температура фазового перехода составляет 72 °С. Отношение сопротивлений до и после фазового перехода $R_1 / R_2 = 30$. Ширина гистерезиса оказалась равной 6 °С. Причина низкого отношения сопротивлений при температурном фазовом переходе связана с последовательным сопротивлением проводящей кремниевой подложки. Полученные результаты свидетельствуют о высоком качестве синтезированных пленок VO_2 , содержащих только одну кристаллическую фазу.

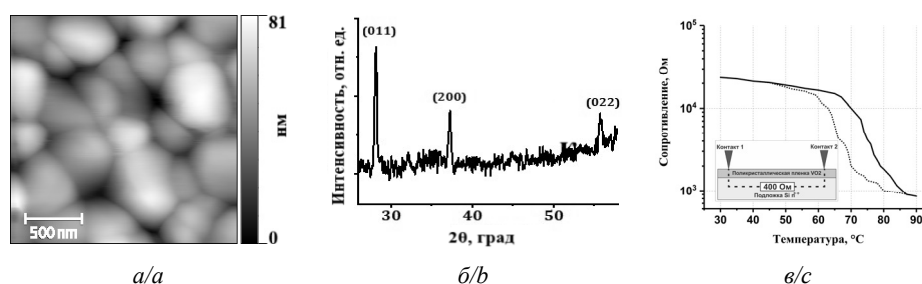


Рис. 1 – Описание исследуемых поликристаллических пленок VO_2 :

a – типичное АСМ – изображение исследуемого образца; *б* – спектр рентгеновской дифракции образца; *в* – график зависимости сопротивления от температуры, демонстрирующий фазовый переход в исследуемой пленке, на вставке под графиком показана схема измерения

Fig. 1 – Characterization of the investigated polycrystalline VO_2 films:

a – Typical AFM image of the sample surface; *b* – XRD spectrum of the sample; *c* – Temperature-resistance plot indicating the phase transition in the examined film. The inset shows the measurement scheme of plot 1c

Для проведения наноструктурирования поликристаллических пленок диоксида ванадия использовалась СЗЛ. При этом между АСМ-зондом и поверхностью образца подавалась разность потенциалов. Известно, что при нормальных условиях между вершиной АСМ-зонда и поверхностью образца образуется водяной мениск [27]. В результате возникает наноэлектролитическая ячейка и происходит электрохимическое окисление, как показано на рис. 2. Молекулы воды, образующие мениск между вершиной АСМ-зонда и поверхностью пленки VO_2 , под действием электрического поля диссоциируют на анионы и катионы. Кроме того, электрическое поле стимулирует их перемещение к поверхности образца, где они вступают в реакцию с атомами ванадия на поверхности пленки VO_2 . Поток ионов между вершиной АСМ-зонда и образцом образует фарадеевский ток.

Происходящие окислительно-восстановительные реакции описываются следующими уравнениями:

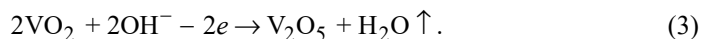
Полное уравнение:



Катод (игла):



Анод (образец):



В результате СЗЛ в местах контакта АСМ-зонда с поверхностью пленки возникают выпуклые области размером от нескольких единиц до нескольких сотен нанометров.

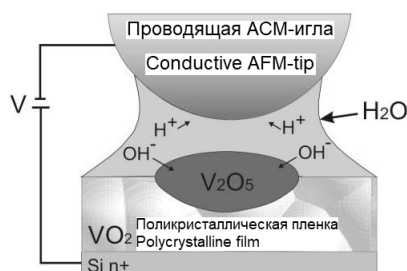


Рис. 2 – Схематичное изображение наноэлектролитической ячейки, возникающей в процессе электрохимической зондовой литографии между вершиной АСМ-иглы и поликристаллической пленкой VO₂

Fig. 2 – Schematic view of the nanoelectrolyte cell created in the process of electrochemical probe lithography taking place between the AFM tip and the polycrystalline VO₂ film

Далее будут рассмотрены основные факторы, влияющие на СЗЛ поликристаллических пленок VO₂, такие как относительная влажность воздуха, напряжение и длительность прикладываемого импульса напряжения. Ранее, в случае аморфных пленок VO_x, было установлено, что чем меньше ванадия V⁺⁵ в пленке VO_x, тем сильнее проявляется эффект окисления [28]. Поэтому ожидается, что наблюдаемый эффект локального анодного окисления будет более значительным в пленках, содержащих только VO₂. В ходе экспериментов было обнаружено, что с увеличением приложенного напряжения увеличиваются высота и поперечный размер наноструктур, образующихся в процессе окисления. Существенное влияние на процесс окисления оказывает относительная влажность воздуха. Например, на рис. 3 представлена серия вертикальных наноструктур, сформированных локальным анодным окислением в зависимости от величины приложенного напряжения.

В процессе литографии скорость перемещения зонда составляла 0,6 мкм/с, длительность импульса – 2000 мс; относительная влажность воздуха в случае рис. 3, а составляла 50 %, в случае рис. 3, б – 70 %. При относительной влажности менее 50 % окислительная реакция не наблюдалась. Пороговое напряжение для окислительной реакции при влажности 50 % составляло 5 В, а высота наноструктур – 30 нм. При увеличении напряжения наблюдается незначительное увеличение высоты. На рис. 3, в показана графическая зависимость высоты окисленной области от величины напряжения при относительной влажности воздуха 50 % и 70 %, соответственно. При относительной влажности воздуха 70 % реакция окисления протекает при более низких напряжениях, и наблюдаемый эффект многократно усиливается при одинаковых значениях напряжения.

Для исследования влияния длительности прикладываемого импульса напряжения на процесс СЗЛ была проведена серия экспериментов с изменением длительности импульса в диапазоне от 100 до 2000 мс при напряжении 10 В и отно-

сительной влажности воздуха 70 %. На рис. 4 представлена зависимость высоты образованных окисленных структур от длительности прикладываемого импульса напряжения. Полученная зависимость аппроксимируется логарифмическим законом, что соответствует модели Кабрера–Мотта [29].

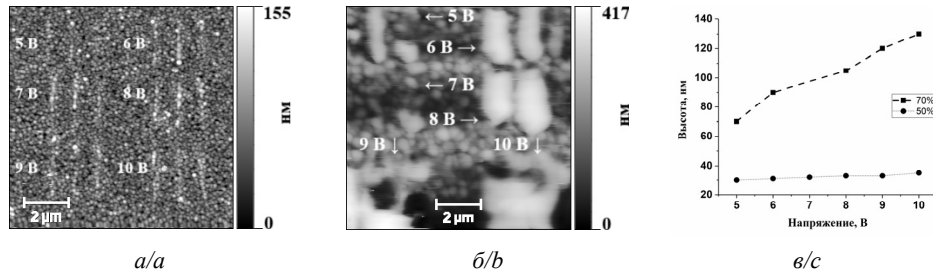


Рис. 3 – АСМ-изображения вертикальных литографических линий при напряжении от 5 до 10 В и относительной влажности воздуха:

a – 50 %; *б* – 70 %; *в* – график зависимости высоты сформированных наноструктур от напряжения при влажности 50 и 70 %

Fig. 3 – AFM images of the vertical lithographic lines at voltages ranging from 5 to 10 V and relative humidity:

a – 50 %; *b* – 70 %; *c* – plot of the height dependence of the formed nanostructures on the voltage at humidity of 50 and 70 %

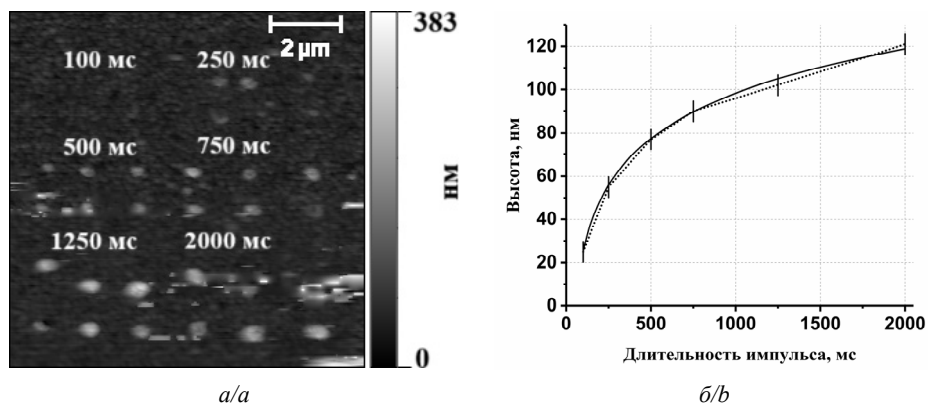


Рис. 4 – Влияние длительности импульса приложенного напряжения на размеры окисленных областей:

a – АСМ-изображение массива литографических точек при длительности импульса от 100 до 2000 мс; *б* – зависимость высоты сформированных наноструктур от длительности импульса. Сплошная кривая представляет собой логарифмическую аппроксимацию

Fig. 4 – Influence of the applied voltage pulse duration on sizes of oxidized areas:

a – AFM-image of lithographic dot array with pulse duration ranging from 100 to 2000 ms; *b* – dependence of the formed nanostructures height on the pulse duration. Full line is a logarithmic approximation

Эта модель рассматривает влияние электронного и ионного токов в процессе окисления, меньший из которых является лимитирующим. При достижении существенной толщины выращенного оксида h_c сопротивление для электронного тока становится значительным, и он больше не может компенсировать положительный диффузионный ионный ток. Впоследствии изменение толщины окисленной области h от длительности импульса описывается по логарифмическому закону:

$$h = h_c \ln \left(\frac{t}{t_0} \right), \quad (4)$$

где t_0 – минимальная длительность импульса для окисления структуры; t – действительное значение. Из данного уравнения мы можем получить кинетику роста окисленной области:

$$\frac{dh}{dt} = v_0 \exp \left(-\frac{h}{h_c} \right), \quad (5)$$

где v_0 – начальная скорость окисления, выражающаяся формулой

$$v_0 = \frac{h_c}{t_0}, \quad (6)$$

высота окисленной области h_c вычисляется по формуле

$$h_c = \hbar(8mE_a)^{-1/2}, \quad (7)$$

где E_a – энергия, необходимая для начала процесса локального анодного окисления.

Согласно модели Кабрера–Мотта были определены критическая толщина оксида ($h_c = 32$ нм), начальная скорость окисления ($v_0 = 0,64$ нм/мс) и энергия активации процесса окисления ($E_a = 0,7$ мэВ). Малое значение E_a объясняется высокой скоростью процесса окисления, обусловленной высоким значением относительной влажности (~70 %) и сильным электрическим полем вблизи вершины АСМ-зонда.

Кроме того, было показано, что при СЗЛ на поликристаллической пленке VO_2 возможно формирование наноструктур заданной формы. Для демонстрации возможностей метода был сформирован литографический рисунок, состоящий из квадратов с длиной стороны 12, 10 и 8 мкм. Внутри самого маленького квадрата располагался двумерный массив нанопроволок длиной 2 мкм. Наноструктурирование происходило при следующих параметрах СЗЛ: величина и длительность прикладываемого импульса напряжения – 10 В и 2000 мс соответственно, скорость перемещения зонда – 0,6 мкм/с, температура окружающей среды – 25 °С, относительная влажность воздуха – 70 %. Во время перемещения АСМ-зонда по поверхности образца величина и длительность прикладываемого импульса напряжения оставались неизменными. В результате проведенной зондовой нанолитографии на поверхности поликристаллической пленки VO_2 были получены три квадрата с различной длиной сторон и восемь линий длиной 2 мкм. Минимальная высота полученных структур составила 20 нм, а максимальная – 140 нм. Известно, что высшая форма оксида ванадия V_2O_5 является водорастворимой [30].

Предполагая, что при СЗЛ происходит процесс окисления, мы провели эксперимент по удалению предельного оксида с помощью воды. Для этого образец погружали в деионизированную воду на 2 мин. Наблюдаемое полное удаление образовавшихся окисленных наноструктур с поверхности поликристаллической пленки на рис. 5 подтвердило наше предположение. Образование канавок в окисленных областях после травления свидетельствует о том, что процесс окисления происходит как на поверхности, так и внутри оксидной структуры. На рис. 5, а и б приведены АСМ-изображения сформированных окисленных областей до и после травления V_2O_5 . На профилях из рис. 5, в и г видно, что высоты наноструктур, сформированных в результате проведения зондовой нанолитографии, лежат в диапазоне от 30 до 140 нм, а глубины наноканавок, сформированных в результате

травления в воде, лежат в диапазоне от 30 до 60 нм. При этом латеральные размеры наноканавок совпадают с размерами окисленных областей. Плотность V_2O_5 на 40 % меньше плотности VO_2 . Поэтому объем окисленной структуры должен был увеличиться примерно в 1,5 раза. Однако, по нашим расчетам, объем окисленной области увеличился до двух раз. Мы считаем, что избыточный объем образующегося V_2O_5 связан с пористостью формируемых структур.

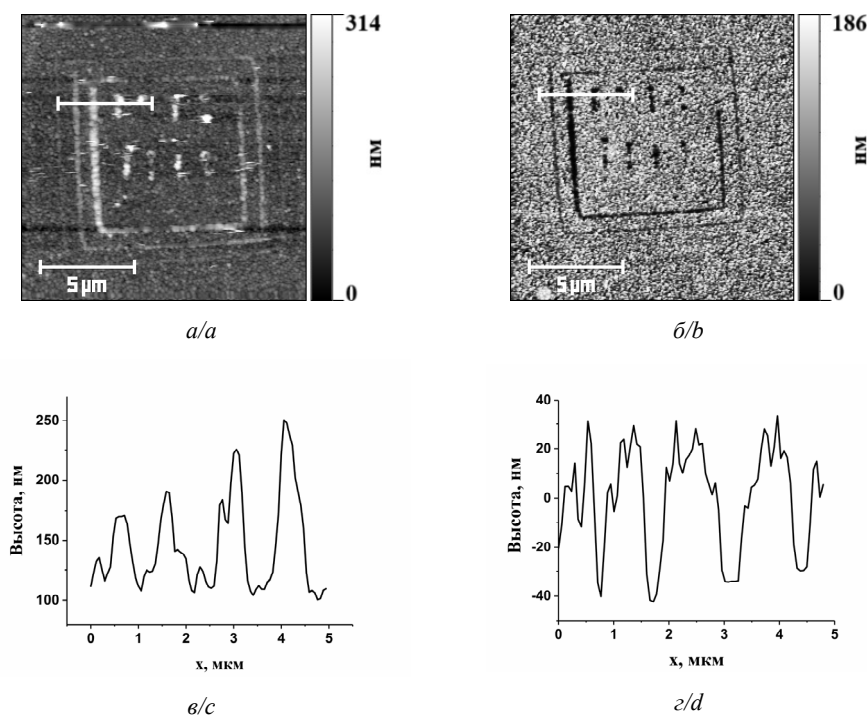


Рис. 5 – Формирование наноструктур на поликристаллической пленке VO_2 : *a* – АСМ-изображение окисленных областей, полученных методом СЗЛ; *b* – АСМ-изображение сформированных наноструктур после травления V_2O_5 в деионизированной воде; *в*, *г* – профили поперечных сечений, измеренные вдоль белых отрезков на рис. 5, *a* и *b*

Fig. 5 – Nanostructures formation on polycrystalline VO_2 film:

a – AFM image of oxidized regions by scanning probe lithography; *b* – AFM image of formed nanostructures after etching V_2O_5 in deionized water; *c*, *d* – Cross-section profiles measured along the white lines in Fig. 5, *a*, *b*

Заключение

Впервые проведена нанолитография поликристаллических пленок диоксида ванадия с помощью сканирующей зондовой литографии. В результате локальной модификации поликристаллической пленки с помощью АСМ-зонда ионы ванадия V^{+4} переходят в высшее состояние окисления V^{+5} . При этом происходит локальное увеличение объема пленки примерно в 2 раза. Процесс окисления поликристаллической пленки происходит только при относительной влажности воздуха более 50 %. Геометрические размеры формируемых литографических рисунков возрастают с ростом относительной влажности воздуха, а также величины и длительности прикладываемого напряжения. Процесс локального анодного окисле-

ния с хорошей точностью описывается моделью Кабрера–Мотта. Латеральные размеры формируемых структур сильно зависят от локализации поля и, следовательно, от формы и радиуса кривизны АСМ-зонда. Формируемые окисленные структуры V_2O_5 полностью растворяются в воде и разделяют сплошную поликристаллическую пленку VO_2 на отдельные наноструктуры со строго заданными размерами. Данный способ эффективен для формирования наноструктур и упорядоченных массивов нанокристаллов из кристаллических пленок VO_2 . Описанный метод перспективен для формирования базовых элементов нанопотоники и наноэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Morin F.J.** Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature // *Physical Review Letters*. – 1959. – Vol. 3. – P. 34–36. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.3.34.
2. **Stefanovich G., Pergament A., Stefanovich D.** Electrical switching and Mott transition in VO_2 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2000. – Vol. 12. – P. 8837–8845. – DOI: 10.1088/0953-8984/12/41/310.
3. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO_2 / M.F. Becker, A.B. Buckman, R.M. Walser, T. Lépine, P. Georges, A. Brun // *Applied Physics Letter*. – 1994. – Vol. 65. – P. 1507–1509. – DOI: 10.1063/1.112974.
4. Measurement of a solid-state triple point at the metal–insulator transition in VO_2 / J.H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Cobden // *Nature*. – 2013. – Vol. 500. – P. 431–434. – DOI: 10.1038/nature12425.
5. Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO_2 thin film / H. Koo, S. Yoon, O.J. Kwon, K.E. Ko, D. Shin, S.H. Bae, S.H. Chang, C. Park // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47. – P. 6397–6401. – DOI: 10.1007/s10853-012-6565-1.
6. Control of the metal–insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy / N.B. Aetukuri, A.X. Gray, M. Drouard, M. Cossale, L. Gao, A.H. Reid, R. Kukreja, H. Ohldag, C.A. Jenkins, E. Arenholz, K.P. Roche, H.A. Dürr, M.G. Samant, S.S.P. Parkin // *Nature Physics*. – 2013. – Vol. 9. – P. 661–666. – DOI: 10.1038/nphys2733.
7. **Kittiwatanakul S., Wolf S.A., Lu J.** Large epitaxial bi-axial strain induces a Mott-like phase transition in VO_2 // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105. – P. 073112. – DOI: 10.1063/1.4893326.
8. Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry / J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, G. Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza // *Optics Communications*. – 2011. – Vol. 28. – P. 807–812. – DOI: 10.1016/j.optcom.2010.10.009.
9. **Sun J., Pribil G.K.** Analyzing optical properties of thin vanadium oxide films through semiconductor-to-metal phase transition using spectroscopic ellipsometry // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 421. – P. 819–823. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.125.
10. **Schlag H.J., Scherber W.** New sputter process for VO_2 thin films and examination with MIS-elements and C–V-measurements // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 366. – P. 28–31. – DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00711-2.
11. **Yang Z., Ko C., Ramanathan S.** Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions // *Annual Review of Materials Research*. – 2011. – Vol. 41. – P. 337–367. – DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-100347.
12. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO_2 / M. Nakano, K. Shibuya, N. Ogawa, T. Hatano, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Tokura // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103. – P. 153503. – DOI: 10.1063/1.4824621.
13. Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial: perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance / M.A. Kats, R. Blanchard, S. Zhang, P. Genevet, C. Ko, S. Ramanathan, F. Capasso // *Physical Review X*. – 2013. – Vol. 3. – P. 041004. – DOI: 10.1103/PhysRevX.3.041004.

14. On-chip photonic memory elements employing phase-change materials / C. Rios, P. Hosseini, C.D. Wright, H. Bhaskaran, W.H.P. Pernice // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 26. – P. 1372–1377. – DOI: 10.1002/adma.201304476.
15. CMOS and beyond: logic switches for terascale integrated circuits / ed. by T.-J.K. Liu, K. Kuhn. – Cambridge: Cambridge University Press, 2015. – 420 p. – DOI: 10.1017/CBO9781107337886.
16. A new approach to the fabrication of VO₂ nanoswitches with ultra-low energy consumption / V.Y. Prinz, S.V. Mutilin, L.V. Yakovkina, A.K. Gutakovskii, A.I. Komonov // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – P. 3443–3454. – DOI: 10.1039/C9NR08712E.
17. New approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques / B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, G.M. Whitesides // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105. – P. 1171–1196. – DOI: 10.1021/cr030076o.
18. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: techniques, applications & future prospects / A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 170. – P. 2–27. – DOI: 10.1016/j.cis.2011.11.001.
19. **Chen Y.** Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: a review // *Microelectronic Engineering*. – 2015. – Vol. 135. – P. 57–72. – DOI: 10.1016/j.mee.2015.02.042.
20. **Zinkle S.J., Busby J.T.** Structural materials for fission & fusion energy // *Materials Today*. – 2009. – Vol. 12. – P. 12–19. – DOI: 10.1016/S1369-7021(09)70294-9.
21. Scanning probe lithography: state-of-the-art and future perspectives / P. Fan, J. Gao, H. Mao, Y. Geng, Y. Yan, Y. Wang, X. Luo // *Micromachines*. – 2022. – Vol. 13. – P. 228. – DOI: 10.3390/mi13020228.
22. Faradaic current detection during anodic oxidation of the H passivated p-Si (001) surface with controlled relative humidity / H. Kuramochi, F. Pérez-Murano, J.A. Dagata, H. Yokoyama // *Nanotechnology*. – 2003. – Vol. 15. – P. 297. – DOI: 10.1088/0957-4484/15/3/012.
23. In situ detection of faradaic current in probe oxidation using a dynamic force microscope / H. Kuramochi, K. Ando, T. Tokizaki, H. Yokoyama // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 84. – P. 4005–4007. – DOI: 10.1063/1.1748842.
24. Measurement of faradaic current during AFM local oxidation of magnetic metal thin films / Y. Takemura, Y. Shimada, G. Watanabe, T. Yamada, J.I. Shirakashi // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – Vol. 61. – P. 1147. – DOI: 10.1088/1742-6596/61/1/227.
25. **Martinez J., Martinez R.V., Garcia R.** Silicon nanowire transistors with a channel width of 4 nm fabricated by atomic force microscope nanolithography // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8. – P. 3636–3639. – DOI: 10.1021/nl801599k.
26. MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films / L.V. Yakovkina, S.V. Mutilin, V.Y. Prinz, T.P. Smirnova, V.R. Shayapov, I.V. Korol'kov, N.D. Volchok // *Journal of Materials Science*. – 2017. – Vol. 52. – P. 4061–4069. – DOI: 10.1007/s10853-016-0669-y.
27. **Garcia R., Knoll A.W., Riedo E.** Advanced scanning probe lithography // *Nature Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 9. – P. 577–587. – DOI: 10.1038/nnano.2014.157.
28. Nanolithography of amorphous vanadium oxide films using an atomic force microscope / A.I. Komonov, N.D. Mantsurov, S.V. Mutilin, B.V. Voloshin, V.A. Seleznev // *Proceedings of IEEE 23rd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM)*. – IEEE, 2022. – P. 20–24. – DOI: 10.1109/EDM55285.2022.9855164.
29. **Cabrera N., Mott N.F.** Theory of the oxidation of metals // *Reports on Progress in Physics*. – 1949. – Vol. 12. – P. 163. – DOI: 10.1088/0034-4885/12/1/308.
30. **Trypuć M., Kielkowska U., Chalal M.** Solubility investigations in the NaCl + V₂O₅ + H₂O system from 293 K to 323 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2002. – Vol. 4. – P. 765–767. – DOI: 10.1021/je010212r.

FORMATION OF NANOSTRUCTURES FROM VANADIUM DIOXIDE POLYCRYSTALLINE FILMS USING AN ATOMIC FORCE MICROSCOPE

Mantsurov^{1,2} N.D., Komonov² A. I., Mutilin² S.V.,
Kichay³ V.N., Yakovkina³ L.V.

¹Novosibirsk State Technical University

²Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS

³Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

Vanadium dioxide (VO₂) undergoes a reversible first-order metal-insulator phase transition near room temperature, accompanied by a structural phase transition. This causes a significant change in its electrical and optical properties, making it useful for practical applications. VO₂-based nanostructures exhibit notable mechanical resistance to structural transition caused by their small size and demonstrate vivid properties during the phase transition. Obtaining VO₂ nanostructures is an extremely demanded objective. This research study presents the use of scanning probe lithography techniques to fabricate nanostructures on polycrystalline VO₂ films. The present study focuses on the modification of VO₂ films when a positive bias is applied to the sample. The effect of the value and duration of the applied voltage, relative humidity on the quality of the formed nanolithographic pattern was analyzed. The oxidation mechanism was determined. It was found that as a result of local anodic oxidation the formed oxide structures consisting of vanadium penta-oxide (V₂O₅) completely dissolve in water. This process leads to the separation of the continuous polycrystalline VO₂ film into individual nanostructures with precise dimensions. The presented method of forming nanostructures from crystalline VO₂ films is promising for nanophotonics and nanoelectronics.

Keywords: vanadium dioxide, atomic force microscopy, nanolithography, chemical vapor deposition, scanning probe lithography.

DOI: 10.17212/1727-2769-2024-1-48-61

REFERENCES

1. Morin F.J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Physical Review Letters*, 1959, vol. 3, pp. 34–36. DOI: 10.1103/PhysRevLett.3.34.
2. Stefanovich G., Pergament A., Stefanovich D. Electrical switching and Mott transition in VO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, vol. 12, pp. 8837–8845. DOI: 10.1088/0953-8984/12/41/310.
3. Becker M.F., Buckman A.B., Walser R.M., Lépine T., Georges P., Brun A. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂. *Applied Physics Letters*, 1994, vol. 65, pp. 1507–1509. DOI: 10.1063/1.112974.
4. Park J.H., Coy J.M., Kasirga T.S., Huang C., Fei Z., Hunter S., Cobden D.H. Measurement of a solid-state triple point at the metal–insulator transition in VO₂. *Nature*, 2013, vol. 500, pp. 431–434. DOI: 10.1038/nature12425.
5. Koo H., Yoon S., Kwon O.J., Ko K.E., Shin D., Bae S.H., Chang S.H., Park C. Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO₂ thin film. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, pp. 6397–6401. DOI: 10.1007/s10853-012-6565-1.
6. Aetukuri N.B., Gray A.X., Drouard M., Cossale M., Gao L., Reid A.H., Kukreja R., Ohldag H., Jenkins C.A., Arenholz E., Roche K.P., Dürr H.A., Samant M.G., Parkin S.S.P. Control of the metal–insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy. *Nature Physics*, 2013, vol. 9, pp. 661–666. DOI: 10.1038/nphys2733.
7. Kittiwatanakul S., Wolf S.A., Lu J. Large epitaxial bi-axial strain induces a Mott-like phase transition in VO₂. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, p. 073112. DOI: 10.1063/1.4893326.
8. Kana Kana J.B., Ndjaka J.M., Vignaud G., Gibaud A., Maaza M. Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. *Optics Communications*, 2011, vol. 284, pp. 807–812. DOI: 10.1016/j.optcom.2010.10.009.

9. Sun J., Pribil G.K. Analyzing optical properties of thin vanadium oxide films through semiconductor-to-metal phase transition using spectroscopic ellipsometry. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 421, pp. 819–823. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.125.
10. Schlag H.J., Scherber W. New sputter process for VO₂ thin films and examination with MIS-elements and C–V-measurements. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 366, pp. 28–31. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00711-2.
11. Yang Z., Ko C., Ramanathan S. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions. *Annual Review of Materials Research*, 2011, vol. 41, pp. 337–367. DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-100347.
12. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N., Hatano T., Kawasaki M., Iwasa Y., Tokura Y. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 103, p. 153503. DOI: 10.1063/1.4824621.
13. Kats M.A., Blanchard R., Zhang S., Genevet P., Ko C., Ramanathan S., Capasso F. Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial: perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance. *Physical Review X*, 2013, vol. 3, p. 041004. DOI: 10.1103/PhysRevX.3.041004.
14. Rios C., Hosseini P., Wright C.D., Bhaskaran H., Pernice W.H.P. On-chip photonic memory elements employing phase-change materials. *Advanced Materials*, 2013, vol. 26, pp. 1372–1377. DOI: 10.1002/adma.201304476.
15. Liu T. J. K., Kuhn K., eds. *CMOS and beyond: logic switches for terascale integrated circuits*. Cambridge University Press, 2015. 420 p. DOI: 10.1017/CBO9781107337886.
16. Prinz V.Y., Mutilin S.V., Yakovkina L.V., Gutakovskii A.K., Komonov A.I. A new approach to the fabrication of VO₂ nanoswitches with ultra-low energy consumption. *Nanoscale*, 2020, vol. 12, pp. 3443–3454. DOI: 10.1039/C9NR08712E.
17. Gates B.D., Xu Q., Stewart M., Ryan D., Willson C.G., Whitesides G.M. New approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews*, 2005, vol. 105, pp. 1171–1196. DOI: 10.1021/cr030076o.
18. Biswas A., Bayer I.S., Biris A.S., Wang T., Dervishi E., Faupel F. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, vol. 170, pp. 2–27. DOI: 10.1016/j.cis.2011.11.001.
19. Chen Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: a review. *Micro-electronic Engineering*, 2015, vol. 135, pp. 57–72. DOI: 10.1016/j.mee.2015.02.042.
20. Zinkle S.J., Busby J.T. Structural materials for fission & fusion energy. *Materials Today*, 2009, vol. 12, pp. 12–19. DOI: 10.1016/S1369-7021(09)70294-9.
21. Fan P., Gao J., Mao H., Geng Y., Yan Y., Wang Y., Luo X. Scanning probe lithography: State-of-the-art and future perspectives. *Micromachines*, 2022, vol. 13, p. 228. DOI: 10.3390/mi13020228.
22. Kuramochi H., Pérez-Murano F., Dagata J.A., Yokoyama H. Faradaic current detection during anodic oxidation of the H passivated p-Si (001) surface with controlled relative humidity. *Nanotechnology*, 2003, vol. 15, p. 297. DOI: 10.1088/0957-4484/15/3/012.
23. Kuramochi H., Ando K., Tokizaki T., Yokoyama H. In situ detection of faradaic current in probe oxidation using a dynamic force microscope. *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, pp. 4005–4007. DOI: 10.1063/1.1748842.
24. Takemura Y., Shimada Y., Watanabe G., Yamada T., Shirakashi J.I. Measurement of faradaic current during AFM local oxidation of magnetic metal thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 61, p. 1147. DOI: 10.1088/1742-6596/61/1/227.
25. Martinez J., Martinez R.V., Garcia R. Silicon nanowire transistors with a channel width of 4 nm fabricated by atomic force microscope nanolithography. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, pp. 3636–3639. DOI: 10.1021/nl801599k.
26. Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Y., Smirnova T.P., Shayapov V.R., Korol'kov I.V., Volchok N.D. MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, pp. 4061–4069. DOI: 10.1007/s10853-016-0669-y.
27. Garcia R., Knoll A.W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography. *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, pp. 577–587. DOI: 10.1038/nnano.2014.157.
28. Komonov A.I., Mantsurov N.D., Mutilin S.V., Voloshin B.V., Seleznev V.A. Nanolithography of amorphous vanadium oxide films using an atomic force microscope. *Proceedings of*

- IEEE 23rd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM)*. IEEE, 2022, pp. 20–24. DOI: 10.1109/EDM55285.2022.9855164.
29. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 1949, vol. 12, p. 163. DOI: 10.1088/0034-4885/12/1/308.
 30. Trypuć M., Kielkowska U., Chałat M. Solubility investigations in the $\text{NaCl} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ system from 293 K to 323 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, vol. 4, pp. 765–767. DOI: 10.1021/jc010212r.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Манцуров Никита Дмитриевич – родился в 2000 году, магистрант второго года обучения НГТУ. Инженер в лаборатории физики и технологии трехмерных наноструктур ИФП СО РАН. Область научных интересов: атомно-силовая микроскопия, оксиды ванадия, наноструктуры, сканирующая зондовая литография. Опубликовано две научные работы. (Адрес: 630073, Россия, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20. E-mail: zimos.sr@gmail.com).

Mantsurov Nikita Dmitriyevich (b. 2000) – 2nd year master's student at NSTU, engineer at the Laboratory of Physics and Technology of Three-Dimensional Nanostructures at the Institute of Semiconductor Physics SB RAS. His research interests cover atomic-force microscopy, vanadium oxides, nanostructures, and scanning probe lithography. He has published 2 scientific papers. (Address: 20, Karl Marx Av., Novosibirsk, 630073, Russia. E-mail: zimos.sr@gmail.com).



Комонов Александр Иванович – родился в 1985 году. Окончил факультет радиотехники и электроники НГТУ в 2010 году. Инженер в лаборатории физики и технологии трехмерных наноструктур ИФП СО РАН. Область научных интересов: атомно-силовая микроскопия, сканирующая зондовая литография, графен, графеноподобные материалы, тонкие пленки, вертикальные ван-дер-ваальсовы гетероструктуры, оксиды ванадия, наноструктуры VO_2 . Опубликовано 22 научные работы. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13. E-mail: komonov@isp.nsc.ru).

Komonov Aleksandr Ivanovich (b. 1985) Graduated from the Faculty of Radio Engineering and Electronics of NSTU in 2010, PhD (Phys. & Math.), engineer at the Laboratory of Physics and Technology of Three-Dimensional Nanostructures at the Institute of Semiconductor Physics, SB RAS. His research interests include atomic force microscopy, scanning probe lithography, graphene, graphene-like materials, thin films, vertical van der Waals heterostructures, vanadium oxides, and VO_2 nanostructures. He has published 22 scientific papers. (Address: 13, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: komonov@isp.nsc.ru).



Мутилин Сергей Владимирович – родился в 1986 году. Окончил физический факультет НГУ в 2009 году. Канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник лаборатории физики и технологии трехмерных наноструктур ИФП СО РАН. Область научных интересов: нейроморфные системы, материалы с фазовым переходом, электрические и оптические модуляторы, нанокристаллы VO_2 . Опубликовано 26 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13. E-mail: mutilin@isp.nsc.ru).

Mutilin Sergey Vladimirovich (b. 1986) Graduated from the Faculty of Physics of NSU in 2009. Candidate of Sciences (Phys. & Math.), researcher at the Laboratory of Physics and Technology of Three-Dimensional Nanostructures at the Institute of Semiconductor Physics SB RAS. His research interests include neuromorphic systems, phase change materials, electrical and optical modulators, and VO_2 nanocrystals. He has published 26 scientific papers. (Address: 630090, 13, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: komonov@isp.nsc.ru).

Кичай Вадим Николаевич – родился в 1966 году. Ведущий инженер в лаборатории функциональных пленок и покрытий ИНХ СО РАН. Область научных интересов: химическое осаждение из газовой фазы, наноструктуры VO₂. Опубликовано 30 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3. E-mail: kichay@niic.nsc.ru).

Kichay Vadim Nikolaevich (b. 1966), leading engineer at the Laboratory of Functional Films and Coatings at the Institute of Inorganic Chemistry SB RAS. His research interests include CVD and VO₂ nanostructures. He has published 30 scientific papers. (Address: 13, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: kichay@niic.nsc.ru).



Яковкина Любовь Владимировна – родилась в 1950 году, Окончила факультет естественных наук НГУ в 1974 году. Канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории функциональных пленок и покрытий ИНХ СО РАН. Область научных интересов: химическое осаждение из газовой фазы, наноструктуры VO₂. Опубликовано 80 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3. E-mail: yakovk@niic.nsc.ru).

Yakovkina Lyubov Vladimirovna (b. 1950) Graduated from the Faculty of Natural Sciences of NSU in 1974. Candidate of Sciences (Chem.), senior researcher at the Laboratory of Functional Films and Coatings at the Institute of Inorganic Chemistry SB RAS. Her research interests include CVD and VO₂ nanostructures. She has published 80 scientific papers. (Address: 13, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: yakovk@niic.nsc.ru).

Статья поступила 17 февраля 2024 г.
Received February 17, 2024

To Reference:

Mantsurov N.D., Komonov A.I., Mutilin S.V., Kichay V.N., Yakovkina L.V. Formirovanie nanostruktur iz polikristallicheskich plenok dioksida vanadiya s pomoshch'yu skaniruyushchei zondovoi litografii [Formation of nanostructures from vanadium dioxide polycrystalline films using an atomic force microscope]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii = Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2024, no. 1 (62), pp. 48–61. DOI: 10.17212/1727-2769-2024-1-48-61.