

06;12

## Синтез и модификация микро- и наностержней из оксидов ванадия

© А.И. Сидоров, О.П. Виноградова, 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: aisorov@newmail.ru

В окончательной редакции 30 июля 2007 г.

Разработан метод синтеза монокристаллических микро- и наностержней из пентоксида ванадия, основанный на термическом разложении паров хлорида ванадия. Данный метод позволяет выращивать отдельные микро- и наностержни толщиной  $50\text{ nm} - 5\text{ }\mu\text{m}$  и длиной до  $5\text{ }\mu\text{m}$ , планарные решетки, а также трехмерные структуры. Показана возможность модификации данных структур с помощью восстановительных и окислительных реакций. Проведены температурные измерения сопротивления отдельных микро- и наностержней с различной степенью окисления.

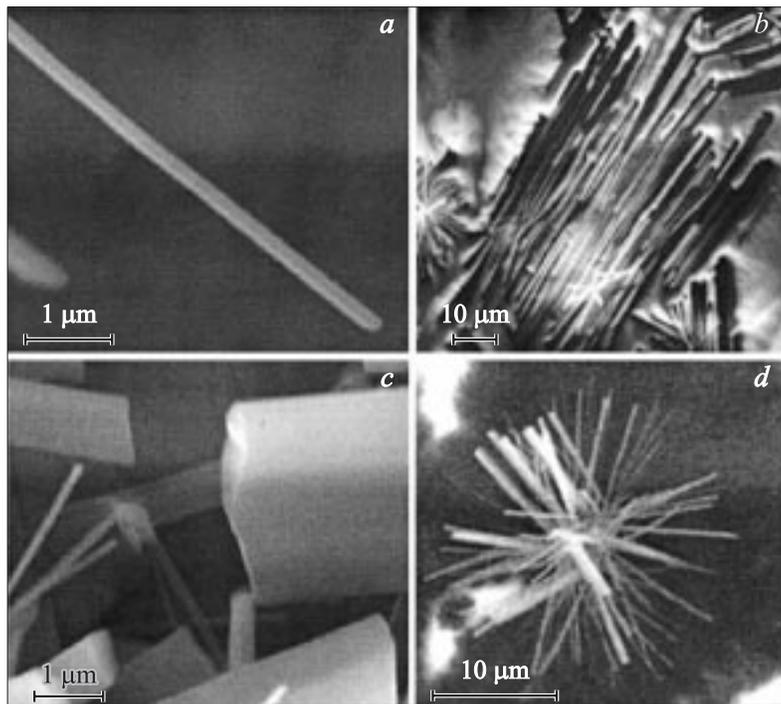
PACS: 61.46.Nk, 68.70.+w

Микро- и наноструктуры из полупроводниковых материалов широко исследуются в последние годы. Интерес к таким структурам определяется возможностью их использования в электронных и оптоэлектронных наноприборах, в катализе, в качестве химических сенсоров и т.д. [1–3]. Наноструктуры из оксидов ванадия являются особенно перспективными с точки зрения создания новых типов наноприборов в связи с тем, что одни оксиды ванадия являются металлами, другие находятся в стабильном полупроводниковом состоянии, третьи обладают обратимым фазовым переходом полупроводник–металл (ФППМ) [4]. Наиболее изученными оксидами ванадия являются  $\text{V}_2\text{O}_3$  с ФППМ при  $T = 168\text{ K}$ ,  $\text{VO}_2$  с ФППМ при  $T = 340\text{ K}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , имеющий стабильное полупроводниковое состояние ( $E_g = 2.2\text{ eV}$ ). Поликристаллические пленки оксидов ванадия используются в электронике и оптике в качестве сред для записи голограмм, в качестве электронных и оптических переключателей, оптических ограничителей [5–7] с быстродействием  $100 - 200\text{ fs}$  [8,9], в качестве газовых сенсоров и электродов для литиевых батарей [10–12]. В настоящее время для синтеза наноструктур из

$V_2O_5$  и  $VO_2$  используются золь-гельный [13,14] и газотранспортный методы [15,16]. Перспективным методом для синтеза наноструктур из оксидов металлов является метод термического разложения паров хлорида металла [17], который, однако, для синтеза нанокристаллов оксидов ванадия до сих пор не применялся. В нашей работе представлены результаты применения данного метода для синтеза различных типов микро- и наноструктур из  $V_2O_5$  и показана возможность их трансформации в другие оксиды ванадия.

Синтез наноструктур проводился следующим образом. Подложка из кварцевого стекла, слюды или кремния помещалась в смесь паров хлорида ванадия с воздухом при атмосферном давлении и нагревалась до  $500\text{--}550^\circ\text{C}$ . Концентрация паров хлорида ванадия составляла 5–10%, продолжительность синтеза — 10–30 min. Термическое разложение паров хлорида ванадия на нагретой подложке в присутствии кислорода приводило к образованию  $V_2O_5$ . При выбранной температуре и концентрации паров хлорида ванадия  $V_2O_5$  формировался на подложке в виде монокристаллических микро- и наностержней желто-оранжевого цвета. На рис. 1 показаны различные типы микро- и наноструктур, которые могут быть синтезированы данным методом. Во-первых, это отдельно стоящие на подложке микро- и наностержни с поперечным размером  $50\text{ nm}\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$  и длиной до  $7\text{ mm}$  (рис. 1, *a*). Стержни имеют прямоугольное сечение (рис. 1, *b*) с отношением сторон прямоугольника от 1:1 до 1:1.5. Во-вторых, это планарные решетки из микро- и наностержней, расположенных на подложке случайным образом или образующих упорядоченные структуры (рис. 1, *c*). Толщина стержней в решетках составляет  $50\text{ nm}\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ , длина — до  $150\text{ }\mu\text{m}$ . В третьих, это трехмерные структуры из микро- и наностержней, имеющих общую начальную точку роста (рис. 1, *b*). Средний размер таких структур  $5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ . Толщина стержней, из которых они образованы, составляет  $50\text{ nm}\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ , длина — до  $20\text{ }\mu\text{m}$ .

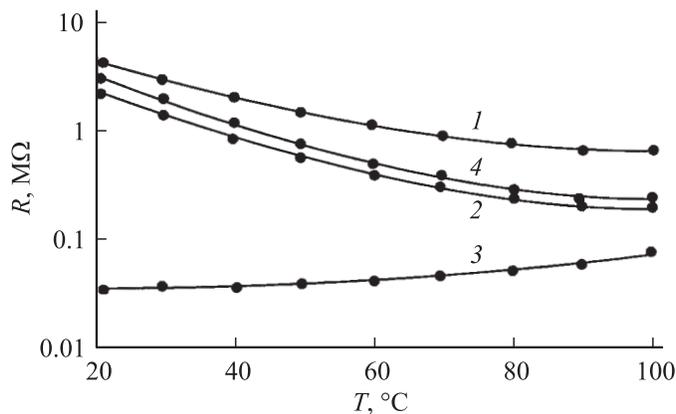
Для выяснения механизма формирования на подложке зародышей наноструктур был проведен следующий эксперимент. На поверхность подложки наносились монослои наночастиц различных материалов:  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $TiO_2$ ,  $BN$ ,  $C$  (графит) и  $V_2O_5$ . Средний размер наночастиц был равен  $30\text{--}50\text{ nm}$ . После этого проводился синтез наноструктур из  $V_2O_5$  с помощью описанного выше метода. Анализ показал, что наночастицы на подложке оказывают негативное влияние на образование зародышей наностержней из  $V_2O_5$  — наностержни растут только на свободных



**Рис. 1.** Изображения синтезированных структур  $V_2O_5$ , полученные с помощью растрового электронного микроскопа CamScan Series 4 DV100.

участках подложки. Исключением явился образец со слоем наночастиц  $V_2O_5$ , на которых образовалось некоторое количество наностержней. Однако и в этом случае плотность наностержней на поверхности наночастиц оказалась значительно меньше, чем на свободной поверхности подложки. Отсюда можно сделать вывод о миграционном механизме образования зародышей наностержней. Миграция атомов, из которых формируется наностержень, по поверхности подложки значительно более эффективна, чем по наночастицам с сильно развитой поверхностью.

Для исследования возможности трансформации микро- и наностержней из  $V_2O_5$  в другие оксиды ванадия микростержни из  $V_2O_5$  толщиной  $5 \mu m$  и длиной  $3 mm$  закреплялись на микроэлектродах



**Рис. 2.** Температурные зависимости сопротивления микро- и наностержней из оксидов ванадия: 1 — до обработки, 2 — 4 ч восстановления в  $H_2$  при  $T = 200^\circ C$ , 3 — 8 ч восстановления в  $H_2$  при  $T = 200^\circ C$ , 4 — 3 ч окисления на воздухе при  $T = 300^\circ C$ .

из вольфрама и подвергались нагреву в атмосфере  $H_2$  при температуре  $T = 200^\circ C$ . На рис. 2 показаны температурные зависимости (в области  $T = 20\text{--}100^\circ C$ ) сопротивления микро- и наностержней до обработки, а также на разных стадиях обработки в  $H_2$ . Для исходного микро- и наностержня с ростом температуры наблюдается падение сопротивления, что характерно для полупроводников. После 4 ч восстановления в  $H_2$  ход зависимости оставался таким же, однако среднее сопротивление микро- и наностержня уменьшалось в 3–5 раз. Еще 4 ч обработки в  $H_2$  приводило к появлению температурной зависимости сопротивления, характерной для металлов. Отжиг микро- и наностержней на воздухе при  $T = 300^\circ C$  в течение 3 ч приводил к восстановлению полупроводниковой зависимости сопротивления от температуры (рис. 2, кривая 4). Ряд оксидов ванадия, ближайших к  $V_2O_5$ , имеет следующий вид [4]:  $V_2O_5\text{--}V_3O_7\text{--}V_4O_9\text{--}V_6O_{13}\text{--}VO_2$ . Первые три оксида являются полупроводниками, остальные два имеют ФППМ при 150 и 340 К соответственно. На основании результатов экспериментов, представленных на рис. 2, можно сделать вывод, что восстановление в водороде позволяет трансформировать микро- и наностержни из фазы  $V_2O_5$  в промежуточные полупроводниковые оксиды ( $V_3O_7$  и  $V_4O_9$ ), а также в оксид  $V_6O_{13}$ , находящийся при  $T > 150\text{ К}$ .

в металлической фазе. Обратный процесс — окисление микростержня из  $V_6O_{13}$  — позволяет превращать его в высшие полупроводниковые оксиды.

Таким образом, в данной работе показано, что разработан новый метод синтеза микро- и наностержней из  $V_2O_5$ , позволяющий получать микроструктуры различных типов. Использование простых восстановительных и окислительных реакций дает возможность модифицировать микроструктуры, преобразуя их в другие оксиды ванадия из ряда Магнели. Микроструктуры на основе оксидов ванадия, синтезированные предложенным методом, могут быть использованы при разработке электронных и оптоэлектронных микро- и наноприборов: полевых транзисторов, оптических переключателей, микроманипуляторов и газовых сенсоров.

## 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. 233 120.
- [4] Bruchner W., Opperman H., Reichelt W. et al. Vanadiumoxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983.
- [5] Коновалова О.П., Сидоров А.И., Шаганов И.И. // Оптик. журн. 1999. Т. 66. В. 5. С. 13.
- [6] Fukuruma M., Zembutsu S., Miyazawa S. // Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 265.
- [7] Данилов О.Б., Мухеева О.П., Сидоров А.И. и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 1. С. 77.
- [8] Becker M.F., Buckman A.B., Walser R.M. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 2404.
- [9] Cavallieri A., Toth C., Siders C.W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 237 401.
- [10] Ansari Z.A., Karekar R.N., Aiyer R.C. // Thin Solid Films. 1996. V. 301. P. 82.
- [11] Yurdakoc K., Honicke D. // Spectroscopy Lett. 1993. V. 26. N 6. P. 1045.
- [12] Prosini P.P., Passerini S., Vellone R. et al. // J. Power Sourc. 1998. V. 75. N 1. P.73.
- [13] Park S.J., Ha J.S., Chang Y.J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 390. P. 199.
- [14] Li B., Xu Y., Rong G. et al. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 2560.
- [15] Guiton B.S., Gu Q., Prieto A.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 498.
- [16] Wu J., Gu Q., Guiton B.S. et al. // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 2313.
- [17] Zhang H.-X., Ge J.-P., Wang J. et al. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 5253.