

На правах рукописи

Мутилин Сергей Владимирович

УПОРЯДОЧЕННЫЕ МАССИВЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА
ВАНАДИЯ С ОБРАТИМЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ПОЛУПРОВОДНИК-
МЕТАЛЛ НА НАНОСТРУКТУРАХ КРЕМНИЯ

Специальность 1.3.11 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

В результате более чем полувекового развития кремниевая технология практически достигла предельных размеров устройств и скоростей обработки информации. В настоящее время ведется активный поиск материалов с новыми функциональными свойствами, которые позволят добиться дальнейшего прогресса в электронике и фотонике. Ожидается, что устройства на основе таких материалов будут сверхкомпактными, энергоэффективными и сверхбыстрыми, способными выполнять свои задачи за малые субпико- и фемтосекундные времена [1]. Оксидные и коррелированные материалы являются многообещающими кандидатами для будущей наноэлектроники и нанофотоники [2]. Диоксид ванадия (VO_2) в настоящее время является наиболее интенсивно изучаемым полупроводниковым материалом с сильно коррелированными электронами [3]. Его ключевой особенностью является то, что он испытывает резкий, обратимый фазовый переход полупроводник-металл при температуре, близкой к комнатной (68°C). Во время фазового перехода электронные, оптические и механические свойства VO_2 резко меняются (проводимость – до 100 тысяч раз, коэффициент преломления – в разы). Диоксид ванадия испытывает структурный и электронный фазовые переходы, причем последний может происходить за сверхбыстрые времена (26 фс.). Такие уникальные свойства фазового перехода в VO_2 открывают многообещающие возможности для применения в ряде новых устройств, в частности, в нейроморфных системах [4]. Экспериментально и теоретически продемонстрировано, что активные мемристоры на основе поликристаллических пленок VO_2 могут полностью воспроизвести все характеристики известных моделей биологических нейронов [5].

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. Одно из них заключается в наличии структурного фазового перехода, когда кристаллическая решетка VO_2 трансформируется из моноклинной (M) полупроводниковой в тетрагональную (R) металлическую фазу. Это сопровождается изменением 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 . Совсем недавно количество переключений, которое выдерживали пленки из-за возникающих механических напряжений, не превышало одного миллиона, что означало деградацию прибора после секунды воздействия мегагерцового сигнала. Это один из основных недостатков, препятствующих созданию качественных и долговечных устройств на основе VO_2 . Другой немаловажной проблемой является то, что массовое производство устройств на основе VO_2 требует их совместимости с хорошо развитой планарной кремниевой технологией. Отсутствие подходящих подложек, в том числе для эпитаксиального роста VO_2 , и принципиальные трудности

создания долговечных устройств на основе поликристаллических пленок VO_2 являются основными проблемами для интеграции VO_2 с кремниевой технологией. По этой же причине широко используемый подход «сверху – вниз» применяемый при создании кремниевых наноразмерных устройств для структур VO_2 оказывается существенно ограниченным.

В связи с этим, в последние годы наблюдается всплеск интереса к наноразмерным монокристаллам VO_2 , в частности, к нитевидным нанокристаллам (ННК) [6]. 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. В одиночных нанокристаллах (НК) VO_2 реализуется уникальный резкий однодоменный фазовый переход [7], который заметно отличается от фазового перехода в поликристаллических (многодоменных) пленках VO_2 , где он протекает перколяционно. Однако, до сих пор удавалось сформировать только отдельные нанокристаллы VO_2 , расположенные на подложках в произвольных местах и имеющие случайные размеры и случайную пространственную ориентацию [6], что существенно тормозит широкое применение устройств на их основе. Хотя НК VO_2 имеют большие перспективы для практических применений, в настоящий момент отсутствует технология формирования высококачественных упорядоченных массивов наноструктур VO_2 . Селективный воспроизводимый синтез высококачественных НК VO_2 с высокой степенью контроля положения и ориентации остается одной из важнейших и нерешенных на сегодняшний день проблем как для фундаментальных исследований, так и для практических применений материала VO_2 .

Цель диссертационной работы заключалась в установлении основных закономерностей селективного формирования одиночных высококачественных нанокристаллов диоксида ванадия и их массивов на наноструктурированных кремниевых подложках для устройств наноэлектроники.

Основные задачи работы

1. Установление особенностей и основных механизмов селективного роста вертикальных нитевидных нанокристаллов VO_2 на вершинах кремниевых наностолбиков с квадратным сечением с помощью химического осаждения из газовой фазы. Определение кристаллической структуры выращенных нитевидных нанокристаллов и направления их роста.

2. Определение величины изменения сопротивления при температурном фазовом переходе полупроводник-металл и ширины гистерезиса сопротивления нитевидных нанокристаллов VO_2 .

3. Определение особенностей зарождения и роста одиночных монокристаллических нанокристаллов VO_2 на искривленных поверхностях кремния с малым радиусом кривизны в виде наноострых игл. Установление влияния основных параметров синтеза на структурное качество и морфологию выращенных одиночных нанокристаллов VO_2 на вершинах игл

4. Разработка резистивного переключателя на основе одиночного нанокристалла VO_2 , синтезированного на вершине острой иглы и определение основных характеристик фазового перехода полупроводник-металл в нем. Определение порогового напряжения, затрачиваемой мощности и энергии на одно переключение в резистивном переключателе на основе нанокристалла VO_2 под действием внешнего электрического поля. Оценка общего числа резистивных переключений.

Научная новизна

1. Предложен новый способ селективного синтеза массивов высококачественных нитевидных нанокристаллов VO_2 с помощью химического осаждения из газовой фазы на наноструктурированных подложках кремния в виде массива наностолбиков. Установлено, что вертикальные нитевидные нанокристаллы VO_2 имеют диффузионный характер роста. Показано, что наибольшая скорость роста VO_2 наблюдается вдоль направления $[100]$.

2. Разработан способ селективного синтеза высококачественных нанокристаллов VO_2 на искривленных поверхностях кремния с малым радиусом кривизны. Установлены особенности зарождения и роста нанокристаллов VO_2 на искривленных поверхностях кремния в виде острых игл. Установлено, что барьер зародышеобразования на вершине наноострой иглы ниже, чем на плоской поверхности подложки. Показано, что скорость роста кристалла на вершине острой иглы выше, чем на плоской поверхности. Установлено влияние основных параметров синтеза на морфологию и состав выращенных кристаллов. Впервые показана возможность селективного синтеза массивов одиночных нанокристаллов VO_2 на вершинах острых кремниевых игл, выполняющих роль контактов.

3. Предложен и экспериментально реализован новый дизайн резистивного нанопереключателя на основе монокристалла VO_2 с внедренной в него наноострой кремниевой иглой. Показано, что наличие острого контакта внутри нанокристалла уменьшает величину порогового напряжения фазового перехода в VO_2 более, чем в десять раз по сравнению с плоскими контактами. Установлено, что в нанокристалле с внедренной в него острой иглой, при резистивном переключении из высокоомного в низкоомное состояние, формируется тонкий проводящий канал диаметром, сравнимым с радиусом кривизны иглы. Из импульсных измерений показано, что величина энергии, затрачиваемой на одно переключение, не превышает 4,2 фДж. Общее количество циклов переключений без изменения свойств кристалла составляет более $2 \cdot 10^{11}$ раз.

Практическая значимость работы

1. Впервые предложен способ синтеза высокоточных массивов одинаковых нитевидных нанокристаллов VO_2 с контролируемым расположением, периодом, размером и кристаллографической ориентацией, перспективный для формирования перестраиваемых метаматериалов и фотонных кристаллов, чувствительных к температуре, свету, механическим деформациям и другим воздействиям. Разработанный способ формирования массивов нитевидных нанокристаллов VO_2 , полностью совместим со стандартной кремниевой технологией. Это открывает новые возможности для динамического управления светом, в том числе для развития быстродействующих систем передачи и обработки информации.

2. Разработан оригинальный подход формирования трехмерных гибридных наноструктур: монокристалл VO_2 с внедренной в него острой проводящей кремниевой иглой и одиночных нанокристаллов VO_2 на вершинах массивов острых кремниевых игл с плотностью элементов один миллион на квадратный сантиметр. Описанный подход исключает процедуру нано-совмещения и использует «дешевую» кремниевую технологию. Такие массивы перспективны для создания широкого спектра приборов нанoeлектроники и нанофотоники.

3. Разработаны и экспериментально сформированы уникальные резистивные переключатели — устройства на основе нанокристаллов VO_2 , которые демонстрируют энергоэффективность, сравнимую с эффективностью биологического нейрона, высокое быстродействие, стабильность и долговечность. Фазовый переход в кристалле VO_2 достигается с помощью малого управляющего напряжения, что открывает путь к реализации больших нейроморфных систем с низким энергопотреблением, способных конкурировать с человеческим мозгом. Массивы таких переключателей будут перспективны для формирования биогибридных структур, нейрокомпьютеров и наносенсоров.

Методология и методы исследования

Предметом исследования являлись нанокристаллы диоксида ванадия синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы на наноструктурированных подложках кремния.

В качестве основных методов исследования использовались сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазный анализ, измерения импульсных высокочастотных сигналов, измерения температурной зависимости вольтамперных характеристик.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Упорядоченные массивы вертикальных нитевидных нанокристаллов VO_2 селективно формируются на наноструктурированных подложках кремния в виде массива столбиков с квадратным сечением с использованием химического осаждения из газовой фазы. Обратимый фазовый переход полупроводник-металл в нитевидных нанокристаллах VO_2 имеет резкий однодоменный характер.

2. На вершине кремниевой иглы с радиусом кривизны порядка 10 нм селективно формируется и растет высококачественный монокристаллический нанокристалл VO_2 моноклинной фазы $\text{P}2_1/\text{c}$ при химическом осаждении из газовой фазы. Его размеры могут более, чем в десять раз превышать размеры нанокристаллов на плоской поверхности.

3. Нанокристалл VO_2 с двумя контактами, один из которых является встроенной в него острой кремниевой иглой, демонстрирует обратимые резистивные переключения из высокоомного в низкоомное состояние при малом пороговом напряжении, составляющем около 100 мВ. При превышении порогового значения напряжения в нанокристалле формируется тонкий высокопроводящий канал диаметром, сравнимым с радиусом кривизны иглы. Величина энергии, затрачиваемой на одно переключение в таком кристалле, не превышает 4,2 фДж. Общее число воспроизводимых и стабильных переключений превосходит $2 \cdot 10^{11}$ раз.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивается использованием, хорошо зарекомендовавших себя методов синтеза материалов и структур, применением стандартной кремниевой технологии для формирования микро- и наноструктур, а также использованием современных экспериментальных методов исследования сформированных объектов. Полученные результаты имеют высокую воспроизводимость на большой выборке структур и согласуются с имеющимися теоретическими и экспериментальными работами других авторов.

Основные результаты диссертации обсуждались на лабораторных и институтских семинарах, докладывались на конкурсах работ молодых учёных и конкурсе научных работ ИФП СО РАН, а также были представлены на 17 российских и международных конференциях: 22nd International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM), Республика Алтай, 2021; 21st International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM), Республика Алтай, 2020; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных – «Ломоносов-2021», Москва, 2021; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных – «Ломоносов-2020», Москва, 2020; Школе молодых ученых «Актуальные проблемы полупроводниковых наносистем» – АППМ -2020, Новосибирск, 2020; Школе молодых ученых «Актуальные проблемы полупроводниковых наносистем» – АППМ -

2019, Новосибирск, 2019; 17-ой Российской научной студенческой конференции по физике твердого тела (ФТТ-2020), Томск, 2020; XVI международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (ЭДС-2020), Барнаул, 2020; XIV Российской конференции по физике полупроводников, Новосибирск, 2019; Российской конференции по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных ученых) – Фотоника, Новосибирск, 2019; Российской конференции по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных ученых) – Фотоника, Новосибирск, 2015; 8-ом Российском семинаре по волоконным лазерам, Новосибирск, 2018; Всероссийской научной конференции с международным участием III Байкальском материаловедческом форуме, Улан-Удэ, 2018; Всероссийской научной конференции с международным участием II Байкальском материаловедческом форуме, Улан-Удэ, 2015; XI Конференции и X Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе – "Кремний-2016", Новосибирск, 2016; 24th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", Saint-Petersburg, 2016; XII Российской конференции по физике полупроводников, Звенигород, 2015.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 23 работы, из них 7 публикаций в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, включая 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и 16 тезисов в трудах российских и международных конференций.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации основные результаты получены автором лично или при его участии. Вклад соискателя состоит в проектировании и контроле изготовления экспериментальных образцов, в проведении электрических и температурных измерений, анализе, обобщении и интерпретации экспериментальных данных, написании научных статей и тезисов конференций, а также представлении полученных результатов на научных семинарах и конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 140 страниц, включая 54 рисунка. Список литературы включает 226 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор работ, посвященных синтезу и исследованию диоксида ванадия. Описаны основные свойства фазового перехода, которые привлекают исследователей; кратко описаны механизмы фазового перехода. Отдельное внимание уделяется трудностям синтеза пленок и кристаллов VO_2 , содержащих только одну кристаллическую фазу, возникающим вследствие богатой фазовой диаграммы оксидов ванадия. Обсуждаются сложности широкого практического применения пленок VO_2 в приборах и акцентируется перспективность применения одиночных нанокристаллов VO_2 , как основы для будущих функциональных устройств. Рассмотрено современное состояние технологии формирования таких нанокристаллов.

Вторая глава посвящена изучению поликристаллических пленок VO_2 , полученных методом химического осаждения из газовой фазы на подложках SiO_2/Si и сапфира ориентации (0001) [A1]. Источником ванадия выступал прекурсор ванадилацетилацетоната ($\text{VO}(\text{acac})_2$). Из литературы известно, что синтез высококачественных однофазных пленок VO_2 на аморфном SiO_2 представляет определенную сложность. Как правило, полученные пленки состоят из нескольких кристаллических фаз оксидов ванадия, имеют малый скачок проводимости при фазовом переходе и широкий температурный гистерезис электропроводности. При повышенных температурах прекурсор $\text{VO}(\text{acac})_2$ испаряется и разлагается в присутствии кислорода до VO_2 [8]:



При этом катионы V^{4+} при сравнительно высоких температурах могут окисляться полностью, либо частично до V^{5+} в атмосфере кислорода O_2 , что приводит к образованию различных оксидов ванадия. В данной главе описывается влияние основных условий синтеза пленок VO_2 на их структурные свойства и морфологию. По данным рентгенофазного анализа, в пленках, синтезированных при разных условиях, наблюдались кристаллические фазы оксидов ванадия: от полиморфной метастабильной моноклинной В-фазы VO_2 [A2] до орторомбической V_2O_5 . Из анализа кристаллической структуры, морфологии, оптических и электрических измерений были определены условия формирования однофазных высококачественных пленок VO_2 на подложках SiO_2/Si : температура синтеза от 440 до 470 °С, температура прекурсора 140 °С, отношение потоков $F_{\text{Ar}}/F_{\text{O}_2} = 5$. Показано, что скорость роста пленок VO_2 слабо зависит от температуры синтеза в исследуемом температурном диапазоне. Повышение температуры прекурсора приводит к экспоненциальному увеличению скорости роста пленок, что согласуется с уравнением Клапейрона – Клаузиуса, которое описывает парциальное давление паров прекурсора в газовой фазе. Последние результаты говорят в пользу диффузионного режима роста пленок при заданных условиях синтеза, нежели кинетически контролируемого. Вместе с тем, такие рассуждения не являются строгими для систем оксидов ванадия, где из-за нескольких степеней окисления ванадия может образовываться одновременно более

одной фазы даже в узком температурном диапазоне. Основные условия синтеза высококачественных пленок, установленные во второй главе, используются для формирования высококачественных одиночных нанокристаллов VO_2 , описанных в следующих главах диссертации. Для высококачественных поликристаллических пленок VO_2 , синтезированных на подложках сапфира и SiO_2/Si , определены основные параметры температурного фазового перехода, полученные из электрических и оптических измерений. Величина скачка проводимости при фазовом переходе в пленках VO_2 , выращенных на подложках сапфира и SiO_2/Si , находятся в интервале от $0.9 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^4$ раз и от $1.4 \cdot 10^3$ до $2.3 \cdot 10^3$ раз, соответственно. Показано, что на границе раздела между пленкой VO_2 и подложкой возникнет переходный высокопроводящий аморфный слой [А3], отличающийся по составу от основной пленки. Присутствие на границе раздела переходных слоев в пленках свидетельствует об их многостадийном процессе зародышеобразования и роста.

В третьей главе описывается новый метод формирования упорядоченного массива нитевидных нанокристаллов VO_2 с помощью селективного химического осаждения из газовой фазы на наноструктурированных подложках кремния, состоящих из массива однородных наностолбиков с сечением 80×80 нм каждый, высотой 150 нм и периодом 180 нм [А4]. На рисунке 1 представлены типичные СЭМ-изображения выращенных массивов вертикальных ННК VO_2 . Каждый ННК в массиве расположен на вершине кремниевого наностолбика и направлен по нормали к подложке. Латеральные размеры вертикальных ННК и их период в массиве совпадают с размерами и периодом кремниевых наностолбиков. Высота ННК определяется временем синтеза и составляет величину от 200 до 500 нм. Из результатов рентгенофазного анализа и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что каждый элемент в массиве — это монокристалл с моноклинной кристаллической структурой, принадлежащей к пространственной группе $P2_1/c$. Рост каждого ННК происходит вдоль кристаллографического направления [100], которое для моноклинного кристалла VO_2 является направлением наиболее быстрого роста [9]. Боковые грани ННК VO_2 образованы кристаллографическими плоскостями $\{011\}$ с наименьшей поверхностной энергией среди устойчивых плоскостей равновесной морфологии кристалла. Вершина ННК ограняется плоскостями типа $(-2-10)$ и $(-2-12)$ с наибольшей поверхностной энергией, превосходящей поверхностную энергию боковых граней более, чем в четыре раза. Большая разность поверхностных энергий для разных граней кристалла VO_2 является одним из основных факторов, приводящих к росту протяженных ННК.

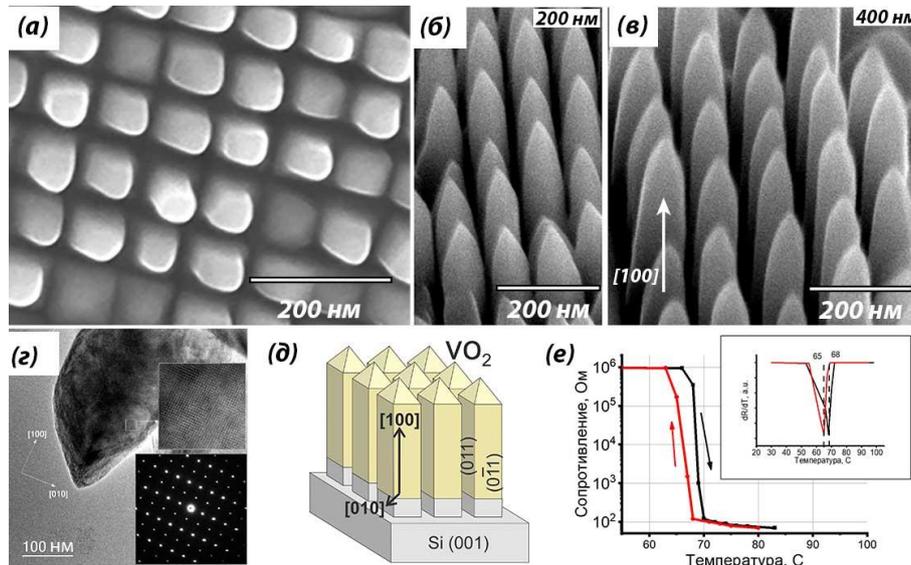


Рисунок 1. СЭМ-изображения упорядоченного массива вертикальных ННК VO_2 , выращенных на наноструктурированной подложке Si. (а) СЭМ-изображение упорядоченного массива ННК VO_2 с квадратным сечением каждого элемента (вид сверху). (б), (в) СЭМ-изображения массива ННК VO_2 , сформированного в результате 2- и 4-часового синтеза, соответственно (вид сбоку, наклон 60°). (г) Изображение отдельного ННК VO_2 , полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, демонстрирующее монокристалличность и направление роста $[100]$. Верхняя вставка: изображение высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Нижняя вставка: рефлексы электронной дифракции. (д) Схематическое изображение массива ННК VO_2 на Si-наностолбиках. (е) Температурная зависимость сопротивления вертикальных ННК VO_2 . На вставке показана первая производная кривой R-T.

Помимо массива вертикально ориентированных ННК, были синтезированы упорядоченные массивы горизонтально ориентированных ННК VO_2 . Горизонтальные ННК были сформированы на наноструктурированной подложке кремния в виде массива продольных нанорешеток.

Исследовано влияние латеральных размеров кремниевых наностолбиков (площади поперечного сечения) на высоту и морфологию селективно выращенных на них ННК VO_2 . Поскольку в экспериментах явно прослеживается выделенное направление роста кристаллов, то, согласно уравнению материального баланса, в процессе синтеза рост ННК VO_2 может происходить следующими способами [10]: А) прямое осаждение прекурсора из газовой фазы на вершину ННК, В) диффузия частиц прекурсора с боковых граней кристалла к ее вершине, и С) диффузия частиц прекурсора от свободных областей подложки кремния к вершине кристалла через его боковые грани. Скорость роста ННК с учетом всех вышеописанных вкладов можно оценить из следующего выражения:

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} \sim C_1 + C_2 \cdot \frac{S_{\text{БОК}}}{a \cdot b} + C_3 \cdot \frac{S_{\text{ПОДЛ}}}{a \cdot b}, \quad (2)$$

где Δh – приращение высоты h_0 ННК за время синтеза Δt ; a, b – длины боковых сторон ННК VO_2 ; $S_{\text{БОК}}$ – площадь боковой поверхности ННК ($S_{\text{БОК}} = 2 \cdot h_0 \cdot (a + b)$);

$S_{\text{ПОДЛ}}$ – площадь свободных областей подложки, где отсутствует синтез кристаллов ($S_{\text{ПОДЛ}}=400 \cdot (a+b+25)$); C_1 , C_2 и C_3 – не зависящие от времени коэффициенты, связанные с процессом и кинетикой роста. На рисунке 2 представлена зависимость высоты вертикальных ННК VO_2 от их площади поперечного сечения (черные квадраты).

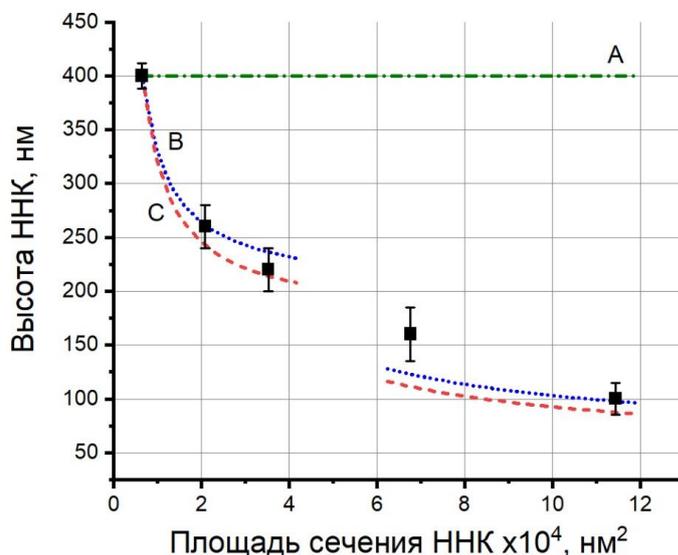


Рисунок 2. Высота вертикальных ННК VO_2 как функция от площади их поперечного сечения. Черные квадраты соответствуют экспериментальным точкам, Прямая А – расчетная зависимость высоты ННК от площади основания при прямом осаждении частиц VO_2 из газовой фазы, кривые В и С – расчетные зависимости при учете диффузии частиц VO_2 с боковой поверхности ННК и из области подложки вокруг ННК к его вершине, соответственно. В расчетах площади сечения ННК для кривых В и С сторона прямоугольного основания a принималась постоянной величиной, а сторона b варьировалась в пределах от 80 до 500 нм. Разрыв на графике у кривых В и С связан с изменением величины a от 80 до 260 нм, необходимой для описания экспериментальных условий.

Расчетные кривые А, В и С на рисунке 2 построены в предположении, что высота ННК определяется только вкладом первого, второго или третьего члена в выражении (2), соответственно. Экспериментальные точки на рисунке 2 показывают, что в значительной степени источником материала для роста вертикальных ННК является диффузия частиц VO_2 на вершину с боковой поверхности ННК и/или со свободных областей подложки, где отсутствует синтез кристаллов. В первые моменты синтеза, вершины кремниевых наностолбиков (нанорешеток) являются центрами сбора частиц прекурсора с поверхности подложки, играя роль химического или физического катализатора диффузионного процесса. На этих вершинах образуется один нанокристалл, который в дальнейшем перерастает в высокоаспектный нитевидный нанокристалл. Отметим, что диффузионный рост ННК VO_2 на поверхности кремния происходил в отсутствие внешнего катализатора. В нашем случае источником притяжения частиц прекурсора являются, по-видимому, верхние

границы ННК с высокой поверхностной энергией. Диффузионный характер роста ННК подтверждается тем, что зависимость их высоты от площади поперечного сечения имеет убывающий вид (см. рисунок 2), а также тем, что их высота превышает эффективную толщину осажденного материала приблизительно в 2 раза.

В сформированных ННК VO_2 были определены температурные зависимости сопротивления. Показано, что скачок сопротивления за счет фазового перехода в ННК превышает 10^4 раз и имеет резкий ($1-2^\circ\text{C}$) однодоменный характер, что говорит об их высоком качестве (рисунок 1е). Температура фазового перехода составила $67 \pm 1^\circ\text{C}$, ширина гистерезиса сопротивления $2-3^\circ\text{C}$. Такой узкий гистерезис вместе с большой величиной изменения сопротивления типичен для монокристаллического однодоменного фазового перехода в VO_2 .

Четвертая глава посвящена описанию нового метода селективного синтеза высококачественных нанокристаллов VO_2 на вершинах острых кремниевых игл с радиусом кривизны порядка 10 нм [А5, А6]. Синтез НК проводился на нескольких типах игл, отличающихся по форме, размеру и материалу покрытия. Радиус кривизны вершин игл в исследуемых структурах варьировался от 10 до 100 нм. Установлено, что на вершине острой иглы с радиусом кривизны от 10 до 30 нм вырастает одиночный НК VO_2 , объем которого в 30-100 раз больше среднего объема кристаллов, выращенных на плоской поверхности той же самой иглы (рисунок 3). Рассмотрена простая качественная временная модель роста объема кристаллов, расположенных на плоской поверхности подложки и на вершине острой иглы. В рамках этой модели скорость роста (r) всех граней кристалла принята одинаковой и равной 0.9 нм/мин. Эта величина получена из оценки скоростей роста поликристаллических пленок VO_2 , описанных в главе 2. Изменение объемов кристаллов на этих двух поверхностях будет одинаковым до тех пор, пока отдельные кристаллы, расположенные на плоской подложке не коалесцируют. После коалесценции, кристаллы на плоской поверхности могут свободно расти только по нормали к подложке. Напротив, кристалл на вершине острой иглы, после коалесценции, по-прежнему может свободно расти практически во всех направлениях, т.к. соседние кристаллы расположены значительно ниже и не закрывают его боковые грани (рисунок 3б). Численная оценка объема кристалла на плоской подложке может быть определена из следующей формулы:

$$V_{film} = \begin{cases} 4 \cdot (r \cdot t)^3, & r \cdot t \leq \lambda_s \\ 4 \cdot \lambda_s^3 + 4 \cdot (r \cdot t - \lambda_s) \cdot \lambda_s^2, & r \cdot t > \lambda_s \end{cases} \quad (3)$$

где t – время синтеза после образования кристаллического зародыша в минутах, λ_s – среднее расстояние между зародышами кристаллов. Объем кристалла на вершине иглы описывается верхней частью выражения (3). На рисунке 3ж представлены зависимости объема кристалла от времени синтеза на плоской подложке и на вершине иглы, построенные согласно формуле (3), а также изображены экспериментальные точки, полученные для НК, синтезированных на иглах одного и того же типа. Как

видно, оценки для объема кристалла на плоской поверхности и на вершине иглы дают хорошее согласие с экспериментом.

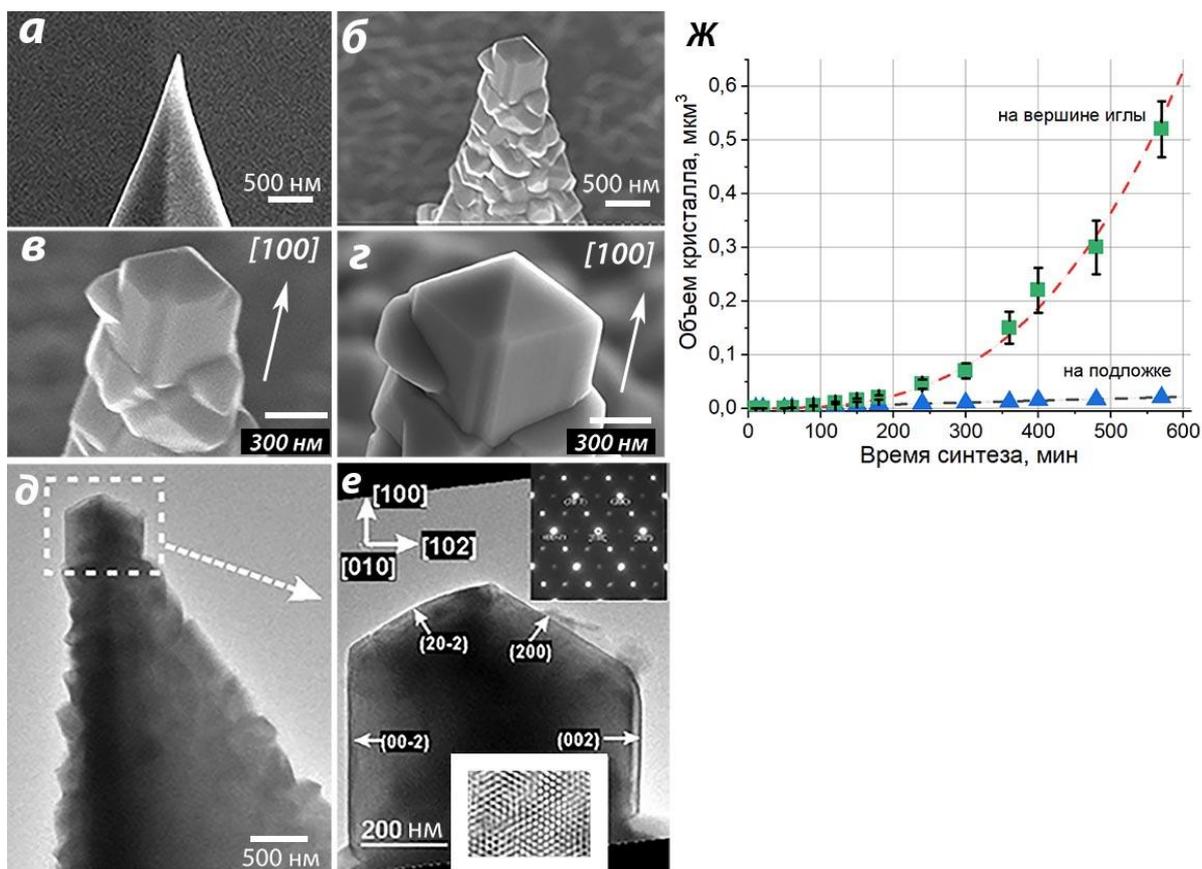


Рисунок 3. СЭМ-изображения иглы до и после роста VO₂ (вид сбоку). а) Вершина исходной кремниевой иглы с радиусом кривизны 10 нм. б) Та же вершина иглы после 240 мин синтеза VO₂. в) Увеличенный вид НК VO₂, показанного на рисунке (б). г) НК VO₂ после дополнительного 90-минутного синтеза. д) ПЭМ-изображение вершины иглы. е) ПЭМ-изображение НК VO₂, показывающее его монокристаллическую структуру и кристаллографические направления. ж) Зависимость объема кристалла от времени синтеза на плоской подложке и на вершине острой иглы. Пунктирные кривые – это расчетные значения, треугольные и квадратные символы – экспериментально измеренные значения объемов кристаллов на плоской подложке и на вершине иглы, соответственно.

На вершинах неострых игл с радиусом кривизны 100 нм и выше формируются и растут сразу несколько НК VO₂, размер которых соответствует размеру остальных кристаллов на подложке. Число НК, формирующихся на вершине иглы, можно оценить по соотношению радиуса кривизны иглы и длины диффузии частиц прекурсора по поверхности. Если длина диффузии на вершине иглы больше, чем размер самой вершины, то на нем формируется один кристалл VO₂, в противном случае – сразу несколько. Характерная длина диффузии частиц прекурсора на иглах составляет около 100 нм.

Как видно из рисунка 3, НК VO₂ в результате своего роста формируется на всей вершине иглы. Проведенные структурные исследования показали, что

высококачественные одиночные НК VO_2 были синтезированы на вершинах всех типов острых игл. Эти НК имеют гладкую поверхность, отчетливую огранку и моноклинную $\text{VO}_2(\text{M})$ кристаллическую структуру. Кристаллы VO_2 , сформированные на плоских частях игл, имеют ту же кристаллическую структуру, что и на вершине иглы. Показано, что температура синтеза влияет как на параметры фазового перехода, так и на кристаллическую структуру и огранку НК VO_2 , выращенных на вершинах игл. Изменение температуры синтеза на 40 градусов существенно изменяет свойства кристаллов. На рисунке 4 изображены кристаллы, синтезированные при температурах от 390 до 590 °С, на вершинах однотипных кремниевых игл.

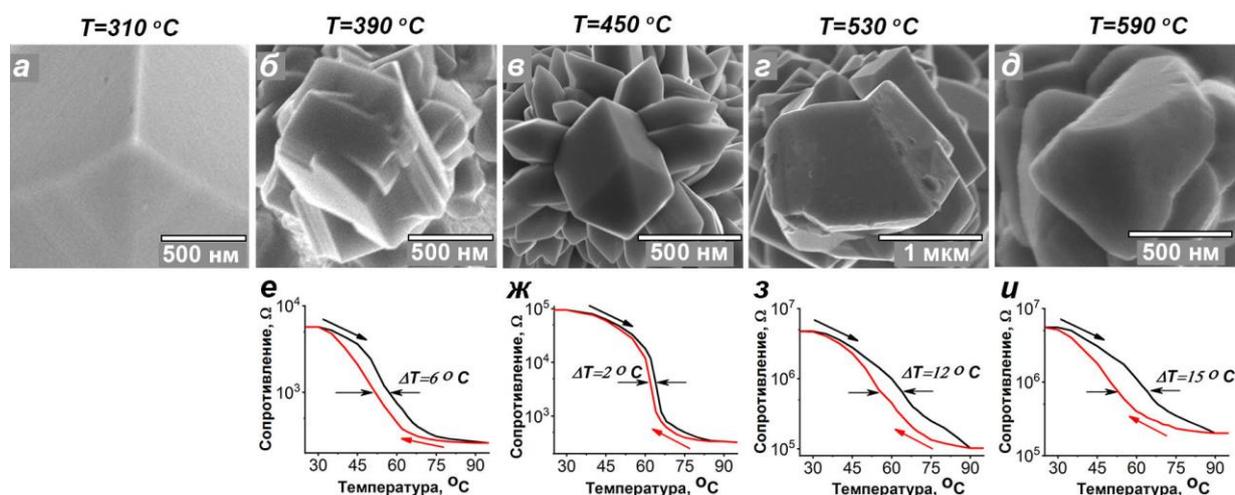


Рисунок 4. СЭМ-изображения кристаллов оксида ванадия, синтезированных на одинаковых вершинах пирамидальных кремниевых игл при разных температурах. Температура синтеза указана над изображением кристалла. а) Исходная вершина кремниевой иглы (вид сверху). б, в, г, д) Кристаллы, сформированные на вершинах игл при температурах синтеза от 390 до 590 °С (вид сверху). Наибольший по размеру кристалл оксида ванадия, расположенный на вершине иглы, показан в центре каждого изображения. е, ж, з, и) Температурная зависимость сопротивления кристаллов, представленных на верхних рисунках. ΔT - ширина температурного гистерезиса сопротивления.

В каждом случае, на вершине иглы наблюдался рост одного кристалла, размеры которого превосходили средние размеры соседних кристаллов. Их фазовый кристаллический состав изменялся в зависимости от температуры синтеза и качественно соответствовал фазовой диаграмме оксидов ванадия. Так, при температурах в диапазоне 430 – 470 °С формируется моноклинный кристалл с одной единственной М-фазой. При более низких температурах происходит рост кристалла, состоящего из смеси двух фаз: полупроводниковой М и полуметаллической В. При более высоких температурах формируется кристалл, состоящий из моноклинной $\text{VO}_2(\text{M})$ и орторомбической V_2O_5 кристаллических фаз. Для всех кристаллов, приведенных на рисунке 4, был обнаружен резкий скачок сопротивления, возникающий из-за фазового перехода в М-фазе VO_2 . Наиболее резкий и большой по величине скачок сопротивления наблюдался у кристаллов, синтезированных при

температуре 450 °С. Примечательно, что при температуре 310 °С и ниже устойчивого зародышеобразования кристаллов оксида ванадия не происходило (рисунок 4а). Это связано с недостаточной температурой для инициации процессов разложения прекурсора и малой адсорбцией продуктов разложения на поверхности иглы.

Показано, что процессы зародышеобразования кристаллов VO_2 на острых иглах (10 нм) существенно отличаются от зародышеобразования на плоских поверхностях. В рамках классической теории зародышеобразования на искривленных поверхностях при одноступенчатом формировании трехмерного кристалла барьер зародышеобразования на плоской поверхности должен быть ниже, чем на искривленной поверхности [11]. Т.е. однофазные кристаллы должны сначала появляться на плоских поверхностях, а потом на изогнутых (выгнутых). В наших экспериментах по синтезу НК VO_2 на массиве острых кремниевых игл показано, что барьер зародышеобразования на вершине иглы ниже, чем на боковой поверхности иглы и плоской подложке. Установлено, что по мере увеличения поверхностной концентрации прекурсора НК VO_2 в первую очередь формируются только на вершинах игл, затем на боковой поверхности игл и далее на плоской части подложки (рисунок 5).

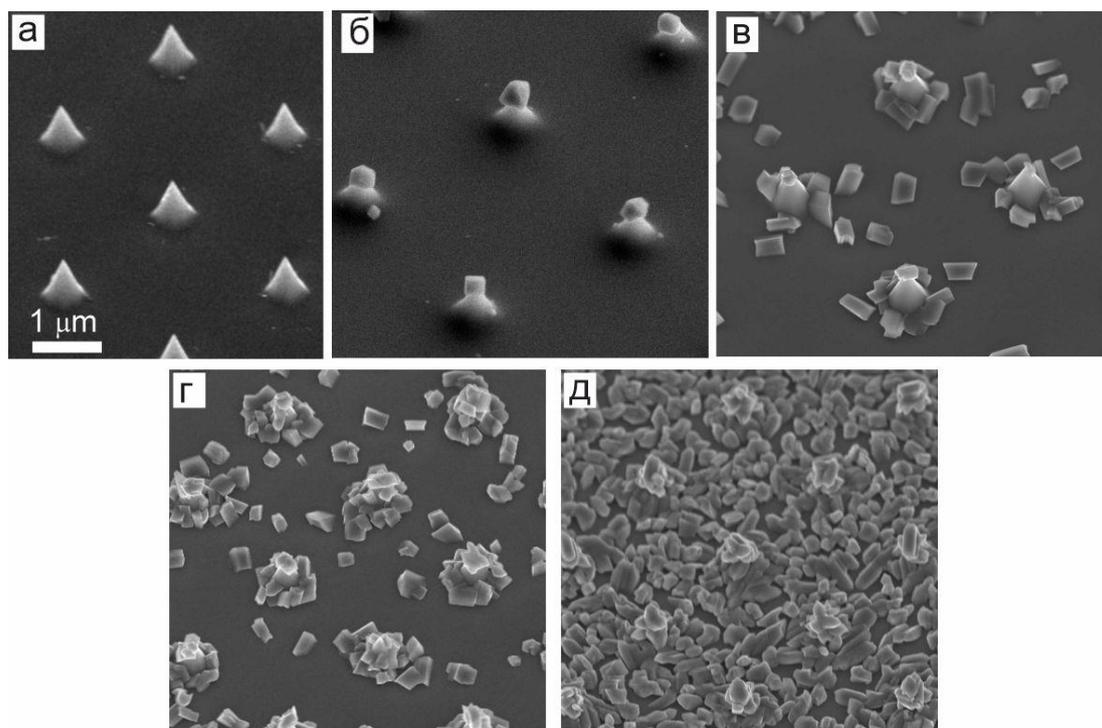


Рисунок 5. СЭМ-изображения НК VO_2 , синтезированных на массиве острых кремниевых игл, при разных поверхностных концентрациях прекурсора, отличающихся на 4%. Наименьшая поверхностная концентрация прекурсора соответствует области (а), наибольшая – области (д). Как видно из рисунка (а), в этой области отсутствуют кристаллы VO_2 . По мере увеличения поверхностной концентрации прекурсора, сначала НК селективно формируются на вершинах игл (б), затем на вершинах и боковых поверхностях игл (в), далее на всей поверхности игл (г) и, наконец, на всей поверхности подложки.

В работе обсуждаются возможные причины неклассического зародышеобразования НК, связанные с многостадийным формированием кристаллов, в том числе, за счет образования в первые моменты роста промежуточного тонкого аморфного слоя нестехиометрического оксида ванадия. Наличие аморфного слоя в поликристаллических пленках VO_2 расположенного на границе раздела с кремниевой подложкой было описано в главе 2.

Помимо синтеза на вершинах острых игл, НК VO_2 были выращены на острых ребрах с радиусом кривизны от 30 до 50 нм, расположенных на боковой поверхности кремниевых игл. Установлено, что так же, как и на вершинах игл, размеры НК на острых ребрах превышают размеры НК, синтезированных на плоских поверхностях. В результате, на вершинах острых ребер кремниевых игл были сформированы упорядоченные цепочки НК VO_2 . Показана возможность селективного синтеза вертикальных массивов наноколец VO_2 на боковых стенках кремниевых цилиндров. Радиус колец, составляет около 1,2 мкм, толщина колец – от 50 до 500 нм в зависимости от продолжительности синтеза.

В пятой главе описывается новый тип двухконтактного вертикального резистивного переключателя на основе нанокристалла VO_2 с внедренной в него проводящей острой кремниевой иглой [Аб]. Один из контактов к НК – это встроенная в него игла, второй контакт – прижимной, к плоской подложке высоко ориентированного пиролитического графита (HOPG). Под действием внешнего приложенного напряжения V_{MIT} выше порогового значения в НК VO_2 происходит фазовый переход полупроводник-металл, в результате чего резко изменяется его сопротивление. Показано, что при температурном фазовом переходе в НК резко и обратимо изменяется сопротивление на три порядка, температура перехода составляет $68 \pm 1^\circ\text{C}$, а ширина гистерезиса сопротивления – 2°C , что говорит о высоком качестве сформированных кристаллов. Отметим, что при температурах выше температуры фазового перехода весь объем НК переходит в проводящее состояние.

Квазистатические измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) НК с внедренной иглой демонстрируют ряд уникальных особенностей по сравнению с ВАХ поликристаллических пленок VO_2 , синтезированных при тех же условиях (рисунок 6).

При сравнимых расстояниях между контактами пороговое напряжение V_{MIT} фазового перехода для НК составляет 105 мВ, что почти в 60 раз меньше, чем для пленки (6 В). Кроме того, электрический ток, протекающий через НК (порядка 1 мкА), на три порядка меньше, чем ток, протекающий через пленку VO_2 (порядка 1 мА). Такое снижение величины напряжения и тока приводит к уменьшению потребляемой на фазовый переход мощности на четыре порядка в НК при комнатной температуре, с $7,7 \cdot 10^{-3}$ Вт для пленки до $2 \cdot 10^{-7}$ Вт для НК со встроенной иглой. Среднее значение для порогового электрического поля, при котором происходит

фазовый переход в НК составляет примерно 1,1 В/мкм, что значительно ниже значения в модели фазового перехода, индуцированного электрическим полем [12]. Малое значение порогового напряжения в НК со встроенной иглой можно объяснить усилением электрического поля вблизи острия иглы [A7]. В простейшем случае электрическое поле в непосредственной близости от вершины иглы можно оценить, как $E_{MIT} = V_{MIT}/r$, где r - радиус кривизны вершины иглы. В нашем случае $r = 10$ нм, $V_{MIT} = 105$ мВ и, следовательно, $E_{MIT} = 10,5$ В/мкм, что сравнимо с вычисленным значением для поликристаллической пленки VO_2 (20 В/мкм).

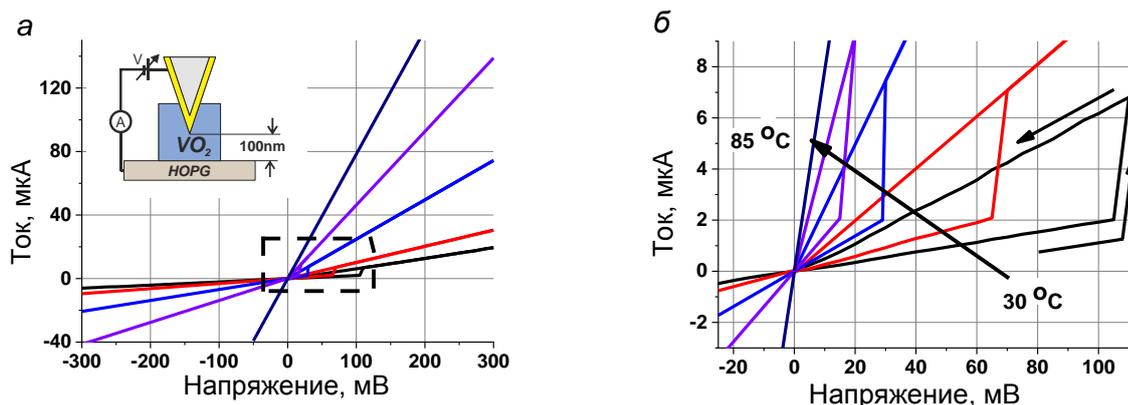


Рисунок 6. Фазовый переход в НК VO_2 с встроенной в него проводящей острой иглой под действием электрического поля. а) Зависимость тока, протекающего через кристалл, от напряжения между острой иглой и плоской подложкой НОРГ при разных температурах. На вставке показана схема, иллюстрирующая примерную геометрию эксперимента. Знак напряжения на графике ВАХ совпадает со знаком напряжения, приложенного к контакту НОРГ. б) Увеличенная часть графика, представленного на рис (а), отчетливо демонстрирует скачок тока при пороговом значении напряжения.

Из рисунка 6 также видно, что величина скачка тока, и, следовательно, сопротивления в точке фазового перехода при электрической инициации перехода намного ниже, чем при тепловой инициации. При тепловом фазовом переходе, очевидно, весь НК переходит в проводящую фазу. В случае с электрической инициацией фазового перехода только небольшая область, проводящий канал между контактами, внутри НК VO_2 претерпевает фазовый переход и становится низкоомной. После формирования проводящего канала, общее сопротивление кристалла R_{MIT} определяется сопротивлением тонкого проводящего канала и сопротивлением оставшейся части кристалла в изолирующем состоянии R_I , причем оба сопротивления соединены параллельно. Величина скачка сопротивлений до и после электрически иницируемого фазового перехода упрощенно описывается выражением:

$$\frac{R_I}{R_{MIT}} \approx 1 + \frac{\rho_I \cdot S_{fil}}{\rho_M \cdot S_I}, \quad (4)$$

где ρ_I и ρ_M - удельные сопротивления изолирующей и металлической фаз НК соответственно; S_I и S_{fil} - площадь поперечного сечения изолирующей части НК и тонкого проводящего канала, соответственно. Отсюда следует, что размер канала по

отношению к общему размеру кристалла определяет величину скачка сопротивления в переключателе. Экспериментально показано, что для кристаллов с поперечными размерами от 400 нм до 1 мкм, величина скачка сопротивления при фазовом переходе хорошо описывается формулой (4). Из приведенной выше формулы также следует, что для НК VO_2 , сравнимого по размеру с диаметром канала, соотношение между сопротивлениями до и после электрически инициируемого фазового перехода будет стремиться к отношению сопротивлений при тепловом фазовом переходе. Также из этой формулы можно оценить поперечный размер формирующегося канала внутри НК VO_2 . Его диаметр составляет около 20 нм, что хорошо согласуется с радиусом кривизны вершины иглы (10 нм). Близкое значение для оценки диаметра токового канала можно также получить из значений тока и плотности тока в канале сразу после фазового перехода. Проведенные оценки показывают, что проводящий канал в НК VO_2 возникает в локальной области вблизи вершины иглы. В отличие от хорошо изученных поликристаллических пленок с плоскими контактами, в которых канал формируется в случайном месте пленки и его размер не определен заранее, в НК с внедренной иглой проводящий канал формируется в строго заданном месте (на вершине иглы), причем его размер определяется радиусом кривизны вершины.

В диссертационной работе были выполнены импульсные измерения для оценки стабильности и долговечности сформированных резистивных переключателей. На НК подавались прямоугольные импульсы напряжения длительностью от 10 нс до 10 мкс, следующие с периодом от 20 нс до 1 мс (в различных комбинациях). Пороговое значение напряжения, при котором происходил фазовый переход, составляло 105 мВ. Установлено, что фазовый переход полупроводник-металл в НК VO_2 происходит меньше, чем за 20 нс. Получена верхняя оценка энергии, затрачиваемой на одно переключение в НК VO_2 с встроенной в него иглой, которая дает значение равное 4,2 фДж на переключение (при 300 °К). Эта энергия переключения является рекордно малой для систем на основе VO_2 . Известно, что нейроны головного мозга человека потребляют энергию 5,6 фДж/спайк [5]. Таким образом, новый тип структуры – НК VO_2 со встроенным nanoострым контактом – открывает перспективы для формирования нейроморфных систем, для которых энергия переключения, как известно, является одним из важнейших параметров.

Для испытаний НК VO_2 на долговечность, в одном цикле на них подавалось два импульса длительностью 25 нс с интервалом времени между импульсами 25 нс. Первый импульс, переключающий, имел амплитуду выше порогового значения фазового перехода (120 мВ). Этот импульс переводил НК в низкоомное состояние. Далее за 25 нс кристалл снова возвращался в высокоомное состояние. Вторым импульсом, тестирующим, имел амплитуду ниже порогового значения (90 мВ). После этого импульса НК оставался в высокоомном состоянии. Всего в работе было проведено более $2 \cdot 10^{11}$ циклов испытаний. В течении всего времени тестирования

значения сопротивлений НК до и после фазового перехода оставались неизменными, что свидетельствует о высокой стабильности сформированных переключателей.

Заключение

В рамках диссертационной работы были предложены и развиты методы селективного синтеза упорядоченных массивов ННК и НК VO_2 на наноструктурированных подложках кремния. С помощью данных методов впервые сформированы как отдельные высококачественные нанокристаллы VO_2 , так и их массивы с контролируемым расположением на подложке, периодом, размером и ориентацией. Наноструктуры на основе VO_2 с уникальными свойствами фазового перехода являются одними из наиболее перспективных объектов посткремниевой электроники. В работе, на основе выращенного НК VO_2 со встроенной в него острой проводящей кремниевой иглой впервые создан уникальный резистивный переключатель с высоким быстродействием, стабильностью, долговечностью и энергоэффективностью, сравнимой с эффективностью биологического нейрона. Малые размеры переключателей, сверхнизкое энергопотребление и возможность формирования плотных массивов таких переключателей делают их перспективными для будущих нейроморфных систем. Важно отметить, что предложенный метод формирования переключателей интегрируется в хорошо развитую кремниевую технологию и не требует процедуры нано-совмещения, что обеспечивает перспективность его практического применения.

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Предложен и реализован оригинальный способ пространственно-селективного синтеза массивов упорядоченных ННК VO_2 с помощью химического осаждения из газовой фазы на наноструктурированных подложках кремния. Период, латеральные размеры и кристаллографическая ориентация ННК определяются исходными размерами массивов кремниевых наноструктур. Показано, что ННК растут вдоль направления наибольшей скорости роста VO_2 [100]. Установлено, что высота вертикальных ННК обратно пропорциональна площади их поперечного сечения.

2. Установлено, что обратимый фазовый переход полупроводник-металл в ННК VO_2 имеет резкий однодоменный характер. Сопротивление при фазовом переходе изменяется до четырех порядков по величине от 10^2 до 10^6 Ом.

3. Разработан способ селективного синтеза НК VO_2 на вершинах острых кремниевых игл. Обнаружено, что высококачественные монокристаллические НК VO_2 с ярко выраженной огранкой и резким обратимым фазовым переходом растут в узком температурном диапазоне 430-470 °С.

4. Показано, что процессы зарождения и роста нанокристаллов VO_2 на вершинах острых игл и поверхности плоских подложек существенно отличаются.

Установлено, что барьер зародышеобразования на вершине наноострой иглы ниже, чем на плоской поверхности подложки. Показано, что скорость роста кристалла на вершине острой иглы выше, чем на плоской поверхности. Размеры НК на вершине иглы могут превышать размеры НК на плоской поверхности больше, чем в десять раз. Сформирован новый уникальный объект для исследований: монокристаллический НК VO_2 со встроенной в него острой проводящей иглой. Впервые показана возможность селективного синтеза упорядоченных массивов одиночных НК VO_2 на вершинах острых кремниевых игл.

5. Предложен и реализован новый дизайн резистивного переключателя на основе НК VO_2 с внедренной в него острой проводящей иглой. Показано, что обратимые резистивные переключения в НК происходят при малом пороговом напряжении, составляющем около 100 мВ, и сопровождаются формированием внутри НК тонкого проводящего канала с диаметром около 20 нм. Установлено, что энергия, затрачиваемая на одно резистивное переключение в НК VO_2 , не превышает 4,2 фДж, а общее количество циклов переключения в одном НК без изменения его свойств превышает $2 \cdot 10^{11}$ раз.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

[A1] Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Ya., Smirnova T.P., Shayapov V.R., Korol'kov I.V., Maksimovsky E.A., Volchok N.D., MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films // J. Mat. Sci. – 2017 – Vol. 52 – Issue 7 – pp. 4061–4069.

[A2] Lysenko N.I., Mutilin S. V., Prinz V. Ya., Yakovkina L. V., Kichay V. N., Shayapov V. R., Area-Selective MOCVD Synthesis of $\text{VO}_2(\text{B})$ and $\text{VO}_2(\text{M})$ Phases on a Si Substrate // 22nd International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM) – IEEE – 2021 – pp. 79-82.

[A3] Kapoguzov K. E., Mutilin S. V., Prinz V. Ya., and Yakovkina L. V., Effect of Post Growth Annealing on Phase Transition Parameters in LP CVD Grown Vanadium Dioxide Thin Films // 21st International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM) – IEEE – 2020 – pp. 28-31.

[A4] Mutilin S.V., Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Yakovkina L.V., Growth of ordered arrays of vertical free-standing VO_2 nanowires on nanoimprinted Si // Appl. Phys. Lett. – 2018 – Vol. 113 –p. 043010.

[A5] Mutilin S.V., Prinz V.Ya., Yakovkina L.V., Gutakovskii A.K., Selective MOCVD synthesis of VO_2 crystals on nanosharp Si structures // CrystEngComm – 2021 – Vol. 23 – pp. 443 – 452.

[A6] Prinz V.Ya., Mutilin S.V., Yakovkina L.V., Gutakovskii A. K., and Komonov A. I., A new approach to the fabrication of VO_2 nanoswitches with ultra-low energy consumption // Nanoscale – 2020 – Vol. 12 – pp. 3443-3454.

[A7] Kapoguzov K. E., Mutilin S. V., Prinz V. Ya., Role of Cone-Shaped Contacts in VO₂ Nanoswitches // 22nd International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM) – IEEE – 2021 – pp. 58-61.

Список цитированной литературы:

1. Chai Z. Ultrafast All-Optical Switching / Chai Z., Hu X., Wang F., Niu X., Xie J., Gong Q. // *Advanced Optical Materials* – 2017. – Т. 5 – № 7 – С.1600665.
2. Coll M. Towards Oxide Electronics: a Roadmap / Coll M., Fontcuberta J., Althammer M., Granozio F.M. // *Applied Surface Science* – 2019. – Т. 482 – С.1–93.
3. Ke Y. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications / Ke Y., Wang S., Liu G., Li M., White T.J., Long Y. // *Small* – 2018. – Т. 14 – № 39 – С.1802025.
4. You Zhou Mott Memory and Neuromorphic Devices / You Zhou, Ramanathan S. // *Proceedings of the IEEE* – 2015. – Т. 103 – № 8 – С.1289–1310.
5. Yi W. Biological plausibility and stochasticity in scalable VO₂ active memristor neurons / Yi W., Tsang K.K., Lam S.K., Bai X., Crowell J.A., Flores E.A. // *Nature Communications* – 2018. – Т. 9 – № 1 – С.4661.
6. Zhang Y. Recent Progress on Vanadium Dioxide Nanostructures and Devices: Fabrication, Properties, Applications and Perspectives / Zhang Y., Xiong W., Chen W., Zheng Y. // *Nanomaterials* – 2021. – Т. 11 – № 2 – С.338.
7. Mun B.S. Nonpercolative metal-insulator transition in VO₂ single crystals / Mun B.S., Chen K., Yoon J., Dejoie C., Tamura N., Kunz M., Liu Z., Grass M.E., Mo S.-K., Park C., Lee Y.Y., Ju H. // *Physical Review B* – 2011. – Т. 84 – № 11 – С.113109.
8. Nenashev R.N. Thermal decomposition of vanadyl acetylacetonate / Nenashev R.N., Mordvinova N.E., Zlomanov V.P., Kuznetsov V.L. // *Inorganic Materials* – 2015. – Т. 51 – № 9 – С.891–896.
9. Guiton B.S. Single-Crystalline Vanadium Dioxide Nanowires with Rectangular Cross Sections / Guiton B.S., Gu Q., Prieto A.L., Gudiksen M.S., Park H. // *Journal of the American Chemical Society* – 2005. – Т. 127 – № 2 – С.498–499.
10. Dubrovskii V.G. Semiconductor nanowhiskers: Synthesis, properties, and applications / Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Ustinov V.M. // *Semiconductors* – 2009. – Т. 43 – № 12 – С.1539–1584.
11. Fletcher N.H. Size Effect in Heterogeneous Nucleation / Fletcher N.H. // *The Journal of Chemical Physics* – 1958. – Т. 29 – № 3 – С.572–576.
12. Hormoz S. Limits on vanadium oxide Mott metal–insulator transition field-effect transistors / Hormoz S., Ramanathan S. // *Solid-State Electronics* – 2010. – Т. 54 – № 6 – С.654–659.