

Электрические и оптические переключения в наноструктурах диоксида ванадия, декорированных наночастицами золота

Сергей Владимирович Мутилин¹, Алексей Евгеньевич Гайдук²,
Любовь Владимировна Яковкина³, Александр Иванович Комонов⁴,
Регина Альфредовна Соотс⁵, Кирилл Евгеньевич Капогузов⁶,
Сергей Владиславович Голод⁷, Виктор Яковлевич Принц⁸

^{1,2,4,8}Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
Новосибирск, Россия

³Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия

¹mutilin@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7666-5138>

²aegayduk@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5824-1972>

³yakovk@niic.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8916-7453>

⁴komonov@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8065-6445>

⁵soots@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5887-5323>

⁶k.kapoguzov@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2646-0008>

⁷golod@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4004-6842>

⁸prinz@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3275-2437>

Аннотация

В работе изучены электрические параметры фазового перехода полупроводник–металл в наноструктурах диоксида ванадия, синтезированных с помощью химического осаждения из газовой фазы на подложке кремния (100) и декорированных золотыми наночастицами с поверхностной концентрацией от $3 \cdot 10^9$ до $3 \cdot 10^{10}$ см⁻². Методом рентгенофазного анализа установлено, что синтезированные наноструктуры диоксида ванадия содержат моноклинную M1-фазу, испытывающую фазовый переход при температуре около 68 °С. При помощи сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа исследована морфология поверхности наноструктур диоксида ванадия, покрытых золотыми наночастицами. Определены характеристики температурного фазового перехода исходных наноструктур и наноструктур, декорированных наночастицами золота. Температурная зависимость сопротивления вблизи точки фазового перехода исходных наноструктур показала, что скачок сопротивлений составляет около четырех порядков по величине, что подтверждает их высокое качество. Показано, что увеличение поверхностной концентрации золотых частиц до значения $3 \cdot 10^{10}$ см⁻² увеличивает проводимость диоксида ванадия при комнатной температуре примерно в два раза, а температуру фазового перехода сдвигает на 5 °С: с 68 до 63 °С. Методами численного моделирования рассмотрены оптические переключения в диоксиде ванадия с массивом золотых частиц с размером 9 нм. Установлено, что отклик электромагнитной волны от материала VO₂ при фазовом переходе усиливается за счет возбуждения локализованного плазмонного резонанса в золотых наночастицах и достигает локального максимума в районе 600 нм. Дополнительно, данный эффект усиливается при углах падения в районе угла псевдо-Брюстера для диоксида ванадия. Рассмотренные гибридные наноструктуры VO₂–Au перспективны в качестве базовых наноэлементов для компьютеров нового поколения, а также для сверхбыстрых и высокочувствительных сенсоров.

Ключевые слова

диоксид ванадия; фазовый переход полупроводник–металл; химическое осаждение из газовой фазы; наночастицы золота; локализованный плазмонный резонанс

Благодарности

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024).

Для цитирования

Мутилин С. В., Гайдук А. Е., Яковкина Л. В., Комонов А. И., Соотс Р. А., Капогузов К. Е., Голод С. В., Принц В. Я. Электрические и оптические переключения в наноструктурах диоксида ванадия, декорированных наночастицами золота // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 3. С. 71–82. DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-3-71-82

Electrical and Optical Switching in Vanadium Dioxide Nanostructures Decorated with Gold Nanoparticles

Sergey V. Mutilin¹, Alexey E. Gayduk², Lyubov V. Yakovkina³,
Alexander I. Komonov⁴, Regina A. Soots⁵, Kirill E. Kapoguzov⁶,
Sergey V. Golod⁷, Viktor Ya. Prinz⁸

^{1,2,4-8}A. V. Rzhzanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS,
Novosibirsk, Russian Federation

³A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,
Novosibirsk, Russian Federation

¹mutilin@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7666-5138>

²aegayduk@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5824-1972>

³yakovk@niic.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8916-7453>

⁴komonov@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8065-6445>

⁵soots@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5887-5323>

⁶k.kapoguzov@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2646-0008>

⁷golod@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4004-6842>

⁸prinz@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3275-2437>

Abstract

The electrical parameters of the semiconductor-metal phase transition in vanadium dioxide nanostructures synthesized by chemical vapor deposition on a silicon substrate (100) and decorated with gold nanoparticles with a surface concentration from $3 \cdot 10^9$ to $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ are studied. X-ray phase analysis revealed that the synthesized nanostructures of vanadium dioxide contain a monoclinic M1 phase undergoing a phase transition at a temperature of about 68 °C. The morphology of the surface of vanadium dioxide nanostructures coated with gold nanoparticles was studied using a scanning electron microscope and an atomic force microscope. The characteristics of the temperature phase transition of the initial nanostructures and nanostructures decorated with gold nanoparticles are determined. The temperature dependence of the resistance near the phase transition point of the initial nanostructures showed that the resistance jump is about four orders of magnitude, which confirms their high quality. It is shown that an increase in the surface concentration of gold particles to a value of $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ increases the conductivity of vanadium dioxide at room temperature by about two times, and shifts the phase transition temperature by 5 °C: from 68 °C to 63 °C. Optical switching in vanadium dioxide with an array of gold particles with a size of 9 nm is considered by numerical modeling methods. It is established that the response of the electromagnetic wave from the VO₂ material during the phase transition is enhanced due to the excitation of localized plasmon resonance in gold nanoparticles and reaches a local maximum in the region of 600 nm. Additionally, this effect is enhanced at angles of incidence near the pseudo-Brewster angle for vanadium dioxide. The considered hybrid VO₂–Au nanostructures are promising as basic nanoelements for next-generation computers, as well as for ultrafast and highly sensitive sensors.

Keywords

vanadium dioxide; semiconductor-metal phase transition; chemical vapor deposition; gold nanoparticles; localized plasmon resonance

Funding

The work was supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024).

For citation

Mutilin S. V., Gayduk A. E., Yakovkina L. V., Komonov A. I., Soots R. A., Kapoguzov K. E., Golod S. V., Prinz V. Ya. Electrical and optical switching in vanadium dioxide nanostructures decorated with gold nanoparticles. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 3, pp. 71–82 (in Russ.). DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-3-71-82

Введение

Диоксид ванадия (VO_2) является материалом с сильно коррелированными электронами, в котором проявляется сверхбыстрый (26 фс) обратимый фазовый переход полупроводник–металл I рода при температурах, близких к комнатной (68 °C) [1]. Фазовый переход в VO_2 происходит под воздействием температуры, значительного электрического поля, оптического возбуждения, достаточно больших механических напряжений и пр. [2–5]. При этом в нем происходит обратимый структурный фазовый переход, при котором моноклинная (M1) кристаллическая решетка преобразуется в тетрагональную типа рутил (R). Структурный переход сопровождается изменением зонной структуры вблизи уровня Ферми, в результате чего происходит переход из полупроводникового состояния в металлическое [1; 6], а его проводимость меняется до 100 тысяч раз, изменение коэффициента преломления может достигать единицы ($\Delta n \sim 1$ при $\lambda \sim 1500$ нм) [7]. Такой уникальный набор физических функциональных свойств VO_2 делает его одним из самых перспективных материалов для посткремниевой электроники и фотоники. Наноструктуры VO_2 [8; 9] рассматриваются как основа для многих новых устройств, таких как резистивные переключатели, резистивные элементы памяти, тепловые переключатели, голографические носители записи, перестраиваемые отражающие зеркала, энергоэффективные окна, сенсоры и многие другие [10–13]. На свойства наноструктур VO_2 в значительной степени влияют электрические, оптические и химические процессы, происходящие на их поверхности из-за большого отношения поверхности к объему. Применение наноструктур VO_2 может быть расширено за счет интеграции с металлическими, магнитными или биологическими наночастицами [14–16], которые улучшают функциональность материала, изменяя его свойства. Одним из наиболее изучаемых материалов, из которого формируются металлические наночастицы, является золото (Au), поскольку оно химически стабильно, биосовместимо, легко синтезируется и не окисляется в присутствии кислорода. Размещение наночастиц золота на поверхности наноструктур VO_2 в полупроводниковом состоянии приводит к образованию дополнительных носителей заряда в материале VO_2 за счет разницы химических потенциалов между Au и VO_2 . Помимо научного интереса, такие гибридные структуры за счет явления поверхностного легирования могут привести к формированию новых электронных, оптических и химических сенсорных наноприборов на основе диоксида ванадия [17–20]. Другим широко изучаемым эффектом в гибридных наноструктурах является проявление локализованных поверхностных плазмонных резонансов, возникающих в металлических наночастицах под действием света. Наиболее ярко эффекты плазмонного резонанса выражены в наночастицах золота (Au) [21]. Гибридные наноструктуры VO_2 –Au, из-за их обратимого перестраиваемого эффекта поверхностного плазмонного резонанса, могут быть использованы в качестве нового типа фотоактивного материала для сверхбыстрой оптики [22], в термочувствительной нанофотонике, наносенсорах, плазмонных переключателях и т. д. [23; 24]. Разработка методов формирования и гибридных наноструктур VO_2 –Au и их последующее изучение откроет перспективы создания новых приборов наноэлектроники и нанофотоники.

В данной работе методом химического осаждения из газовой фазы были синтезированы наноструктуры VO_2 , представляющие собой поликристаллические пленки и одиночные нанокристаллы VO_2 . Сформированы гибридные структуры VO_2 –Au с разной концентрацией наночастиц Au на поверхности VO_2 . Показано, что с увеличением концентрации золотых частиц на поверхности VO_2 проводимость структур увеличивается, а температура фазового пере-

да сдвигается в сторону меньших значений. Методами численного моделирования показано, что отклик электромагнитной волны от VO_2 при фазовом переходе усиливается за счет возбуждения локализованного плазмонного резонанса в золотых наночастицах. Рассмотренные гибридные структуры $\text{VO}_2\text{—Au}$ открывают перспективы для реализации различных быстродействующих наноразмерных устройств электроники и фотоники.

Экспериментальная часть

Синтез наноструктур VO_2 на подложках Si(100) проводился методом химического осаждения из газовой фазы в двухзонном проточном реакторе с горизонтальным потоком. Рабочее давление в камере реактора составляло 2 Торр, температура синтеза 450 °C [25]. В качестве прекурсора использовался 98 % ванадилацетилацетонат (Aldrich) $(\text{VO}(\text{acac})_2\text{—VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2)$. Длительность синтеза составляла от 30 до 60 мин.

Наночастицы золота были нанесены на поверхность наноструктур VO_2 из водного раствора капельным методом. Водная дисперсия золота была синтезирована цитратным методом Туркевича с размером частиц 5–15 нм. Данный метод синтеза основан на восстановлении наночастиц золота из водного раствора золотохлороводородной кислоты с использованием цитрата натрия в качестве восстановителя. Предварительно, перед нанесением с целью удаления цитрат-ионов из раствора и увеличения концентрации наночастиц золота была выполнена многократная (от 2 до 5) замена водной части раствора с использованием центрифугирования. После этого структуры с наноструктурами VO_2 и наночастицами золота были отожжены в вакууме при температуре 200 °C в течение 1 часа. Отжиг необходим для удаления поверхностно-активных веществ и воды с поверхности наноструктур VO_2 для лучшего контакта с наночастицами золота.

Морфология сформированных структур исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL-ISM-6700F при энергиях электронного пучка от 2 до 15 кВ и атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 Pro (NT – MDT, Россия). Измерения на АСМ проводились в полуконтактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов HA_HR (TipsNano, Россия) с радиусом закругления игл около 10 нм.

Кристаллическая структура пленок и нанокристаллов исследовалась с помощью рентгенофазного анализа (РФА) с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, $2\cdot\theta = 5 - 60^\circ$, шаг $0,03^\circ$, время накопления данных 1 или 5 сек) в режиме $\theta\text{--}2\cdot\theta$. Для описания дифракционных картин использовалась программа Search Match и Powder Diffraction Files (PDF), International Centre for diffraction data, USA.

Электрические измерения наноструктур VO_2 в температурном диапазоне проводились стандартным двухконтактным методом измерений с помощью источника-измерителя Keysight B2900. Два омических контакта к измеряемому образцу были сформированы при помощи напыленного слоя золота или прижимных вольфрамовых игл. Температура T менялась в интервале от 30 до 80 °C со скоростью 1 °C за 10 секунд в прямом и обратном направлении.

Методами численного моделирования были рассчитаны поляризационные характеристики наноструктур диоксида ванадия, декорированных золотыми наночастицами. Расчет был проведен в программном пакете COMSOL Multiphysics, реализующем метод конечных элементов. В качестве объекта исследования был рассмотрен упорядоченный массив золотых наночастиц с радиусом 9 нм и периодом 22 нм, расположенный на сплошной пленке VO_2 толщиной 200 нм, кремниевая подложка предполагалась полубесконечной. Из литературных данных были взяты оптические константы VO_2 [26] и Au [7]. Источники и приемники электромагнитного поля были заданы при помощи Флоке-портов; использовались периодические граничные условия.

Результаты и обсуждение

Формирование наноструктур в виде поликристаллической пленки и неупорядоченного массива одиночных нанокристаллов VO_2 на кремниевой подложке отличалось временем синтеза. Короткий (около 30 мин) синтез приводил к зарождению нанокристаллов VO_2 и последующему их разрастанию до того момента, когда соседние кристаллы начнут сливаться друг с другом, образуя пленку. На рис. 1, а приведен характерный спектр рентгеновской дифракции. Синтезированные наноструктуры VO_2 имеют моноклинную кристаллическую решетку, принадлежащую к пространственной группе $P2_1/c$ (M1-фазе VO_2). Изменение сопротивления наноструктур VO_2 в зависимости от температуры продемонстрировано на рис. 1, б, а вольтамперные характеристики (ВАХ) при комнатной температуре показаны на рис. 1, в.

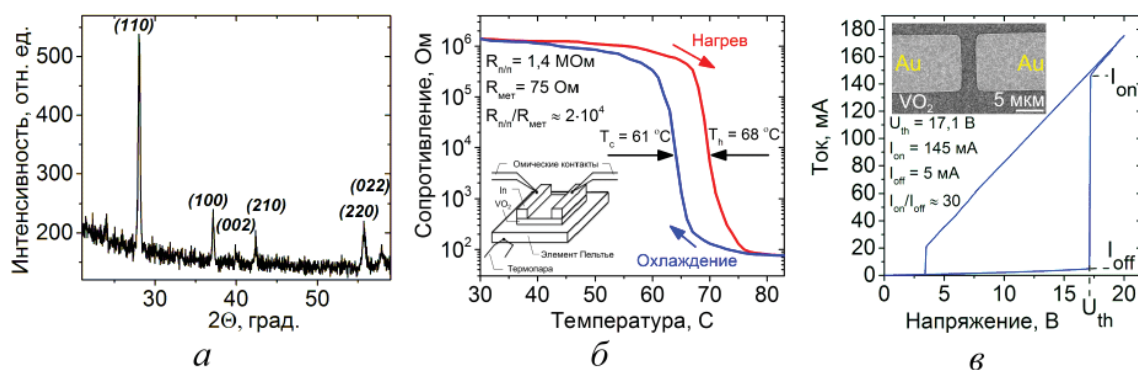


Рис. 1. Характеристики исходных наноструктур VO_2 : а – типичная рентгенограмма. На графике обозначены плоскости кристалла, соответствующие пикам в спектре от M1-фазы VO_2 ; б – зависимость сопротивления VO_2 от температуры. На вставке показана схема эксперимента; в – зависимость тока от напряжения для наноструктур VO_2 . На вставке показано СЭМ-изображение контактных площадок Au, нанесенных на поверхность VO_2

Fig. 1. Characteristics of the original VO_2 nanostructures: а – A typical XRD spectrum. The graph shows the crystal planes corresponding to peaks in the spectrum due to the M1 phase of VO_2 ; б – the resistance of VO_2 versus temperature. The inset shows the experimental scheme; в – the current versus voltage dependence for VO_2 nanostructure characteristic for VO_2 nanostructures. The inset shows the SEM image of Au contact pads deposited on the VO_2 surface

Сопротивление VO_2 резко уменьшается при температуре 68°C на четыре порядка по величине, что свидетельствует о возникновении фазового перехода полупроводник – металл. Обратный фазовый переход металл–полупроводник происходит при температуре 61°C . При этом сопротивление структуры возвращается в исходное состояние. Ширина температурного гистерезиса составляет 7° . Полученные значения говорят о высоком качестве синтезированных наноструктур VO_2 .

Для исследования электрически инициированного фазового перехода в наноструктурах VO_2 были измерены их ВАХ при комнатной температуре между золотыми контактами, расположенными на расстоянии 4 мкм. Такое расстояние между контактами обусловлено тем, что электрически инициированный фазовый переход в VO_2 происходит при напряженности электрического поля около $10^5\text{--}10^8\text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ [27]. При измерении ВАХ на образец подавалась развертка по напряжению от 0 до 20 В. При этом фиксировался скачок тока I_{on}/I_{off} , отвечающий фазовому переходу полупроводник–металл в VO_2 и составляющий около 30 раз, и соответствующее ему значение порогового напряжения переключения U_{th} , равное 17,1 В.

В результате проведенных исследований методами РФА, СЭМ, АСМ, измерений температурной зависимости сопротивления и ВАХ показано, что синтезированные наноструктуры VO_2 имеют высокое качество, состоят из одной кристаллической М-фазы и демонстрируют обратимый фазовый переход полупроводник–металл с отношением сопротивлений около 10^4 раз. Далее, на сформированные наноструктуры VO_2 были нанесены наночастицы Au с раз-

личной поверхностной концентрацией частиц на единицу площади (от $3 \cdot 10^9$ до $3 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$). На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности поликристаллической пленки VO $_2$ до (рис. 2, а) и после (рис. 2, б) декорирования наночастицами Au.

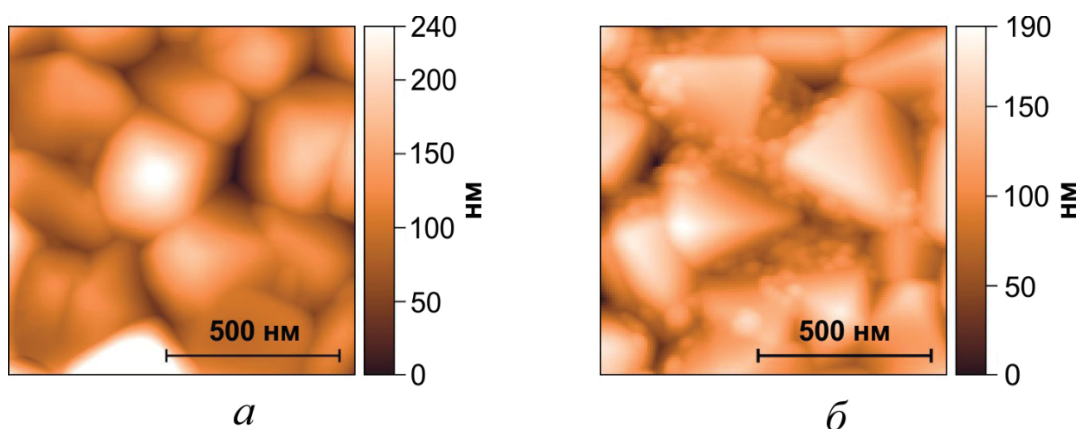


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности поликристаллической пленки VO $_2$ до (а) и после (б) осаждения Au-наночастиц. Масштабный отрезок – 500 нм. Слева каждого рисунка изображена цветовая шкала высоты
Fig. 2. AFM images of the surface of a polycrystalline VO $_2$ film (а) before and (б) after deposition of Au nanoparticles. The scalebar is 500 nm. On the left of each figure is a color-scale of height

Средний размер кристаллов VO $_2$ составляет 300 нм, шероховатость пленки составляет около 38 нм. После осаждения наночастиц золота шероховатость пленки практически не изменилась и составила 35 нм. Наночастицы Au распределены на поверхности кристаллов VO $_2$, окружая их со всех сторон. Как видно из АСМ-изображения (см. рис. 2, б), размер наночастиц золота составляет от 5 до 30 нм. В случае контакта Au и VO $_2$ ожидается модуляция проводимости в VO $_2$ за счет инжекции носителей зарядов из приконтактной области золота. Действительно, работа выхода Au (около 4,83 эВ) имеет гораздо меньшее значение, чем работа выхода VO $_2$ (5,15 эВ). Это означает, что при соприкосновении VO $_2$ и Au на границе раздела образуются слои, обогащенные электронами (рис. 3). Величина изгиба зон VO $_2$ в приконтактной области определяется разностью работ выхода двух материалов (VO $_2$ и Au).

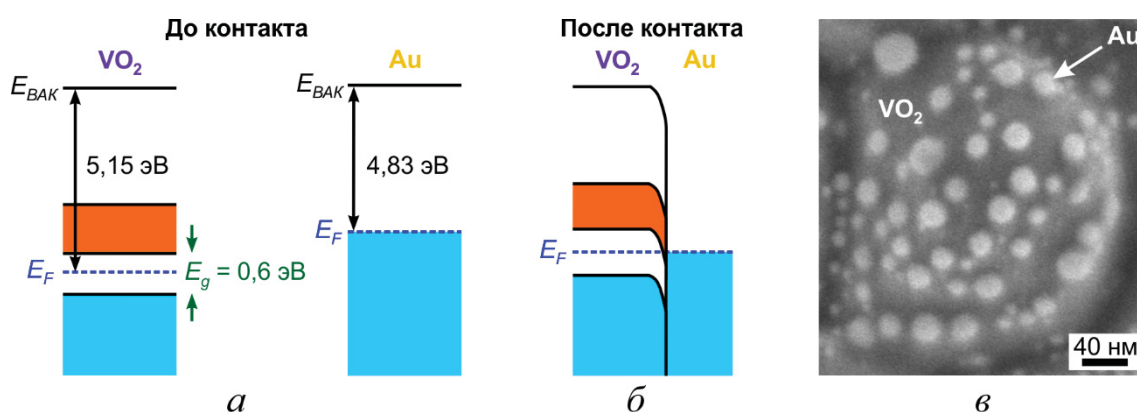


Рис. 3. Схематичное представление зонной диаграммы гетероперехода Au–VO $_2$. Зонная диаграмма материалов (а) до и (б) после соприкосновения; (в) СЭМ-изображение одиночного нанокристалла VO $_2$, декорированного Au-наночастицами

Fig. 3. Schematic representation of the band diagram of the Au–VO $_2$ heterojunction. Band diagram of materials (а) before and (б) after contact; (в) SEM image of a single VO $_2$ nanocrystal decorated with Au nanoparticles

В VO_2 обогащенный электронами слой образуется за счет инжекции электронов из металлического контакта и может распространяться на глубину нескольких десятков нанометров в объем VO_2 [28]. Инжекция электронов приводит к увеличению концентрации электронов в интерфейсных слоях VO_2 . Согласно теории Зильберштейна и Мотта [29], увеличение концентрации электронов дестабилизирует полупроводниковую фазу. Последнее, в свою очередь, приводит к локальному увеличению концентрации электронов в приповерхностном слое наноструктур VO_2 . Поскольку Au – благородный металл с высокой концентрацией свободных носителей (порядка 10^{22} см^{-3}), на Au появляется незначительная обедненная область, тогда как поверхностное накопление электронов на стороне VO_2 приводит к образованию двумерного поверхностного проводящего канала вдоль поверхности. Очевидно, что при уменьшении размера нанокристаллов VO_2 (рис. 3, в) весь объем структуры может быть легирован. В данной работе мы использовали наночастицы Au со средним диаметром 9 нм. Эти наночастицы были недостаточно малы, чтобы образовать квантованные уровни энергии носителей при комнатной температуре. Следовательно, они не подвержены эффекту квантового ограничения, который, как ожидается, будет распространяться даже при комнатной температуре в наночастицах Au диаметром менее 5 нм.

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения поверхности поликристаллических пленок VO_2 с разной поверхностной концентрацией наночастиц Au.

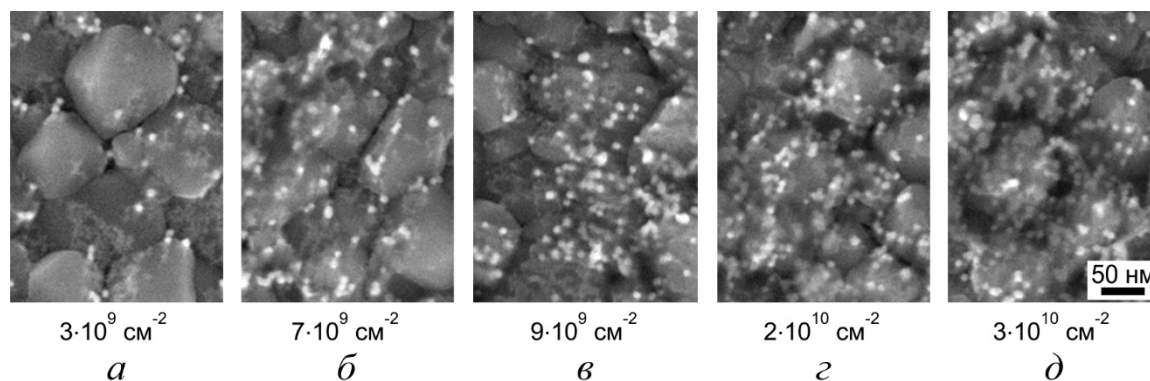


Рис. 4. Поликристаллические пленки VO_2 , декорированные золотыми наночастицами с разной поверхностной концентрацией (указана под соответствующим рисунком)

Fig. 4. Polycrystalline VO_2 films decorated with gold nanoparticles with different surface concentrations (indicated under the corresponding figures)

Для сформированных гибридных структур были исследованы ВАХ и температурный фазовый переход полупроводник–металл (рис. 5). Все измерения проводились в диапазоне от -1 до 1 В. В этом диапазоне все контакты были омическими с низким контактным сопротивлением по отношению к VO_2 как в полупроводниковом, так и в металлическом состояниях. Кривые ВАХ, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 5, а. Они симметричны относительно нуля и имеют линейный вид как для исходных наноструктур VO_2 , так и для наноструктур VO_2 , декорированных Au наночастицами. Из рисунка 5, а следует, что чем выше концентрация наночастиц Au на поверхности VO_2 , тем ниже его сопротивление при комнатной температуре. Электрический ток при поверхностной концентрации Au наночастиц $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ составил около 400 мкА при 1 В , что примерно в 2 раза больше по сравнению с током, протекающем в исходных наноструктурах VO_2 . Увеличение тока мы связываем с увеличением количества носителей заряда в VO_2 из-за расположенных на боковой поверхности наночастицах Au. Известно, что концентрация носителей в VO_2 в металлическом состоянии достигает 10^{23} см^{-3} , в то время как в полупроводниковом состоянии она составляет примерно

10^{18} см^{-3} [30]. Из приведенного выше обсуждения мы предполагаем, что тонкий обогащенный электронами слой формируется в VO_2 путем инжекции поверхностных носителей через наночастицы золота. Это приводит к тому, что сопротивление наноструктур VO_2 при комнатной температуре падает с ростом концентрации наночастиц Au. Отметим, что модуляция проводимости наблюдается в VO_2 при температурах, значительно ниже температуры фазового перехода (68°C).

На рис. 5, б показана серия измерений сопротивления гибридных наноструктур $\text{VO}_2\text{--Au}$ в зависимости от температуры вблизи точки фазового перехода VO_2 для разных поверхностных концентраций наночастиц Au. Увеличение поверхностной концентрации золотых частиц приводит к уменьшению температуры фазового перехода. Так, для исходных наноструктур VO_2 как было показано, температура фазового перехода составляет 68°C . А при концентрации золотых частиц на поверхности наноструктур VO_2 , составляющей $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, температура фазового перехода уменьшается до значения 63°C . При этом резкость фазового перехода, ширина температурного гистерезиса и величина скачка сопротивления практически не меняется. Таким образом, показано, что осаждение наночастиц золота влияет на проводимость наночастиц VO_2 и температуру фазового перехода. Умение управлять этими величинами является одной из важнейших задач для практических применений VO_2 [31–33].

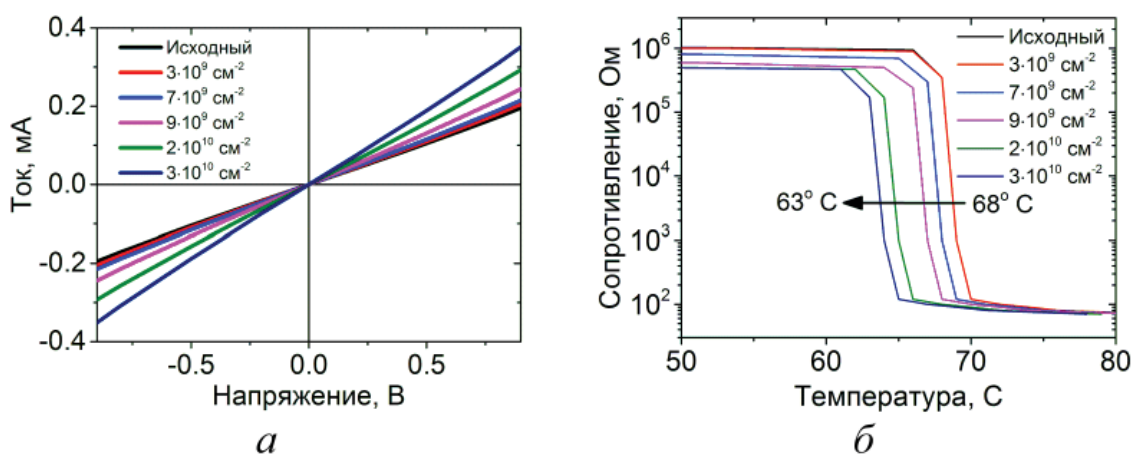


Рис. 5. Электрические измерения наноструктур VO_2 , декорированных Au-наночастицами. ВАХ (а) и температурная (б) зависимость сопротивления гибридных наноструктур в зависимости от поверхностной концентрации Au наночастиц

Fig. 5. Electrical measurements of VO_2 nanostructures decorated with Au nanoparticles. (a) I-V characteristics and (b) resistance versus temperature of hybrid nanostructures depending on the surface concentration of Au nanoparticles

Помимо особенностей электрических характеристик, возникающих при фазовом переходе в наноструктурах VO_2 , декорированных Au-наночастицами, были рассмотрены оптические переключения при тепловом фазовом переходе. Как известно, наиболее сильно оптические константы VO_2 изменяются в инфракрасном и терагерцовом диапазонах [7]. В видимой части спектра данный эффект проявляется слабее, дополнительно к этому необходимо учитывать высокий коэффициент поглощения VO_2 . Для эффективного управления электромагнитным излучением видимого диапазона эффект переключения в VO_2 можно усилить при помощи резонансных нанопотонных структур, например плазмонных наночастиц. Для этого при помощи численного моделирования были исследованы поляризационные характеристики пленок VO_2 , декорированные Au-наночастицами. Изучались поляризационные характеристики гибридных структур $\text{VO}_2\text{--Au}$ в геометрии наклонного падения, соответствующей эллипсометрическому

эксперименту. На рис. 6, а в качестве примера приведен спектр отражения s-волны для случая полупроводникового состояния VO_2 .

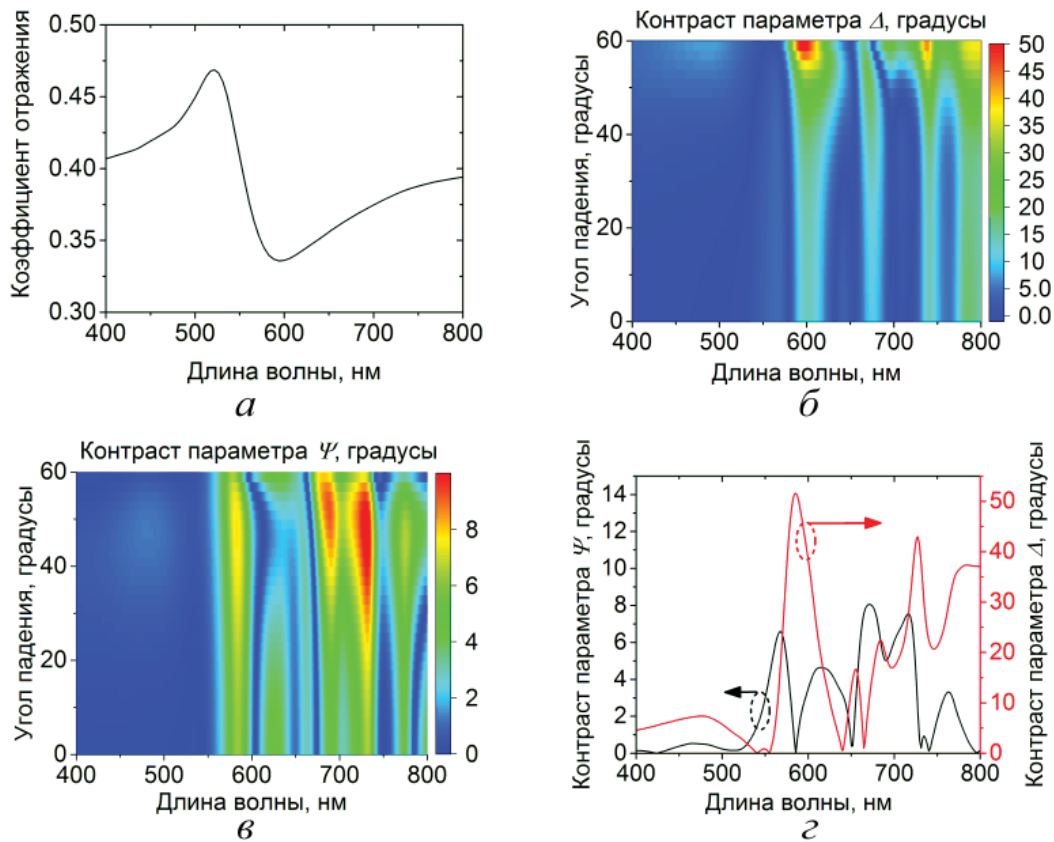


Рис. 6. Оптические переключения в пленке VO_2 , декорированной Au-наночастицами: а – спектр отражения для случая TE-волны, падающей под углом 60° ; б – контраст эллипсометрических параметров Δ ; в – Ψ для случаев полупроводникового и металлического состояний VO_2 в зависимости от длины волны и угла падения электромагнитной волны; г – контраст эллипсометрических параметров Δ и Ψ при угле падения 60°

Fig. 6. Optical switching in a VO_2 film decorated with Au nanoparticles: а – the reflection spectrum for the case of a TE wave incident at an angle of 60° ; б – the contrast of ellipsometric parameters Δ ; в – Ψ for the cases of semiconductor and metallic VO_2 states, depending on the wavelength and angle of incidence of the electromagnetic wave; г – the contrast of ellipsometric parameters Δ and Ψ at an angle of incidence of 60°

Локальный максимум в районе 600 нм обусловлен возбуждением локализованного плазмонного резонанса в Au-наночастицах. Известно, что эллипсометрическая схема является чувствительной к изменению фазы электромагнитной волны [7]:

$$\frac{R_p}{R_s} = tg\Psi e^{i\Delta},$$

где R_p , R_s – амплитудные коэффициенты отражения p- и s-поляризаций, $\Delta = \arg\left(\frac{R_p}{R_s}\right)$ и $\Psi = \text{abs}\left(\frac{R_p}{R_s}\right)$ – эллипсометрические параметры.

На рис. 6, б приведена карта распределения разности эллипсометрического параметра Δ для случаев металлического и полупроводникового состояний пленки VO_2 в зависимости от длины волны и угла падения падающего излучения. Аналогичная карта для параметра Ψ изображена на рис. 6, в. Хорошо видно, что высокий контраст (красный цвет на картах) име-

ет место для длинноволнового диапазона, что обусловлено большой разностью показателей преломления VO_2 в металлическом и полупроводниковом состояниях. В видимой области спектра наилучший контраст достигается в области длин волн, соответствующих плазмонному резонансу в Au-наночастицах. Данный результат обусловлен высокой чувствительностью спектрального положения локализованного плазмонного резонанса к диэлектрическому окружению. Дополнительно, данный эффект усиливается при углах падения θ в диапазоне от 55° до 65° , т. е. в районе угла псевдо-Брюстера для VO_2 (рис. 6, z приведен для разности эллипсометрических параметров при угле падения 60° градусов).

Таким образом, декорирование поверхности VO_2 золотыми наночастицами позволяет усилить эффект переключения в видимом диапазоне вследствие локализованного плазмонного резонанса, а также подбором угла падения, обеспечивающего высокую чувствительность к набеку фазы электромагнитной волны.

Заключение

В результате сформированы гибридные наноструктуры VO_2 -Au с концентрацией наночастиц Au от $3 \cdot 10^9$ до $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и средним размером около 9 нм на поверхности VO_2 . Показано, что сформированные наноструктуры содержат моноклинную M1-фазу VO_2 и имеют высокое качество. Определены характеристики температурного фазового перехода как исходных наноструктур, так и декорированных наночастицами Au. Выявлено, что с увеличением поверхностной концентрации золотых частиц проводимость наноструктур VO_2 увеличивается, а температура фазового перехода уменьшается. Методами численного моделирования установлено, что отклик электромагнитной волны от материала VO_2 при фазовом переходе усиливается за счет возбуждения локализованного плазмонного резонанса в золотых наночастицах. Данный эффект позволяет усилить модуляцию электромагнитной волны в видимом диапазоне. Рассмотренные гибридные наноструктуры VO_2 -Au перспективны для приборов и устройств оптоэлектроники и нанофотоники. Представленная гибридная система может иметь огромный потенциал для реализации различных наноразмерных полевых транзисторов, оптоэлектронных переключателей, электронных и оптических мемристоров и миниатюрных биохимических и газовых датчиков.

Список литературы / References

1. **Morin F. J.** (1959) Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. *Phys Rev Lett* 3:34–36. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>
2. **Stefanovich G., Pergament A., Stefanovich D.** (2000) Electrical switching and Mott transition in VO_2 . *J Phys Condens Matter* 12:8837–8845. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/41/310>
3. **Becker M. F., Buckman A. B., Walser R. M., et al.** (1994) Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO_2 . *Appl Phys Lett* 65:1507–1509. <https://doi.org/10.1063/1.112974>
4. **Park J. H., Coy J. M., Kasirga T. S., et al.** (2013) Measurement of a solid-state triple point at the metal–insulator transition in VO_2 . *Nature* 500:431–434. <https://doi.org/10.1038/nature12425>
5. **Koo H., Yoon S., Kwon O.-J., et al.** (2012) Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO_2 thin film. *J Mater Sci* 47:6397–6401. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6565-1>
6. **Aetukuri N. B., Gray A. X., Drouard M., et al.** (2013) Control of the metal–insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy. *Nat Phys* 9:661–666. <https://doi.org/10.1038/nphys2733>
7. **Wan C., Zhang Z., Woolf D., et al.** (2019) On the Optical Properties of Thin-Film Vanadium Dioxide from the Visible to the Far Infrared. *Ann Phys* 531: <https://doi.org/10.1002/andp.201900188>

8. **Mutulin S. V., Prinz V. Y., Seleznev V. A., Yakovkina L. V.** (2018) Growth of ordered arrays of vertical free-standing VO₂ nanowires on nanoimprinted Si. *Appl Phys Lett*. <https://doi.org/10.1063/1.5031075>
9. **Prinz V. Y., Mutulin S. V., Yakovkina L. V., et al.** (2020) A new approach to the fabrication of VO₂ nanoswitches with ultra-low energy consumption. *Nanoscale* 12:3443–3454. <https://doi.org/10.1039/C9NR08712E>
10. **Yang Z., Ko C., Ramanathan S.** (2011) Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions. *Annu Rev Mater Res* 41:337–367. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347>
11. **Nakano M., Shibuya K., Ogawa N., et al.** (2013) Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂. *Appl Phys Lett* 103:153503. <https://doi.org/10.1063/1.4824621>
12. **Kats M. A., Blanchard R., Zhang S., et al.** (2013) Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance. *Phys Rev X* 3:041004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004>
13. **Rios C., Hosseini P., Wright C. D., et al.** (2014) On-Chip Photonic Memory Elements Employing Phase-Change Materials. *Adv Mater* 26:1372–1377. <https://doi.org/10.1002/adma.201304476>
14. **Tan S. J., Campolongo M. J., Luo D., Cheng W.** (2011) Building plasmonic nanostructures with DNA. *Nat Nanotechnol* 6:268–276. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.49>
15. **Puntes V. F., Gorostiza P., Aruguete D. M., et al.** (2004) Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy. *Nat Mater* 3:263–268. <https://doi.org/10.1038/nmat1094>
16. **Hu M.-S., Chen H.-L., Shen C.-H., et al.** (2006) Photosensitive gold-nanoparticle-embedded dielectric nanowires. *Nat Mater* 5:102–106. <https://doi.org/10.1038/nmat1564>
17. **Xue Y., Yin S.** (2022) Element doping: a marvelous strategy for pioneering the smart applications of VO₂. *Nanoscale* 14:11054–11097. <https://doi.org/10.1039/D2NR01864K>
18. **Xu G., Huang C.-M., Tazawa M., et al.** (2008) Electron injection assisted phase transition in a nano-Au-VO₂ junction. *Appl Phys Lett* 93:061911. <https://doi.org/10.1063/1.2972106>
19. **Rashidi A., Pulford M., Hatf A.** (2022) Photo-thermal-induced response of VO₂@Au@Au-seeds nanovesicle: A highly efficient NIR tunable nanoscatterer. *Int J Therm Sci* 176:107527. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107527>
20. **Liang J., Yu L., Wang Y., et al.** (2022) Periodic Arrays of 3D AuNP-Capped VO₂ Shells and Their Temperature-Tunable SERS Performance. *Adv Opt Mater* 10:. <https://doi.org/10.1002/adom.202102615>
21. **Ferrara D. W., Nag J., MacQuarrie E. R., et al.** (2013) Plasmonic Probe of the Semiconductor to Metal Phase Transition in Vanadium Dioxide. *Nano Lett* 13:4169–4175. <https://doi.org/10.1021/nl401823r>
22. **Maaza M., Nemraoui O., Sella C., Beye A. C.** (2005) Surface Plasmon Resonance Tunability in Au–VO₂ Thermochromic Nano-composites. *Gold Bull* 38:100–106. <https://doi.org/10.1007/BF03215243>
23. **Xu G., Chen Y., Tazawa M., Jin P.** (2006) Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles on Vanadium Dioxide. *J Phys Chem B* 110:2051–2056. <https://doi.org/10.1021/jp055744j>
24. **Xu G., Huang C.-M., Tazawa M., et al.** (2009) Tunable optical properties of nano-Au on vanadium dioxide. *Opt Commun* 282:896–902. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2008.11.045>
25. **Yakovkina L. V., Mutulin S. V., Prinz V. Y., et al.** (2017) MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films. *J Mater Sci* 52:4061–4069. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0669-y>
26. **Tompkins H. G., Irene E. A.** (2005) *Handbook of Ellipsometry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
27. **Hormoz S., Ramanathan S.** (2010) Limits on vanadium oxide Mott metal–insulator transition field-effect transistors. *Solid State Electron* 54:654–659. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2010.01.006>

28. **Lüth H.** (2015) Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Springer International Publishing, Cham
29. **Zylbersztejn A., Mott N. F.** (1975) Metal-insulator transition in vanadium dioxide. Phys Rev B 11:4383–4395. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4383>
30. **Khan G. R., Ahmad B.** (2017) Effect of quantum confinement on thermoelectric properties of vanadium dioxide nanofilms. Appl Phys A 123:795. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1363-x>
31. **Wang L., Shao Z., Li Q., et al.** (2022) Dynamic Modulation of Phase Transition by External Strain Engineering in Quasi-van der Waals Epitaxial VO₂ Films on Fluorophlogopite. Adv Mater Interfaces 9. <https://doi.org/10.1002/admi.202200864>
32. **Wu J., Tong L., Wang H., et al.** (2022) Regulation of phase transition temperature and preparation for doping-VO₂ smart thermal control films. J Appl Phys 131. <https://doi.org/10.1063/5.0054066>
33. **Fu Y., Song Z., Jiang M., et al.** (2022) Plasmonic Hot-Electron Injection Driving Ultrafast Phase Transition in Self-Supported VO₂ Films for All-Optical Modulation. ACS Photonics 9:3950–3957. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c01326>

Информация об авторах

Сергей Владимирович Мутилин, кандидат физико-математических наук

Алексей Евгеньевич Гайдук, кандидат физико-математических наук

Любовь Владимировна Яковкина, кандидат химических наук

Александр Иванович Комонов, инженер

Регина Альфредовна Соотс, ведущий инженер

Кирилл Евгеньевич Капогузов, младший научный сотрудник

Сергей Владиславович Голод, кандидат физико-математических наук

Виктор Яковлевич Принц, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН

Information about the Authors

Sergey V. Mutilin, Ph.D. (Physics and Mathematics)

Alexey E. Gayduk, Ph.D. (Physics and Mathematics)

Lyubov V. Yakovkina, Ph.D. (Chemistry)

Alexander I. Komonov, Engineer

Regina A. Soots, Leading Engineer

Kirill E. Kapoguzov, Junior Researcher

Sergey V. Golod, Ph.D. (Physics and Mathematics)

Victor Ya. Prinz, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Corresponding member of the RAS

*Статья поступила в редакцию 19.09.2023;
одобрена после рецензирования 20.11.2023; принята к публикации 23.11.2023*

*The article was submitted 19.09.2023;
approved after reviewing 20.11.2023; accepted for publication on 23.11.2023*