

12,13

## Расплавный синтез и структурные свойства нанокомпозитов опал- $V_2O_5$ и опал- $VO_2$

© Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин, А.В. Нащекин, А.Н. Смирнов, Е.Ю. Трофимова,  
М.А. Яговкина, А.Б. Певцов, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kurd@gvg.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2010 г.)

Разработан метод заполнения объемных и пленочных опалов расплавом  $V_2O_5$  и  $V_2O_5:W$  под действием капиллярных сил. Из прекурсоров  $V_2O_5$  и  $V_2O_5:W$  в порах опала соответственно синтезированы  $VO_2$  и  $VO_2:W$  (1.8% mol). Исследованы фазовый состав и морфология полученных нанокомпозитов. В композите опал- $V_2O_5$  обнаружена текстура вещества-наполнителя, обусловленная направленной кристаллизацией расплава в порах пленки опала. Методом жидкостного химического травления синтезирована перестраиваемая фотонно-кристаллическая гетероструктура опал / опал- $VO_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке ОФН РАН, НОЦ ФАНИ (ГК 02.740.11.0108) и РФФИ (грант № 08-02-00450).

### 1. Введение

Значительный интерес в настоящее время привлекают функциональные нанокомпозиты на основе матриц пористого кремнезема и оксидов ванадия  $V_2O_5$  [1–4] и  $VO_2$  [5–8]. В качестве матриц для изготовления нанокомпозитов используются синтетические опалы (СО) [9], обладающие регулярной подрешеткой макропор, и пористые стекла (ПС) [10], имеющие неупорядоченную систему мезопор. Нанокомпозиты ПС- $V_2O_5$  могут применяться в качестве газовых сенсоров [3]; композиты ПС- $VO_2$  перспективны для создания быстродействующих переключателей и ограничителей излучения видимого и ближнего ИК-диапазонов [6,7] за счет значительного изменения оптических свойств  $VO_2$  при фазовом переходе полупроводник–металл [11]. Нанокомпозиты СО- $V_2O_5$  находят применение в качестве трехмерно-структурированных электродов [1] и электрохромных трехмерных (ЗМ) фотонных кристаллов (ФК) [4]; композиты СО- $VO_2$  представляют собой перестраиваемые высококонтрастные ЗМ ФК [8,12–16]. Ранее мы показали, что управляемое и воспроизводимое изменение фотонно-кристаллических свойств имеет место в ЗМ ФК СО- $VO_2$  за счет изменения температуры [8,12] и под действием лазерных импульсов [13–15]. Необходимо отметить, что фазовый переход в  $VO_2$  и соответствующее изменение оптических свойств ЗМ ФК опал- $VO_2$  происходит за времена порядка сотен фемтосекунд [14,15].

Распространенным методом заполнения пор СО и ПС является их пропитка растворами прекурсоров — солей, кислот или алкоксидов под действием капиллярных сил [17–20]. После гидролиза или термического разложения прекурсоров получают оксиды, из которых затем можно синтезировать полупроводниковые и другие соединения, проводя реакции непосредственно в

порах матрицы [17,18]. Методы пропитки применялись для заполнения пор как объемных опалов и пористых стекол [17,18], так и опаловых пленок [19,20]. Растворные методы позволяют достичь ~90% заполнения пор опала [21], однако для этого процесс заполнения необходимо циклически повторять [17,18]. Количество циклов достигает нескольких десятков [21]. Методики заполнения из растворов использовались для введения оксидов ванадия в поры матриц СО и ПС. Так, для заполнения матрицы ПС использовали водный раствор поливанадиевой кислоты [6–7] и метаванадата аммония [3], поры СО заполнялись раствором  $V_2O_5$  в азотной кислоте [12] или триизопропоксида ванадия в изопропанолу [22].

В то же время расплавы оксидов, смачивающие стенки пор матриц, могут быть введены в поры с использованием методик, аналогичных растворным методам [23]. Такой подход позволяет почти полностью заполнить поры матрицы веществом за один этап, что делает процесс заполнения более технологичным, а также снижает количество возможных примесей. В настоящей работе мы демонстрируем, что расплав  $V_2O_5$  заполняет поры объемных и пленочных СО под действием капиллярных сил, а затем  $V_2O_5$  в порах матрицы может быть полностью превращен в  $VO_2$ . Также показано, что методом жидкостного химического травления диоксид ванадия контролируемо удаляется из верхних слоев нанокомпозита опал- $VO_2$ : полученный композит представляет собой фотонно-кристаллическую гетероструктуру.

### 2. Образцы и методика эксперимента

В качестве исходных матриц использовались объемные СО и выращенные на подложках из плавленно-го кварца пленочные СО. Образцы опалов состояли

из монодисперсных шаров аморфного  $SiO_2$  диаметром 300–630 nm, синтезированных методом Штобера [22,24]. Размеры объемных СО —  $5 \times 5 \times 1.5$  mm. Типичные размеры подложек для пленок СО —  $10 \times 5 \times 0.7$  mm, толщина пленки опала — 10–15  $\mu$ m. Пленки опалов выращивались методом жидкофазной коллоидной эпителизации [22].

Значение краевого угла смачивания поверхности плавленого кварца жидким  $V_2O_5$  (температура плавления  $T_m = 690^\circ\text{C}$ ), определенное методом лежащей капли, составляет  $40^\circ$  [23]. Следовательно, расплав смачивает поверхность  $SiO_2$  и может быть введен в поры СО под действием капиллярных сил [23]. Процесс заполнения  $V_2O_5$  проводили при обычных условиях в тигле из плавленого кварца. Тигель, содержащий образец опала и навеску вещества, помещали в печь и нагревали со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  до  $T = 750^\circ\text{C}$ . Заполнение пленки СО расплавом  $V_2O_5$  проходило в латеральном направлении по аналогии с разработанной нами методикой заполнения пленок водными растворами солей [20]. Пленку опала вертикально погружали в расплав  $V_2O_5$  на  $\sim 1$  mm и выдерживали в контакте с расплавом в изотермических условиях. При этом вследствие силы капиллярного (лапласова) давления со скоростью  $\sim 10^{-6}$  m/s (значение измерено экспериментально) происходило заполнение всей пленки опала, причем перенос жидкости осуществлялся только внутри пор (в капиллярах субмикронного размера), а не по поверхности образца. Образцы объемных и пленочных СО выдерживались в изотермических условиях при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 0.5 и 3 h соответственно в контакте с расплавом вещества. После этого образцы охлаждались со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  до температуры плавления  $V_2O_5$ , выдерживались при данной температуре в течение 30 min, а затем охлаждались до комнатной температуры с той же скоростью. Смачивающая жидкость полностью заполняет капилляры (поры опала), т.е. степень заполнения пор расплавом  $V_2O_5$  равна 100 vol.% при температуре плавления. Степень заполнения пор твердым веществом зависит, во-первых, от изменения его плотности при отвердевании и, во-вторых, от изменения плотностей наполнителя и шаров опала при охлаждении от температуры плавления до комнатной температуры. Плотность твердого  $V_2O_5$  при комнатной температуре ( $3.37$  g/cm<sup>3</sup>) значительно больше плотности  $V_2O_5$  в жидком состоянии при температуре плавления ( $2.34$  g/cm<sup>3</sup> [25]). Поэтому средняя степень заполнения пор пленки опала  $V_2O_5$  при отвердевании и охлаждении уменьшается до  $\sim 70$  vol.%. Действительно, степень заполнения пор  $V_2O_5$  составила  $70 \pm 4$  vol.% по результатам гравиметрических измерений (для объемных образцов).

Разработанная расплавная методика позволяет вводить в поры СО расплав  $V_2O_5$ , легированный ионами вольфрама. Для синтеза исходного вещества-прекурсора  $V_2O_5:W$  (2 mol.%) навески порошкообразных 1272 mg

$V_2O_5$  и 60 mg  $WO_3$  (оба вещества квалификации осч) были сплавлены в атмосфере кислорода. Легирующая примесь полностью растворялась в расплаве, так как растворимость  $WO_3$  в жидком  $V_2O_5$  достигает 12 mol.% [26]. Дальнейшая процедура заполнения пор объемных и пленочных СО была аналогична описанной выше.

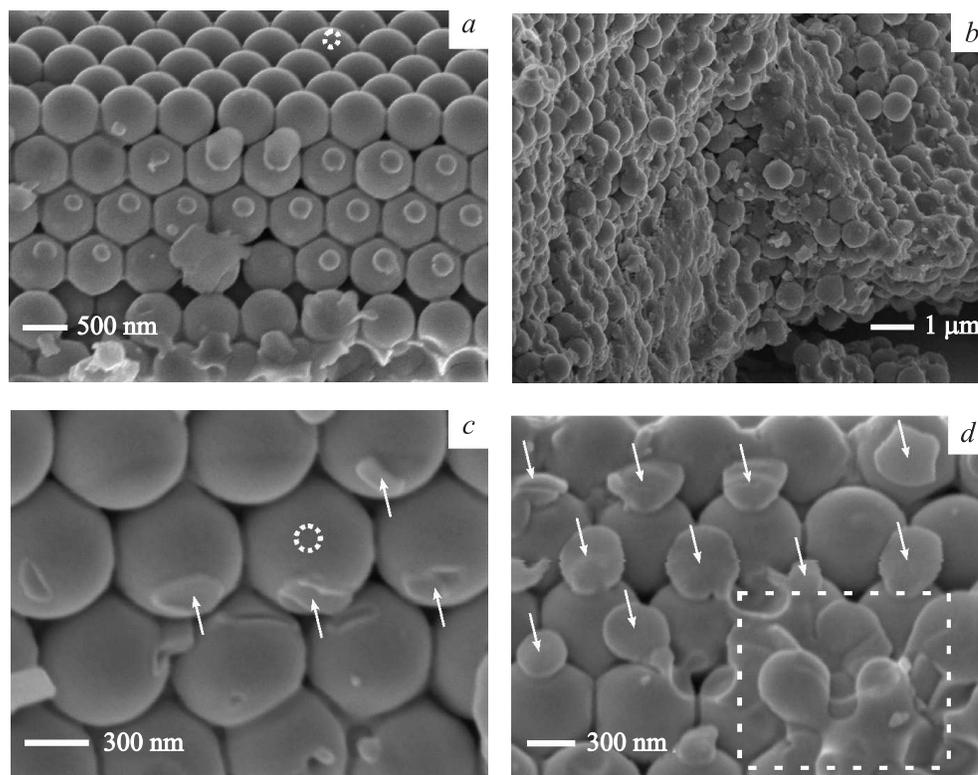
Диоксид ванадия синтезирован в порах опала восстановлением  $V_2O_5$  водородом в ходе реакции  $V_2O_5 + H_2 \leftrightarrow 2VO_2 + H_2O$  при парциальном давлении водорода 20 Torr, парциальном давлении водяного пара менее 0.1 Torr и общем давлении смеси водорода и аргона 1000 Torr в температурном интервале  $460$ – $480^\circ\text{C}$ . После восстановления степень заполнения пор уменьшалась до  $\sim 50$  vol.% вследствие того, что мольный объем  $VO_2$  ( $19.5$  cm<sup>3</sup>/mol.), равный отношению молекулярной массы вещества к его плотности, значительно меньше мольного объема  $1/2 \cdot V_2O_5$  ( $27.1$  cm<sup>3</sup>/mol.).

Для формирования 3М перестраиваемой фотонно-кристаллической гетероструктуры  $VO_2$  удаляли из верхних слоев объемного нанокompозита опал- $VO_2$ . Селективное удаление наполнителя осуществлялось методом жидкостного химического травления. Диоксид ванадия амфотерен и одинаково легко растворяется как в основаниях, образуя соли поливанадиевых кислот  $H_4V_4O_9$  или  $H_2V_2O_5$ , так и в кислотах с образованием солей ванадила или диванадила. Поэтому при разработке методики травления в качестве травителей мы применяли водные растворы оснований ( $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ) и кислот ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ). Наибольшая равномерность вытравливания  $VO_2$  по глубине была достигнута при использовании водных растворов  $HF$  с концентрациями 0.3–0.4 M. Скорость травления составляла  $\sim 20$   $\mu$ m/h.

Структура поверхности образцов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием растровых электронных микроскопов Camscan 4-88 DV100 и JSM 7001F фирмы JEOL, оборудованного энергодисперсионным спектрометром (EDX) Inca Energy с детектором PentaFETx3 (Oxford Instruments). На поверхность образцов, предназначенных для РЭМ-исследований, методом ионно-лучевого распыления мишени наносили 10 nm слой Ir. Фазовый состав нанокompозитов определялся рентгенодифракционным методом на установке „Geigerflex“ D/max-RC фирмы Rigaku ( $CuK_\alpha$ -излучение). Рамановские спектры исследовались при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с использованием в качестве источника излучения  $Ar^+$ -лазера ( $\lambda = 514.5$  nm, плотность возбуждения на образце  $P = 0.03$  mW/mkm<sup>2</sup>). Спектры отражения были измерены с помощью спектрометра Ocean Optics USB4000.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, а показана РЭМ-микрофотография поперечного скола приповерхностной области пленочного



**Рис. 1.** РЭМ-микрофотографии поперечных сечений пленочных композитов опал- $V_2O_5$  (*a, b*) и опал- $VO_2$  (*c, d*) вблизи поверхности (*a, c*) и в глубине образца (*b, d*). На частях *a, c, d* пунктирными кружками и прямоугольником обозначены области, в которых измерены EDX-спектры, приведенные на рис. 2.

нанокompозита  $CO-V_2O_5$ . Видно, что на поверхности пленки опала нет слоя массивного вещества. Поперечное сечение нанокompозита проходит по плоскости  $(11\bar{1})$ , расположенной под углом  $70^\circ$  к внешней поверхности  $CO$  (плоскость  $(111)$ ). В верхних пяти слоях пленки опала в порах не видно вещества-наполнителя, а поры, образованные пятым и шестым слоями композита, заполнены. В области образца, расположенной вблизи подложки (рис. 1, *b*), также видно, что поры заполнены веществом. По-видимому, кристаллизация начинается вблизи подложки, расплав  $V_2O_5$  при  $T_m$  перемещается от поверхности пленки  $CO$  внутрь образца, стремясь минимизировать количество разрывов, возникающих между заполненными областями в порах вследствие значительного увеличения плотности  $V_2O_5$  при отвердевании (приблизительно на 40% [25]). Разрывы приводят к увеличению площади поверхности наполнителя, а следовательно, к увеличению свободной поверхностной энергии, что энергетически невыгодно. На рис. 1, *c, d* изображены поперечные сколы по плоскостям  $(11\bar{1})$  нанокompозита  $CO-VO_2$  соответственно в приповерхностной области и в глубине образца. В области, расположенной вблизи поверхности, количество заполненных пор существенно меньше, чем в глубине пленки  $CO$ . Рис. 1, *c* демонстрирует, что на поверхности шаров  $SiO_2$  (поры между которыми не

заполнены) имеются впадины (помечены стрелками). Размер этих впадин соответствует диаметрам выступов, имеющих форму диска, которые видны на рис. 1, *a* и *d* (помечены стрелками). По-видимому, в тех областях образцов  $CO-V_2O_5$  и  $CO-VO_2$ , где поры не заполнены, шары  $SiO_2$  покрыты слоем оксидов ванадия. При раскалывании образцов происходит разъединение шаров, и на одном из шаров образуется выступ, состоящий из  $V_2O_5$  или  $VO_2$ , а на другом — впадина в нанослое оксида ванадия, находящегося на поверхности шара  $SiO_2$ . Интенсивности характеристических линий  $V$  в спектрах EDX, измеренных из области, соизмеримой с размерами одиночного шара  $SiO_2$ , расположенного на поверхности пленки (рис. 2, кривая 1), с шара  $SiO_2$  на сколе пленки (рис. 2, кривая 2) и из области поперечного сечения образца, содержащей несколько полностью заполненных веществом пор (рис. 2, кривая 3), практически совпадают. Этот факт подтверждает наличие нанослоя оксида ванадия на поверхности шаров  $SiO_2$ . В пленочном нанокompозите опал- $VO_2:W$  методом EDX определена концентрация  $W$  в  $VO_2$  (см. таблицу), которая составила 1.8 mol.%.

Дифракционная кривая пленочного нанокompозита  $CO-V_2O_5$  (рис. 3) демонстрирует интенсивные рефлексы орторомбического пентоксида ванадия (JCPDS 9-387); вещество в порах опаловой пленки является поликри-

Результаты расчета концентраций элементов из интенсивностей характеристических линий в спектре EDX одной заполненной поры пленочного нанокompозита опал-VO<sub>2</sub>:W

Единицы измерения	C	Si	V	W	Ir	Sum
wt.%	2.41	1.23	65.84	4.37	26.15	100.00
at.%	11.44	2.58	76.15	1.80	8.03	100.00

сталлическим. Средний размер области когерентного рассеяния кристаллитов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, определенный по формуле Селякова–Шеррера, составил 75 nm. На дифракционной кривой композита наблюдается сильная текстура V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по осям *c* и *a*. Пленки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на подложках плавленного кварца, текстурированные по оси *c*, были также получены в [27] методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Авторы работы [27] считают, что ориентация плоскостей (00*l*) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> параллельно поверхности подложки аморфного SiO<sub>2</sub> минимизирует поверхностную энергию пленки пентоксида ванадия, так как плоскость (001) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> имеет максимальную ретикулярную плотность атомов. В нашем случае можно предположить, что кристаллизация расплава V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> начинается в основном вблизи подложки плавленного кварца, так как отвод тепла при охлаждении образца происходит прежде всего через подложку. При этом растут кристаллы, имеющие преимущественную ориентацию [00*l*] относительно поверхности подложки. Затем фронт кристаллизации расплава смещается в глубь пленки CO, при этом ориентация [00*l*] частично сохраняется. В то же время часть кристаллитов может образовываться непосредственно на поверхности шаров SiO<sub>2</sub>. Тогда ось *c* кристаллитов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, вероятно, будет лежать параллельно плоскостям (111) в опале, имеющим плотнейшую упаковку шаров, обеспечивая максимальный контакт V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SiO<sub>2</sub> на межфазной границе. Это объясняет наблюдаемую текстуру V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в порах опала по направлению [h00]. На дифракционной кривой пленочного нанокompозита CO-VO<sub>2</sub> (рис. 3) видны только отражения, принадлежащие моноклинному VO<sub>2</sub> (JCPDS 9-142), следовательно, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, введенный из расплава в поры опала, полностью восстановился, примесей других оксидов ванадия не обнаружено. Диоксид ванадия в порах пленки CO не имеет преимущественной ориентации. Вероятно, при синтезе VO<sub>2</sub> (тв.) из V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (тв.), при котором происходит уменьшение мольного объема приблизительно на 30%, между областями, заполненными оксидами ванадия, возникают разрывы (зазоры), и образуются кристаллиты VO<sub>2</sub> с произвольной ориентацией, так как они не касаются друг друга.

Исследования композитов опал-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и опал-VO<sub>2</sub> методом рамановской спектроскопии (рис. 4) также показывают, что в порах опала содержатся орторомбический V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [28] и моноклинный VO<sub>2</sub> [29] соответственно.

Для исследования фотонно-кристаллических свойств синтезированных композитов были измерены спектры брэгговского отражения света. На рис. 5, *a* представлены спектры незаполненного объемного CO (кривая 1), состоящего из шаров SiO<sub>2</sub> диаметром 310 nm, и синтези-

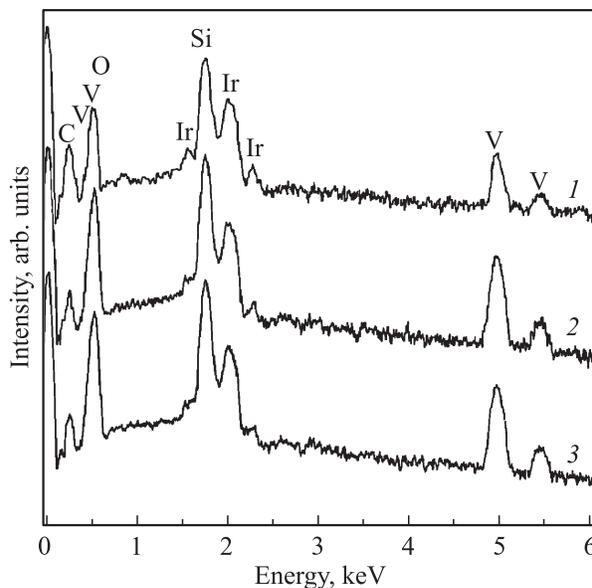


Рис. 2. Спектры EDX пленочных композитов опал-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и опал-VO<sub>2</sub>. 1, 2 — с поверхности шаров SiO<sub>2</sub>, обозначенной пунктирными кружками на рис. 1, *a, c*; 3 — из области, обозначенной пунктирным прямоугольником на рис. 1, *d*.

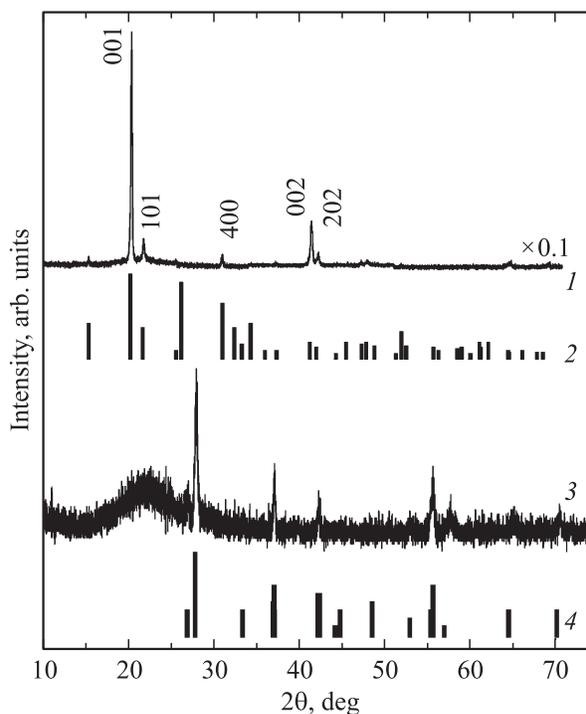
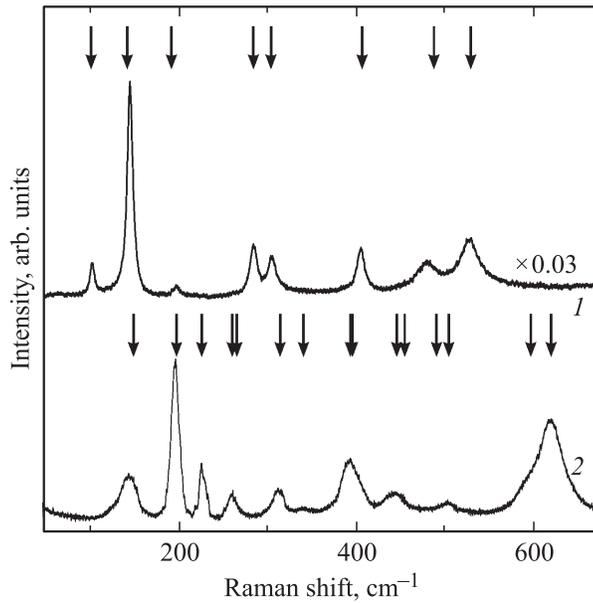


Рис. 3. Дифрактограммы пленочного композита опал-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1), объемного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS 9-387) (2), пленочного композита опал-VO<sub>2</sub> (3) и объемного VO<sub>2</sub> (JCPDS 9-142) (4).



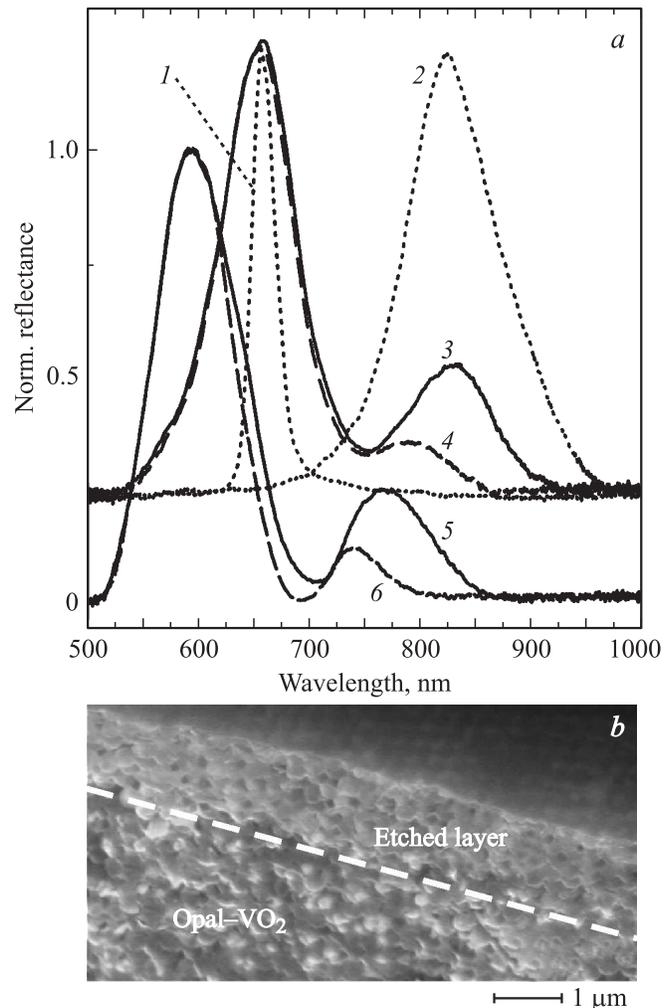
**Рис. 4.** Рамановские спектры пленочного композита опал- $V_2O_5$  (1) и пленочного композита опал- $VO_2$  (2). Стрелками показаны волновые числа центральных фононов в  $V_2O_5$  [28] и  $VO_2$  [29].

рованного на его основе нанокompозита опал- $VO_2$  (кривая 2) при угле падения света, равном  $10^\circ$ . Возникающие в спектрах отражения максимумы являются следствием брэгговской дифракции электромагнитных волн на плоскостях (111) композита. Спектральное положение пика определяется законом Брэгга  $\lambda_{111} = 2d_{(111)}\sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta}$ , где  $d_{(111)}$  — расстояние между плоскостями (111) в ГЦК-структуре опала,  $\theta$  — угол падения света,  $\langle \epsilon \rangle$  — среднее значение диэлектрической проницаемости композита [12,22].

Заполнение пор опала диоксидом ванадия приводит к увеличению  $\epsilon$ . Полоса отражения композита опал- $VO_2$  смещена в длинноволновую область по сравнению со спектром исходного СО. Спектр отражения 3М фотонно-кристаллической гетероструктуры опал / опал- $VO_2$ , измеренный при  $T = 20^\circ C$  (рис. 5, а, кривая 3), содержит два брэгговских пика, обусловленных дифракцией излучения на плоскостях (111) решетки пустого СО и композита опал- $VO_2$  соответственно. Действительно, на РЭМ-микрофотографии поперечного сечения гетероструктуры опал / опал- $VO_2$  (рис. 5, б) видно, что приповерхностный слой образца СО толщиной  $\sim 10$  слоев шаров  $SiO_2$  не содержит вещества-наполнителя в порах. По-видимому, меньшее заполнение пор СО оксидами ванадия в приповерхностной области образца при использовании расплавного метода способствует формированию верхнего (незаполненного) слоя гетероструктуры при травлении. Травитель быстро проникает во всю приповерхностную область, так как в ней имеется взаимосвязанная система открытых пор, и растворяет слой  $VO_2$  на поверхности сфер. Затем

травление  $VO_2$  из областей с большим заполнением, вероятно, идет послойно и с существенно меньшей скоростью, что способствует формированию достаточно резкого интерфейса между слоями „незаполненный опал“ и „опал- $VO_2$ “ в гетероструктуре (пунктирная линия на рис. 5, б).

Нагрев образца приводит к фазовому переходу полупроводник-металл в  $VO_2$  [11], изменению его диэлектрических констант и соответственно к уменьшению средней диэлектрической проницаемости композита [8,12]. В результате длинноволновый пик брэгговского отражения сдвигается в коротковолновую область (рис. 5, а, кривая 4). Температура фазового перехода на наполнителя в нанокompозитах опал- $VO_2$  и опал- $VO_2$ : W



**Рис. 5.** а) Нормированные спектры брэгговского отражения. 1 — незаполненный объемный опал, 2 — объемный композит опал- $VO_2$  при  $T = 20^\circ C$ , 3–6 — фотонно-кристаллическая гетероструктура опал / опал- $VO_2$  при  $T = 20$  (3, 5) и  $90^\circ C$  (4, 6) при углах падения света  $10$  (1–4) и  $40^\circ$  (5, 6). Спектры 1–4 сдвинуты по оси ординат на 0,25 для удобства восприятия. б) РЭМ-микрофотография перестраиваемой фотонно-кристаллической гетероструктуры опал / опал- $VO_2$ . Пунктирная линия показывает границу слоев „незаполненный опал“ и „опал- $VO_2$ “.

(1.8 mol.%) была равной соответственно 68 и 35°C, что совпадает с литературными данными [11,30]. Интенсивность длинноволновой полосы отражения уменьшается, что соответствует изменению коэффициента поглощения VO<sub>2</sub> при переходе в металлическое состояние [11]. Изменение положения длинноволнового пика является обратимым. После охлаждения спектр образца вновь возвращается в исходное состояние и совпадает с кривой 3. Положение коротковолнового пика остается неизменным при нагревании и охлаждении.

#### 4. Выводы

В настоящей работе разработан метод заполнения пор объемных и пленочных опалов расплавом V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> под действием капиллярных сил. Методика не требует специализированного оборудования, процесс заполнения проходит при обычных условиях. Заполнение пленки опала расплавом ведется в латеральном направлении, что обеспечивает отсутствие массивного вещества на внешней поверхности. Расплавный метод позволяет вводить значительное количество V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в поры опала за один цикл заполнения (усредненное значение по объему пор ~ 70 vol.%).

Из прекурсора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в порах опала синтезирован VO<sub>2</sub> с моноклинной структурой. Разработанная методика позволяет легировать V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и VO<sub>2</sub> примесями элементов, растворимыми в расплаве пентоксида ванадия (в частности W). Методом РЭМ показано, что в нанокompозитах опал-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и опал-VO<sub>2</sub> имеются области меньшего заполнения (в основном расположенные вблизи поверхности) и области с заполнением пор, близким к полному. Обнаружено, что поверхность шаров SiO<sub>2</sub> в областях с меньшим заполнением пор покрыта нанослоем VO<sub>2</sub>. Методом EDX показано, что концентрация вольфрама в VO<sub>2</sub>:W, введенном в поры опала, составляет 1.8 mol.%, что соответствует измеренной температуре фазового перехода вещества-наполнителя (35°C).

Синтезирована трехмерная перестраиваемая фотонно-кристаллическая гетероструктура опал / опал-VO<sub>2</sub>. Спектр отражения гетероструктуры содержит два брэгговских пика, обусловленных дифракцией излучения на плоскостях (111) слоев гетероструктуры. Длинноволновый пик обратимо сдвигается при изменении температуры образца за счет изменения диэлектрической проницаемости VO<sub>2</sub> при фазовом переходе полупроводник-металл, в то время как спектральное положение коротковолнового пика не изменяется. Таким образом, происходит контролируемое изменение спектральной ширины области прозрачности, расположенной между двумя полосами брэгговского отражения.

Авторы благодарят С.Ф. Каплана за приготовление исходных образцов СО и С.И. Трошкова за РЭМ-исследование фотонно-кристаллической гетероструктуры. Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

#### Список литературы

- [1] J.S. Sakamoto, B. Dunn. *J. Mater. Chem.* **12**, 2859 (2002).
- [2] J.P. Koo, Y.-K. Kim. *J.S. Ha. Appl. Surf. Sci.* **253**, 1528 (2006).
- [3] В.Н. Пак, С.В. Суханов. *ЖПХ* **76**, 1241 (2003).
- [4] US patent N US20080030837. Chromogenically tunable photonic crystals (2008).
- [5] R. Lopez, T.E. Haynes, L.A. Boatner, L.C. Feldman, R.F. Haglund, Jr. *Opt. Lett.* **27**, 1327 (2002).
- [6] А.И. Сидоров, О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная, Т.А. Хрущева. *Письма в ЖТФ* **33**, 581 (2007).
- [7] О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная, А.И. Сидоров, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин, С.Д. Ханин, Т.А. Хрущева. *ФТП* **50**, 735 (2008).
- [8] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, E.B. Shadrin, A.V. Scherbakov. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2127 (2001).
- [9] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. *ФТП* **29**, 826 (1995).
- [10] M.N. Nordberg. *J. Am. Cer. Soc.* **27**, 299 (1944).
- [11] H.W. Verleur, A.S. Barker, Jr., C.N. Berglund. *Phys. Rev.* **172**, 788 (1968).
- [12] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, Р. Воейнк. *ФТП* **36**, 1122 (2002).
- [13] А.В. Акимов, А.В. Вирченко, В.Г. Голубев, А.А. Каплянский, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Щербаков. *ФТП* **45**, 231 (2003).
- [14] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A.V. Akimov, V.G. Golubev, A.A. Kaplyanskii, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 041 114 (2005).
- [15] A.B. Pevtsov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev, A.V. Akimov, A.A. Meluchev, A.V. Sel'kin, A.A. Kaplyanskii, D.R. Yakovlev, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **75**, 153 101 (2007).
- [16] M. Ibisate, D. Golmayo, C. López. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **10**, 125 202 (2008).
- [17] J.C. Lytle, A. Stein. *Ann. Rev. Nanoresearch* **1**, 1 (2006).
- [18] Д.А. Курдюков. *Нанотехника* **4**, 18 (2007).
- [19] L. Zhou, D.S. Boyle, K. Govender, P. O'Brien. *J. Exp. Nanosci.* **1**, 221 (2006).
- [20] S.A. Grudinkin, S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *J. Phys. Chem. C* **112**, 17 855 (2008).
- [21] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. *Phys. Rev. B* **72**, 205 115 (2005).
- [22] А.Б. Певцов, С.А. Грудинкин, А.Н. Поддубный, С.Ф. Каплан, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *ФТП* **44**, 1585 (2010).
- [23] D.A. Kurdyukov, N.F. Kartenko, V.G. Golubev. *J. Alloy Compd.* **492**, 611 (2010).
- [24] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [25] N. Ikemiya, J. Umemoto, S. Hara, K. Ogino. *ISIJ Int.* **33**, 156 (1993).
- [26] A.L. Pergament, A.A. Velichko, O.Ya. Berezina, E.L. Kazakova, N.A. Kuldin, D.V. Artyukhin. *J. Phys.: Cond. Mater* **20**, 422 204 (2008).
- [27] M.B. Sahana, S.A. Shivashankara, J. Mater. Res. **19**, 2859 (2004).
- [28] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau. *Spectrochim. Acta* **39**, 641 (1983).
- [29] P. Schilbe. *Physica B* **316-317**, 600 (2002).
- [30] P. Jin. S. Tanemura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2459 (1995).