

04;07

## Синтез и оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах

© А.И. Сидоров, О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная,  
Т.А. Хрущева

ФГУП НПК „ГОИ им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург  
E-mail: aisidorov@newmail.ru

Поступило в Редакцию 21 декабря 2006 г.

Разработан метод синтеза наночастиц диоксида ванадия ( $\text{VO}_2$ ) в нанопористых силикатных стеклах с размером пор 17 и 7 нм. Метод заключается в создании наночастиц  $\text{V}_2\text{O}_5$  в порах стекла и последующем восстановлении  $\text{V}_2\text{O}_5$  до  $\text{VO}_2$  в водороде. Получены спектральные зависимости коэффициента пропускания образцов толщиной 1 мм и температурные зависимости коэффициента пропускания при фазовом переходе полупроводник–металл в наночастицах диоксида ванадия.

PACS: 61.46.Nk, 68.70.+w

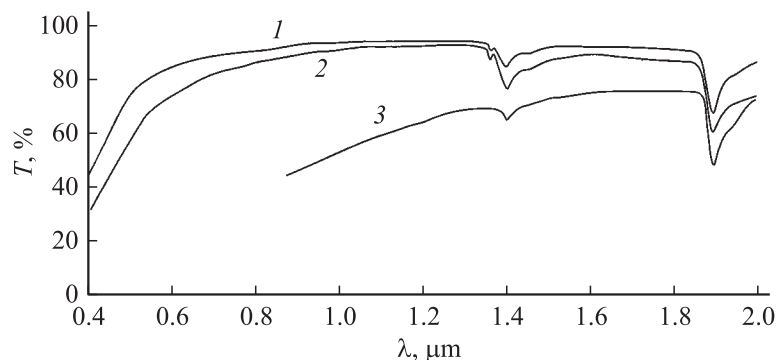
Диоксид ванадия привлекает внимание исследователей уже в течение многих лет [1–9]. Причиной этого является обратимый фазовый переход полупроводник–металл (ФППМ), который может происходить в  $\text{VO}_2$  при изменении температуры вблизи  $70^\circ\text{C}$  [1] либо индуцироваться фотонами с энергией  $h\nu > E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны  $\text{VO}_2$  в полупроводниковой фазе) [5,6]. ФППМ в  $\text{VO}_2$  сопровождается сильным изменением электрического сопротивления и оптических констант. Светоиндуцированный ФППМ в  $\text{VO}_2$  имеет чрезвычайно высокое быстродействие и может происходить за 100–200 fs [5,6]. Тонкие поликристаллические пленки используются в электронике, оптических зеркалах с управляемым коэффициентом отражения, в качестве среды для записи голограмм. Создание толстых композитных сред, состоящих из прозрачной матрицы и наночастиц  $\text{VO}_2$ , дает возможность расширить область применения  $\text{VO}_2$ . Свойства наночастиц были исследованы в искусственных опалах [7], полимерных матрицах [8,9] и силикатных стеклах [10]. В последнем случае наночастицы  $\text{VO}_2$  создавались в тонком (менее  $0.5\ \mu\text{m}$ ) приповерхностном слое стекла путем его легирования ионами ванадия и кислорода и последующего отжига.

Нанопористые силикатные стекла [11] являются весьма перспективной матрицей для создания оптических композитных сред. Они прозрачны, химически инертны и выдерживают нагрев до высоких температур. Наночастицы различных материалов могут вводиться или непосредственно синтезироваться в порах пластин толщиной до 10 mm. Целью данной работы была разработка метода синтеза наночастиц  $\text{VO}_2$  в нанопористых стеклах и исследование оптических свойств полученного композита.

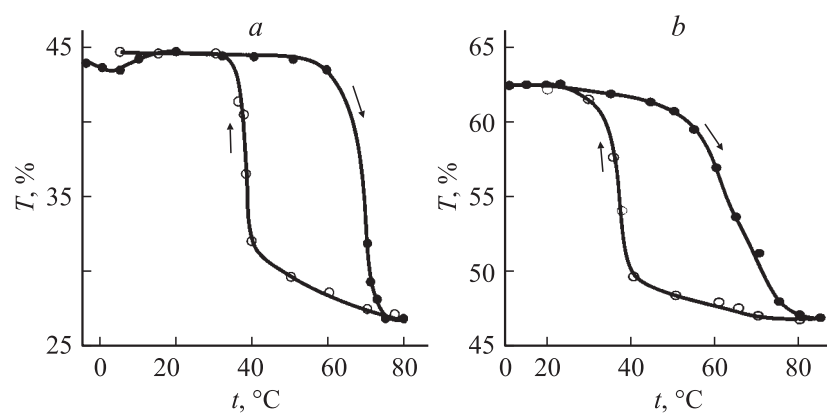
В экспериментах использовались нанопористые стекла двух типов [11]: NPS-17 — со средним размером пор 17 nm и объемной концентрацией пор 50–52%, и NPS-7 — со средним размером пор 7 nm и объемной концентрацией пор 20–25%. Толщина образцов была равна 1 mm. Коэффициенты пропускания образцов с пустыми порами в спектральном интервале 0.4–0.8  $\mu\text{m}$  были равны 60–90% (NPS-17) и 70–92% (NPS-7). Процедура синтеза наночастиц заключалась в создании в порах стекла кристаллических наночастиц  $\text{V}_2\text{O}_5$  и последующем восстановлении  $\text{V}_2\text{O}_5$  до  $\text{VO}_2$  в водороде. Оксиды ванадия с высоким содержанием кислорода образуют следующий ряд [1]:  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{S})$ – $\text{V}_3\text{O}_7(\text{S})$ – $\text{V}_4\text{O}_9(\text{S})$ – $\text{V}_6\text{O}_{13}$  (150 K)– $\text{VO}_2$  (340 K)– $\text{V}_8\text{O}_{15}$  (70 K). В скобках указаны либо состояние оксида без ФППМ (S — полупроводник), либо температура ФППМ для оксидов, обладающих обратимым фазовым переходом.

Процесс синтеза включал в себя следующие стадии: 1. Заполнение пор стекла насыщенным водным раствором поливанадиевой кислоты. 2. Высушивание в течение 12 h. На данной стадии в порах формируются наночастицы  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . 3. Отжиг на воздухе при  $t = 450^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Отжиг приводит к термическому разложению  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{V}_2\text{O}_5$  и кристаллизации наночастиц  $\text{V}_2\text{O}_5$ . 4. Нагрев в атмосфере водорода в течение 16 h при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Длительность данного этапа определяется необходимостью вывода из пор стекла продуктов реакции ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и заполнения их новыми порциями  $\text{H}_2$  путем диффузии. Описанная процедура позволяет получить объемную концентрацию наночастиц  $\text{VO}_2$  0.05–0.1%. Для увеличения концентрации наночастиц стадии 1–3 должны быть повторены. Однако в этом случае длительность стадии 4 должна быть увеличена.

Исходное нанопористое стекло с пустыми порами бесцветно. После формирования в порах наночастиц  $\text{V}_2\text{O}_5$  оно приобретает светло-желтую окраску. После процедуры восстановления в  $\text{H}_2$  окраска изменяется



**Рис. 1.** Спектры пропускания нанопористых стекол с наночастицами оксидов ванадия. 1 — NPS-17:  $V_2O_5$ , 2 — NPS-17:  $VO_2$ , 3 — NPS-7:  $VO_2$ .  $t = 20^\circ C$ .



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента пропускания от температуры образцов NPS-17:  $VO_2$  (a) и NPS-7:  $VO_2$  (b).  $\lambda = 1.15 \mu m$ .

до коричневой. На рис. 1 показаны спектры пропускания образцов нанопористых стекол с наночастицами  $V_2O_5$  и  $VO_2$  при комнатной температуре (полупроводниковая фаза  $VO_2$ ). Особенности спектра на длинах волн 850, 1350, 1900 и 2200 nm связаны со следами воды в порах и гидроксильными группами. На рис. 2 показаны зависимости

коэффициента пропускания от температуры образцов NPS-17 (а) и NPS-7 (б) с наночастицами  $\text{VO}_2$  на длине волны  $1.15 \mu\text{m}$ . Резкое изменение коэффициента пропускания в температурном интервале  $50\text{--}80^\circ\text{C}$ , обратимость этого эффекта и наличие петли гистерезиса указывает на то, что синтезированные наночастицы  $\text{VO}_2$  в порах стекла находятся в кристаллическом состоянии и обладают ФППМ. Оценка среднего размера полученных наночастиц  $\text{VO}_2$  дает величину  $6\text{--}8 \text{ nm}$  для NPS-17 и  $2\text{--}4 \text{ nm}$  для NPS-7. Фазовый переход наночастиц  $\text{VO}_2$  в образце NPS-17 начинается при  $t = 65^\circ\text{C}$  и завершается при  $t = 75^\circ\text{C}$ . Ширина петли температурного гистерезиса для данного образца равна  $35^\circ\text{C}$ . Фазовый переход наночастиц  $\text{VO}_2$  в образце NPS-7 начинается при  $t = 50^\circ\text{C}$  и завершается при  $t = 80^\circ\text{C}$ . Ширина петли температурного гистерезиса для данного образца равна примерно  $30^\circ\text{C}$ . Различие характеристик фазовых переходов в образцах NPS-17 и NPS-7 может быть связано с влиянием размерных эффектов.

Таким образом, разработан метод синтеза наночастиц оксидов ванадия в толстых образцах нанопористых силикатных стекол с размером пор  $17$  и  $7 \text{ nm}$  и показана возможность трансформации оксидов путем восстановления в водороде. Показано, что наночастицы  $\text{VO}_2$  в нанопористых стеклах обладают ФППМ, типичным для поликристаллических пленок  $\text{VO}_2$ . Важной особенностью является то, что в нанопористых стеклах наночастицы  $\text{VO}_2$  изолированы друг от друга стенками пор. Нанопористые стекла с наночастицами  $\text{V}_2\text{O}_5$  могут быть использованы как каталитические среды и в газовых сенсорах. Нанопористые стекла с наночастицами  $\text{VO}_2$  могут найти применение в нелинейно-оптических устройствах и в качестве объемных сред для голографии.

Работа проводилась в рамках Партнерского проекта ISTC #3063р.

## Список литературы

- [1] *Bruckner W., Opperman H., Reichelt W. et al. // Vanadiumoxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983.*
- [2] *Case F.C. // Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 4119.*
- [3] *Tazawa M., Jin P., Tanemura S. // Appl. Opt. 1998. V. 37. P. 1858.*
- [4] *Данилов О.Б., Михеева О.П., Сидоров А.И. и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 1. С. 77.*
- [5] *Becker M.F., Buckman A.B., Walser R.M. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 2404.*

- [6] *Cavallieri A., Toth C., Siders C.W.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. P. 237401.
- [7] *Акимов А.В., Вирченко А.В., Голубев В.Г.* и др. // *ФТТ.* 2003. Т. 45. С. 231.
- [8] *Остросаблина А.А., Сидоров А.И.* // *Оптич. журн.* 2005. Т. 72. № 7. С. 36.
- [9] *Остросаблина А.А., Виноградова О.П., Сидоров А.И.* // *Оптич. журн.* 2006. Т. 73. № 2. С. 17.
- [10] *Lopez R., Haynes T.E., Boatner I.A.* et al. // *Opt. Lett.* 2002. V. 27. P. 1327.
- [11] *Андреева О.В., Обыкновенная И.Е., Гаврилюк Е.Р.* и др. // *Оптич. журн.* 2005. Т. 72. № 12. С. 37.