

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.241.13:621.373.826

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ В НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

© 2008 г. А. И. Сидоров, доктор физ.-мат. наук; О. П. Виноградова; Т. А. Хрущева;  
И. Е. Обыкновенная, канд. физ.-мат. наук; Г. Н. Ермолаева, канд. физ.-мат. наук;  
В. Б. Шилов, доктор физ.-мат. наук

НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@newmail.ru

Проведен синтез наночастиц диоксида ванадия в силикатных нанопористых стеклах с размером пор 7 и 17 нм. Получены статические температурные петли гистерезиса коэффициента пропускания, соответствующие фазовому переходу полупроводник–металл в наночастицах диоксида ванадия, на длине волны 1,15 мкм. Измерен нелинейно-оптический отклик наночастиц в видимом и ближнем ИК диапазонах для пикосекундных лазерных импульсов. Проведено численное моделирование изменения оптических свойств наночастиц в порах стекла при фазовом переходе полупроводник–металл.

Коды OCIS: 160.0160.

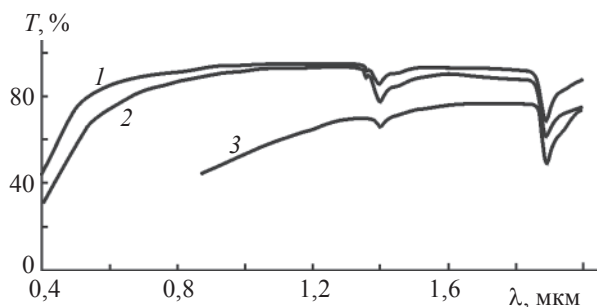
Поступила в редакцию 21.02.2007.

Диоксид ванадия ( $\text{VO}_2$ ) как оптический материал привлекает внимание исследователей на протяжении многих десятилетий. Причиной этого является обратимый фазовый переход полупроводник–металл (ФППМ) [1, 2], который сопровождается чрезвычайно сильным изменением оптических свойств данного материала. Светоиндуцированный ФППМ обладает очень высоким быстродействием и может происходить за время порядка 100–200 фс [3–5]. Поликристаллические пленки  $\text{VO}_2$  нашли применение в зеркалах с управляемым коэффициентом отражения [6], в качестве сред для записи голограмм [7], визуализаторах ИК излучения [8] и нелинейно-оптических ограничителях излучения [9]. В последние годы возник интерес к оптическим композитным средам с наночастицами  $\text{VO}_2$ . Это связано с тем, что в композитном материале с  $\text{VO}_2$  появляется возможность не только варьировать в широких пределах его линейные оптические свойства, но и увеличить нелинейно-оптический отклик материала за счет плазмонных резонансов наночастиц [5, 10]. Уже проведены исследования оптических свойств наночастиц  $\text{VO}_2$  в искусственных опалах [11], полимерных материалах [12, 13] и тонких (менее 0,5 мкм) слоях стекла [14]. В последнем случае наночастицы  $\text{VO}_2$  создавались в стекле путем его легирования ионами ванадия и кислорода и последующего отжига.

Нанопористые силикатные стекла [15] являются идеальным материалом для создания объемных оптических композитов. Они оптически прозрачны, химически инертны, выдерживают нагрев до сотен градусов и позволяют получать образцы толщиной до 10 мм. Поэтому в нашем исследовании для создания композита с наночастицами  $\text{VO}_2$  был выбран именно этот тип материала. В данной работе описан метод синтеза наночастиц  $\text{VO}_2$  в порах стекла и приведены экспериментальные и теоретические результаты исследования линейных и нелинейных оптических свойств композита нанопористое стекло– $\text{VO}_2$ .

В качестве основы для создания композита в работе использовались силикатные нанопористые стекла [15] толщиной 1 мм со средним размером пор 7 нм (NPG7) и 17 нм (NPG17). Объемная концентрация пор в NPG7 составляла 20–25%, в NPG17 – 50–52%. Коэффициент пропускания в спектральном интервале 0,5–1,5 мкм для NPG7 изменялся от 80 до 92%, для NPG17 – от 70 до 90%.

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]:  $\text{V}_2\text{O}_5$  (S) –  $\text{V}_3\text{O}_7$  (S) –  $\text{V}_4\text{O}_9$  (S) –  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  (150 K) –  $\text{VO}_2$  (340 K) –  $\text{V}_8\text{O}_{15}$  (70 K). В скобках указано состоя-



**Рис. 1.** Спектры пропускания нанопористых стекол с наночастицами оксидов ванадия. 1 – NPG17:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 – NPG7:VO<sub>2</sub>, 3 – NPG17:VO<sub>2</sub>. Толщина образцов 1 мм.

ние оксида без ФППМ (*S* – полупроводник) либо температура ФППМ для оксидов, обладающих обратимым фазовым переходом.

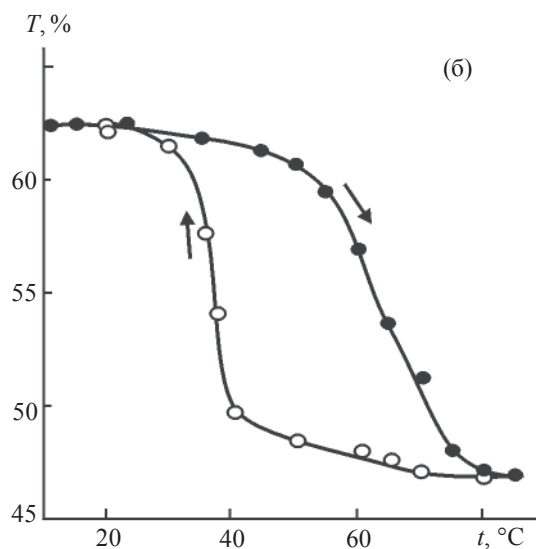
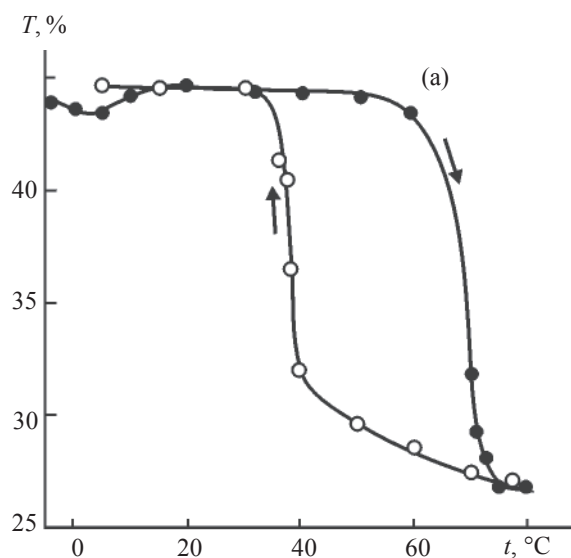
Для создания композита образцы нанопористых стекол заполнялись насыщенным водным раствором поливанадиевой кислоты и высушивались. При этом в порах стекла формировались твердые частицы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·*n*H<sub>2</sub>O. При последующем отжиге на воздухе при *t* = 450 °С в течение 2 ч происходили термическое разложение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·*n*H<sub>2</sub>O до V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и кристаллизация наночастиц V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Далее проводился нагрев образцов в атмосфере водорода в течение 16 ч при температуре 200 °С. Длительность данного этапа определяется необходимостью вывода из пор стекла продуктов реакции (H<sub>2</sub>O) и заполнения их новыми порциями H<sub>2</sub> путем диффузии. При увеличении температуры обработки до 300 °С длительность данного этапа уменьшается до 8–9 ч. Описанная

процедура позволяет получить объемную концентрацию наночастиц VO<sub>2</sub> в образцах 0,05–0,1%.

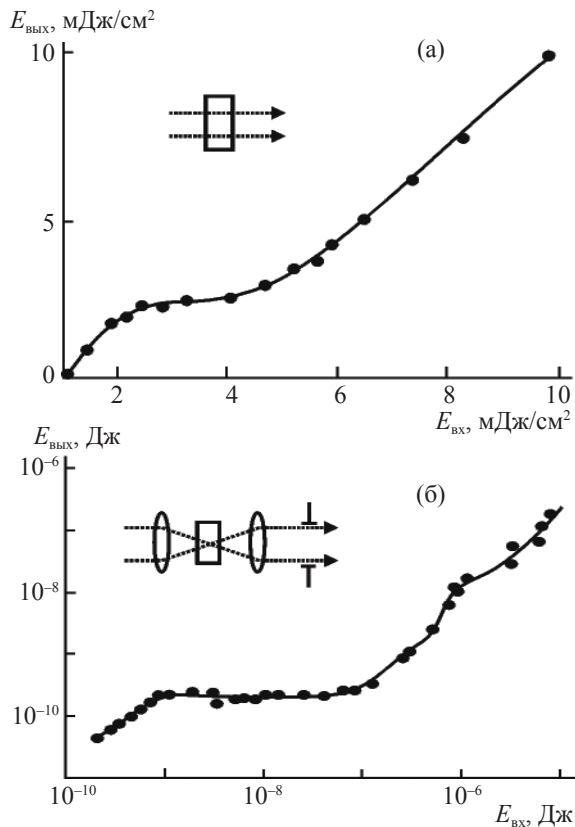
Образцы, заполненные наночастицами V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, имели светло-желтую окраску. После восстановления в водороде образцы становятся коричневыми. На рис. 1 показаны спектры пропускания нанопористых стекол с наночастицами V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (кривая 1) и VO<sub>2</sub> (кривые 2 и 3) при комнатной температуре. Особенности спектра на длинах волн 1350 и 1900 нм связаны со следами воды в порах и гидроксильными группами.

На рис. 2 показаны зависимости коэффициента пропускания от температуры образцов NPG17 (а) и NPG7 (б) с наночастицами VO<sub>2</sub> на длине волны 1,15 мкм. Резкое изменение коэффициента пропускания в температурном интервале 40–75 °С, обратимость этого эффекта и наличие петли гистерезиса указывают на то, что наночастицы VO<sub>2</sub>, синтезированные в порах стекла, находятся в кристаллическом состоянии и обладают ФППМ. Оценка среднего размера полученных наночастиц VO<sub>2</sub> дает величину 6–8 нм для NPG17 и 2–4 нм для NPG7. Фазовый переход наночастиц VO<sub>2</sub> в образце NPG17 начинается при *t* = 65 °С и завершается при *t* = 75 °С. Ширина петли температурного гистерезиса для данного образца равна 35 °С. Фазовый переход наночастиц VO<sub>2</sub> в образце NPG7 начинается при *t* = 50 °С и завершается при *t* = 75 °С. Ширина петли температурного гистерезиса для данного образца примерно равна 30 °С.

Исследования нелинейно-оптического отклика нанопористых стекол с наночастицами VO<sub>2</sub> проводились при комнатной температуре на длине волны 1,06 мкм при длительности лазерного импульса



**Рис. 2.** Зависимости коэффициента пропускания NPG17:VO<sub>2</sub> (а) и NPG7:VO<sub>2</sub> (б) от температуры. λ = 1,15 мкм.



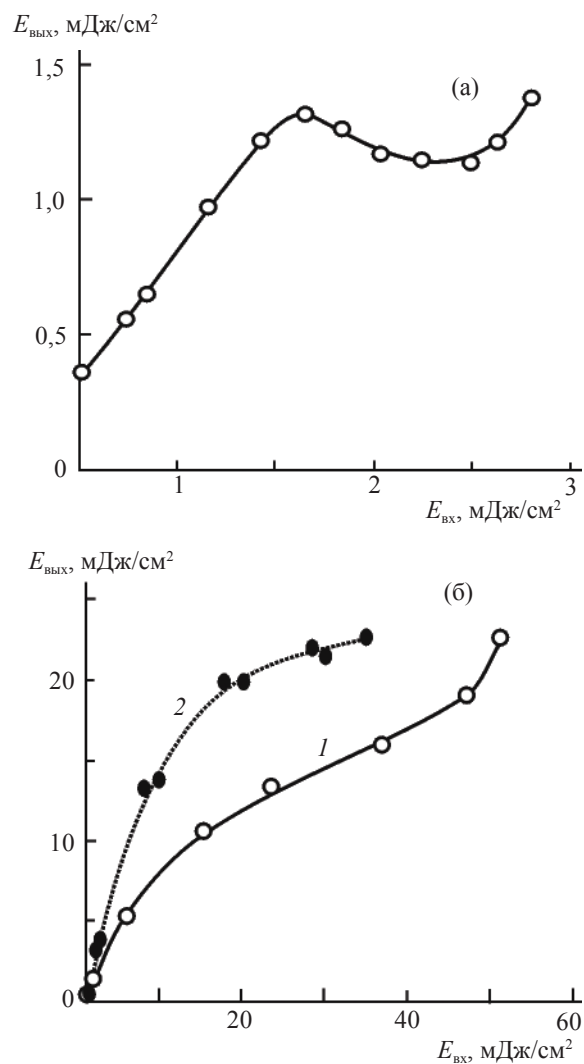
**Рис. 3.** Нелинейно-оптический отклик NPG17:VO<sub>2</sub> для  $\lambda = 1,06$  мкм и  $\tau = 10$  нс. На вставках показаны условия эксперимента.

10 нс и 500 пс и на длине волны 0,56 мкм при длительности лазерного импульса 20 пс. Эксперименты проводились в параллельном лазерном пучке диаметром 3–6 мм, а также в сфокусированном пучке с диафрагмой перед фотоприемником. В первом случае нелинейно-оптический отклик формировался только за счет светоиндуцированного изменения коэффициента поглощения образцов. Во втором случае – за счет светоиндуцированного изменения коэффициента поглощения и показателя преломления. Изменение показателя преломления при этом приводит к образованию отрицательной динамической линзы, эффекту самодефокусировки [12] и увеличению нелинейно-оптического отклика.

На рис. 3а показана зависимость энергии прошедшего через образец излучения от энергии падающего для образца NPG17:VO<sub>2</sub> для длины волны 1,06 мкм при длительности лазерного импульса  $\tau = 10$  нс. Из рисунка видно, что в параллельном пучке нелинейно-оптический отклик возникает при  $E_{\text{вх}} = 2$  мДж/см<sup>2</sup>. Относительно большая величина пороговой плотности энергии указывает на то, что ФППМ в данном случае инициируется тепловыми процессами, несмотря на то что  $h\nu > E_g$  ( $E_g$  – ширина запрещенной зоны VO<sub>2</sub> в полупроводниковой

фазе). Причиной этого может быть то, что при данной интенсивности излучения скорость генерации неравновесных носителей заряда в наночастицах мала по сравнению со скоростью их рекомбинации. Концентрация неравновесных носителей заряда в этом случае оказывается недостаточной для перевода наночастицы в металлическую фазу по электронному каналу. В сфокусированном пучке порог возникновения оптической нелинейности снижается до 10<sup>-9</sup> Дж (рис. 3б) благодаря увеличению плотности энергии в фокусе пучка. Энергетическая область существования оптической нелинейности при этом существенно расширяется за счет вклада светоиндуцированного изменения показателя преломления и эффекта самодефокусировки.

На рис. 4 показан оптический отклик нанопористых стекол NPG7 с наночастицами VO<sub>2</sub> в пико-



**Рис. 4.** Нелинейно-оптический отклик NPG7:VO<sub>2</sub>,  $\lambda = 1,06$  мкм и  $\tau = 500$  пс (а). 1 –  $\lambda = 0,56$  мкм и  $\tau = 20$  пс, 2 –  $\lambda = 0,53$  мкм и  $\tau = 500$  пс (б).

секундном диапазоне в параллельном пучке. Нелинейно-оптический отклик формируется при  $E_{\text{вх}} = 1-1,6$  мДж/см<sup>2</sup> как для длины волны 1,06 мкм, так и в видимой области спектра. Однако отклонение от линейности пропускания на длине волны 1,06 мкм существенно выше, чем на длине волны 0,53–0,56 мкм. Это связано с тем, что изменение коэффициента поглощения VO<sub>2</sub> при ФППМ в ближнем ИК диапазоне в несколько раз больше, чем в видимой области спектра [5]. Кроме того, оптический отклик среды с наночастицами VO<sub>2</sub> в спектральном интервале 1–1,5 мкм усиливается за счет плазмонного резонанса (например, [10]). Увеличение эффекта ограничения излучения при уменьшении длительности лазерного импульса для  $\lambda = 0,53-0,56$  мкм может быть связано с вкладом светоиндуцированной генерации неравновесных носителей заряда в процесс ФППМ и инициированием электронного канала данного процесса.

В композитных средах с нелинейно-оптическими наночастицами оптический отклик может формироваться не только за счет светоиндуцированного изменения эффективного показателя поглощения и преломления среды, но и за счет светоиндуцированного изменения сечения рассеяния наночастиц. Для оценки вклада светорассеяния в оптический отклик было проведено численное моделирование оптических свойств наночастиц VO<sub>2</sub> в порах стекла для полупроводниковой и металлической фаз.

Численное моделирование проводилось в приближении сферических частиц, имеющих размер много меньше длины волны. Так как наночастица не полностью заполняет пору стекла, то в расчетах использовалась модель сферической наночастицы, состоящей из ядра (VO<sub>2</sub>) и тонкой concentрической оболочки (воздух). Сечения поглощения и рассеяния наночастицы с оболочкой описываются следующими выражениями [16]:

$$\sigma_a = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_h} r_s^3}{\lambda} \text{Im}(\delta),$$

$$\sigma_s = \frac{128\pi^5 \epsilon_h^2 r_s^6}{3\lambda^4} |\delta|^2,$$

здесь  $\delta = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b}$  – поляризуемость наночастицы

$$\epsilon_a = \epsilon_c(3 - 2P) + 2\epsilon_s P,$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_c(3 - P), \quad P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3,$$

где  $\epsilon_h, \epsilon_c, \epsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость среды, ядра и оболочки соответственно,  $r_c$  – радиус

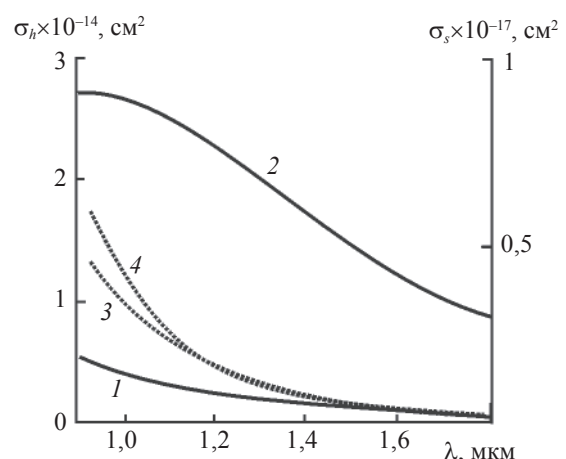
ядра,  $r_s$  – радиус оболочки,  $\lambda$  – длина волны излучения.

Условием возникновения плазмонного резонанса является обращение в нуль действительной части знаменателя поляризуемости наночастицы [16]

$$\text{Re}(A) = \text{Re}(\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b) = 0.$$

При моделировании использовались оптические константы VO<sub>2</sub> из [5] для спектрального интервала  $\lambda = 0,8-1,8$  мкм, радиус ядра и оболочки  $r_c = 4$  нм и  $r_s = 8,5$  нм соответственно. Показатель преломления стекла – 1,45.

Расчетные спектральные зависимости сечения поглощения и рассеяния наночастиц VO<sub>2</sub> в порах стекла для полупроводниковой и металлической фаз показаны на рис. 5. Из рисунка видно, что в спектральном интервале 0,8–1,2 мкм происходит существенное увеличение модуляции сечения поглощения наночастиц при ФППМ за счет плазмонного резонанса. Максимум плазмонного резонанса приходится на  $\lambda = 0,8$  мкм. В то же время изменение сечения рассеяния во всем спектральном интервале мало и отношение  $\Delta = \sigma_s(M)/\sigma_s(S)$  близко к единице ( $M$  и  $S$  – металлическая и полупроводниковая фаза VO<sub>2</sub> соответственно). Таким образом, в спектральном интервале 0,8–1,8 мкм основной вклад в оптический отклик среды вносит изменение поглощения наночастиц при ФППМ. Аналогичная ситуация наблюдается и в видимой области спектра. Однако модуляция сечения поглощения в этом случае значительно ниже из-за отсутствия плазмонного резонанса и малого изменения оптических кон-

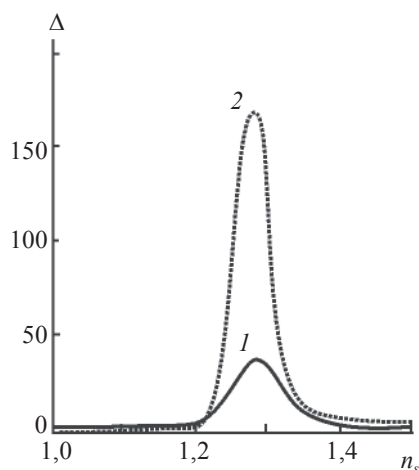


**Рис. 5.** Расчетные спектральные зависимости сечения поглощения и сечения рассеяния наночастиц VO<sub>2</sub> в порах стекла. 1, 2 –  $\sigma_a$  в полупроводниковой и металлической фазах соответственно; 3, 4 –  $\sigma_s$  в полупроводниковой и металлической фазах соответственно.

стант VO<sub>2</sub> при ФППМ в этом спектральном интервале.

Так как наночастица занимает лишь часть объема поры стекла, то существует возможность заполнения оставшегося объема поры жидкостью или твердым полимером. Такое заполнение может привести к существенному изменению вклада светорассеяния в оптический отклик среды. На рис. 6 показана расчетная зависимость  $\Delta$  от показателя преломления среды, окружающей наночастицу в поре стекла. Из рисунка видно, что при  $n_s = 1,28-1,3$  происходит увеличение  $\Delta$  в десятки раз. Данный эффект связан с тем, что для наночастиц с оболочкой существует условие, при котором происходит резонансное уменьшение светорассеяния – обращение в нуль числителя в выражении для поляризуемости наночастицы с оболочкой  $\delta$  [16]. Для рассматриваемого нами случая это условие выполняется при определенном соотношении показателей преломления ядра и оболочки наночастицы и окружающей среды для полупроводниковой фазы VO<sub>2</sub> (ядро наночастицы). При этом происходит значительное уменьшение светорассеяния среды с полупроводниковыми наночастицами VO<sub>2</sub>, но слабо меняется светорассеяние среды с металлическими наночастицами VO<sub>2</sub>. В результате существенно увеличивается величина  $\Delta$ .

Таким образом, разработан метод синтеза наночастиц VO<sub>2</sub>, обладающих ФППМ, в нанопористых силикатных стеклах. Установлено, что композитная среда нанопористое стекло–диоксид ванадия обладает нелинейно-оптическими свойствами с пикосе-



**Рис. 6.** Расчетные зависимости отношения сечения рассеяния в металлической и полупроводниковой фазах наночастиц VO<sub>2</sub> от показателя преломления среды, окружающей наночастицу. 1 –  $\lambda = 1,06$  мкм, 2 – 1,5 мкм.

кундным быстродействием в видимом и ближнем ИК диапазонах. Методами численного моделирования показано, что основной вклад в нелинейно-оптический отклик вносит светоиндуцированное изменение сечения поглощения наночастиц. Однако при дополнительном заполнении пор стекла прозрачной средой с определенным показателем преломления оптический отклик может быть увеличен за счет увеличения изменения сечения рассеяния. Разработанная композитная среда может быть использована при создании быстродействующих оптических переключателей и ограничителей излучения видимого и ближнего ИК диапазонов.

Работа выполнена в рамках проекта ISTC # 3063p.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bruckner W., Opperman H., Reichelt W. et al. Vanadiumoxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 252 p.
2. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход полупроводник-металл и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
3. Becker M.F., Buckman A.B., Walser R.M. et al. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO<sub>2</sub> // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 5. P. 2404–2408.
4. Cavallieri A., Toth C., Siders C.W. et al. Femtosecond structural dynamics in VO<sub>2</sub> during ultrafast solid-solid phase transition // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 23. P. 237401–237405.
5. Rini M., Cavalleri A., Schoenlein R.W. et al. Photoinduced phase transition in VO<sub>2</sub> nanocrystals: ultrafast control of surface-plasmon resonance // Opt. Lett. 2005. V. 30. № 5. P. 558–560.
6. Коновалова О.П., Сидоров А.И., Шаганов И.И. Интерференционные системы управляемых зеркал на основе диоксида ванадия для спектрального диапазона 0,6–10,6 мкм // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 5. С. 13–21.
7. Бугаев А.А., Захарченя Б.П. Окисная пленка ванадия как регистрирующая среда для голографии // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. В. 7. С. 1459–1465.
8. Григорьев М.И., Олейник А.С., Смоляков В.Ф. Термхромные индикаторы на основе материала ФТИРОС // Электронная промышл. 1982. В. 5–6. С. 108–111.
9. Данилов О.Б., Михеева О.П., Сидоров А.И. и др. Оптическое ограничение излучения среднего ИК диапазона в пленках диоксида ванадия // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 1. С. 79–83.
10. Lopez R., Haynes T.E., Boatner L.A. et al. Temperature-controlled surface plasmon resonance in VO<sub>2</sub> nanorods // Opt. Lett. 2002. V. 27. № 15. P. 1327–1329.
11. Акимов А.В., Вирченко А.В., Голубев В.Г. и др. Перестройка спектра брэгговской дифракции в композитах опал–VO<sub>2</sub> под действием лазерных импульсов // ФТТ. 2003. Т. 45. № 2. С. 231–238.

12. *Остробралина А.А., Сидоров А.И.* Нелинейно-оптические свойства толстых композитных сред с наночастицами диоксида ванадия. I. Самодефокусировка излучения видимого и ближнего ИК диапазонов // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 36–41.
  13. *Остробралина А.А., Виноградова О.П., Сидоров А.И.* Нелинейно-оптические свойства толстых композитных сред с наночастицами диоксида ванадия. II. Самофокусировка излучения среднего ИК диапазона // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 2. С. 17–20.
  14. *Lopez R., Haynes T.E., Boatner L.A. et al.* Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO<sub>2</sub> precipitates formed in SiO<sub>2</sub> by ion implantation // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3161–3170.
  15. *Андреева О.В., Обыкновенная И.Е., Гаврилюк Е.Р. и др.* Галогенидосеребряные фотоматериалы на основе нанопористых стекол // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 12. С. 37–45.
  16. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами М.: Мир, 1986. 664 с.
-