

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ В КАЛИЕВОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЁКЛАХ

© 2014 г. Н. В. Никоноров, доктор физ.-мат. наук; Р. К. Нурыев, аспирант;
А. И. Сидоров, доктор физ.-мат. наук; Д. М. Черкашина, студент;
П. С. Ширшинев, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@qip.ru

Представлены результаты исследования влияния условий синтеза на формирование кристаллической фазы в калиевоалюмоборатных стёклах с ионами ванадия. Показано, что при синтезе стекла в окислительных условиях в нём формируются игольчатые микрокристаллы пентаоксида ванадия. При синтезе стекла в восстановительных условиях происходит формирование игольчатых микрокристаллов диоксида ванадия.

Ключевые слова: пентаоксид ванадия, диоксид ванадия, микрокристалл, стекло, окисление, восстановление.

Коды OCIS: 160.0160

Поступила в редакцию 22.09.2014

Формирование в объёме стекла кристаллической фазы в виде оксидов ванадия представляет интерес с точки зрения создания новых функциональных оптических материалов. Так кристаллы и поликристаллические плёнки пентаоксида ванадия (V_2O_5) обладают электрохромным и термохромным эффектами. Кристаллы и плёнки диоксида ванадия (VO_2) имеют обратимый фазовый переход полупроводник–металл [1], который при инициировании ультракоротким лазерным импульсом может происходить за время 150–200 фс [2–4]. В тонких приповерхностных слоях стекла нанокристаллы VO_2 могут быть сформированы с помощью ионной имплантации ионов ванадия и последующей термообработки [5]. В работах [6–8] показана возможность синтеза нанокристаллов VO_2 в объёме нанопористых стёкол и исследованы нелинейно-оптические свойства таких композитных сред. Целью данной работы было исследование возможности создания в объёме стекла кристаллической фазы оксидов ванадия и изучение влияния условий синтеза на валентность ванадия в кристаллической фазе.

В работе исследовались стёкла калиевоалюмоборатной (КАБ) системы, синтезированные в Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных

технологий, механики и оптики. Стекло, синтезированное в окислительных условиях, имело следующий состав: $KB_5O_8 \cdot 4H_2O(70)$ - $Al_2O_3(25,17)$ - $KNO_3(10,7)$ - $Sb_2O_3(1)$ - $V_2O_5(0,8)$. В скобках указана масса в граммах. Окислительные условия создавались естественным образом благодаря проведению синтеза в воздушной атмосфере. Стекло, синтезированное в восстановительных условиях, имело следующий состав: $KB_5O_8 \cdot 4H_2O(70)$ - $Al_2O_3(25,17)$ - $K_2CO_3(7,3)$ - $Sb_2O_3(1)$ - $V_2O_5(0,8)$ - $C_4H_{12}O_6N_2(2)$. Восстановительные условия при синтезе возникали благодаря термическому разложению $C_4H_{12}O_6N_2$ и K_2CO_3 . Синтез проводился при температуре 1450 °C в тиглях из кварцевого стекла. После синтеза стёкла отжигались по заданной программе. Спектры оптической плотности измерялись с помощью спектрофотометра *Carry 500 (Varian)*. Спектры рентгеновской дифракции получены с помощью дифрактометра *ULTIMA IV (Rigaku)*.

Стекло, синтезированное в окислительных условиях, было бесцветно и содержало микрокристаллы светло-жёлтого цвета. Стекло, синтезированное в восстановительных условиях, имело синюю окраску и содержало тёмные микрокристаллы. В обоих случаях микрокристаллы имели игольчатую форму и располагались

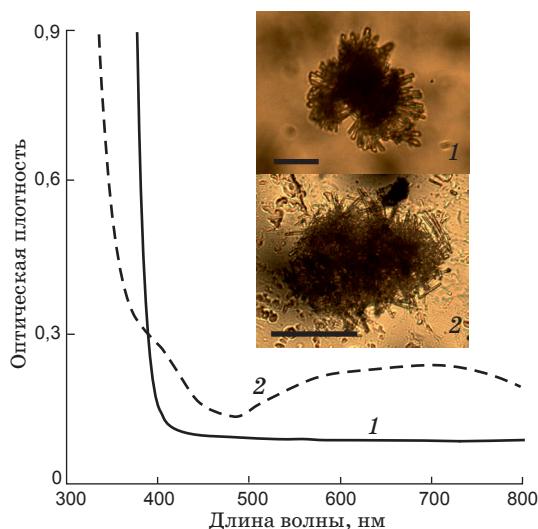


Рис. 1. Спектры оптической плотности КАБ стёкол, синтезированных в окислительных (1) и восстановительных (2) условиях. На вставке – фотографии микрокристаллов в КАБ стёклах, синтезированных в окислительных (1) и восстановительных (2) условиях. Фотографии получены с помощью оптического микроскопа. Масштаб – 500 мкм.

в стекле либо одиночно, либо в виде шаровых скоплений (см. вставку на рис. 1). Толщина микрокристаллов составляла 30–50 мкм, длина – 200–500 мкм.

На рис. 1 приведены спектры оптической плотности стёкол обоих типов. Из рисунка видно, что при создании восстановительных условий во время синтеза стекла происходит коротковолновый сдвиг фундаментальной полосы поглощения и появление трёх полос поглощения в видимой области спектра. Сопоставление с литературными данными [9–11] позволяет сделать вывод, что стекло, синтезированное в окислительных условиях, содержит ионы V^{5+} , а в случае восстановительных условий в стекле присутствуют ионы V^{3+} , а также ионы V^{4+} в форме ванадила (VO^{2+}). На рис. 2 представлены спектры рентгеновской дифракции стёкол обоих типов. Из рисунка видно, что в случае синтеза в окислительных условиях в стекле присутствует кристаллическая фаза, состоящая из V_2O_5 , а в случае синтеза в восстановительных условиях – кристаллическая фаза, со-

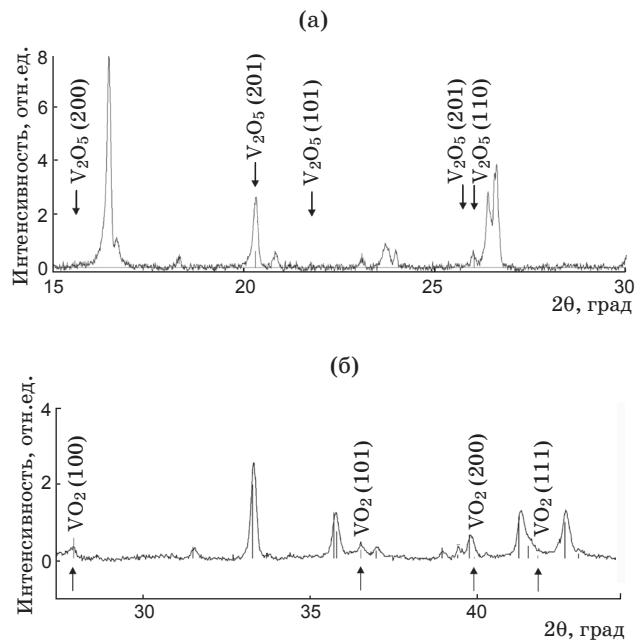


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции КАБ стёкол, синтезированных в окислительных (а) и восстановительных (б) условиях. Стрелками отмечены рефлексы, соответствующие кристаллической фазе V_2O_5 (а) и VO_2 (б) с различной кристаллографической ориентацией.

стоящая из VO_2 . Учитывая то, что температура плавления кристаллического V_2O_5 680 °C [12], можно сделать вывод, что формирование кристаллической фазы в стекле происходит на стадии его отжига.

Таким образом, создание окислительных или восстановительных условий при синтезе КАБ стекла с ионами ванадия позволяет сформировать в стекле кристаллическую фазу в виде микрокристаллов V_2O_5 или VO_2 . Есть основания полагать, что при оптимизации режимов отжига или термообработки стекла в нём может быть сформирована кристаллическая фаза в виде нанокристаллов оксидов ванадия.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ при выполнении научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 11.1227.2014/К.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

- Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Wolf E., Terukow J.I., Tschudnowski F.A. Vanadiumoxides. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 252 p.

2. *Becker M.F., Buckman A.B., Walser R.M., Lepine T., Georges P., Brun A.* Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO_2 // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 5. P. 2404–2408.
3. *Cavallieri A., Toth C., Siders C.W., Sculer J.A., Raksi F., Forget P., Kieffer J.C.* Femtosecond structural dynamics in VO_2 during ultrafast solid-solid phase transition // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. № 23. P. 237401-1–4.
4. *Rini M., Cavallieri A., Schoenlein R.W., Lopez R., Feldman L.C., Haglund R.F., Boatner L.A., Haynes T.E.* Photoinduced phase transition in VO_2 nanocrystals: Ultrafast control of surface-plasmon resonance // *Opt. Lett.* 2005. V. 30. № 5. P. 558–560.
5. *Lopez R., Haynes T.E., Boatner L.A., Haglund R.F., Feldman L.C.* Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO_2 precipitates formed in SiO_2 by ion implantation // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3161–3170.
6. *Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Сидоров А.И., Хрущева Т.А.* Синтез и оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 13. С. 85–88.
7. *Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Ермолаева Г.И., Сидоров А.И., Шилов В.Б. Хрущева Т.А.* Оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 1. С. 43–48.
8. *Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Климов В.А., Сидоров А.И., Шадрин Е.Б., Ханин С.Д. Хрущева Т.А.* Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах // ФТТ. 2008. Т. 50. № 4. С. 734–740.
9. *Johnston W.D.* Optical spectra of the various valence states of vanadium in $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass // *JOSA*. 1965. V. 48. № 12. P. 608–6011.
10. *Батяев И.М., Линников С.В., Липатова А.Л.* Поглощение и люминесценция ванадия (IV) в стеклообразной системе $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 8. С. 41–45.
11. *Lakshmikantha R., Ayachit N.H., Anavekar R.V.* Optical, physical and structural studies of vanadium doped $\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO-Li}_2\text{O}$ glasses // *J. Phys. and Chem. Sol.* 2014. V. 75. P. 168–173.
12. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.