

DOI <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.1.6>

УДК 539.2

ТРЕХМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

А. Ф. Белянин¹, А. С. Багдасарян^{2,3}, С. А. Багдасарян⁴, Е. Р. Павлюкова³

¹ Центральный научно-исследовательский технологический институт “Техномаш”,
121108, Москва, ул. Ивана Франко, 4

² Научно-исследовательский институт радио им. М.И.Кривошеева,
105064, Москва, ул. Казакова, 16

³ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
РФ, 125009, Москва, Моховая, 11-7

⁴ Научно-производственное предприятие “Технологии радиочастотной идентификации
связи”, 127051 Москва, пер. Сухаревский М., 4-1

Статья поступила в редакцию 27 декабря 2020 г.

Аннотация. Исследовано влияние условий получения на состав и строение трехмерных композиционных наноматериалов на основе опаловых матриц (упаковка шаровых частиц аморфного SiO_2). Экспериментальная часть работы выполнена с образцами опаловых матриц с диаметром шаровых частиц SiO_2 ~260 нм. Композиционные наноматериалы формировали многократным заполнением опаловых матриц растворами солей (оксидов) металлов и выдержкой образцов при 623–723 К, после чего проводился отжиг при 973–1473 К. Химические реакции и фазовые превращения веществ в пустотах опаловых матриц зависели от параметров отжига, а также химических свойств промежуточных соединений. Установлено формирование в композиционных наноматериалах кристаллитов SiO_2 , синтезируемых в пустотах веществ, и продуктов их взаимодействия с SiO_2 . Получены композиционные наноматериалы с заполнением межшаровых пустот опаловых матриц металлами, сегнето- и пьезоэлектриками, мультиферроидными и другими веществами. Полученные композиционные наноматериалы имели упорядоченно расположенные компоненты (вещества) с заданным составом и размером кристаллитов в области 10–90 нм. Показано влияние состава и

строения композиционных наноматериалов, содержащих ферромагнитно упорядоченные наноструктурированные магнитные ортованадаты редкоземельных металлов, Ni-Zn-Fe-, Co-Zn-Fe-шпинели, а также совместно Co и Ni, на их свойства.

Ключевые слова: опаловые матрицы, композиционные наноматериалы, отжиг, фазовые превращения, магнитные характеристики.

Abstract. The effect of preparation conditions on the composition and structure of three-dimensional composite nanomaterials based on opal matrixes (packing of spherical particles of amorphous SiO_2) has been studied. The experimental part of the work was performed with the samples of opal matrixes with a diameter of spherical SiO_2 particles equal ~ 260 nm. Composite nanomaterials were formed by repeatedly filling of opal matrixes with solutions of metal salts (oxides) and holding the samples at 623–723 K, and after that, they were annealed at 973–1473 K. Chemical reactions and phase transformations of substances in nanopores of opal matrixes depended on the annealing parameters, and chemical properties of intermediate compounds. There was confirmed the formation of SiO_2 crystallites in nanopores of composite nanomaterials, as well as the products of their interaction with SiO_2 . Composite nanomaterials with filling of opal matrix nanopores with metals, ferroelectrics and piezoelectrics, multiferroic and other substances have been obtained. The resulting composite nanomaterials had ordered components (substances) with a given composition and crystallite size in the range of 10–90 nm. The influence of the composition and structure of composite nanomaterials containing ferromagnetically ordered nanostructured magnetic orthovanadates of rare-earth metals, Ni-Zn-Fe-, Co-Zn-Fe-spinel, and also Co and Ni together, on their properties was demonstrated. Present research was executed under financial support by RFBR (Grant N 18-29-02076).

Key words: opal matrixes, composite nanomaterials, annealing, phase transformations, magnetic characteristics.

Введение

Трехмерные композиционные наноматериалы (КН), характеризующиеся упорядоченным взаимным положением компонентов (веществ) с заданными составом и нанометровым размером кристаллитов, проявляют уникальные функциональные свойства. На основе КН перспективно создание приборов и устройств с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Существующие процессы формирования КН не позволяют получать отдельные компоненты КН заданного строения и состава. Наибольшие перспективы в развитии техники создания указанных структур связывают с применением пористых материалов, имеющих упорядоченное расположение пустот, которые заполняют различными веществами. В последнее время активно проводятся исследования в области разработки технологии получения КН на основе опаловых матриц (ОМ), представляющих собой правильную упаковку одинакового диаметра (порядка нескольких сотен нанометров) шаровых частиц SiO_2 [1–3]. Диаметры шаровых частиц SiO_2 в зависимости от условий формирования могут варьироваться от ~200 до ~700 нм [2–6]. Плотнейшая укладка шаровых частиц содержит упорядоченную систему сообщающихся пустот, занимающих ~26% объема матрицы. Способ введения веществ в наноразмерные пустоты ОМ зависит от требуемых состава и строения формируемого КН. Под составом подразумевается необходимая концентрация кристаллической и аморфной составляющих вводимых в пустоты веществ. Для заполнения пустот ОМ используют методы ионно-плазменного распыления; CVD-метод; введение расплавов, имеющих низкую температуру плавления (например, Sn или Cu), с последующей их кристаллизацией, и другие. Наибольшее распространение введения неорганических веществ заданного состава в пустоты ОМ нашел метод их синтеза непосредственно в пустотах [2, 3, 7–11].

ОМ и КН на их основе перспективны при разработке устройств СВЧ- и КВЧ-техники [1, 2, 7–9], в частности, они могут использоваться как магнитные носители и магнитные датчики [2–4, 7]. ОМ являются одним из немногих

минеральных материалов, проявляющих совместимость с биоматериалами, и применимых для культивирования на них клеточных структур [12–14]. При лазерном воздействии ОМ и КН на их основе могут применяться в качестве функциональных сред для генерирования акустического и электромагнитного излучений [15,16], что может быть использовано при разработке и изготовлении различных устройств для медицины, рентгенографии [4, 15, 16].

Проблемой получения КН требуемого строения является химическая активность веществ, синтезируемых в пустотах ОМ. Работа посвящена изучению влияния условий синтеза на кристаллизацию веществ в пустотах формируемых КН и свойства создаваемых на их основе электронных устройств.

1. Методика эксперимента

Образцы ОМ получали из суспензии $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и NH_4OH [11]. Из ОМ формировали промежуточный композит, многократно (до 25 циклов) заполняя пустоты аморфными оксидами за счет введения в пустоты водного или кислотного (соляная (HCl), борная (H_3BO_3) или ортофосфорная кислоты (H_3PO_4)) раствора солей или оксидов металлов и выдержкой образцов при температуре 623–723 К в течение 0,5–1 часа. КН формировали отжигом промежуточного композита в воздухе или H_2 при 973–1473 К (до 24 ч) [2, 3, 11].

Морфологию образцов изучали на растровых (Quanta-200 и Carl Zeiss Supra 40-30-87) и просвечивающем (JEM 200C) электронных микроскопах (РЭМ и ПЭМ). Состав КН и размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 ($\text{Cu } k\alpha$ -излучение) и лазерном спектрометре комбинационного рассеяния света (КРС) LabRAM HR800 (линия 632,8 нм He-Ne лазера).

Измерения компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне высоких частот были проведены с использованием аппаратуры Agilent. Магнитные характеристики образцов изучали на установке MPMS-XL (Quantum Design) [7–9]. Характеристики Υ -циркулятора ФВЦН1-42 с различными

дисками (вставками) из НК измеряли приборами КСВН и Р2-65 в диапазоне частот 28–37 ГГц [17].

2. Результаты и их обсуждение

Изменение состава образцов при отжиге. Были изготовлены образцы ОМ с диаметром шаровых частиц SiO_2 от ~260 нм (рис. 1,а). Состав и строение синтезированных в ОМ веществ зависели от характеристик заполняющих пустоты растворов и условий отжига. На рис. 1,б показано строение промежуточного композита, шаровые частицы SiO_2 которого покрыты аморфным NiO . Заполнение пустот промежуточных композитов может составлять до 90 %. Варьирование параметров получения КН (концентрация заполняющих пустоты растворов, условия отжига – температура, выдержка), позволяло получать смесь аморфных и кристаллических составляющих синтезированных веществ.

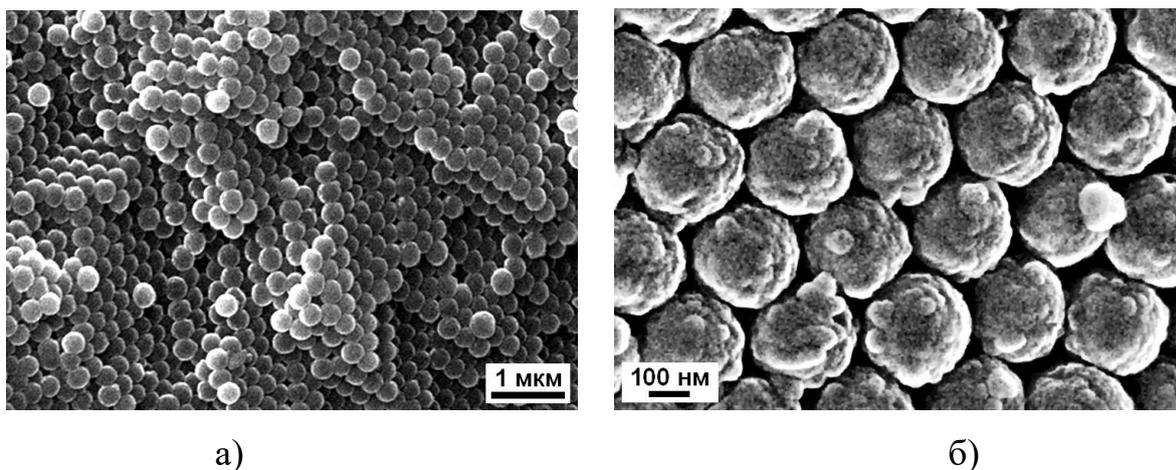


Рис. 1. Строение (РЭМ) поверхности образцов: а) ОМ; б) промежуточного композита.

Отжиг приводил к химическим реакциям аморфных оксидов с образованием кристаллических веществ и кристаллизации SiO_2 . Кристаллизация SiO_2 в КН зависела от состава синтезируемого вещества и в ряде случаев начиналась при ~950 К, в то время как у ОМ SiO_2 кристаллизовались при ≥ 1473 К. Следует отметить, что при отжиге ОМ образуется только одна кристаллическая модификация – SiO_2 -кristобалит (пространственная группа $P4_12_12$).

В табл. 1 приведены примеры кристаллизации в КН различных фаз SiO_2 без образования кристаллических фаз синтезируемых в пустотах веществ. Кристаллизация фаз SiO_2 при одинаковом составе аморфных оксидов, образовавшихся в пустотах, зависела от температуры отжига. При отжиге образцов промежуточных композитов, полученных введением в пустоты растворов нитратов Bi , Co , Cu , Fe , Li , Mn или Pr (973–1223 К, 4–24 ч), в КН установлены более 10 кристаллических модификаций SiO_2 , при этом синтезируемые в пустотах вещества были аморфны.

Таблица 1. Состав растворов, условия отжига и состав КН при кристаллизации SiO_2

№	Состав раствора, заполняющего пустоты	Температура и время отжига	Образующиеся в КН кристаллиты
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O	1173 К, 24 ч	SiO_2 -китит ($P4_32_12$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$)
2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O	1173 К, 4 ч	SiO_2 -кварц ($P3_221$); SiO_2 ($I2/a$)
3	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в HCl	1223 К, 4 ч	SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$)
4	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и TiCl_3 в HCl	1173 К, 4 ч	SiO_2 -кварц ($P3_221$); SiO_2 ($I2_12_12_1$)
5	In_2O_3 и MnO в HCl	1073 К и 1173 К, 4 ч	SiO_2 -кварц ($P3_221$); SiO_2 -стишовит ($P4_2/mnm$)
6	LiNO_3 в H_3BO_3	973 К, 4 ч	SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -стишовит ($P4_2/mnm$); SiO_2 ($I\bar{4}2d$)

В табл. 2 и на рис. 2,а приведены примеры образования в КН кристаллических синтезируемых веществ без кристаллизации SiO_2 . На рис. 2,а кривая 5 представлена рентгеновская дифрактограмма образца, показывающая образование при отжиге образца только кристаллической фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fd\bar{3}m$). При других параметрах отжига совместно с $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ образуется фаза TiO_2 -

рутил ($P4_2/mnm$). При отжиге образцов промежуточных композитов, полученных введением в пустоты растворов нитратов Ва, Tb, Yb и хлорида Ti (1123–1173 К, 4 ч), в КН установлены следующие кристаллические вещества: $BaTiO_3$, $Tb_2Ti_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$. При формировании в пустотах металлов и сплавов промежуточные композиты отжигали в H_2 . Были получены КН, содержащие Ni, Co (две модификации), Ni_3Fe , Ni_2Fe_3 и другие. В зависимости от условий отжига промежуточного композита с заполнением пустот аморфными оксидами Ni и Co в КН формируются различные вещества: NiO ($Fm3m$); Co_3O_4 ($Fd3m$); Ni ($Fm3m$); кубическая и гексагональные модификации кобальта – Co ($Fm3m$); Co ($P6_3/mmc$) (см. 4–6 строки табл. 2). Помимо кристаллических фаз, изученные образцы по данным спектроскопии КРС содержали аморфные фазы, что осложняло подбор концентраций используемых растворов солей нитратов для синтеза веществ заданных составов.

Таблица 2. Состав растворов, условия отжига и состав кристаллитов КН при кристаллизации синтезируемых веществ

№	Состав раствора, заполняющего пустоты	Температура и время отжига	Образующиеся в КН кристаллиты
1	$Yb(NO_3)_3$ и $TiCl_3$ в HCl	1173 К, 4 ч	$Yb_2Ti_2O_7$ ($Fd3m$)
2	$Tb(NO_3)_3$ и $TiCl_3$ в HCl	1173 К, 4 ч	$Tb_2Ti_2O_7$ ($Fd3m$)
3	$Ba(NO_3)_2$ и $TiCl_3$ в HCl	1123 К, 4 ч	$BaTiO_3$ -перовскит ($P4mm$)
4	$Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ в H_2O	993 К, 4 ч	NiO ($Fm3m$); Co_3O_4 ($Fd3m$)
5	$Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ в H_2O	993 К, отжиг в H_2 , 4 ч	Ni ($Fm3m$); Co ($Fm3m$)
6	$Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ в H_2O	973 К, отжиг в H_2 , 4 ч	Ni ($Fm3m$), Co ($Fm3m$), Co ($Pm3m$)

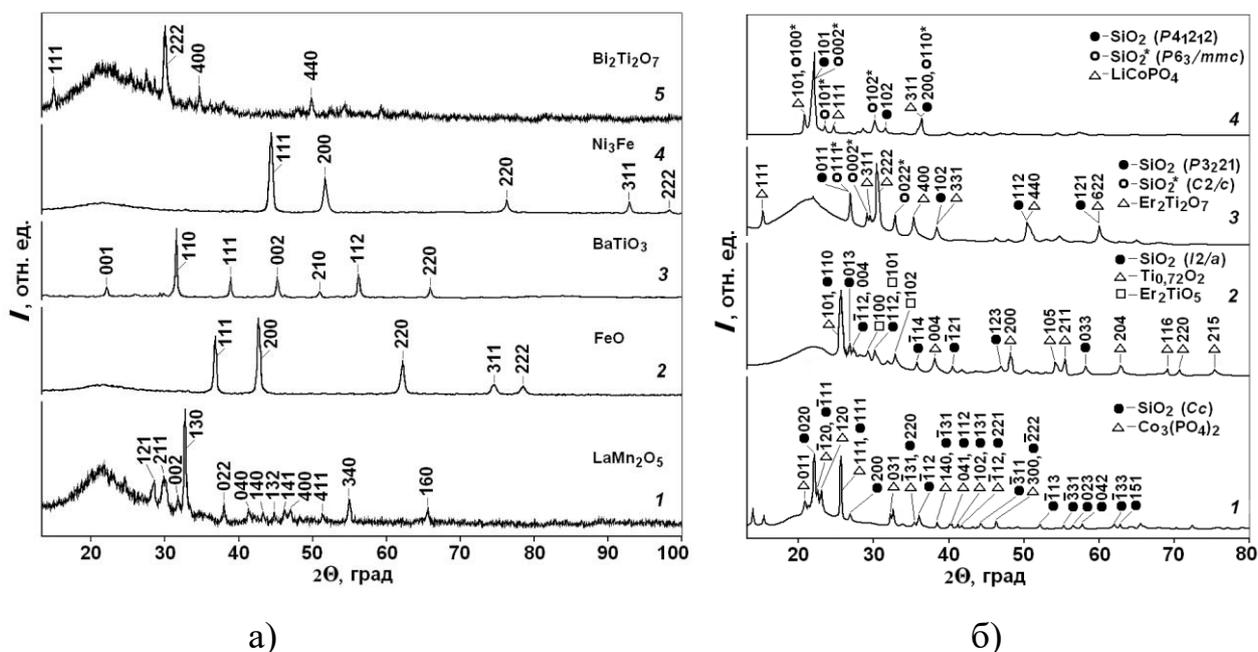


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы КН, содержащих кристаллиты:
 а) LaMn_2O_5 (1), FeO (2), BaTiO_3 (3), Ni_3Fe (4), $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (5);
 б) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (1), Er_2TiO_5 и $\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$ (2), $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3), LiCoPO_4 (4) (все содержат кристаллиты SiO_2 различных модификаций).

Совместно с синтезируемыми в пустотах ОМ кристаллитами соединений заданного состава образуется одна или несколько модификаций SiO_2 . В табл. 3 и рис. 2,б приведены примеры образования при отжиге образцов кристаллических фаз синтезируемых в пустотах веществ совместно с кристаллизацией SiO_2 . На рентгеновских дифрактограммах приведены пространственные группы симметрии кристаллических модификаций SiO_2 . Рентгеновская дифрактометрия ОМ, пустоты которых содержали соединения на основе Li, Co и P, обнаружила кристаллиты: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ($P2_1/b$) рис. 2,б, кривая 1. Различные температуры отжига одинаковых промежуточных композитов приводили к разному составу (рис. 2,б, кривые 2, 3). При отжиге образцов промежуточных композитов, полученных введением в пустоты растворов нитратов Co, Er, Li, Ni, Pr, Sr, Zn (в различных сочетаниях) и хлорида Ti (1073–1423 К, 4–12 ч) в КН установлены кристаллиты SiO_2 и следующих веществ: Er_2TiO_5 , LiCoPO_4 , $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$, NiO , NiTiO_3 , $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и другие.

Таблица 3. Состав растворов, условия отжига и состав кристаллитов КН при кристаллизации синтезируемых веществ и SiO₂

№	Состав раствора	Температура и время отжига	Образующиеся в КН кристаллиты
1	LiNO ₃ и Ni(NO ₃) ₂ в H ₃ PO ₄	1073 К, 4 ч	P ₂ O ₅ (<i>Fdd2</i>); SiO ₂ -кristобалит (<i>P4₁2₁2</i>); SiO ₂ -тридимит (<i>P6₃/mmc</i>)
2	LiNO ₃ в H ₃ BO ₃	1173 К, 4 ч	Li ₄ B ₂ O ₅ (<i>Pb2₁a</i>); SiO ₂ -кварц (<i>P3₁21</i>); SiO ₂ -кristобалит (<i>P4₁2₁2</i>)
3	Sr(NO ₃) ₂ и TiCl ₃ в HCl	1423 К, 4 ч	TiO ₂ -рутил (<i>P4₂/mnm</i>); SiO ₂ -кristобалит (<i>P4₁2₁2</i>)
4	Ni(NO ₃) ₂ и TiCl ₃ в HCl	1173 К, 12 ч	NiTiO ₃ (<i>R$\bar{3}$</i>); Ni _{2.44} Ti _{0.77} O ₄ (<i>Fd$\bar{3}m$</i>); NiO (<i>Fm$\bar{3}m$</i>); SiO ₂ (<i>Pc</i>)
5	LiNO ₃ и Co(NO ₃) ₂ в H ₃ PO ₄	1273 К, 4 ч	LiCoPO ₄ (<i>Pnma</i>); SiO ₂ -кristобалит (<i>P4₁2₁2</i>); SiO ₂ -тридимит (<i>P6₃/mmc</i>)
6	Pr(NO ₃) ₃ и TiCl ₃ в HCl	1223 К, 4 ч	Pr ₂ Ti ₂ O ₇ (<i>P2₁</i>); SiO ₂ -кristобалит (<i>P4₁2₁2</i>); SiO ₂ -тридимит (<i>P6₃/mmc</i>)
7	Er(NO ₃) ₃ и TiCl ₃ в HCl	1223 К, 4 ч	Er ₂ TiO ₅ (гексагональная сингония); SiO ₂ (<i>I2/a</i>)

При формировании в пустотах различных веществ необходимо учитывать возможность химических реакций вводимых в пустоты веществ с SiO₂. Например, при отжиге образцов промежуточных композитов, полученных с применением растворов нитратов Co, Dy, Y, Yb, Zn и хлорида Ti (в различных сочетаниях), при температурах 1073–1273 К (4–12 ч) в КН формировались кристаллиты: Co₂SiO₄, Dy₂Si₂O₇, Zn₂SiO₄, Y₂SiO₅ и другие. Состав ряда синтезируемых веществ зависел от времени отжига. Например, в одинаковых образцах промежуточных композитов, полученных с применением водных

растворов нитратов Mn и Zn, после 4 часов отжига при 1173 К в КН кристаллизовался Zn_2SiO_4 , а после 12 часов при тех же 1173 К – $MnSiO_3$ и $ZnMn_2O_4$.

При температурах отжига < 973 К оксиды Zn, содержащиеся в промежуточном композите, с SiO_2 не взаимодействовали, что видно на снимках измельченных образцов КН (рис. 3,а). При температурах отжига > 1073 К взаимодействие оксидов Zn с SiO_2 приводило к значительному деформированию шаровых частиц SiO_2 (рис. 3,б). Аналогичная картина наблюдалась при синтезе соединений на основе Zn совместно с другими металлами. Взаимодействие с SiO_2 для таких металлов как Ba, Sr, Pb начиналось при 1073–1123 К, тогда как для титана, редкоземельных (РЗМ) и некоторых других металлов – не наблюдалось вплоть до 1470 К.

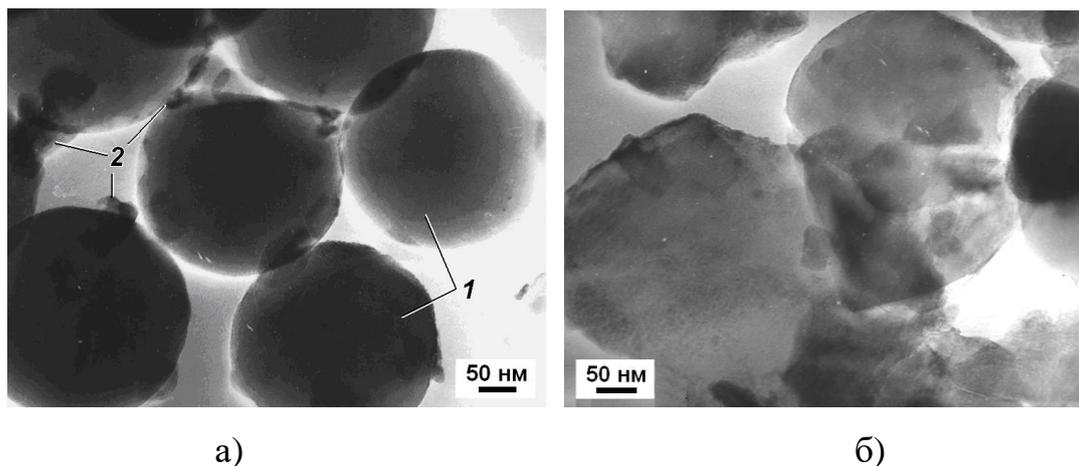


Рис. 3. Структура КН (ПЭМ; 1 – шаровые частицы SiO_2 ; 2 – синтезированные кристаллиты), содержащих оксиды металлов:
 а) Mn, Co, Zn и Fe (отжиг в воздухе, 973 К);
 б) Zn с образованием $Zn_2Si_3O_5$ (отжиг в воздухе, 1373 К).

Часто кремнийсодержащие фазы кристаллизуются без формирования кристаллических фаз SiO_2 , например, кристаллические фазы силикатов на основе редкоземельных и переходных металлов и различных соединений заданного состава. В табл. 4 приведены примеры указанных взаимодействий.

Таблица 4. Состав растворов, условия отжига и состав кристаллитов КН при взаимодействии синтезируемых веществ и SiO₂

№	Состав раствора, заполняющего пустоты	Температура и время отжига	Образующиеся в КН кристаллиты
1	Yb(NO ₃) ₃ и Mn(NO ₃) ₂ в H ₂ O	1273 К, 4 ч	(Mn ₂ O ₃) ₃ MnSiO ₃ (<i>I</i> $\bar{4}$ <i>c</i> 2); Mn ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)
2	Co(NO ₃) ₂ и Mn(NO ₃) ₂ в H ₂ O	1173 К, 4 ч	Co ₂ SiO ₄ (<i>Pbnm</i>)
3	Zn(NO ₃) ₂ и Mn(NO ₃) ₃ в H ₂ O	1173 К, 4 ч	Zn ₂ SiO ₄ -вилемит (<i>R</i> $\bar{3}$)
4	Mn(NO ₃) ₂ и YCl ₃ в H ₂ O	1073 К, 4 ч	Y ₂ SiO ₅ (<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>); YMnO ₃ (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>); Mn ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)
5	Nd(NO ₃) ₃ и Mn(NO ₃) ₂ в H ₂ O	1173 К, 4 ч	Nd ₄ Mn(SiO ₄) ₃ O (<i>P</i> 63/ <i>m</i>)
6	Zn(NO ₃) ₂ и Mn(NO ₃) ₂ в H ₂ O	1173 К, 12 ч	ZnMn ₂ O ₄ (<i>I</i> 4 ₁ / <i>amd</i>); MnSiO ₃ (<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>)
7	Dy(NO ₃) ₃ и TiCl ₃ в HCl	1173 К, 4 ч	Dy ₂ Ti ₂ O ₇ (<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>); Dy ₂ Si ₂ O ₇ (<i>Pbam</i>)

В ряде интервалов температур отжига, в зависимости от концентраций заполняющих пустоты растворов, происходили химические реакции вводимых веществ с SiO₂, сопровождаемые кристаллизацией SiO₂. При отжиге образцов промежуточных композитов, приготовленных с использованием водных растворов нитратов Bi, Fe, Li и Nd, Li и Ni, Sr, Y и других при температурах 1073–1323 К, в КН проходила кристаллизация SiO₂ и формировались кристаллиты: Bi₄(SiO₄)₃ совместно с Fe₂O₃, Fe₂Si, FeSi совместно с Fe₂Si и Fe₂(SiO₄), Li₂Si₂O₅, Ni₂SiO₄, Sr₃Si₃O₉, Y₂Si₂O₇ и другие. Кристаллизация SiO₂ при химических реакциях вводимых веществ с SiO₂, зависела от температуры отжига. Например, при отжиге в течении 4 часов одинаковых образцов промежуточных композитов, полученных с применением водных растворов нитратов Bi и Fe, при 1073 К в пустотах кристаллизовались совместно

$\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ и SiO_2 , а при 1153 К – только $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. В табл. 5 приведены примеры взаимодействия синтезируемых веществ с SiO_2 с образованием кремнийсодержащих соединений и формированием кристаллических фаз SiO_2 .

Таблица 5. Состав растворов, условия отжига и состав кристаллитов КН, при кристаллизации SiO_2 и веществ, образованных в результате взаимодействия синтезируемых веществ и SiO_2

№	Состав раствора, заполняющего пустоты	Температура и время отжига	Образующиеся в КН кристаллиты
1	LiNO_3 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в H_3PO_4	1173 К, 12 ч	$\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ($R\bar{3}c$); SiO_2 -тридимит (орторомбическая сингония); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$)
2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{V}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O	1173 К, 4 ч	Ni_2SiO_4 ($Fd\bar{3}m$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$)
3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O	1073 К, 4 ч	Zn_2SiO_4 ($R\bar{3}$); SiO_2 -кварц ($P6_222$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$)
4	LiNO_3 и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O	1173 К, 4 ч	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($Ccc2$); SiO_2 -кварц ($P3_221$)
5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O	1173 К в Ar, 4 ч	FeSi ($P2_13$); Fe_2Si ($P\bar{3}m$); $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ ($Pbnm$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$)
6	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O	1153 К, 4 ч	$\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ($R\bar{3}c$); SiO_2 ($P4_12_12$)
7	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O	1073 К, 4 ч	$\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ($R\bar{3}c$); Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$); SiO_2 ($P4_12_12$)

При получении в пустотах некоторых веществ образцы разрушались. Разрушение образцов связано с изменением объема синтезированных веществ при фазовых превращениях из-за разности плотности, в частности, плотности веществ в аморфном и кристаллическом состоянии. По указанной причине

100 % заполнение пустот при синтезе веществ непосредственно в пустотах невозможно.

Размер и форма кристаллитов веществ, синтезированных в ОМ. Было установлено, что размер кристаллитов веществ в пустотах КН зависел от условий отжига и не связан с размером шаровых частиц SiO_2 . На снимках образцов КН наблюдали кристаллиты синтезированных веществ (рис. 4,а,б). Кристаллиты зарождались в области контакта шаровых частиц SiO_2 . Проходила направленная кристаллизация от единичных центров зарождения кристаллитов. Кристаллиты большинства синтезированных веществ имели форму, близкую к равноосной, только кристаллиты дититанатов РЗМ, а также TiO_2 -анатаз были незначительно вытянуты по кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$.

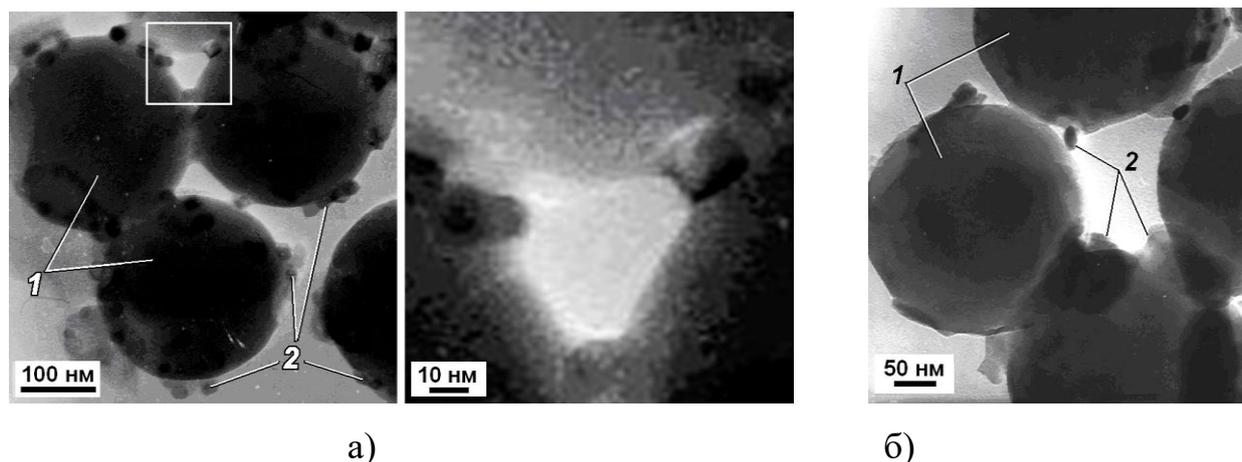


Рис. 4. Структура КН (ПЭМ; 1 – шаровые частицы SiO_2 ; 2 – синтезированные кристаллиты), содержащих:

а) TiO (отжиг в H_2 , 1173 К; справа увеличенный фрагмент);

б) TiO_2 -рутил (отжиг в воздухе, 1223 К).

Титанаты РЗМ и других металлов имели следующий размер кристаллитов: BaTiO_3 – 16–47 нм, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – 16–22 нм, Er_2TiO_5 – 16–20 нм, FeTi_2O_5 – 24–38 нм, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – 23–36 нм, $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ – 51–81 нм, PbTiO_3 и PbTi_3O_7 – 15–36 нм, SrTiO_3 24–56 нм, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – 20–23 нм, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – 20–22 нм.

Размер кристаллитов оксидов составлял: CoCr_2O_4 – 12–17 нм, CuMn_2O_4 – 15–16 нм, CuFe_2O_4 – 19–26 нм, NiCr_2O_4 – 14–16 нм, TbMn_2O_5 – 26–34 нм, TiO – 16–18 нм, TiO_2 -анатаз – 18–36 нм, TiO_2 -рутил – 50–95 нм, ZnO – 22–28 нм.

Размер кристаллитов металлов изменялся в пределах 15–65 нм, например, Ni_2Fe_3 и Ni_3Fe имели размер кристаллитов 43–64 нм и 20–32 нм, соответственно.

Вещества, образованные при химических реакциях с SiO_2 , имели размер кристаллитов 20–80 нм, например, у $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ – 20–78 нм, у $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ – 34–75 нм.

Размер кристаллитов SiO_2 (установлено 13 модификаций) составлял 15–25 нм.

Влияние состава на функциональные свойства КН. Понимание особенностей кристаллизации в пустотах ОМ веществ заданного состава, позволяло создавать метаматериалы с улучшенными значениями функциональных свойств. Формирование 3D-решеток нанокристаллитов различных веществ в КН с заданным составом и нанометровым размером кристаллитов дает возможность получать параметры многофазных структур, недостижимых для массивных материалов.

Эффективность применения КН на основе ОМ, обладающих магнитными свойствами, в устройствах СВЧ- и КВЧ-техники, связана с возможностью формирования композиционных структур с заданным составом и строением составляющих их компонентов. Проблемой получения КН требуемого строения является химическая активность веществ, синтезируемых в пустотах ОМ. Ниже приведены результаты разработки некоторых устройств на основе КН. Сложность интерпретации результатов магнитных измерений обусловлена многофазностью и различиями размеров кристаллитов веществ, синтезированных при формировании КН.

Диэлектрические и магнитные свойства КН, содержащих ортованадаты РЗМ. Состав и строение КН, содержащих кристаллиты ортованадатов РЗМ (Dy, Nd, Pr) (рис. 5,а), влияли на зависимости диэлектрических свойств от магнитного поля, что соответствовало характерным особенностям, наблюдаемым в КН в условиях ферромагнитного резонанса и антирезонанса. Указанное можно объяснить наличием в образцах

сильно неоднородного магнитоупорядоченного вещества. В отожженных при 1473 К образцах КН, содержащих $\text{Pr}(\text{VO}_4)$ и $\text{Dy}(\text{VO}_4)$, размер кристаллитов составлял 15–65 нм, в то время как у полученных при тех же условиях отжига образцов КН, содержащих $\text{Nd}(\text{VO}_4)$, наличие кристаллитов с размером порядка 1 нм, насчитывающих десятки атомных плоскостей кристаллической решетки, определяли только по спектрам КРС, уширение и интенсивность полос которых пропорциональны количеству, размерам и строению кристаллитов (рис. 5,б). КН, полученные отжигом промежуточных композитов при температурах < 1473 К, содержали кластеры из смеси аморфных оксидов V и PЗМ.

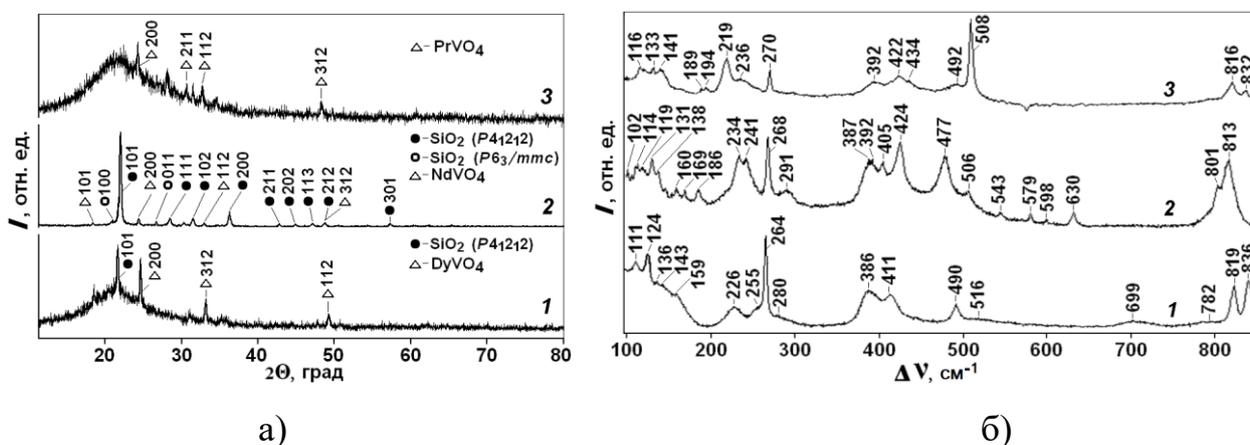


Рис. 5. Анализ образцов КН, содержащих кристаллиты DyVO_4 (1), NdVO_4 (2) и PrVO_4 (3), методами: а) рентгеновской дифрактометрии; б) спектроскопии КРС.

Диэлектрические свойства и проводимость КН, содержащих ортованадаты, в диапазонах частот 26–30 ГГц и 53–78 ГГц существенно зависели от состава КН [3, 8]. Изменение состава КН могло быть вызвано дефектами (в том числе примесями) синтезированных веществ, появлением дополнительных веществ, например, продуктов химических реакций с SiO_2 с образованием $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при синтезе DyVO_4 , или формированием веществ переменного состава. На образцах КН, содержащих кристаллиты PrVO_4 , показано, что в зависимости от состава можно получить любое значение реальной части диэлектрической проницаемости в интервале 2–3 на частотах миллиметрового диапазона волн. С увеличением магнитного поля

коэффициенты пропускания и отражения для образцов КН, содержащих ортованадаты, сначала увеличивались, достигали максимумов, а затем уменьшались и принимали значения меньше, чем без магнитного поля. Причиной изменения коэффициентов могут быть явления ферромагнитного резонанса и антирезонанса из-за наличия кристаллитов ферромагнитного вещества.

Магнитные свойства КН, содержащих Ni-Zn-Fe-шпинели, Co-Zn-Fe-шпинели или Co и Ni. Ферромагнитные вещества на основе переходных элементов (Fe, Ni, Co) и Zn, синтезированные в пустотах ОМ, имели размеры кристаллитов 15–50 нм, при этом кристаллиты заполняли пространство в области контакта шаровых частиц SiO₂. Синтезированные вещества заполняли ~20% межшаровых пустот ОМ. Формируемые в пустотах вещества образовывали правильную трехмерную решетку, частично заполняя по 6 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустот вокруг каждой шаровой частицы SiO₂. Содержание кристаллитов в синтезированных шпинелях зависело от условий отжига. Диски (цилиндрические вкладыши), изготовленные из образцов КН, содержащих Ni-Zn-Fe- и Co-Zn-Fe-шпинели, использовали в Y-циркуляторах, включающих намагниченный диск, диэлектрическую вставку и прямоугольные волноводы. Применение дисков из КН, содержащих кристаллиты Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ и Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,45–0,5), показало существенное улучшение характеристик Y-циркулятора, по сравнению с керамическим диском из Ni-Fe-шпинели (феррит) [2]. На рис. 6,а показаны петли гистерезиса, полученные от сформированных КН. Использование в Y-циркуляторах образцов КН, полученных при различных условиях отжига, показали, что имеет место влияние на измеряемые параметры содержание кристаллической фазы в синтезированном веществе. Результаты измерений характеристик Y-циркулятора с дисками из магнитных КН на основе ОМ, пустоты которых содержат кристаллиты Ni-Zn-Fe- и Co-Zn-Fe-шпинелей, а также рентгеноаморфные оксиды металлов, представлены на рис. 6,б. Расположение кристаллитов шпинели в местах контактов шаровых частиц SiO₂

создает максимальную трехмерную упорядоченность синтезируемого вещества, что улучшает воспроизводимость и стабильность функциональных характеристик КН.

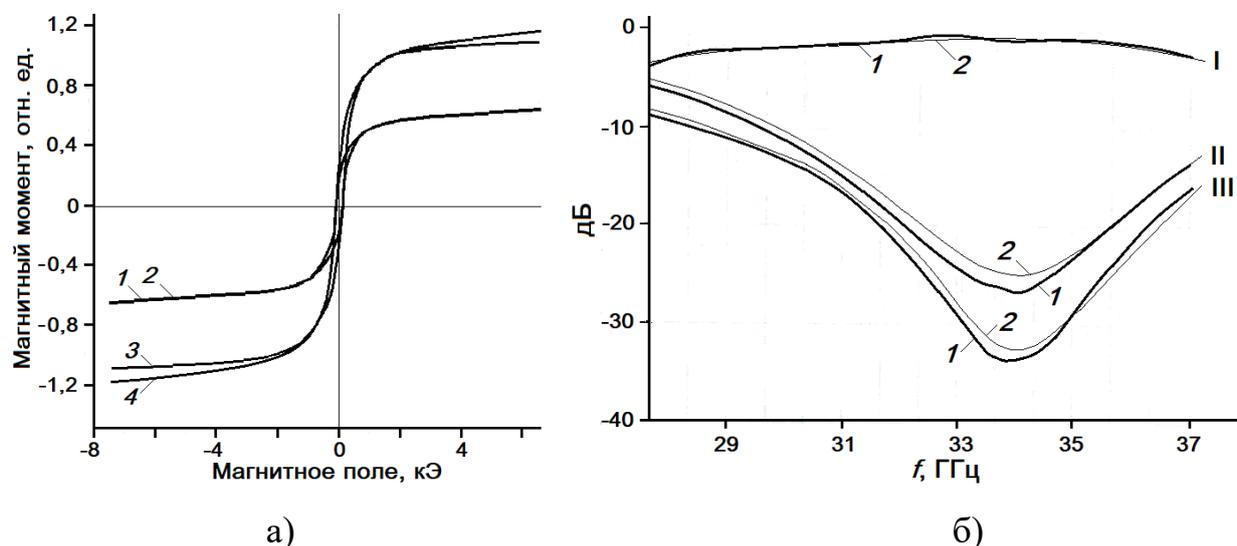


Рис. 6. а) Петли гистерезиса КН на основе ОМ, пустоты которых содержат кристаллиты $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1, 3) и $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (2, 4) (температура измерений 300 К (1, 2) и 2 К (3, 4)). б) Измерения потерь (I), коэффициента отражения (II) и развязки между плечами (III) Y-циркулятора с дисками КН на основе ОМ, пустоты которых заполнены кристаллитами $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1) и $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (2).

Аналогичные работы были проведены с формированием и применением в Y-циркуляторах дисков из магнитных КН на основе ОМ, пустоты которых содержат вещества на основе Со и Ni. Кристаллиты магнитных веществ, синтезированные в пустотах ОМ, имели размеры 15–60 нм. Содержание кристаллитов у ряда образцов превышало десятки объемных % синтезированного вещества. С целью проверки особенностей строения ферромагнитных областей, был измерен магнитный момент образцов различных, содержащих вещества на основе Со и Ni (рис. 7,а). На рис. 7,б показаны характеристики Y-циркулятора с дисками из КН, содержащих кристаллиты веществ на основе Со и Ni. Наблюдается характерная для ферромагнетиков петля гистерезиса, при этом, величина коэрцитивной силы указывает на наноструктурированность магнитной фазы.

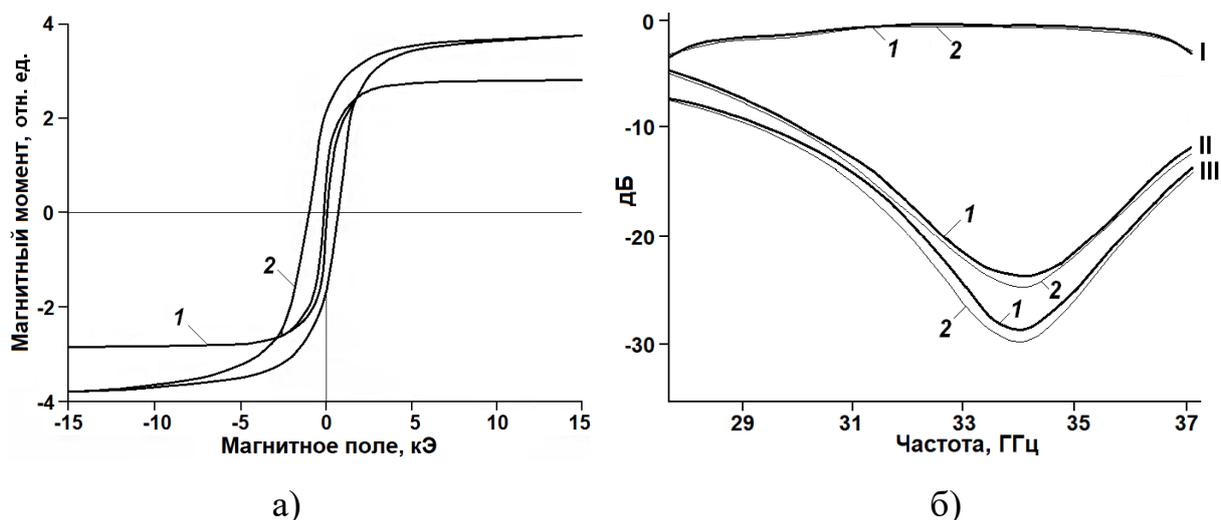


Рис. 7. а) Петли гистерезиса КН на основе ОМ, пустоты которых содержат кристаллиты Со и Ni (отжиг при 973 К) (температура измерений 300 К (1) и 2 К (2));

б) Измерения потерь (I), коэффициента отражения (II) и развязки между плечами (III) Y-циркулятора с дисками КН на основе ОМ, пустоты которых заполнены кристаллитами Со и Ni (отжиг при 973 К (1) и 1473 К (2))

Измерения образцов, полученных при различных условиях отжига, показали, что содержание кристаллической фазы в составе синтезированных веществ имеет значительное влияние на измеряемые параметры.

Заключение

Функциональные свойства и эффективность применения ОМ и КН на их основе в электронной технике, медицине и других областях зависят от состава и строения введенных в нанопустоты веществ. Исследование и интерпретация процессов кристаллизации веществ в нанопустотах ОМ позволит производить ранее неизвестные трехмерные наноструктуры, обладающие свойствами, невозможными в обычных материалах.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 18-29-02076 МК).

Литература

1. Armstronga E., O'Dwyer C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol.3. P.6109–6143.

2. Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bagdasaryan S.A., Pavlyukova E.R. Nanostructured materials based on opal matrixes and magnetic oxides Ni(Co)-Zn-Fe. *Zhurnal Radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2020. No.3. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.3.15>
3. Бе́лянин А.Ф., Багдасарян А.С., Гуляев Ю.В., Юрин А.И., Павлюкова Е.Р. Строение, диэлектрические и магнитные свойства нанокompозитов на основе опаловых матриц, фосфатов и ванадатов металлов. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2019. № 5. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.5.4>
4. Nishijima Y., Ueno K., Juodkazis S., Mizeikis V., Misawa H., Tanimura T., Maeda K. Inverse silica opal photonic crystals for optical sensing applications. *Optics Express*. 2007. Vol.15. No.20. P.12979–12988.
5. Miguez H., Blanco A., Lopez C., Meseguer F., Yates H.M., Pemble M.E., Lopez-Tejeira F., Garcia-Vidal F.J., Sanchez-Dehesa J. Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal-semiconductor composites. *Journal of Lightwave Technology*. 1999. Vol.17. No.11. P.1975–1981.
6. Tuyen L.D., Wu C.Y., Anh T.K., Minh L.Q., Kan H-C., Hsu C.C. Fabrication and optical characterization of SiO₂ opal and SU-8 inverse opal photonic crystals. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2012. Vol.7. No.2. P.198–204.
7. Rinkevich A.B., Perov D.V. Electromagnetic field inhomogeneity in artificial crystals with ferrimagnetic particles. *Doklady Physics*. 2018. Vol.63. No.7. P.269–271.
8. Pakhomov Ya.A., Rinkevich A.B., Belyanin A.F., Kuznestov E.A., Perov D.V. Millimeter Waveband Dielectric Permittivity of Nanocomposites Containing Vanadium Oxides. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2020. Vol.19. P.535–544.
9. Pakhomov Ya.A., Rinkevich A.B., Perov D.V., Belyanin A.F., Kuznetsov E.A. Dielectric permittivity of artificial crystals based on opal matrices with ZnO particles in the millimeter waveband. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz waves*. 2019. Vol.40. Issue 3. P.348–356.

10. Wijnhoven J.E. J., Willem L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*. 1998. Vol.281. P.802–894.
11. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Бовтун В. Структура и диэлектрические свойства нанокompозитов: опаловые матрицы – оксиды титана и титанаты редкоземельных элементов. *Тонкие химические технологии*. 2016. Т.11. №2. С.66–73.
12. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Сергеева Н.С., Багдасарян С.А., Павлюкова Е.Р. Изучение строения биосовместимых наноматериалов на основе диоксида кремния. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2020. № 4. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.4.14>
13. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Гуляев Ю.В., Сергеева Н.С., Багдасарян С.А., Павлюкова Е.Р. Биосовместимые наноматериалы на основе опаловых матриц. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2019. № 5. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.5.3>
14. Gulyaev Y.V., Bagdasaryan A.S., Belyanin A.F., Bagdasaryan S.A., Pavlyukova E.R. Nanocomposites based on opal matrixes and magnetic materials for medical electronics. *2020 XXXIII-rd General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science*. Rome, Italy. 2020. P.1–2. <http://doi.org/10.23919/URSIGASS49373.2020.9232252>.
15. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Багдасарян С.А., Борисов В.В., Павлюкова Е.Р. Рентгеновское излучение при лазерном воздействии на опаловые матрицы. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2019. № 6. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.6.12>
16. Tcherniega N.V., Kudryavtseva A.D., Kuznetsova M.V., Shevchenko M.A., Baranov A.N., Belyanin A.F., Borisov V.V., Karpov M.A., Rozinskii D.V. Directed UV and X-ray generation in nanomaterials at the optical excitation. : *Journal of Physics: Conference Series*. 10: Irreversible Processes in Nature and Technics. 2019. P.012054.
17. Голованов О.А., Макеева Г.С., Самойлович М.И., Ринкевич А.Б. Невзаимные устройства сверхвысоких частот на основе магнитных

нанокомпозитов из опаловых матриц. *Радиотехника и электроника*. 2016. Т.61. №2. С.184.

Для цитирования:

Беянин А.Ф., Багдасарян А.С., Багдасарян С.А., Павлюкова Е.Р. Трехмерные композиционные наноматериалы на основе опаловых матриц для устройств электронной техники. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2021. №1. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.1.6>