

СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ, ФОСФАТОВ И ВАНАДАТОВ МЕТАЛЛОВ

А. Ф. Белянин¹, А. С. Багдасарян^{2,3}, Ю. В. Гуляев³, А. И. Юрин⁴, Е. Р. Павлюкова³

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

² Научно-производственное предприятие “Технологии радиочастотной идентификации
связи”, 127051 Москва, Сухаревская пл. 4, стр. 1

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

⁴⁴ Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
РФ, 123592, Москва, Таллинская ул. 34

Статья поступила в редакцию 6 мая 2019 г.

Аннотация. Опаловые матрицы представляют собой правильную 3D-упаковку шаровых частиц из аморфного SiO₂, образующих упорядоченную систему пустот. Были синтезированы опаловые матрицы с диаметром шаровых частиц $d \approx 260$ нм ($\Delta d \approx 2\%$). Наноконпозиты формировали заполнением пустот (занимающих $\sim 26\%$ объема) опаловых матриц растворами солей, низкотемпературной термообработкой при 625–825 К и отжигом при 975–1475 К. Установлено формирование в пустотах опаловых матриц в зависимости от условий синтеза, кристаллических фаз синтезируемых веществ, SiO₂ и продуктов взаимодействия синтезируемых веществ с SiO₂. Измерены частотные зависимости проводимости, действительной и мнимой компонент диэлектрической и магнитной проницаемости наноконпозитов, содержащих в пустотах кристаллиты размером 16–65 нм магнитных материалов – двойных фосфатов (LiNiPO₄, LiCoPO₄) и ванадатов (GdVO₄ и DyVO₄). Диэлектрические потери наноконпозитов остаются низкими (на уровне $\sim 0,06$) в диапазоне частот 10^7 – 10^{10} Гц для наноконпозитов с DyVO₄ и LiCoPO₄. Диэлектрические потери возрастают как в сторону низких частот ($< 10^6$ Гц), так и в сторону ТГц частот. Исследования показали, что на измеряемые параметры влияет фазовый состав, а также структурное и магнитное состояние синтезируемых веществ.

Ключевые слова: опаловые матрицы; наноккомпозиты; двойные фосфаты Li–Ni(Co); ванадаты Gd и Dy; диэлектрические и магнитные характеристики.

Abstract. Opal matrixes represent the regular 3D-pack of spherical particles of amorphous SiO₂, forming an ordered system of voids. Opal matrixes with spherical particles of SiO₂ diameter $d \approx 260$ nm ($\Delta d \approx 2\%$) were synthesized. Nanocomposites were formed by filling voids (occupying $\sim 26\%$ of the volume) of opal matrixes by salt solutions, low-temperature heat treatment at 625–825 K and annealing at 975–1475 K. The formation in the voids of opal matrixes, depending on synthesis conditions, of the synthesized substances, SiO₂ and products of interaction synthesized substances with SiO₂ are submitted. The frequency dependences of the conductivity, real and imaginary components of the dielectric and magnetic permeability of nanocomposites containing crystallites 16–65 nm in size of magnetic materials — double phosphates (LiNiPO₄, LiCoPO₄) and vanadates (GdVO₄ and DyVO₄) were measured. The dielectric losses of nanocomposites remain low (at a level of ~ 0.06) in the frequency range 10^7 – 10^{10} Hz for nanocomposites with DyVO₄ and LiCoPO₄. The dielectric loss increases both in the direction of low frequencies ($<10^6$ Hz) and in the direction of THz frequencies. Investigations have demonstrated that the measured parameters are influenced by the phase composition, as well as the structural and magnetic state of the synthesized substances.

Keywords: opal matrixes; nanocomposites; double phosphates of Li and Ni(Co); vanadates of Gd and Dy; dielectric and magnetic properties.

Введение

Фотонные кристаллы – материалы с фотонными запрещенными зонами, т. е. с периодическим, порядка длины волны света, изменением диэлектрической проницаемости, активно исследуются. Опаловые матрицы (ОМ), являющиеся одним из фотонных кристаллов, представляют собой правильную упаковку одинаковых по диаметру шаровых частиц из кремнезема (аморфного SiO₂) [1, 2]. Диаметр шаровых частиц зависит от условий получения ОМ и варьируется от ~ 200 до ~ 700 нм [2–5]. При стабильных

параметрах получения ОМ разброс по диаметрам составляет $< 5\%$. Упаковка шаровых частиц образует упорядоченную 3D-систему тетраэдрических и октаэдрических пустот (по числу формирующих пустоту шаровых частиц), занимающих $\sim 26\%$ объема ОМ. При заполнении пустот различными веществами, получают наноккомпозиты, относящиеся к метаматериалам. Периодическая структура расположения наночастиц в пустотах ОМ существенно изменяет свойства материала, часто делая их уникальными, невозможными для монолитных веществ. Разрабатываемые метаматериалы с пространственной дисперсией свойств позволяют применять новые решения при разработке устройств электроники в диапазоне частот от десятков ГГц до единиц ТГц. ОМ и наноккомпозиты на их основе перспективны для разработки приборов, работающих в оптическом, СВЧ и ТГц диапазонах [3, 6, 7]; являются функциональными средами для генерации рентгеновского излучения и акустических волн [8]; могут использоваться при создании биоискусственных трансплантатов органов и тканей [9].

Большой практический интерес вызывает создание на основе ОМ 3D-магнитных наноккомпозитов за счет введения в пустоты магнитных материалов, в частности, магнитных неметаллических веществ. В данной работе в качестве магнитного вещества выбраны проявляющие мультиферроидные свойства ванадаты и фосфаты металлов. Ранее изучались диэлектрические и магнитно-резонансные свойства наноккомпозитов на основе ОМ, пустоты которых заполнены ванадатами металлов общей формулы RVO_4 , где R – редкоземельный металл (Dy, Gd, Pr, Yb и другие) [10]. Были также изучены оптические, магнитные и диэлектрические характеристики ОМ, пустоты которых заполнены магнитоэлектрическими кристаллитами фосфатов металлов [11]. Для заполнения пустот ОМ в основном используют синтез магнитных материалов непосредственно в пустотах [2, 7, 10, 11]. Одна из основных проблем получения наноккомпозитов на основе ОМ, состоит в отсутствии данных о поведении веществ в нанопустотах при температурах 975–1475 К, а также о кристаллизации SiO_2 . Понимание процесса кристаллизации и фазовых

превращений в пустотах ОМ, способствует созданию нанокompозитов с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик [1, 2, 4].

Целью работы является изучение строения ОМ и нанокompозитов на основе ОМ, пустоты которых заполнены ванадатами металлов или двойными фосфатами ($GdVO_4$, $DyVO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$), и влияния строения нанокompозитов на их диэлектрические и магнитные свойства.

Методика эксперимента

Формирование ОМ и нанокompозитов на основе ОМ, ванадатов и фосфатов металлов. ОМ получали при температурах 310–350 К из эмульсии, приготовленной смешением 1 части 25% водного раствора гидроксида аммония (NH_4OH), 50 частей этанола (C_2H_5OH) и 1,6 частей тетраэфира ортокремниевой кислоты ($Si(OC_2H_5)_4$). Диаметр шаровых частиц, составляющих ОМ, зависел от условий формирования (концентрации растворов, температуры и др.). Вещества, использованные при получении ОМ, удалялись термообработкой образцов при 775–975 К в вакууме, при давлении ~ 1 Па. После вакуумной термообработки ОМ упрочняли при повышенных температурах и давлениях, при которых происходил перенос SiO_2 в область соприкосновения шаровых частиц с образованием связей $-Si-O-Si-$.

Нанокompозиты на основе ОМ готовили в два этапа. На первом этапе пустоты ОМ многократно (до 10 раз) методом пропитки заполняли при комнатной температуре растворами солей и проводили низкотемпературную термообработку, в результате которой разлагались вводимые вещества с образованием оксидов. На втором этапе образцы отжигали при высокой температуре. При синтезе ванадатов ($GdVO_4$ или $DyVO_4$) пустоты ОМ заполняли водным раствором нитратов: $V(NO_3)_2$, $Gd(NO_3)_3$ или $Dy(NO_3)_3$. Термообработку проводили на воздухе при 725–825 К. На втором этапе отжиг образцов на воздухе при температуре до 1475 К в течение 4 часов приводил к образованию в пустотах $GdVO_4$ или $DyVO_4$ (нанокompозиты ОМ: $GdVO_4$ или ОМ: $DyVO_4$). При синтезе двойных фосфатов ($LiCoPO_4$ или $LiNiPO_4$) пустоты

ОМ заполняли раствором нитратов ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) и водным раствором $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для заполнения пустот использовали также раствор фосфатов (Li_3PO_4 и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ или $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) в H_3PO_4 с добавлением NH_4OH . Термообработку проводили на воздухе при 625–725 К. На втором этапе отжиг образцов на воздухе при температурах 975–1275 К в течение 4–6 часов приводил к формированию в пустотах LiCoPO_4 или LiNiPO_4 (нанокомпозиты ОМ: LiCoPO_4 и ОМ: LiNiPO_4).

Методы исследования. Состав и строение ОМ и нанокомпозитов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40-30-87; просвечивающего электронного микроскопа JEM 200C; рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) ($\text{Cu } \alpha$ -излучение) и лазерного спектрометра комбинационного рассеяния света LabRAM HR800 (HORIBA Jobin-Yvon) (линия 632,8 нм He-Ne лазера).

Для изучения диэлектрических и магнитных свойств нанокомпозитов использовали оборудование фирмы Agilent. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости измеряли при комнатной температуре с применением диэлектрического спектрометра с коаксиальной измерительной ячейкой Novocontrol BDS 2100 и импедансным анализатором Agilent 4291B, а магнитной проницаемости – с использованием контроллера Agilent N5260A и анализатора Agilent E4991A. Диэлектрическую проницаемость и проводимость измеряли на образцах размером $(10-20) \times (10-20) \times (1-3)$ мм, а магнитную проницаемость – на образцах в форме кольца с внутренним и наружным диаметрами 4 и 8 мм при толщине 3–4 мм. Высокочастотные измерения проведены без нанесения на образцы электродов.

Результаты и их обсуждение

Строение и состав ОМ. Были изготовлены ОМ объемом до 3 см^3 с диаметром шаровых частиц $\sim 260 \text{ нм}$ ($\Delta d \approx 2\%$) и размером монодоменных областей (области правильной укладки шаровых частиц) $\geq 0,1 \text{ мм}^3$ (рис. 1,а). Упрочненные образцы ОМ имели контактные площадки диаметром $k \approx 0,1-0,3d$ в области соприкосновения шаровых частиц (рис. 1,б).

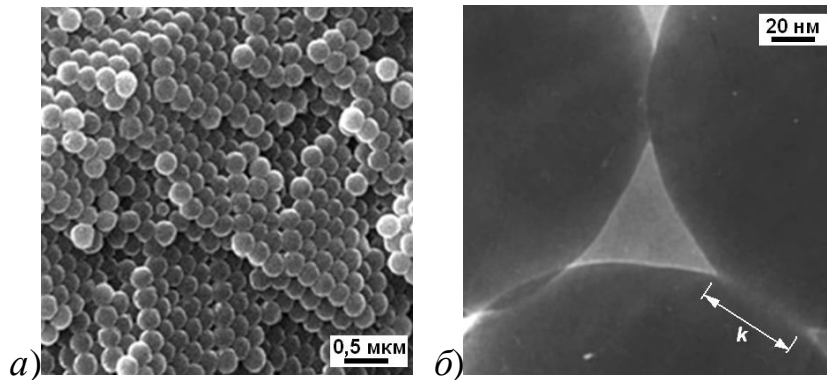


Рис. 1. *a)* Растровая электронная микроскопия поверхности роста ОМ.
б) Просвечивающая электронная микроскопия области контакта шаровых частиц из SiO_2

Плотнейшую упаковку шаровых частиц SiO_2 можно представить в виде тетраэдров и октаэдров, полностью заполняющих пространство (рис. 2,*a*). Тетраэдрические и октаэдрические пустоты условно состоят из сфер диаметром $\sim 0,22d$ и $\sim 0,41d$, вписанных в пустоты, и соединяющего их пространства. На вписанные в пустоты сферы приходится $\sim 7\%$ объема ОМ. Объемная модель ОМ (рис. 2,*б*), соответствующая выделенному на рис. 2,*a* фрагменту, показывает упорядоченное расположение сообщающихся пустот. На плоскостях $\{111\}$ выреза фрагмента ОМ (на стыке тетраэдрических и октаэдрических пустот) видны треугольные сечения каналов, соединяющих межшаровые пустоты (рис. 2,*б*) и имеющих максимальный размер $\sim 0,37d$.

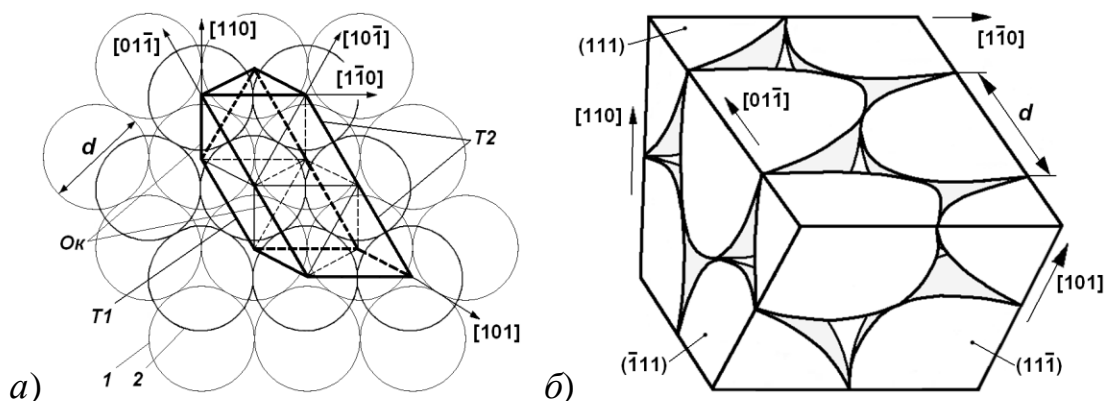


Рис. 2. *a)* Строение двух (1, 2) плотноупакованных слоев шаровых частиц SiO_2 диаметром d (проекция на плоскость (111)), образующих тетраэдрические ($T1$ и $T2$) и октаэдрические (Ok) межшаровые пустоты. *б)* Объемный фрагмент ОМ (вырез по плоскостям $\{111\}$)

Рентгеновской дифрактометрией ОМ, отожженных на воздухе при 1475 К, установлена кристаллическая фаза SiO₂-кristобалит (пространственная группа P4₁2₁2), имеющая размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) ~20 нм (рис. 3,а, кривая 1). У ОМ, отожженных при температуре < 1475 К, рентгеновской дифрактометрией кристаллических фаз SiO₂ не обнаружили, но они идентифицируются спектроскопией комбинационного рассеяния света.

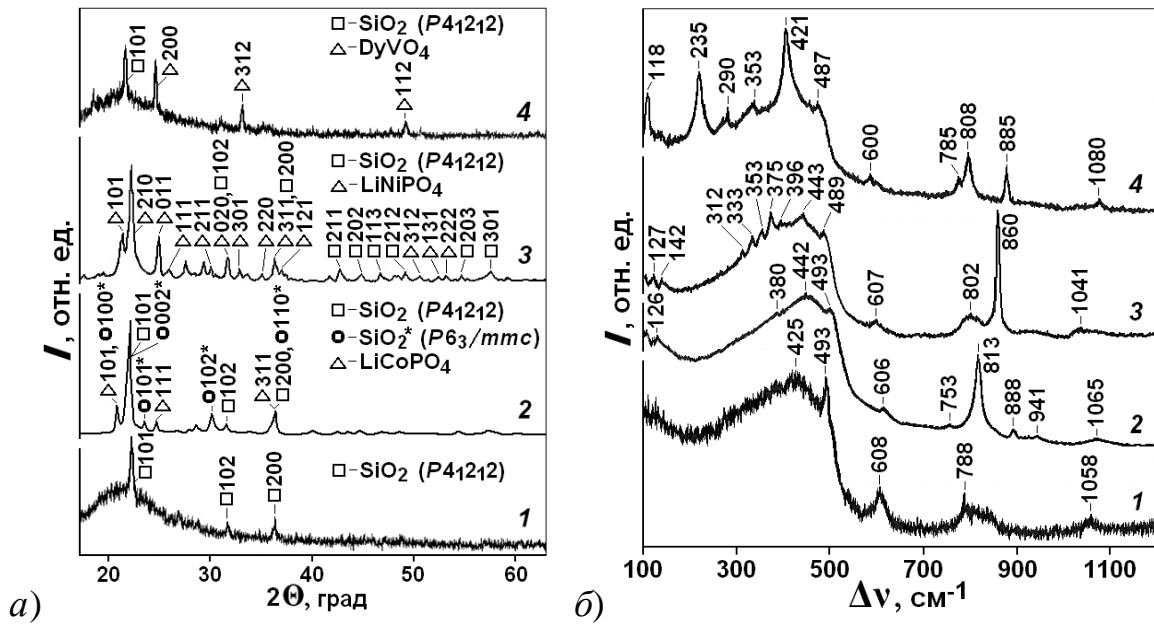


Рис. 3. а) Рентгеновские дифрактограммы ОМ (1) и нанокомпозитов: ОМ:LiCoPO₄ (2); ОМ:LiNiPO₄ (3); ОМ:DyVO₄ (4).

б) Спектры комбинационного рассеяния света ОМ, отожженных при температурах: 1 – 1175 К (время отжига 4 ч); 2 – 1325 К (24 ч); 3 – 1375 К (4 ч); 4 – 1475 К (8 ч)

Для рентгеноаморфного SiO₂ характерны полосы на спектрах комбинационного рассеяния света при сдвиге комбинационного рассеяния (Δν) вблизи 425, 490, 610, 790 и 1060 см⁻¹ (рис. 3,б, кривая 1). При температуре > 1175 К начинается перекристаллизация рентгеноаморфного SiO₂ в SiO₂-кristобалит. При 1375 К происходит формирование кристаллической фазы SiO₂-кварц (пр. гр. P3₁21) (полоса при Δν 860 см⁻¹), которая при 1475 К переходит в SiO₂-кristобалит (рис. 3,б). Фазовый состав отожженных при

одинаковых условиях ОМ, полученных при различных условиях, может отличаться.

Состав и строение нанокompозитов. Фазовые превращения, включая кристаллизацию соединений различного типа, зависели от температуры и длительности отжига, а также от химических свойств промежуточных соединений, их термической устойчивости и способности к взаимодействию с SiO_2 . При заполнении пустот раствором Li_3PO_4 и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ в H_3PO_4 с добавлением NH_4OH отжиг при температуре 975 К в течение 6 часов приводил к образованию кристаллических фаз LiCoPO_4 (пр. гр. $Pnma$) и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (пр. гр. $P2_1/b$); при 1075 К – только LiCoPO_4 . При заполнение пустот раствором LiNO_3 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в H_3PO_4 отжиг при 1075 К (4 ч) приводил к образованию LiCoPO_4 , SiO_2 -кристобалит и SiO_2 -тридимит (пр. гр. $P6_3/mmc$); при 1175 К (4 ч) – LiCoPO_4 и P_2O_5 (пр. гр. $Fdd2$); при 1275 К (4 ч) – LiCoPO_4 ; SiO_2 -кристобалит; SiO_2 -тридимит (рис. 3,а, кривая 2). При взаимодействии синтезированных веществ с SiO_2 в ряде случаев формировалась фаза Co_2SiO_4 (пр. гр. $R\bar{3}$). Размер кристаллитов LiCoPO_4 составлял 20–65 нм; $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ – 40–50 нм; P_2O_5 – 15–40 нм. Размер кристаллитов не зависел от степени кристалличности (концентрации кристаллической фазы в смеси аморфной и кристаллической составляющих) синтезированных веществ.

Аналогичные результаты кристаллизации в пустотах наблюдались при синтезе двойных фосфатов на основе Li и Ni. При заполнение пустот раствором Li_3PO_4 и $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в H_3PO_4 с добавлением NH_4OH , отжиг при 1275 К (6 ч) приводил к образованию кристаллических фаз LiNiPO_4 (пр. гр. $Pnma$) и SiO_2 -кристобалит (рис. 3,а, кривая 3). При заполнении пустот раствором LiNO_3 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в H_3PO_4 и отжига при 1075 К (4 ч) в пустотах ОМ образуются кристаллические фазы P_2O_5 ; SiO_2 -кристобалит и SiO_2 -тридимит. При некоторых режимах отжига формировались фазы $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (пр. гр. $C2/c$) и $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P2_1/m$). При 1175 К (12 ч) в зависимости от концентраций заполняющих пустоты растворов, синтезируемый материал взаимодействовал с SiO_2 с образованием кристаллической фазы $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$). При

взаимодействии синтезируемых веществ с SiO_2 образуются и другие фазы: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (пр. гр. $Ccc2$); Ni_2SiO_4 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$); $\text{Li}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$ (пр. гр. $Ccc2$), при этом изменяется шаровая форма частиц SiO_2 . Образование кремнийсодержащих соединений сужает диапазон концентраций исходных растворов нитратов для синтеза LiNiPO_4 . Размер кристаллитов LiNiPO_4 составлял 25–50 нм; $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ – 35–75 нм; $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ – 20–50 нм; $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ – 20–75 нм.

Стабильное формирование кристаллических фаз ванадатов начиналось при температурах отжига > 1275 К. На рис. 3,а, кривая 4 представлена рентгеновская дифрактограмма ОМ, пустоты которой содержат синтезированные при температуре 1475 К кристаллиты DyVO_4 (пр. гр. $I4_1/amd$). Рентгенограмма ОМ с GdVO_4 (пр. гр. $I4_1/amd$) аналогична. Синтезируемые ванадаты не взаимодействовали с SiO_2 , за исключением случая образования $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Pbam$). Размер кристаллитов DyVO_4 и GdVO_4 составлял 16–65 нм. С ростом температуры отжига увеличивалась степень кристалличности ванадатов.

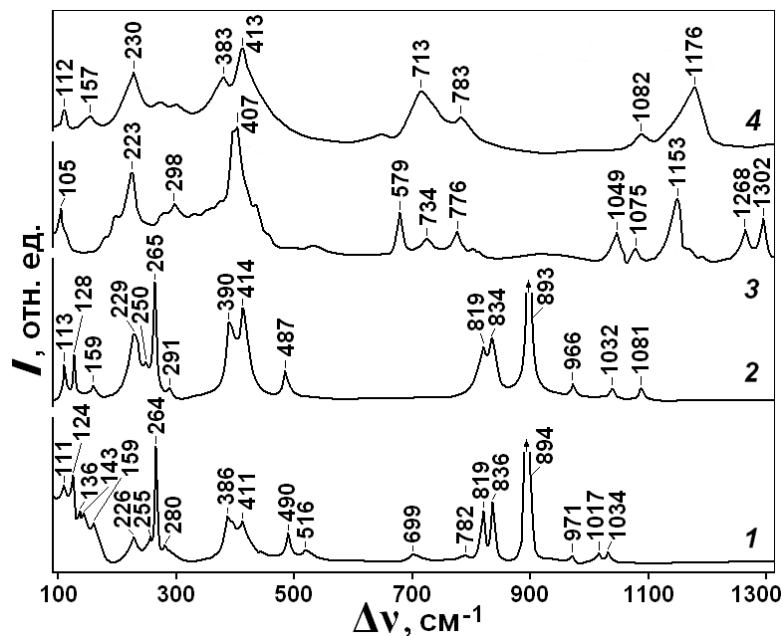


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света наноконпозитов: ОМ: DyVO_4 (1); ОМ: GdVO_4 (2); ОМ: LiCoPO_4 (3); ОМ: LiNiPO_4 (4)

Кристаллические и рентгеноаморфные фазы веществ, составляющих наноконпозиты, идентифицировали также спектроскопией комбинационного рассеяния света (рис. 4). Ширина и положение полос на спектрах

нанокompозитов OM:LiNiPO_4 , OM:LiCoPO_4 , OM:DyVO_4 и OM:GdVO_4 меняются в зависимости от состава синтезируемых веществ и размера кристаллитов.

Диэлектрические характеристики нанокompозитов. Исследованные нанокompозиты содержали упорядоченно распределенные по объему OM кристаллиты синтезированных веществ. Частотные зависимости показывают, что действительная (ϵ') компонента диэлектрической проницаемости нанокompозитов выше по сравнению с ϵ' OM (рис. 5). В приведенном диапазоне частот проявляется диэлектрическая дисперсия, характерная для композитных материалов, при этом ϵ' незначительно понижается с частотой. Диэлектрические потери нанокompозитов остаются низкими (на уровне $\epsilon'' \approx 0,06$) в диапазоне частот 10^7 – 10^{10} Гц для нанокompозитов OM:DyVO_4 и OM:LiCoPO_4 . Диэлектрические потери возрастают как в сторону низких частот (< 10 МГц), так и в сторону ТГц частот. При 10^{-1} Гц для нанокompозитов OM:DyVO_4 , OM:LiCoPO_4 и OM:LiNiPO_4 ϵ' составляет $2 \cdot 10^4$, 10^4 и 10^6 , а ϵ'' – $5 \cdot 10^7$, $3 \cdot 10^5$ и 10^8 , соответственно. При увеличении частоты до 10^{13} Гц ϵ' и ϵ'' меняются незначительно.

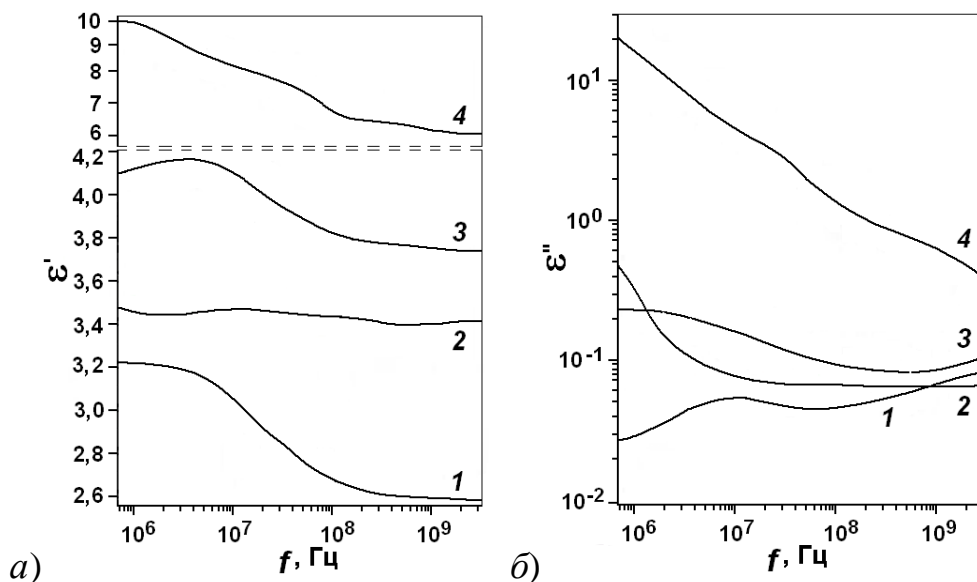


Рис. 5. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости OM (1) и нанокompозитов: OM:DyVO_4 (2); OM:LiCoPO_4 (3); OM:LiNiPO_4 (4)

Наноконпозиты имеют ток проводимости на постоянном токе – на что указывает низкочастотное плато, связанное с наличием рентгеноаморфных фаз (рис. 6,а). Потери и проводимость на высоких частотах мало отличаются от параметров ОМ (рис. 6,б). На рис. 5 и 6 показаны характеристики упрочненного образца ОМ.

Наноконпозиты: ОМ:LiNiPO₄, ОМ:LiCoPO₄, ОМ:DyVO₄ и ОМ:GdVO₄ относятся к диэлектрикам–проводникам с низким уровнем проводимости в низкочастотной области. Исследования показали, что имеет место влияние на измеряемые параметры фазового состава (концентрации кристаллических и рентгеноаморфных фаз) и размера кристаллитов синтезированных в пустотах веществ.

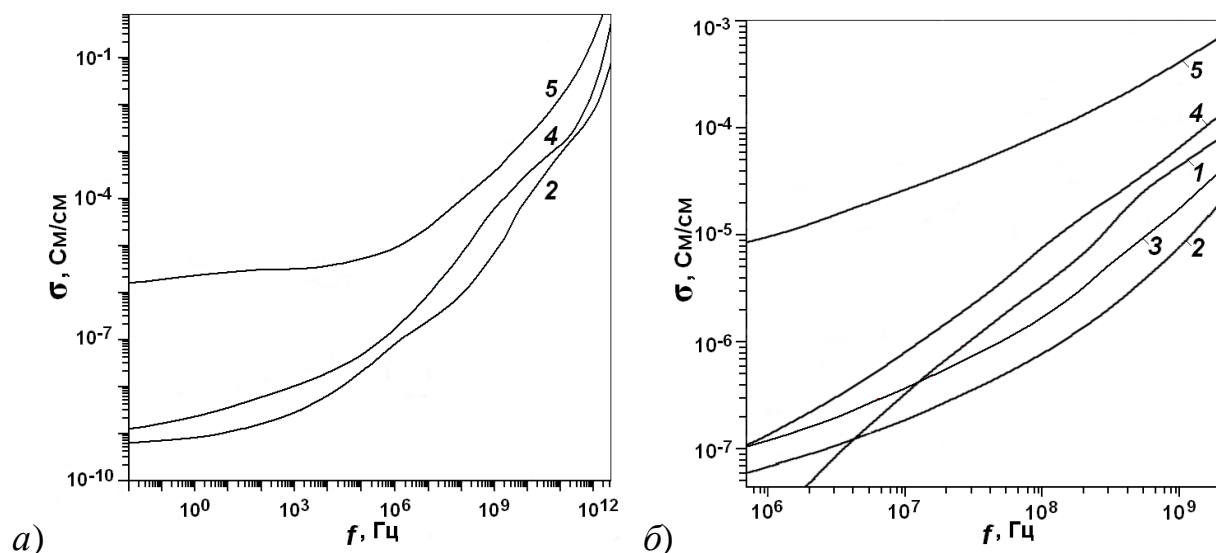


Рис. 6. Частотные зависимости проводимости ОМ (1) и наноконпозитов: ОМ:DyVO₄ (2); ОМ:GdVO₄ (3); ОМ:LiCoPO₄ (4); ОМ:LiNiPO₄ (5)

Магнитные характеристики наноконпозитов. На вид частотных зависимостей параметров магнитной проницаемости (рис. 7) влияют условия синтеза, определяющие фазовый состав, степень кристалличности и размер кристаллитов синтезируемых материалов, структурное и магнитное состояние веществ. Кривые 1 и 2 на рис. 7,а показывают влияние степени кристалличности фазы LiCoPO₄ (у образца 2 концентрация кристаллической

фазы в ~ 2 раза меньше, чем у образца 1) на частотные характеристики нанокompозита. Частотные зависимости магнитной проницаемости были измерены также на OM, пустоты которых заполнены смесью кристаллитов LiNiPO_4 , $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (рис. 7, б). Наличие в пустотах OM продуктов взаимодействия синтезируемых веществ с SiO_2 и других фаз (например, $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) приводит к изменению частотных зависимостей. Кристаллические фазы SiO_2 не оказывают влияния на магнитные или электрические свойства образцов.

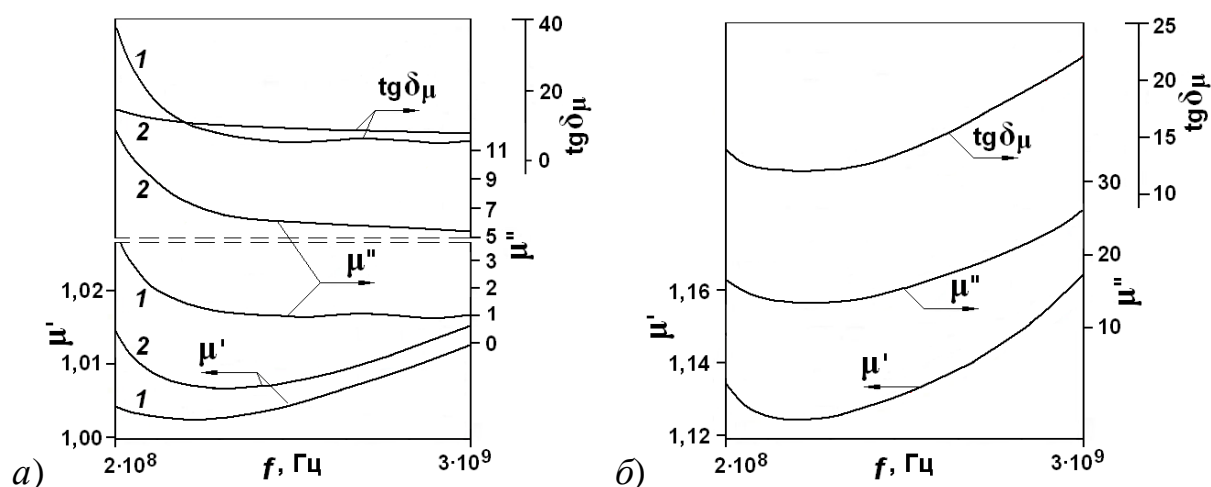


Рис. 7. Частотные зависимости действительной и мнимой компонент магнитной проницаемости и тангенса потерь нанокompозитов: а) OM: LiCoPO_4 ; б) OM, пустоты которой заполнены смесью кристаллитов LiNiPO_4 , $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$

Заключение

В работе показаны условия формирования OM (3D-упаковок шаровых частиц аморфного SiO_2 диаметром ~ 260 нм), образующих упорядоченную систему межшаровых пустот; а также нанокompозитов на основе OM, содержащих упорядоченную 3D-решетку кристаллитов магнитных материалов – двойных фосфатов (LiNiPO_4 , LiCoPO_4) и ванадатов (GdVO_4 и DyVO_4), заполняющих пустоты. Варьирование параметров синтеза (концентрация и состав заполняющих пустоты растворов, условия низкотемпературной термообработки и отжига – температура, выдержка, скорости нагрева и

охлаждения), позволяет получать смесь рентгеноаморфных и кристаллических фаз. При отжиге в пустотах ОМ могут формироваться кристаллические фазы только синтезируемых веществ или синтезируемые вещества совместно с кристаллическими фазами SiO_2 . В большинстве случаев в нанокompозитах присутствуют рентгеноаморфные и кристаллические фазы промежуточных соединений и продукты взаимодействия синтезируемых веществ с SiO_2 .

Измерены частотные зависимости проводимости; действительной и мнимой компонент диэлектрической и магнитной проницаемости в диапазонах 10^{-2} – 10^{12} Гц и 200 МГц – 3 ГГц. Исследования позволили установить взаимосвязь между частотными характеристиками и фазовым составом нанокompозитов, а также получить данные, необходимые для применения подобных материалов.

Для создания устройств с использованием ОМ основное значение имеет совершенство трехмерной упаковки шаровых частиц SiO_2 и установление параметров воспроизводимого синтеза в нанопустотах веществ заданного состава и строения. Разработка методов получения упорядоченных 3D-решеток нанокристаллитов с управляемыми значениями электрофизических параметров, позволит эффективно их применять при разработке различных твердотельных устройств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 18-07-00282 А и 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. No. 24. P. 6109–6143.
2. Rinkevich A.B., Burkhanov A.M., Samoilovich M.I., Belyanin A.F., Kleshcheva S.M., Kuznetsov E.A. Three-dimensional nanocomposite metal dielectric

materials on the basis of opal matrices. *Russian journal of general chemistry*. 2013. Vol. 83. No. 11. P. 2148–2158.

3. 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.

4. Miguez H., Blanco A., Lopez C., Meseguer F., Yates H.M., Pemble M.E., Lopez-Tejiera F., Garcia-Vidal F.J., Sanchez-Dehesa J. Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal-semiconductor composite. *Journal of lightwave technology*. 1999. Vol. 17. No. 11. P. 1975–1981.

5. 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.

6. Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Electrodynamics of metamaterials*. World scientific and Imperial college press. 2007. 200 p.

7. Belyanin A., Bagdasarian A., Bagdasarian S., Luchnikov P., Katakhova N. Magnetic nanocomposites based on opal matrices. *Key engineering materials*. 2018. Vol. 781. P. 149–154.

8. Samoilovich M.I., Rinkevich A.B., Belyanin A.F. Absorption of electromagnetic waves of millimeter waveband in metamaterials based on opal matrices. The experience of designing and application of CAD systems in microelectronics. *Proceedings (IEEE) of the 10th International Conference CADSM 2009*. Lviv–Polyana. Ukraine. 2009. P. 48–50.

9. Urusov V.S., Samoilovich M.I., Sergeeva N.S., Belyanin A.F., Shvanskaya L.V., Sviridova I.K., Kirsanova V.A., Bychkov A.Yu., Achmedova S.A., Klescheva S.M. Formation of biocomposites based on natural geysers and synthetic opals academician. *Doklady biological sciences*. 2008. Vol. 423. No. 1. P. 473–477.

10. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Ринкевич А.Б., Бовтун В., Кемпа М., Нужный Д., Савинов М. Структура, магнитные и диэлектрические свойства нанокompозитов: опаловые матрицы – ванадаты редкоземельных элементов // Нано- и микросистемная техника. 2016. № 2. С. 78–90.

11. Samoilovich M.I., Rinkevich A.B., Bovtun V., Belyanin A.F., Kempa M., Nuzhnyy D., Tsvetkov M.Yu., Kleshcheva S.M. Optical, magnetic, and dielectric properties of opal matrices with intersphere nanocavities filled with crystalline multiferroic, piezoelectric, and segnetoelectric materials. *Russian journal of general chemistry*. 2013. Vol. 83. No. 11. P. 2132–2147.

Для цитирования:

А.Ф.Белянин, А.С.Багдасарян, Ю.В.Гуляев, А. И. Юрин, Е. Р. Павлюкова. Структура, диэлектрические и магнитные свойства нанокompозитов на основе опаловых матриц, фосфатов и ванадатов металлов. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may19/4/text.pdf>