

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОВ (Ni, Fe)
И СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ В МЕЖСФЕРИЧЕСКИХ
ПОЛОСТЯХ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ**

© 2016 г. М.И. САМОЙЛОВИЧ¹, А.Ф. БЕЛЯНИН¹, В. БОВТУН², Г.В. ЧУЧЕВА³, Б.В. ХЛОПОВ⁴

¹Центральный научно-исследовательский технологический институт “Техномаш”, г. Москва,

²Институт физики АН ЧР, г. Прага, Чешская республика,

³Фрязинский филиал института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино,

⁴Центральный научно-исследовательский радиотехнический институт
им. академика А.И. Берга, г. Москва
e-mail: mihsamoylovich@yandex.ru

Введение

Одним из новых типов метаматериалов являются наноконфайнменты на основе опаловых матриц, упорядоченно заполненных различными электрически-, оптически- или магнитоактивными веществами. Опаловые матрицы представляют 3D кубическую структуру на основе решетчатой упаковки наносфер SiO₂ диаметром 200–350 нм [1]. Плотнейшая упаковка наносфер образует межсферические полости (~26% объема опаловой матрицы), связанные каналами, что позволяет заполнять их различными веществами. Подобные материалы обладают новыми функциональными свойствами, которыми можно управлять изменением состава и строения веществ, заполняющих полости.

Трехмерные подрешетки металлов получали в условиях наноконфайнмента, а именно, с ограничением размеров кристаллитов, при которых кристаллиты не распадаются в отличие от процессов, происходящих в массивных веществах [2, 3]. Перспективными веществами для заполнения опаловых матриц являются такие переходные металлы, как Ni и Fe и сплавы на их основе, характеризующиеся высокой магнитной проницаемостью, малой коэрцитивной силой и потерями на гистерезис, почти нулевой магнитострикцией и значительным магниторезистивным эффектом.

Цель настоящей работы – изучение кристаллизации и фазовых превращений металлов (Ni-Fe) в межсферических полостях опаловых матриц, а также диэлектрических и магнитных свойств наноконфайнментов.

Методика эксперимента

Опаловые матрицы получали реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты (Si(OC₂H₅)₄) с раствором этанола (C₂H₅OH) в присутствии катализатора – гидроксида аммония (NH₄OH). Для получения в межсферических полостях опаловых матриц металлов (Ni-Fe), образцы на первом этапе пропитывали водными растворами нитратов Ni и Fe с последующей низкотемпературной термообработкой при 300–500 °С. Формирование в межсферических полостях опаловых матриц кристаллитов металлов достигалось высокотемпературной термообработкой наноконфайнментов в H₂ при следующих параметрах: предварительная продувка реакционной камеры азотом – 20 мин; нагрев и выдержка в H₂ при температуре 650–1000 °С (давление H₂ 3–5 атм.), охлаждение в H₂ до 250 °С. Высокотемпературную термообработку полученных наноконфайнментов на воздухе (получение керамики) проводили при 1200 °С.

Состав нанокompозитов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) (Cu α -излучение) и лазерного (линия 632,8 нм He-Ne лазера; диаметр пятна луча ~ 4 мкм², глубина анализируемого слоя ~ 3 мкм) микрорамановского спектрометра LabRAM HR800 (HORIBA Jobin-Yvon). Действительную (ϵ') и мнимую (ϵ'') компоненты диэлектрической проницаемости измеряли с использованием диэлектрического спектрометра с коаксиальной измерительной ячейкой Novocontrol BDS 2100 и импедансным анализатором Agilent 4291B. Компоненты диэлектрической проницаемости (ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta_\epsilon$) и магнитной восприимчивости (μ' , μ'' , $\text{tg}\delta_\mu$) в диапазоне: 1 МГц – 3 ГГц измерялись с использованием контроллера Agilent N5260A и анализатора Agilent E4991A.

Экспериментальные результаты

Состав нанокompозитов. Рентгенофазовым анализом опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях соединениями на основе Fe и Ni установлено наличие кристаллических фаз Ni_2Fe_3 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) (рис. 1, а, кривая 1) и Ni_3Fe ($Pm\bar{3}m$) (рис. 1, а, кривая 2). Размер кристаллитов, рассчитанный по уширению дифракционных максимумов, составил 42,7–64,2 нм для Ni_2Fe_3 и 20,1–31,6 нм для Ni_3Fe . Анализ образцов опаловых матриц, подвергнутых последовательной термообработке в H_2 при 1000°C и на воздухе при 1200°C , позволил установить NiFe_2O_4 (структура шпинели, $Fd\bar{3}m$) (рис. 1, а, кривая 3).

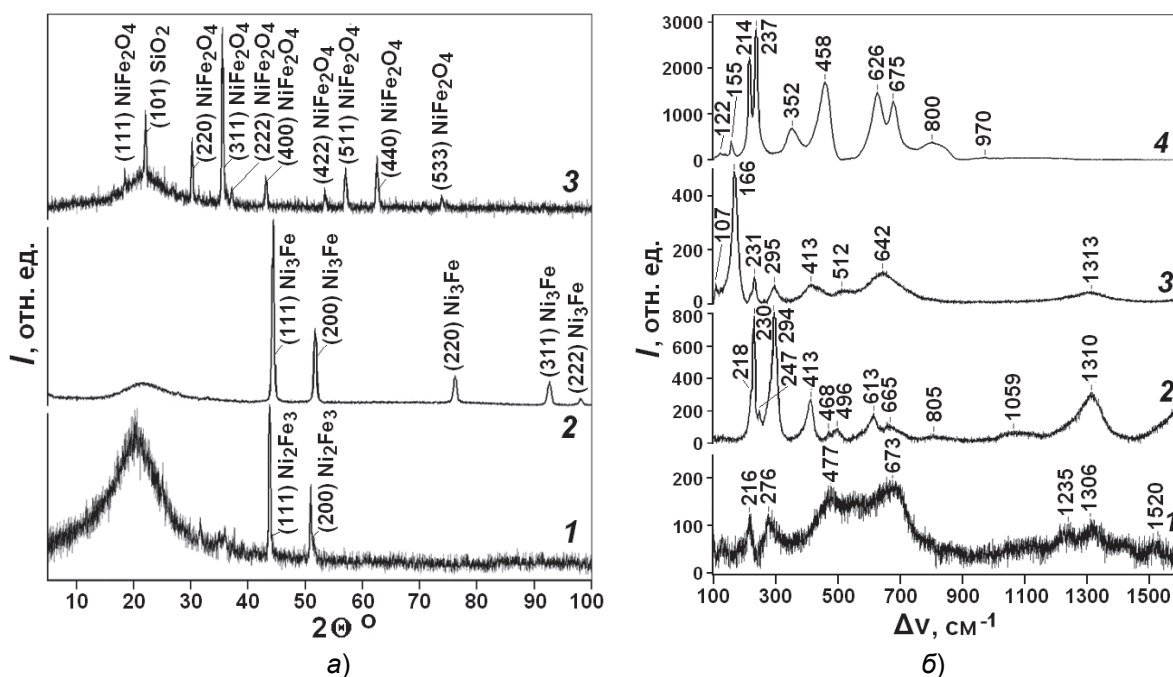


Рис. 1. а) Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами на основе Ni и Fe при термообработке в H_2 при температуре: 1) 650°C ; 2) 725°C ; 3) 725°C и термообработка на воздухе при 1200°C . б) Спектры комбинационного рассеяния света опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами Ni-Fe, подвергнутых: 1 – термообработке в H_2 при 650°C ; 2 – последовательной термообработке в H_2 при 650°C и при 1050°C ; 3 – термообработке в H_2 при 1000°C ; 4 – последовательной термообработке в H_2 при 1000°C и на воздухе при 1200°C .

Спектры КР для серии экспериментальных образцов, содержащих в межсферических полостях кластеры металлов, сплавов и оксидов, представлены на рис. 1, б. Были получены и исследованы образцы магнитных нанокompозитов на основе опаловых матриц с различным относительным содержанием исходных компонентов в пропитывающем растворе со следующими соотношениями Ni: Fe: 1:1, 2:1, 3:1 и 1:3. Высокотемпературная термообработка образцов нанокompозитов, полученных при различных

условиях пропитки и низкотемпературной термообработки, может приводить к формированию различной концентрации кристаллических фаз сплавов и оксидов металлов (рис. 1, б).

Отдельно стоят результаты термообработки указанных выше образцов на воздухе при температуре 1200 °С после термообработки в H₂. Получаемый материал по своим характеристикам является сплошным и относится к классу керамик. Отличие от хорошо известных, так называемых, кварцевых керамик, состоит в наличии 3D подрешётки кластеров с теми или иными свойствами (в приводимом в настоящей работе случае рассматривается антиферромагнетик NiFe₂O₄). В отличие от образцов, содержащих Ni и Fe, для образцов с Fe, термообработка на воздухе при 1200 °С приводит к образованию оксидов железа (преимущественно Fe₂O₃) (см. рис. 1, б, кривая 4).

Диэлектрические и магнитные характеристики. Были проведены исследования частотной зависимости проводимости, а также действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости опаловых матриц, заполненных кристаллитами металлов (рис. 2). Диэлектрические потери низкие во всем диапазоне и мало зависят от частоты. Диэлектрическая дисперсия частот в микроволновом диапазоне выражена слабо, все основные изменения, возможно, происходят на более низких частотах.

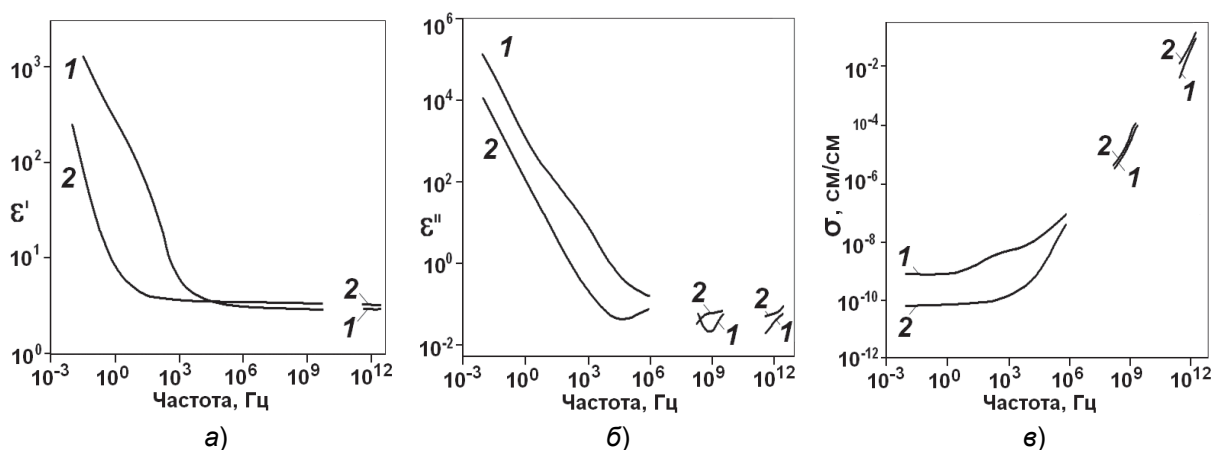


Рис. 2. Частотные зависимости: действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в) опаловых матриц, межсферические полости которых частично заполнены кластерами Ni₃Fe (1) и Ni₂Fe₃ (2).

В исследованном диапазоне частот проявляется диэлектрическая дисперсия, характерная для композитных материалов, при этом, ϵ' понижается с частотой. Для исследованных нанокompозитов диэлектрические потери возрастают как в сторону низких частот ($f < 10$ МГц), так и в сторону высоких (ближе к ТГц частотам). Возрастание низкочастотных потерь ϵ' обусловлено вкладом проводимости на постоянном токе, а высокочастотных – связано с дисперсией ϵ' . Изученные материалы являются, так называемыми, плохими диэлектриками с высокими потерями и развитой релаксационной поляризацией, чьи потери и проводимость на высоких частотах мало отличаются от параметров опаловой матрицы с незаполненными межсферическими полостями.

В микроволновом и ТГц диапазонах все керамические образцы практически одинаковы – немного выше ϵ' у опаловых матриц, межсферические полости которых частично заполнены Ni₃Fe и потери/проводимость у опаловых матриц, межсферические полости которых частично заполнены Ni₂Fe₃. На низких частотах различие по ϵ' и потерям/проводимости намного больше. В диапазоне 1 МГц – 3 ГГц были исследованы диэлектрические характеристики образцов нанокompозитов, чьи межсферические полости были заполнены металлами, синтезированными в H₂ при температуре до 1000 °С. Измерения образцов, полученных с различных температурами синтеза, показали, что имеет место влияние на измеряемые параметры, концентрации кристалличе-

ской фазы в составе синтезированных металлов. Следует отметить значительное уменьшение компонентов диэлектрической проницаемости в керамиках. Некоторые полученные результаты для образцов опаловых матриц, содержащих в межсферических полостях кластеры Ni_3Fe представлены на рис. 3.

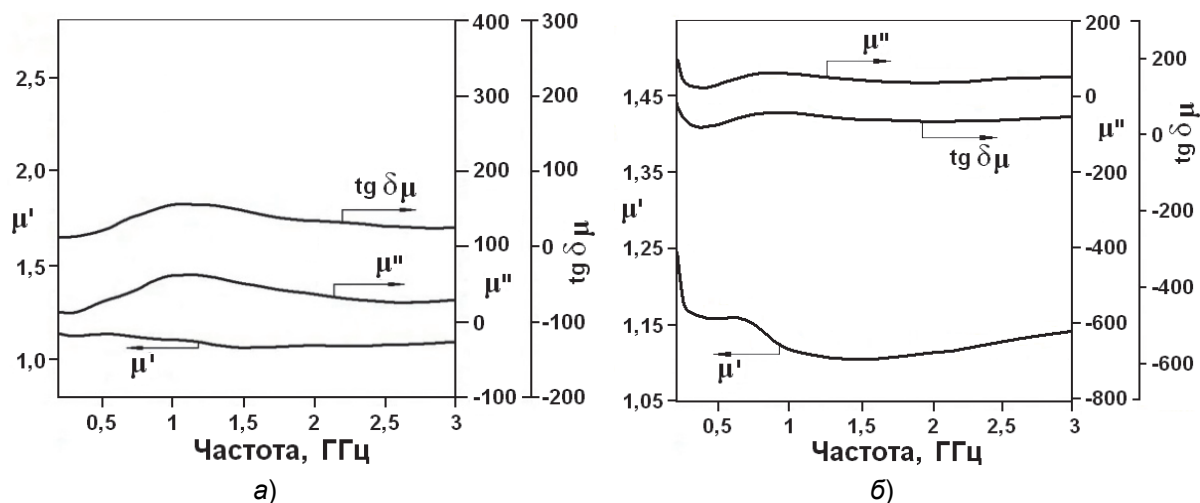


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (μ') и мнимой (μ'') компонент магнитной проницаемости и тангенса потерь ($\text{tg } \delta\mu$) для образцов опаловых матриц, межсферические полости которых содержат кластеры Ni_3Fe : Образцы подвержены термообработке в H_2 при температуре: а) 650 °С; б) 1000 °С.

Заключение

Получены образцы нанокompозитов на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кластерами магнитных материалов (соединений на основе Ni и Fe) с образованием 3D-нанорешетки таких кластеров. Синтезированные нанокompозиты представляют пространственно неоднородные материалы с модуляцией (дисперсией) электрических и диэлектрических параметров в нанодиапазоне. Результаты настоящей работы создают предпосылки для разработки управляемых магнитными полями высокочастотных устройств, работа которых будет основана на использовании микроволнового магнитного резонанса в магнитных нанокompозитах на основе опаловых матриц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-07-00642 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлович М.И., Бовтун В., Ринкевич А.Б., Белянин А.Ф., Клещева С.М., Кемпа М., Нужный Д. Пространственно-неоднородные материалы на основе решетчатых упаковок наносфер SiO_2 // Инженерная физика. – 2010, № 6, с. 29–38.
2. Ринкевич А.Б., Бурханов А.М., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Клещева С.М., Кузнецов Е.А. 3D-нанокompозитные металлodieлектрические материалы на основе опаловых матриц // Российский химический журнал. – 2012, т. LVI, № 1–2, с. 26–35.
3. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Одинокоев В.В., Бовтун В., Кемпа М., Нужный Д., Савинов М. Получение и физические свойства нанокompозитов: опаловых матриц – оксидов титана // Наноиндустрия. – 2016, № 4(66), с. 78–93.