

## Магнитный рельеф и характеристики нанокompозитных мультиферроидных материалов на основе опаловой матрицы и металлов

*Б.В. Хлопов, Ю.С. Бондарев, В.С. Самойлова*  
Москва, АО «ЦНИРТИ им. академика А.И. Берга», ул. Новая Басманная, 20, стр.9  
E-mail: hlopov@yandex.ru

*В работе рассмотрены наиболее перспективные технологии формирования новых материалов, основанные на применении SiO<sub>2</sub> и различных металлов, а также метод получения желаемого магнитного рельефа образца при облучении импульсным электромагнитным полем. Экспериментальные результаты исследований наноструктурированных композитных материалов позволяют получать новые, ранее недостижимые, характеристики для разработки и изготовления современных устройств СВЧ-электроники и радиотехники, радиопоглощающих материалов, которые могут использоваться в летательных аппаратах.*

*Magnetic relief and characteristics of nanocomposite multi-ferroic materials based on opal matrix and metals. B.V. Hlopov, Yu.S. Bondarev, V.S. Samoylova. The most promising technologies for the formation of new materials, using SiO<sub>2</sub> and various metals, the method of obtaining the desired magnetic relief of the sample when irradiated with a pulsed electromagnetic field are considered. Experimental results of studies of nanostructured composite materials allow obtaining new, previously unattainable, characteristics for the development and manufacture of modern devices for microwave electronics and radio engineering, radio absorbing materials that can be used in aircraft.*

### Введение

Разработка и исследование композитных мультиферроидных материалов, свойства которых определяются в первую очередь их структурой, а не химическим составом объясняются поиском новых уникальных качеств. Магнитные свойства структурированных композитных мультиферроидных материалов могут быть проверены при использовании микроволновых методов исследования. Они особенно эффективны, поскольку дают возможность сравнительно просто оценить динамические и релаксационные параметры таких материалов [1,2]. Используя соответствующие элементы сверхвысокочастотной техники, и реализуя различные схемы измерения, можно добиться условий наиболее сильного взаимодействия наночастиц введенного вещества с внешними магнитными полями.

Согласно литературе из зарубежных источников, рассмотренная информация, приведенная в статье, подтвердила правильность выбранного направления исследования процесса формирования поверхностного магнитного рельефа. Технологический процесс получения нанокompозита с использованием опаловой матрицы, разработанный отечественными производителями, дает возможность получить положительный эффект в СВЧ диапазоне. Химический состав и структура получаемых образцов сильно зависят от метода пропитки, основанного на введении различных химических элементов и соединений в межсферические нанополости опаловых матриц веществом–прекурсором [3]. Результаты проведенных исследований для образцов нанокompозитов показывают низкие диэлектрические потери и малую зависимость от частоты, кроме некоторого подъема в области низких частот и, что поглощения электромагнитной волны происходит в основном из-за изменения структуры образца. На рис. 1 приведена иллюстрация возможных механизмов микроволнового поглощения в нанокompозитах.

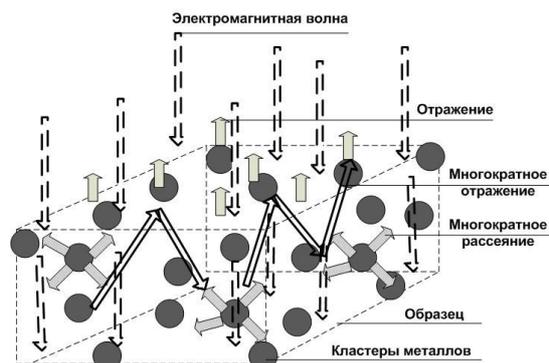


Рис. 1. Иллюстрация возможных механизмов микроволнового поглощения в нанокompозитах.

### Перспективные мультиферроидные материалы и технологии их изготовления

Разработка технологического процесса, обеспечивающего равномерное распределение наночастиц в матрице, представляется не самой простой задачей. Зарубежные специалисты [4] решали эту задачу путем синтеза монодисперсных наночастиц магнетита методом термического разложения с последующим их покрытием кремнеземом, которое осуществлялось с помощью обратной микроэмульсии. При этом были получены два образца: с тонкой (3 нм) и толстой (12 нм) оболочками из диоксида кремния. В дальнейшем частицы использовали в качестве наполнителей полимерной матрицы PDMS в соотношении 20 мас.% и 50 мас.%. Слои кремнезема минимизируют поверхностное натяжение между матрицей PDMS и наночастицами магнетита, что приводит к лучшему диспергированию в матрице. На рис. 2 показаны однородные монодисперсные наночастицы магнетита с покрытием из диоксида кремния. Средний размер  $\approx 30$  нм, а толщина слоя кремнезема составляет  $\approx 12$  нм.

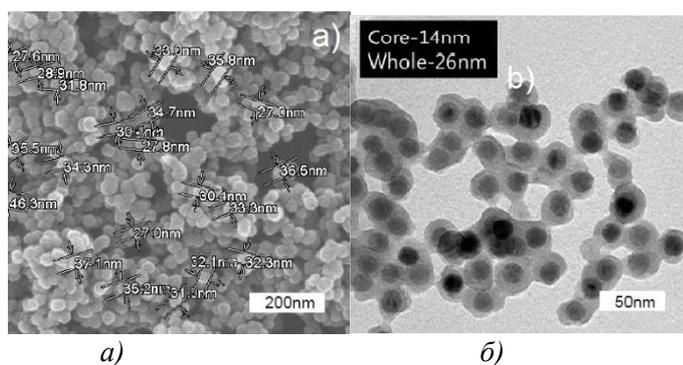


Рис. 2. а) Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) наночастиц магнетита с оболочкой из диоксида кремния. б) Образцы электронной микроскопии (ТЭМ) изображений наночастиц магнетита с оболочкой из диоксида кремния.

В результате, из-за влияния оболочки кремнезема, значения диэлектрической проницаемости композитов были относительно ниже, чем у обычных наночастиц магнетита (рис. 3). Диэлектрические потери композита с толстой кремниевой оболочкой относительно ниже, чем у тонкого. Толстый образец наночастицы магнетита покрытого диоксидом кремния демонстрирует низкие значения проницаемости 1,12 при 1 ГГц с высокой массовой долей 50 % мас. Из-за предела Снука, который подразумевает зависимость магнитной проницаемости от частоты естественного ферромагнитного резонанса. Возрастание одной из этих величин приводит к уменьшению другой, при этом их произведение остается постоянным и зависит от намагниченности насыщения материала [5]. Резонансная частота менее 1 ГГц не выгодна для магнитодиэлектрических композитов. Даже если кремниевая оболочка сохраняет низкие диэлектрические потери на слоях кремнезема, выступая в качестве изолирующего слоя, давая наночастицам магнетита уменьшенную электропроводность, которая препятствует генерации

индуцированного электричества, она препятствует магнитному вкладу магнетита. Это приводит к низкой общей магнитной проницаемости.

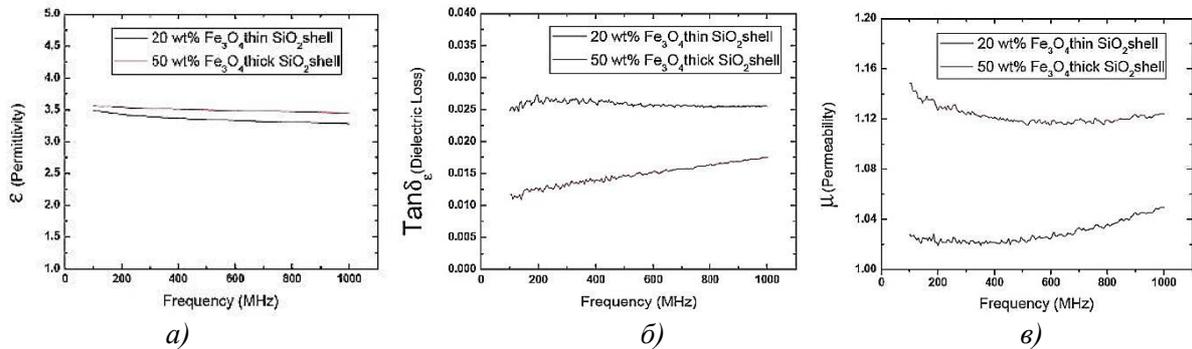


Рис. 3. Характеристики композитов с наночастицами магнетита в оболочке из диоксида кремния: а) диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ); б) диэлектрические потери ( $\tan \delta$ ); в) магнитная проницаемость ( $\mu$ ).

Отечественными производителями [1,2] разработан технологический процесс получения нанокompозита на основе опаловой матрицы. Нанокompозиты с внедренными наночастицами получают методом пропитки веществом–прекурсором с определенным химическим составом и предполагает проведение последующей термообработки, в процессе которой в указанных полостях формируется необходимый химический состав. Вещества–прекурсоры должны обладать хорошей растворимостью в воде и переходить в оксиды при умеренных температурах термообработки, не нарушающих структуру упаковки опаловых сфер. В настоящей работе в качестве прекурсоров использовались растворимые нитраты металлов.

До введения в межсферические полости наночастиц опаловая матрица представляет собой плотно упакованную периодическую структуру субмикронных сфер (рис. 4). Опаловые матрицы с диаметром сфер  $\text{SiO}_2$  от 200 до 280 нм были сформированы с использованием гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с раствором этанола  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в присутствии катализатора гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Сначала образовывались мелкие разветвленные наночастицы. Затем, в процессе поликонденсации, они превращались в частицы аморфного диоксида кремния сферической формы. Если не предпринять дополнительных мер, то после сушки получается материал мелоподобный и легко ломающийся. Поэтому были проведены термообработки

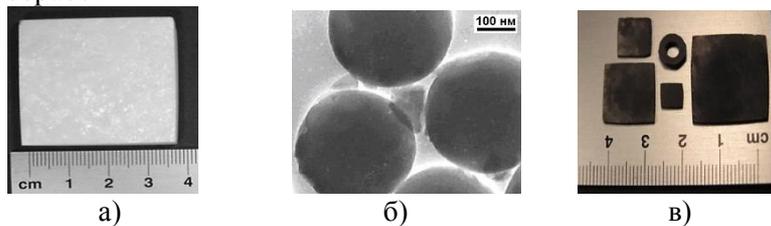


Рис. 4. Образцы опаловых матриц: а) незаполненная опаловая матрица размером 40x40x5 мм; б) Структура опаловых матриц, чьи межсферические нанополости заполнены кластерами в) образцы нанокompозитов на основе опаловых матриц.

После процедуры введения, большая часть внесенного вещества сосредоточена в пространстве между сферами и представляет собой оксиды металлов. Для получения нанокompозита с металлическими частицами образцы подвергались отжигу в атмосфере водорода при температуре 600–700<sup>0</sup>С. Отжиг проводился в течение 7 часов.

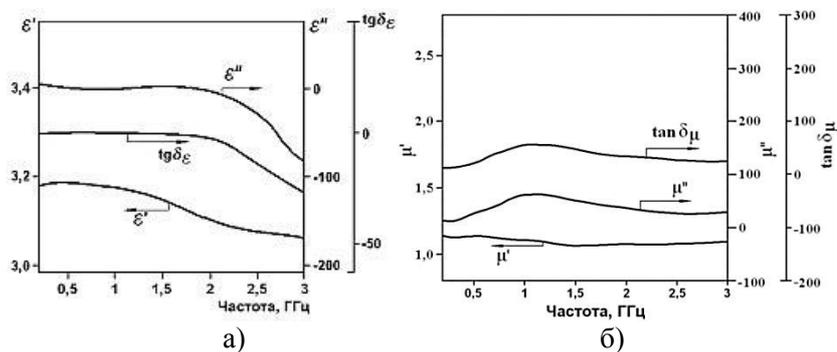


Рис. 5. Графики частотных зависимостей а) действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  параметров диэлектрической проницаемости, а также тангенса потерь  $\text{tg}\delta\epsilon$  б) действительной ( $\mu'$ ) и мнимой ( $\mu''$ ) компонент магнитной проницаемости и тангенса потерь для образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ .

Исследования полученных образцов нанокomпозитов проведены в переменном электрическом поле в диапазоне частот от 100 Гц до 3012 МГц. Из приведенных на рис. 5 графиков хорошо видны зависимости параметров действительной ( $\mu'$ ) и мнимой ( $\mu''$ ) магнитной восприимчивости, а также параметров действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) компонент диэлектрической проницаемости и электрической проводимости опаловых матриц, заполненных кристаллитами  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Во всем исследуемом диапазоне частот нанокomпозиты имеют низкие диэлектрические потери и мало зависят от частоты, кроме некоторого подъема в области низких частот. Диэлектрическая дисперсия частот выражена слабо в микроволновом диапазоне, а все основные изменения, возможно, протекают на более низких частотах [7]. Для таких материалов в случае  $\mu(\omega)$  невозможно пренебречь вкладом от диэлектрической проницаемости (зависящей от времени), поскольку магнитный момент единицы объема определяется токами электрической поляризации.

#### Получение магнитного рельефа образца при облучении импульсным электромагнитным полем

Для изучения нанокomпозита [8,9] под воздействием импульсов сверхкороткой длительности была разработана многодрессельная излучающая магнитная система, которая формирует электромагнитное поле с перпендикулярной плоскости образца (рис.6).

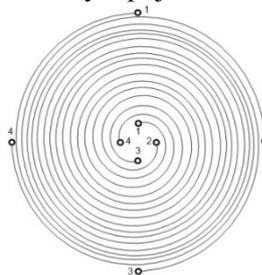


Рис.6. Спиральная плоская магнитная система.

Представленная схема размещения четырех спиральных соленоидов на одной плате решает задачу генерирования серии электромагнитных импульсов, чем улучшает качество характеристик электромагнитного поля. Благодаря использованию несимметричной плоской спиральной магнитной системы было получено равномерное распределение амплитудных значений напряженности импульсных магнитных полей в рабочем объеме магнитной системы. Образец мультиферроидного материала размещается соосно спиральям сверху плоской спиральной магнитной системы.

Переменное магнитное поле, созданное в полеобразующей системе, воздействовало на каждый из образцов последовательно на частотах 700МГц и 2500МГц. На рис. 7 приведены фрагменты изображений магнитного рельефа поверхности образца композита, содержащего в межсферических нанополостях кластеры  $Ni_3Fe$ , полученные в переменном электрическом поле.

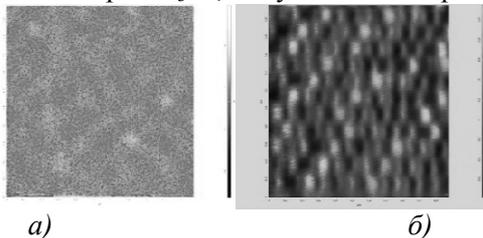


Рис. 7. Изображения на экране монитора: магнитный рельеф фрагмента поверхности образца опаловой матрицы содержащей в межсферических нанополостях кластеры  $Ni_3Fe$ , полученный в переменном электрическом поле на частотах а) 700МГц; б) на частоте 2500МГц.

Изменения микроволнового сигнала, создаваемого полеобразующей системой, прошедшего через образец, происходят, в основном, из-за изменения поверхностного импеданса нанокompозита в условиях магнитного резонанса и из-за поглощения электромагнитной волны в нем. Магнитные резонансные явления в нанокompозитах влияют на коэффициенты отражения и прохождения через нанокompозит, а соответственно определяют магнитный рельеф в изготовленном образце, наблюдаемый в результате проведенного эксперимента.

#### **Заключение.**

При облучении нанокompозита на основе опаловой матрицы с микроволновой проводимостью электромагнитным полем в полеобразующей системе повышается интегральная электромагнитная восприимчивость системы с одновременным уменьшением экранирующих воздействий, от немагнитных материалов и обеспечивается формирование электромагнитных полей в виде их мультипликации. По результатам проведенных исследований и полученных фрагментов электромагнитного рельефа испытуемых образцов мультиферроидного материала с большой вероятностью можно сделать заключение, что поглощения электромагнитной волны происходит в основном из-за изменения структуры образца, так как основные свойства и характеристики метаматериалов определяются, прежде всего, их структурой. В нанокompозите, сконструированном в оптимальном варианте, при отсутствии трансляционной инвариантности, возбуждаемые моды колебаний, имеют тенденцию локализоваться в ячеистой матричной архитектуре, отвечающей упорядоченным областям.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-07-00642)

#### **Литература**

1. Nuzhnyy D., Vanek P., Petzelt J., Bovtun V., Kempa M., Gregora I., Savinov M., Krupkova R., Studnicka V., Bursik J., Samoylovich M.I., Schranz W. Properties of  $BaTiO_3$  confined in nanoporous Vycor and artificial opal - opal // Proc. Appl. Ceram. 2010. V. 4. P. 215–223.
2. 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.
3. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Бовтун В., Чучева Г.В., Хлопов Б.В. Кристаллизация металлов (Ni, Fe) и соединений на их основе в межсферических нанополостях опаловых матриц // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2016. Т. 7. № 4, С. 24–31.

4. Yuanzhe Piao. Multi-Ferroic Polymer Nanoparticle Composites for Next Generation Metamaterials// AOARD. Final Report. April 25th 2016. P.13
5. Лагарьков А.Н., Маклаков С.А., Осипов А.В., Петров Д.А., Розанов К.Н., Рыжиков И.А., Седова М.В., Старостенко С. Н., Якубов И.Т. Свойства слоистых структур на основе тонких ферромагнитных пленок // РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА. 2009. Т. 54. № 5. С. 625-633.
6. Хлопов Б.В., Чучева Г.В., Митягина А.Б. Фазовые изменения мультиферроидных магнитных материалов, применяемых в системах внешней памяти // Известия Саратовского университета, новая серия, серия Физика. Т. 17. Выпуск 1. 2017. С 21-33.
7. Митягин А.Ю., Хлопов Б.В. Аппаратура для уничтожения информации с современных носителей. Разработка и создание //Palmarium Academic Publishing, 2012. С. 168.
8. Хлопов Б.В. Оборудование для изменения магнитного состояния тонкопленочного слоя магнитного носителя информации // Т.-Comm: Телекоммуникации и транспорт. 2012. № 3. С. 56–60.
9. Хлопов Б.В., Чучева Г.В., Самойлова В.С., Шашурин В.Д., Митягина А.Б. Исследование возможности мультиферроидных метаматериалов на основе опаловых матриц изменять свои параметры под воздействием внешнего электромагнитного поля// Т.-Comm: Телекоммуникации и транспорт. 2017. №10. С.38-44.

## Исследование процесса получения фотоннокристаллических пленок методом электрофореза

*В.А. Дюбанов, Д.А. Езенкова, К.В. Мозер, Е.В. Панфилова*  
*Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана (НИУ), ул. 2-ая Бауманская д.5*

*Работа посвящена актуальной теме формирования фотоннокристаллических плёнок. Наиболее рациональным и перспективным способом формирования таких структур является метод электрофореза коллоидного раствора частиц кремнезёма или полистирола. Способ позволяет формировать плёнки с высокой равномерностью структуры и возможностью контролирования процесса. Предложены способы повышения качества формируемых плёнок путём использования специально разработанного стенда.*

*Investigation of the process of photonic crystalline films obtaining by the electrophoresis method. V.A. Dyubanov, D.A. Ezenkova, K.V. Mozer, E.V. Panfilova. The work is dedicated to the photonic crystal films forming. The most rational and promising way of forming such structures is the method of colloidal solution electrophoresis of silica particles or polystyrene. The method allows one to form films with a high uniformity of structure and makes it possible to control the process. Methods for improving the quality of the formed films by using specially designed equipment are suggested.*

**Введение.** Сформированные из коллоидных микросфер кремнезема SiO<sub>2</sub> или полистирола пленки имеют структуру опаловой матрицы. Ее особенностью является наличие фотонной запрещенной зоны, которая препятствует распространению волны в определенном частотном диапазоне. Такие пленки являются перспективным материалом в фотонике, электронике, лазерной технике и других областях. В работе [1 – 2] авторами предложено использовать фотонные структуры на основе синтетического опала в ряде оптических устройств таких как оптические переключатели, зеркала, фильтры, волноводы, светодиоды и т.д. (рис. 1). В работе [3] авторы предлагают применять фотоннокристаллические структуры в качестве субстратов для люминесцентной микроскопии биологических объектов. В работе [4] кремнезёмные микросферы со средним диаметром 500 нм использовались для формирования литографической маски для переноса рисунка на подложку светодиодного фотонного