

## ВВЕДЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПУСТОТЫ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

## INTRODUCTION OF SUBSTANCES INTO NANOPORES OF OPAL MATRIXES

А.Ф.Белянин<sup>1</sup> / belianinaf@yandex.ru

А.С.Багдасарян<sup>2,3</sup> / bagdassarian@mail.ru

В.В.Борисов<sup>4</sup> / borvv1947@mail.ru

С.А.Налимов<sup>1</sup> / san@cmititn.ru

Е.Р.Павлюкова<sup>3</sup> / elena.pavlyukova@cplire.ru

A.F.Belyanin, A.S.Bagdassarian, V.V.Borisov, S.A.Nalimov, E.R.Pavlyukova

<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский технологический институт “Техномаш”,  
Москва

<sup>2</sup>Научно-производственное предприятие “Технологии радиочастотной идентификации и  
связи”

<sup>3</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН

<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына Московского  
государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

*Представлены результаты формирования композиционных наноматериалов с упорядоченным трехмерным распределением компонентов за счет заполнения различными веществами нанополостей объемного образца опаловой матрицы (ОМ, упорядоченной упаковки шаровых частиц SiO<sub>2</sub> диаметром ~260 нм). С целью уменьшения времени введения веществ в наноразмерный объем пустот ОМ и улучшения однородности их распределения по объему образец нагревают до температуры 350–390 К и вакуумируют до ~10<sup>-1</sup> Па.*

*The results of the formation of composite nanomaterials with an ordered three-dimensional distribution of components due to the filling of nanocavities with various substances in a bulk sample of an opal matrix (OM, an ordered packing of spherical SiO<sub>2</sub> particles ~260 nm in diameter) are presented. In order to reduce the time of introduction of substances into the nanoscale volume of OM nanopores and improve the uniformity of their distribution over the volume, the sample is heated to a temperature of 350–390 K and evacuated to ~ 10<sup>-1</sup> Pa.*

*Ключевые слова: опаловые матрицы, композиционные наноматериалы, наноразмерный объем пустот.*

*Keywords: opal matrixes, composite nanomaterials, nanoscale volume of OM nanopores.*

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные наноматериалы с упорядоченным трехмерным распределением компонентов (кристаллитов и аморфных фаз) можно создавать за счет заполнения различными веществами нанопустот пористых материалов. В качестве пористого материала с упорядоченной решеткой пустот перспективны опаловые матрицы (ОМ). ОМ представляют собой плотнейшую упаковку шаровых частиц аморфного SiO<sub>2</sub>, диаметры которых в зависимости от условий формирования изменялись в пределах  $d = 200\text{--}700$  нм [1–5]. При стабильных параметрах получения ОМ имеют одинаковые диаметры шаровых частиц SiO<sub>2</sub> и обладают трехмерной системой сообщающихся и пространственно упорядоченных межшаровых нанопустот, занимающих ~26% объема ОМ.

Композиционные наноматериалы на основе ОМ, пустоты которых заполнены различными веществами (упорядоченные 3D-нанорешетки кристаллитов), являются метаматериалами, обладающими уникальными свойствами. Например, периодическая

структура расположения частиц в пустотах ОМ существенно изменяет микроволновые свойства композиционных наноматериалов [3–5]. ОМ и композиционные наноматериалы на их основе перспективны при разработке устройств СВЧ- и КВЧ-техники. ОМ являются одним из немногих материалов, проявляющих совместимость с биоматериалами, и применимых для культивирования на них клеточных структур [6], а при лазерном воздействии могут применяться в качестве функциональных сред для генерирования акустического и рентгеновского излучений [7].

Для заполнения пустот ОМ используют методы ионно-плазменного распыления; CVD-метод; введение расплавов металлов, имеющих низкую температуру плавления, с последующей их кристаллизацией, и другие. Наиболее технологически простым является синтез неорганических веществ заданного состава непосредственно в пустотах [3–5]. Способ формирования композиционных наноматериалов состоит из двух этапов: получение промежуточного композита и его отжиг. Этап получения промежуточного композита включает многократное (до 20 раз) заполнение пустот ОМ раствором веществ-прекурсоров в виде солей или оксидов металлов (пропитка); нагревание заполненных раствором образцов на воздухе и выдержку при температурах ~670–720 К в течение ~1 часа. Промежуточный композит отжигают при 970–1470 К продолжительностью до 24 часов К в воздухе, водороде или аргоне. Недостатками метода является его длительность (одна пропитка продолжается 8–12 часов) и значительная неоднородность степени заполнения пустот получаемых.

Цель работы – ускорение процесса получения композиционных наноматериалов на основе ОМ с заданным строением и составом по всему объему.

#### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Опаловые матрицы получали по методике, подробно рассмотренной в литературе [3, 6]. Промежуточные композиты формировали с использованием вакуумного модуля, позволившего за один прием провести пропитку ОМ растворами солей (нитраты, хлориды и др.) или оксидов металлов, и их сушку. Исходные ОМ представляли собой диски диаметром  $\leq 23$  мм высотой 5–10 мм. В геометрическом центре диска с плоской стороны создавалось сферическое углубление диаметром 3–4 мм. При размещении образца на фланце вакуумной камеры сферическое углубление совмещалась с коническим отверстием, а плоская часть – фиксировалась слоем высокотемпературного (610 К, АВROA11R) герметика. Схема и общий вид модуля для заполнения пустот ОМ растворами солей или оксидов металлов (прекурсоры) и их сушки (формирование промежуточных композитов) представлены на рис. 1,а,б. В модуле использовали следующие приборы и оборудование: мультиметр METEX M3850D с термопарой до 470 К (регистрация температуры); широкозонный датчик давления VOC EDWARDS WRG-SL NW–25, вакуумметр VOC EDWARDS D395-91-500; спиральный вакуумный насос предварительной откачки VOC EDWARDS XDS-10; понижающий автотрансформатор ~220 В; хомутовый электронагреватель (до 570 К) компании «Электронагрев»; механический дозатор BIONIT mLINE; персональный компьютер Intel Pentium, 2,8 ГГц, 2 ГБ ОЗУ, MS Win XP SP 3.

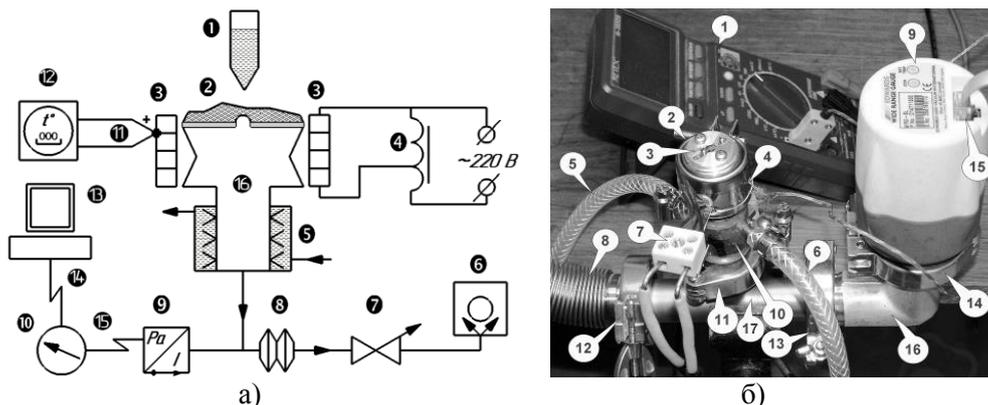


Рис. 1. а) Схема модуля для формирования промежуточного композита: 1 – дозатор растворов; 2 – ОМ; 3 – нагреватель; 4 – автотрансформатор; 5 – водяное охлаждение фланца вакуумной камеры; 6 – вакуумный насос; 7 – регулирующий клапан; 8 – сильфон; 9 – датчик давления; 10 – вакуумметр; 11 – термопара; 12 – датчик температуры; 13 – персональный компьютер (ПК); 14 – передача данных по давлению к ПК по каналу RS-232; 15 – передача данных по давлению к вакуумметру; 16 – вакуумная камера.

б) Снимок модуля: 1 – датчик температуры; 2 – нагреватель; 3 – прижим образца; 4 – термопара; 5, 6 – приток и сток воды системы охлаждения; 7 – керамическая колодка с контактами нагревателя; 8 – сильфон; 9 – датчик давления; 10 – водяное охлаждение фланца вакуумной камеры; вакуумные соединения: 11 – KF-16, 12–14 – KF-25; 15 – передача данных от 9 к вакуумметру (и далее к ПК); 16 – угловой фланец, 17 – тройник вакуумного тракта.

Для формирования в пустотах металлов промежуточные композиты отжигали в  $H_2$ . Контролируемую термообработку нанокompозитов в  $H_2$  проводили с использованием установки «Отжиг ТМ-6» (разработка «НИИ точного машиностроения», Зеленоград).

Строение промежуточных композитов и композиционных наноматериалов исследовали на растровом (Carl Zeiss Supra 40-30-87) и просвечивающем (JEM 200C) электронных микроскопах (РЭМ и ПЭМ). Методом ПЭМ исследовали измельченные образцы композиционных наноматериалов. Состав образцов и размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) определяли с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6000 и лазерного спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) LabRAM HR800 (HORIBA Jobin-Yvon).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были изготовлены образцы ОМ объемом до  $3 \text{ см}^3$  с диаметром шаровых частиц  $\text{SiO}_2$   $\sim 260 \text{ нм}$  (разность диаметров шаровых частиц составляла  $\Delta d \approx 5\%$ ). Процесс пропитки и кристаллизации проходил при фиксированных температуре и начальном давлении  $P_N \approx 1 \text{ Па}$ . Проводили циклический перенос раствора солей порциями фиксированного (140 мкл) объема на верхнюю часть ОМ и регистрацию давления  $P$  до стабильных значений  $P_{\text{MIN}}$ . На рис. 2 представлены графики 13 циклов переноса 0,25% водного раствора солей нитратов Fe, Ni и Co объемами по 140 мкл при температуре 370 К. Последние 10 циклов (4–13), на которых наблюдалась стабилизация давления до значения  $P_{\text{MIN}} \approx 5 \text{ Па}$ , представлены усредненной кривой.

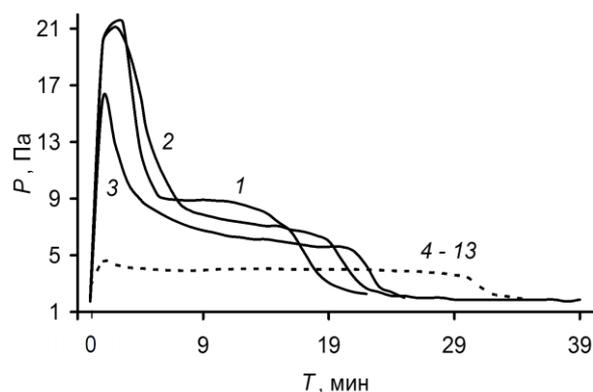


Рис. 2. Циклы переноса 0,25% водного раствора солей нитратов Fe, Ni и Co объемами по 140 мкл при температуре 370 К.

Состав и строение синтезированных в ОМ веществ зависели от характеристик заполняющих пустоты растворов и условий отжига. На рис. 3,а представлена ростовая поверхность ОМ, а на рис. 3,б показано строение промежуточного композита, шаровые частицы  $\text{SiO}_2$  которого покрыты рентгеноаморфным NiO. Заполнение пустот промежуточных композитов достигало 90 %. На снимках измельченных образцов композиционных наноматериалов наблюдали кристаллиты синтезированных веществ (рис. 3,в). Варьирование параметров получения композиционных наноматериалов (концентрация заполняющих пустоты растворов, условия отжига – температура, выдержка), позволяло получать смесь аморфных и кристаллических составляющих синтезированных веществ.

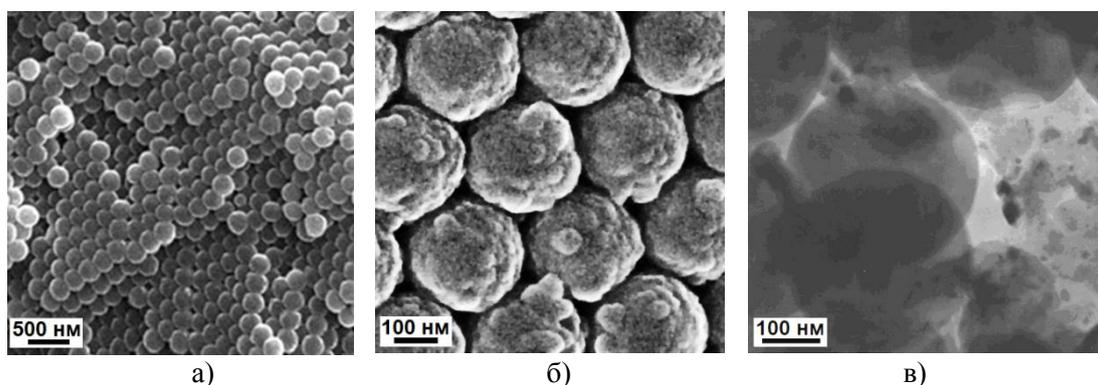


Рис. 3. Строение: а) поверхности: роста образца ОМ (РЭМ); б) скола образца промежуточного композита на основе ОМ, содержащего NiO (РЭМ); в) композиционного наноматериала на основе ОМ, содержащих кристаллиты Ni (ПЭМ).

На рис. 4 приведена схема строения подрешетки пустот ОМ и соединяющих их каналов. На гранях тетраэдров и октаэдров, образованных соединением центров четырех и шести шаровых частиц, показаны сечения тетраэдрических и октаэдрических пустот (рис. 4,а). При растворении шаровых частиц  $\text{SiO}_2$ , остается трехмерная упорядоченная структура из синтезированных в пустотах веществ, называемая инверсионным опалом [1, 2, 8]. Каждая шаровая частица  $\text{SiO}_2$  окружена восемью тетраэдрическими и шестью октаэдрическими пустотами. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты (рис. 4,а) имеют размеры (диаметры вписанных в них сфер)  $\sim 0.41 d$  и  $\sim 0.22 d$ , соответственно. Указанные параметры межшаровых пустот и соединяющих их каналов позволили эффективно заполнять пустоты растворами солей или оксидов металлов и проводить отжиг, позволяющий синтезировать необходимые химические вещества. На рис. 4,б представлена

объемная модель вещества, заполнившего пять пустот находящихся в двухслойной упаковке шаровых частиц.

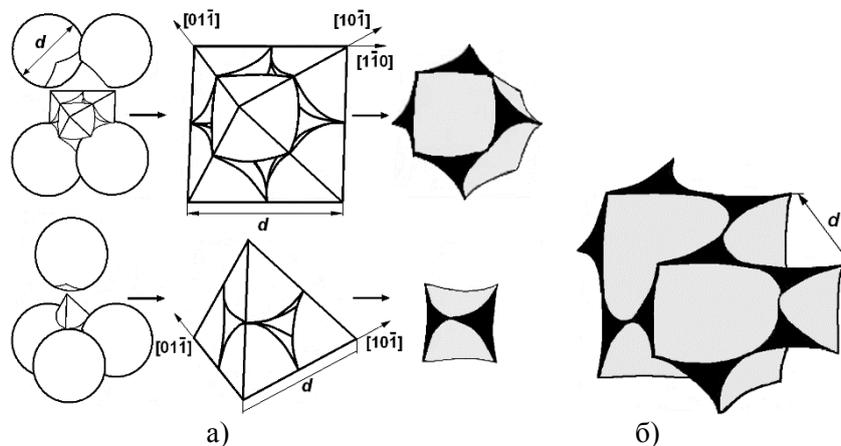


Рис. 4. а) Октаэдрическая (вверху) и тетраэдрическая пустоты, образованные шаровыми частицами  $\text{SiO}_2$  и объемные модели вещества, заполнившего пустоты. б) Объемная модель вещества, заполнившего две октаэдрические и три тетраэдрические пустоты.

По данным рентгенофазового анализа и спектроскопии КРС полученные в пустотах промежуточного композита вещества представляли собой рентгеноаморфные оксиды, которые при отжиге (1073–1423 К, 4–12 ч) частично кристаллизуются. Различные температуры отжига одинаковых промежуточных композитов приводили к разному составу. При получении промежуточных нанокompозитов для сохранения целостности образцов следует учитывать изменение объема синтезированных веществ (разность плотностей) при фазовых превращениях. Правильность упаковки шаровых частиц  $\text{SiO}_2$  в сформированных композиционных наноматериалах сохранялась.

Отжигом в  $\text{H}_2$  промежуточных композитов, полученных введением в пустоты растворов нитратов Ni (в различных концентрациях) были получены композиционные наноматериалы, содержащие Ni. Анализ рентгеновских дифрактограмм композиционных наноматериалов показал наличие в образцах кристаллитов Ni (пространственная группа Fm3m), NiO (пр. гр. Fm3m) и  $\text{SiO}_2$ . Размер синтезированных в пустотах кристаллитов Ni изменялся в пределах 20–65 нм. Размер кристаллитов  $\text{SiO}_2$  составлял 15–25 нм, а NiO – 15–50 нм.

Помимо Ni, в пустоты вводили Co, Fe, Zn и другие металлы, а также их комбинации, например Co+Ni, Fe+Ni. Отжигом в  $\text{H}_2$  (1073–1423 К, 4–12 ч) были получены композиционные наноматериалы, содержащие кристаллиты и кластеры (рентгеноаморфные вещества постоянного состава): Ni, Co (пр. гр. Fm3m); Co (пр. гр. R6<sub>3</sub>/mmc), Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub> и другие.

Из образцов композиционных наноматериалов на основе OM, пустоты которых содержали кристаллиты Ni, были изготовлены цилиндрические вкладыши для Y-циркуляторов. Показано улучшение на > 20% характеристик Y-циркулятора с цилиндрическими вкладышами из композиционных наноматериалов, содержащих кристаллиты Ni, по сравнению с использованием в Y-циркуляторах вкладышей из феррита (Ni-Zn-шпинель). Образцы Y-циркуляторов с вкладышами из композиционных наноматериалов на основе OM, полученных вакуумным заполнением пустот, показали 100% воспроизводимость характеристик.

## ВЫВОДЫ

С целью уменьшения времени введения веществ в наноразмерный объем пустот OM, и улучшения однородности их распределения по объему образец нагревают до

температуры 350–390 К и вакуумируют до  $\sim 10^{-1}$  Па. Представлены результаты заполнения нанополостей объемного образца ОМ (упорядоченной упаковки шаровых частиц SiO<sub>2</sub> диаметром 260 нм), различными металлами. Исследуются состав и магнитные свойства нанокompозитов на основе ОМ, в нанопустотах которых синтезированы кристаллиты веществ на основе Ni. Рассмотренный метод обеспечил введение в наноразмерный объем пустот ОМ веществ заданной концентрации, строения и состава по всему объему композиционного наноматериала.

Разработанный метод может быть использовано при создании различных твердотельных СВЧ-устройств (фильтров, линий задержки, Y-циркуляторов, фазовращающих элементов и других), а также источников направленного рентгеновского излучения и акустических волн.

*Работа поддержана РФФИ (грант 18-29-02076 мк).*

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Armstrong 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. V. 3. P. 6109–6143.

2. Tuyen L.D., Wu C.Y., Anh T.K., Minh L.Q., Kan H-C., Hsu C.C. Fabrication and optical characterization of SiO<sub>2</sub> opal and SU-8 inverse opal photonic crystals // Journal of experimental nanoscience. 2012. V. 7. № 2. P. 198–204.

3. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Гуляев Ю.В., Юрин А.И., Павлюкова Е.Р. Структура, диэлектрические и магнитные свойства нанокompозитов на основе опаловых матриц, фосфатов и ванадатов металлов // Журнал радиоэлектроники. 2019. № 5. С. 4.

4. Rinkevich A.B., Perov D.V. Electromagnetic field inhomogeneity in artificial crystals with ferrimagnetic particles / Doklady Physics. 2018. V. 63. № 7. P. 269–271.

5. 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. № 11. P. 2132–2147.

6. 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. 2019. № 5. С. 7.

7. 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. 2019. № 6. С. 15.

8. 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. V. 15. № 20. P. 12979–12988.