

МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ И МЕТАЛЛОВ (Co И Ni)

А.Ф. Белянин, А.Б. Ринкевич, Е.Р. Павлюкова, П.В. Пашенко, В.В. Борисов

АННОТАЦИЯ

Магнитные наноконпозиты на основе опаловых матриц, пустоты которых содержат кристаллиты Co и Ni, формировали отжигом в H₂. Вкладыши из магнитных наноконпозитов использовали в Y-циркуляторах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ, МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, Y-ЦИРКУЛЯТОРЫ

MAGNETIC NANOCOMPOSITES BASED ON OPAL MATRICES AND METALS (Co AND Ni).

A.F. Belyanin, A.B. Rinkevich, E.R. Pavlyukova, P.V. Paschenko, V.V. Borisov

ABSTRACT

Magnetic nanocomposites based on opal matrices, the porous of which contain Co and Ni crystallites, were formed by annealing in H₂. Magnetic nanocomposite inserts were used in Y-circulators.

KEYWORDS

OPAL MATRICES, MAGNETIC NANOCOMPOSITES, Y-CIRCULATORS

ВВЕДЕНИЕ

Трехмерные наноконпозиты на основе опаловых матриц (ОМ), характеризующиеся упорядоченным взаимным положением компонентов, проявляют уникальные функциональные свойства. ОМ представляют правильную упаковку шаровых частиц аморфного SiO₂, диаметры которых в зависимости от условий формирования могут варьироваться в заданных пределах 200–700 нм [1, 2]. Трехмерная решетка сообщающихся пространственно упорядоченных межшаровых пустот ОМ, занимающих ~26% объема, при их заполнении различными веществами позволяет получать правильное трехмерное строение отдельных компонентов наноконпозитов. Периодическая структура компонентов наноконпозитов на основе ОМ существенно изменяет микроволновые свойства наноконпозитов [2–5]. Наноконпозиты на основе ОМ и 3D-нанорешеток частиц (размерами несколько десятков нм) магнитных материалов перспективны для использования в различных устройствах, в частности, в Y-циркуляторах [6–8].

Цель работы – изучение взаимосвязи строения и состава с магнитными свойствами наноконпозитов на основе ОМ, пустоты которых содержат Co и Ni.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объемные образцы ОМ получали при температурах 310–350 К из суспензии Si(OC₂H₅)₄, C₂H₅OH и NH₄OH. Полученные ОМ подвергали термообработке в вакууме (770–970 К; давление ~1 Па) и упрочнению (1400 К; давление > 0,2 МПа).

Из ОМ формировали промежуточный композит, заполняя пустоты ОМ водными растворами солей нитратов Со и Ni и проводя низкотемпературную термообработку (620–720 К, 0,5–1 час), в результате которой разлагались вводимые вещества с образованием в основном рентгеноаморфных оксидов и нитратов. Процесс заполнения пустот раствором (пропитка, комнатная температура, 10–20 ч) и низкотемпературная термообработка проводили циклически (10–24 цикла). При вакуумном введении веществ в пустоты ОМ совмещали процесс заполнения пустот раствором солей с низкотемпературной термообработкой. Процесс вакуумного заполнения пустот и низкотемпературной термообработки проходил при температуре ≤ 420 К и начальном давлении ~ 1 Па.

Нанокompозиты заданного состава формировали отжигом промежуточного композита в H_2 (установка «Отжиг ТМ-6», разработка «НИИ точного машиностроения», Зеленоград) при 970–1470 К (до 24 ч).

Морфологию нанокompозитов изучали на растровом (Carl Zeiss Supra 40-30-87) и просвечивающем (JEM 200С) электронных микроскопах (РЭМ и ПЭМ), а состав определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 и лазерном спектроскопе комбинационного рассеяния света LabRAM HR800. Измерения компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне высоких частот были проведены с использованием аппаратуры Agilent. Магнитные характеристики образцов изучали на установке MPMS-XL (Quantum Design) [2, 6]. Характеристики Y-циркуляторов с цилиндрическими вставками из нанокompозитов измеряли приборами КСВН и P2-65 [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для формирования нанокompозитов использовали образцы ОМ с диаметром (d) шаровых частиц $SiO_2 \sim 260$ нм ($\Delta d < 5\%$) (рис. 1,а). Рентгеновские дифрактограммы промежуточных композитов (до отжига в H_2) позволили установить наличие в пустотах следующих веществ: NiO (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и Co_3O_4 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$).

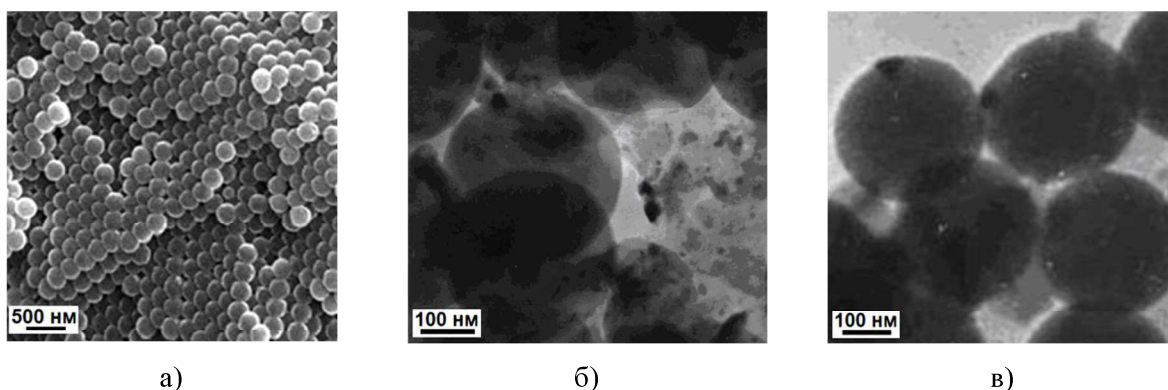


Рис. 1. а) РЭМ-изображение поверхности: роста ОМ; б,в) ПЭМ-изображение нанокompозитов, на основе ОМ, содержащих кристаллиты: б) Ni в) Со

В зависимости от условий отжига промежуточного композита в нанокompозитах формируются различные вещества (см. таблицу 1). Отжиг в H_2 при температурах ≥ 1000 К приводил к образованию в пустотах кристаллитов Ni (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и Со (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). На снимках измельченных образцов нанокompозитов наблюдали кристаллиты синтезированных в пустотах ОМ металлов (рис. 1б, 1в). Кристаллиты металлов заполняли $> 20\%$ объема

пустот. Отжиг в H_2 при температуре 970 К приводил к формированию кристаллитов Ni (пр. гр. $Fm\bar{3}m$); Co (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), а также гексагональной модификации кобальта (Co (пр. гр. $P6_3/mmc$)). Образование различных модификаций Co, синтезированного в пустотах, зависело от состава пропитывающего раствора и условий отжига. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) синтезированных в пустотах веществ находился в пределах: Ni (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) – 20–32 нм; Co (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) – 24–56 нм; Co (пр. гр. $P6_3/mmc$) – 18–36 нм.

Таблица 1
 Формирование кристаллитов в нанокompозитах

Состав раствора, заполняющего пустоты	Температура и время отжига	Кристаллиты, образующиеся в пустотах ОМ
Ni(NO ₃) ₂ и Co(NO ₃) ₂ в H ₂ O	990 К, в воздухе, 4 ч	NiO (пр. гр. $Fm\bar{3}m$); Co ₃ O ₄ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$)
	990 К, в H ₂ , 4 ч	Ni (пр. гр. $Fm\bar{3}m$); Co (пр. гр. $Fm\bar{3}m$)
	970 К, в H ₂ , 4 ч	Ni (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), Co (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), Co (пр. гр. $P6_3/mmc$)

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света полученные нанокompозиты в дополнении к кристаллическим фазам, содержали аморфные фазы, что осложняло подбор концентраций используемых растворов солей нитратов для синтеза веществ заданного состава и строения. Концентрация кристаллических фаз в смеси аморфной и кристаллической составляющих синтезированных веществ, содержащих Co и Ni, зависела от условий отжига и в ряде случаев достигала 60 % (по объему).

При отжиге образцов промежуточных композитов при температурах отжига выше 1070 К, в ряде случаев в нанокompозитах проходила рекристаллизация рентгеноаморфного SiO₂ и взаимодействие Ni с SiO₂ с образованием кристаллитов Ni₂SiO₄ и других веществ.

На рис. 2 представлены частотные зависимости диэлектрических характеристик нанокompозитов на основе ОМ, содержащих в пустотах Ni. Нанокompозиты, содержащие Co, имели аналогичный вид частотных зависимостей.

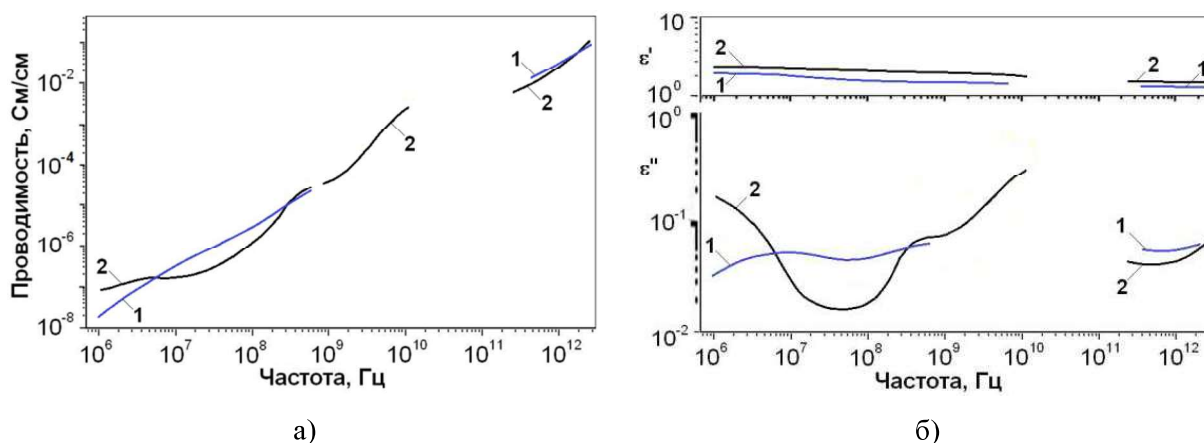


Рис. 2. Частотные зависимости: а) микроволновой проводимости; б) действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости ОМ (1) и нанокompозита на основе ОМ, пустоты которой содержат кристаллиты Ni (2)

Магнитные характеристики нанокompозитов на основе ОМ, содержащих кристаллиты Co и Ni, представлены на рис. 3–5. С целью проверки особенностей строения

ферромагнитных областей, был измерен магнитный момент нанокompозитов, содержащих кристаллиты Co и Ni (рис. 3). Петли гистерезиса указанных нанокompозитов в области магнитного поля 3 кЭ представлены на вставке к рис. 3. Наблюдается характерная для ферромагнетиков петля гистерезиса, при этом, величина коэрцитивной силы указывает на наноструктурированность магнитной фазы. Величины коэрцитивных сил в случае нанокompозитов, содержащих кристаллиты Co и Ni, указывают на характерное ферромагнитное упорядочение. Измерения образцов, полученных при различных условиях отжига, показали, что имеет место влияние на измеряемые параметры многофазности синтезированных в пустотах веществ и концентрации кристаллической фазы в составе синтезированных веществ.

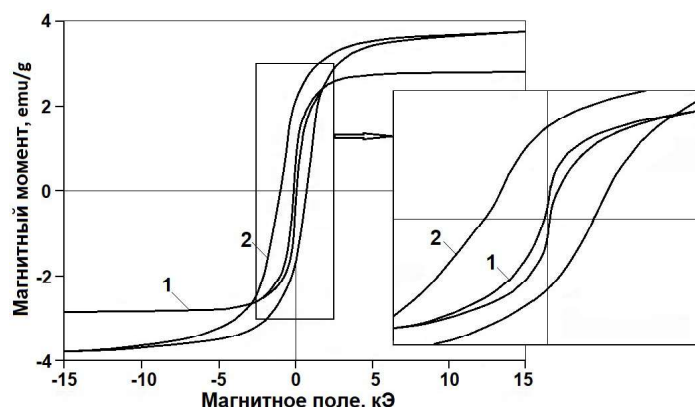


Рис. 3. Петли гистерезиса нанокompозита на основе OM, пустоты которой содержат кристаллиты Co и Ni (отжиг в H_2 при 970 K) (температура измерений 300 K (1) и 2 K (2))

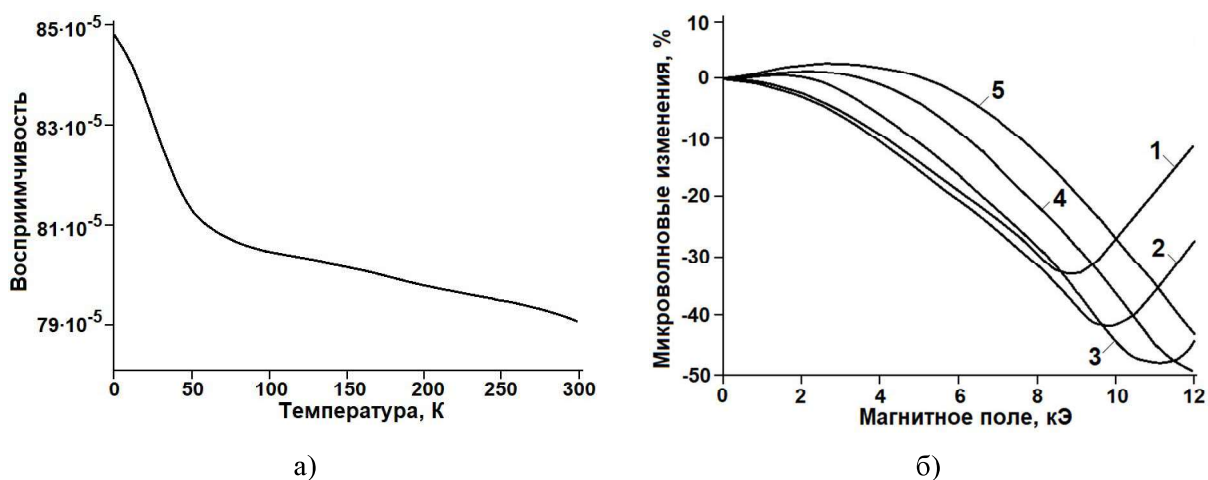


Рис. 4. Магнитные свойства нанокompозита на основе OM, пустоты которой содержат кристаллиты Co и Ni: а) Зависимость магнитной восприимчивости от температуры (при $H = 30$ кЭ). б) Полевая зависимость коэффициента прохождения через нанокompозит на частотах: 1 – 26; 2 – 29; 3 – 32; 4 – 35; 5 – 38 ГГц

Цилиндрические вкладыши, изготовленные из нанокompозитов на основе OM, пустоты которых содержат кристаллиты Co и Ni, использовали в Y-циркуляторах, включающих диэлектрическую вставку и прямоугольные волноводы [7]. Результаты измерений характеристик партии Y-циркуляторов с вкладышами из нанокompозитов, содержащих по данным рентгеновской дифрактометрии кристаллиты Co и Ni, а также (по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света) рентгеноаморфные фазы оксидов металлов,

представлены на рис. 6. Y-циркулятор с вкладышами из нанокompозитов на основе OM, пустоты которых заполнены кристаллитами Co и Ni (1:1), показал лучшую развязку между плечами, меньшие значения прямых потерь, более широкую полосу пропускания по сравнению с Y-циркулятором с вкладышами из феррита марки 1СЧ4 (Ni-Zn-шпинель). Указанные характеристики Y-циркуляторов с вкладышем из нанокompозитов на основе OM были улучшены более чем на 20%.

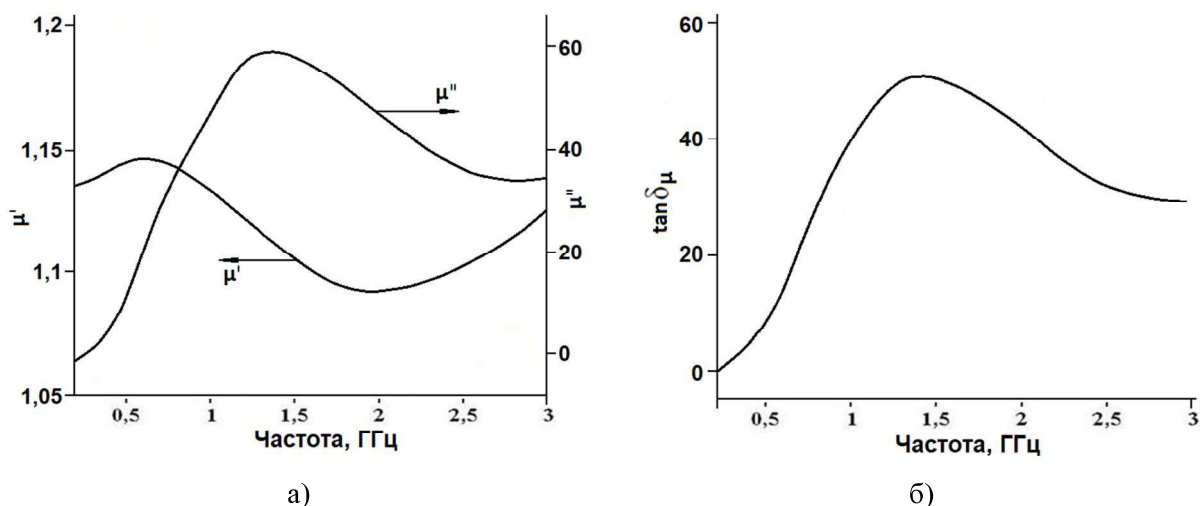


Рис. 5. Частотные зависимости для нанокompозита на основе OM, пустоты которой содержат кристаллиты Co и Ni: а) действительной (μ') и мнимой (μ'') компонент магнитной проницаемости; б) тангенса потерь

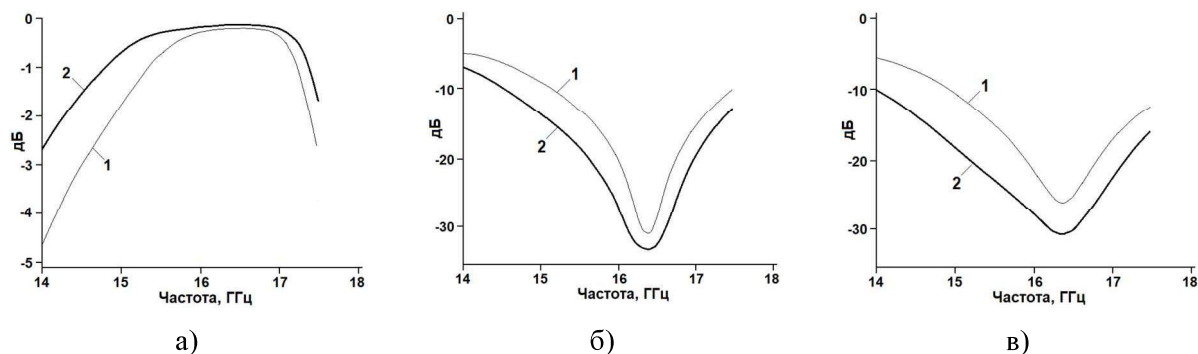


Рис. 6. Частотные зависимости: а) прямых потерь; б) коэффициента отражения; в) развязки между плечами для Y-циркуляторов с цилиндрическими вкладышами из: 1 – феррита 2СЧ1, 2 – нанокompозита на основе OM, содержащих кристаллиты Co и Ni (1:1)

Измерения характеристик другой серии Y-циркуляторов с вкладышами из нанокompозитов на основе OM, содержащих кристаллиты Co и Ni, полученных при различных условиях отжига, показали, что имеет место значительное влияние на измеряемые параметры содержание кристаллической фазы в составе синтезированных веществ (рис. 7).

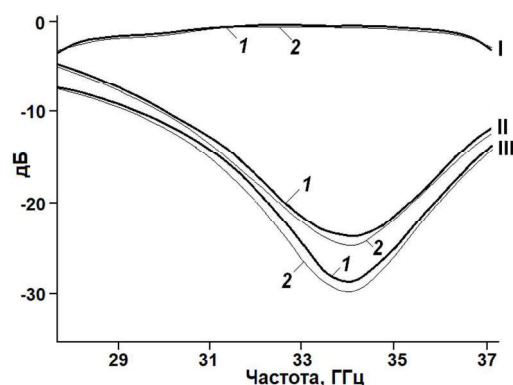


Рис. 7. Характеристики (прямые потери (I); коэффициент отражения (II); развязка между плечами (III)) Y-циркуляторов со вставками из нанокompозитов на основе ОМ, пустоты которых содержат кристаллиты Со и Ni (нанокompозиты получены отжигом в Н₂ при 970 К (1) и 1470 К (2))

Нанокompозиты, сформированные с применением вакуумного метода получения промежуточных композитов, имели равномерное распределение кристаллитов металлов по объему нанокompозита. Однородная упорядоченность объемного распределения кристаллитов металлов улучшила воспроизводимость и стабильность магнитных характеристик нанокompозитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено строение, электрофизические, магнитные и СВЧ- характеристики нанокompозитов на основе ОМ, пустоты которых содержат кристаллиты Со и Ni. Исследованы диэлектрические и магнитные характеристики нанокompозитов на основе ОМ. Рассмотрены результаты применения образцов магнитных нанокompозитов, содержащих кристаллиты металлов размером 18–56 нм, в качестве вставок в Y-циркуляторы. Применение вкладышей из нанокompозитов, содержащих кристаллиты Со и Ni, показало улучшение на $\geq 20\%$ характеристик Y-циркулятора, по сравнению Y-циркулятором с керамическим вкладышем из феррита (Ni-Fe-шпинель).

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. № 24. P. 6109–6143.
2. 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 ferroelectric materials // *Russian Journal of General Chemistry*. 2013. V. 83. № 11. P. 2132–2147.
3. Ozbay E., Temelkuran B., Bayindir M. Microwave applications of photonic crystals // *Progress In Electromagnetics Research. PIER*. 2003. V. 41. P. 185–209.
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. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Багдасарян С.А., Павлюкова Е.Р. Трехмерные композиционные наноматериалы на основе опаловых матриц для устройств электронной техники // *Журнал радиоэлектроники*. 2021. № 1. С. 11.

6. Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Пащенко П.В., Тимофеев М.А. Опаловые матрицы со слоистой структурой Co/Ir и 3D-нанокompозиты опаловая матрица – соединения Co // Инженерная физика. 2009. № 10. С. 18–24.
7. Голованов О.А., Макеева Г.С., Самойлович М.И., Ринкевич А.Б. Невзаимные устройства сверхвысоких частот на основе магнитных нанокompозитов из опаловых матриц // Радиотехника и электроника. 2016. Т. 61. № 2. С. 184.
8. 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 // Журнал радиоэлектроники. 2020. № 3. С. 6.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Белянин А.Ф. – Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», г. Москва

Ринкевич А.Б. – Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Павлюкова Е.Р. – Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва

Пащенко П.В. – Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Борисов В.В. – Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва