

**СТРОЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ:
ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ – ОКСИДЫ ТИТАНА И ТИТАНАТЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**М.И. Самойлович¹, профессор, А.Ф. Белянин^{1,@}, профессор,
А.С. Багдасарян², профессор, В. Бовтун³, ведущий научный сотрудник**

¹ЦНИТИ «Техномаш», Москва, Россия

²НПП «Технологии радиочастотной идентификации и связи», Москва, Россия

³Институт физики АН Чешской Республики, Прага, Чехия

@ Автор для переписки, e-mail: belyanin@cnititm.ru

Рассмотрены особенности формирования наноконпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер SiO₂ (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кластеры кристаллических фаз оксидов титана (TiO₂ и TiO) и титанатов редкоземельных элементов состава R₂TiO₅ или R₂Ti₂O₇, где R – Er, Dy, Gd, Pr, Tb и Yb. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены состав и строение наноконпозитов. Приведены результаты измерений частотных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в диапазоне 10²–10¹² Гц) полученных наноструктур.

Ключевые слова: опаловые матрицы, наноконпозиты, оксиды титана, титанаты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, спектроскопия КР, диэлектрические характеристики.

**STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES:
OPAL MATRIX – TITANIUM OXIDE AND RARE-EARTH TITANATES**

M.I. Samoylovich¹, A.F. Belyanin^{1,@}, A.S. Bagdasaryan², V. Bovtun³

¹CRTI «Technomash», Moscow, Russia

²SEC «Technological developments of telecommunication and radio frequency identification», Moscow, Russia

³Institute of Physics ASCR, Praha, Czech Republic

@ Corresponding author e-mail: belyanin@cnititm.ru

The conditions for the formation of nanocomposites based on the basis of lattice packings SiO₂ nanospheres (opal matrices) with included clusters of crystalline phase of titanium oxide (TiO₂ and TiO) and rare-earth titanates of the general formula R₂TiO₅ or R₂Ti₂O₇, where R – Er, Dy, Gd, Pr, Tb and Yb in interspherical nanospacing are considered. The composition and structure of the nanocomposites studied electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Results of measuring of the frequency dependences of real and imaginary components of the permittivity and microwave conductivity (ranging 10²–10¹² Hz) obtained nanostructures are viewed.

Keywords: opal matrix, nanocomposites, titanium oxide, rare-earth titanates, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, dielectric properties.

Введение

Наноконпозиты на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены различными веществами (упорядоченные 3D-нано-

решетки кристаллитов), являются одним из новых видов метаматериалов. В свою очередь, метаматериалы на основе опаловых матриц перспективны в электронной технике для создания приборов управления фазовыми скоростями в оптическом, СВЧ- и

ТГц-диапазонах [1, 2], различных твердотельных СВЧ-устройств (фильтров, линий задержки, фазовращающих элементов и др.), а также источников направленного рентгеновского излучения и акустических волн [3, 4].

Опаловые матрицы, т.е. трехмерные трехслойные кубические структуры на основе решетчатой упаковки наносфер рентгеноаморфного SiO_2 диаметром 200–350 нм [5], у которых межсферические полости заполнены оксидами титана или титанатов редкоземельных элементов (РЗЭ), представляют особый практический интерес. Так, диоксид титана – это один из наиболее широко изученных фотокаталитических широкозонных полупроводниковых материалов, фотоэлектрохимическая активность которого сильно зависит от фазового состава (кристаллические и аморфные фазы TiO_2) [6]. Области применения различных фаз монооксида титана TiO могут проявиться в результате стабилизации фазы при нормальных условиях, в частности, в процессе синтеза в условиях ограниченной геометрии межсферических полостей опаловых матриц.

Перспективными веществами для заполнения межсферических полостей опаловых матриц являются также такие мультиферроики, как титанаты, например, дититанаты $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R – РЗЭ), обладающие высокой температурой плавления и сегнетоэлектрическими свойствами. Мультиферроики возможно использовать для производства элементов устройств, взаимопреобразующих магнитные и электрические сигналы. Это свойство связано с большим магнитоэлектрическим эффектом, наблюдаемым для ряда соединений, например, для большого класса оксидов

титана. Известны дититанаты РЗЭ, у которых антиферромагнитные, магнитные и сегнетоэлектрические свойства сосуществуют при низких температурах, и, как следствие, они могут служить как магнитные носители и магнитные датчики [7, 8]. Антиферромагнитные свойства обнаружены для $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (так называемые «фрустрированные» материалы) [9].

Синтез в замкнутом наноразмерном объеме межсферических полостей опаловых матриц способствует стабилизации высокотемпературных фаз при низких температурах и снижению температуры формирования синтезируемого вещества.

Цель настоящей работы – установление влияния условий получения на состав и диэлектрические свойства нанокмозитов на основе опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы кристаллические оксиды титана (TiO и TiO_2) и титанаты РЗЭ, имеющие формулу $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (оксотитанаты) или $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (дититанаты), где R – РЗЭ ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Экспериментальная часть

Опаловые матрицы получали реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты с раствором этанола в присутствии гидроксида аммония, как описано в работе [5]*. Правильность упаковки наносфер SiO_2 достигалась их самоорганизацией (рис. 1а, б; растровый электронный микроскоп (РЭМ) CARL ZEISS LEO 1430 VP и атомно-силовой микроскоп (АСМ) Digital Instruments, Nanoscope 3).

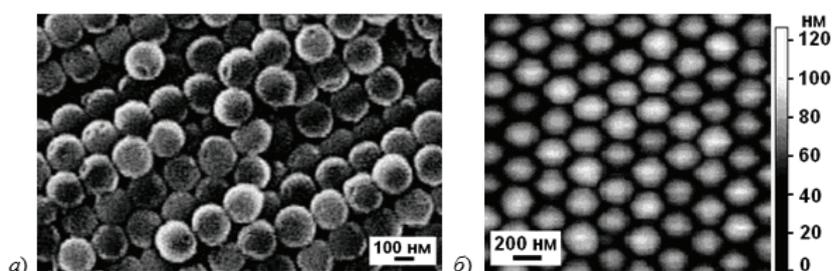


Рис. 1. Структура (а – РЭМ; б – АСМ) поверхности формирования образцов опаловых матриц (решетчатая упаковка наносфер SiO_2).

На рис. 2а показаны три слоя 1–3 плотнейшей кубической решетчатой упаковки наносфер SiO_2 . Каждая наносфера А в плоском плотнейшем слое окружена 6 треугольными зазорами различной ориентации (В и С). Верхний слой наносфер относительно нижнего может быть ориентирован либо по положениям В, либо по положениям С. При использованных в работе условиях формировалась трехслойная (кубическая) структура .../ABC/... [5]. Структура выражает плотнейшую упаковку со степенью заполнения наносферами SiO_2 пространства, равной 74.05% [10]. Плотнейшая упаковка наносфер образует тетраэдри-

ческие и октаэдрические межсферические полости, объем которых составляет 25.95% объема опаловых матриц, условно состоящие из сфер 10 и 11 (рис. 2б), вписанных в полости, и соединяющего их пространства. Диаметр сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости равны соответственно $\sim 0.22d$ и $\sim 0.41d$ (d – диаметр наносфер SiO_2). На вписанные в межсферические полости сферы приходится 6.94% объема опаловых матриц.

* Здесь и далее по тексту упоминаются реагенты, использованные при синтезе опаловых матриц и образцов нанокмозитов, все – производства фирм Aldrich и Sigma.

Показанные на рис. 2а полости 5 и 7 сформированы наносферами SiO_2 1 и 2-го слоев, а полости 6, 8 и 9 – 2 и 3-го слоев плотнейшей упаковки наносфер. Соединив центры шести и четырех формирующих полости наносфер, получаем, соответственно, октаэдры (O_k) и различно ориентированные тетраэдры ($T1$ и $T2$) (рис. 2а). Октаэдры и тетраэдры полностью заполняют пространство. Межсферические полости на стыке тетраэдров и октаэдров (показаны на рис. 2б) имеют максимальный размер $0.37d$. Межсферические тетраэдрические и октаэдрические полости могут быть заполнены различными веществами. На рис. 2б показана объемная модель вещества, заполнившего десять межсферических полостей, находящихся в трехслойной упаковке (четыре октаэдрических и шесть тетраэдрических).

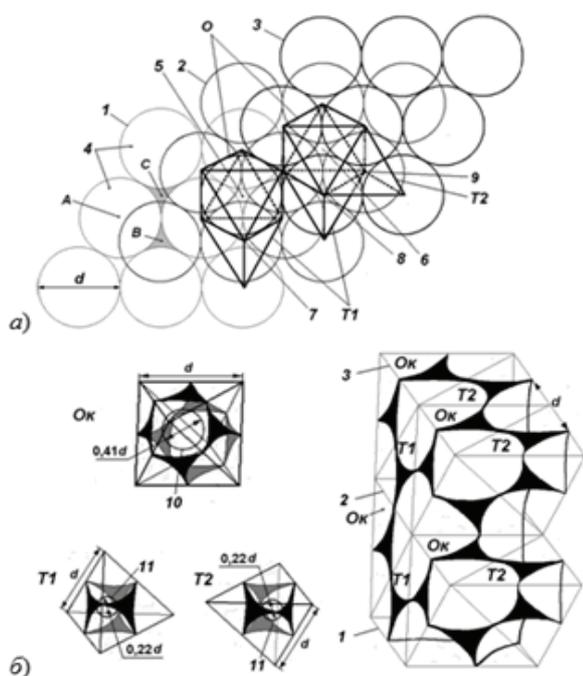


Рис. 2. а) Строение трех (1–3) плотноупакованных слоев наносфер SiO_2 (4) диаметром d (проекция на плоскость $\{111\}$; центры наносфер SiO_2 образуют гранецентрированную кубическую решетку), образующих октаэдрические (5, 6) и тетраэдрические (7, 8, 9) полости.
б) Октаэдры (O_k) и тетраэдры ($T1$ и $T2$), образованные наносферами SiO_2 (10, 11 – сферы, вписанные в октаэдрические и тетраэдрические полости), и объемная модель вещества, заполняющего межсферические полости трех (1–3) плотноупакованных слоев наносфер SiO_2 .

Для формирования нанокompозитов использовали образцы опаловых матриц объемом 2–3 см³ с размерами монодоменных областей ≥ 0.1 мм³ и диаметром наносфер SiO_2 , равным ~ 260 нм. Заполнение межсферических полостей опаловых матриц оксидами титана и титанатами РЗЭ осуществляли также методом пропитки [5].

Нанокompозиты на основе опаловых матриц, чьи межсферические полости заполняли титанатами РЗЭ ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), получали введением нитратов РЗЭ в 15%-ном растворе TiCl_3 в слабо концентрированном растворе соляной кислоты (HCl). Пропитку проводили 6–10 раз с последующей низкотемпературной термообработкой при 300–500°C. Далее опаловые матрицы с введенными веществами подвергали термообработке на воздухе при 800–1000°C. Синтезируемые вещества заполняли 40–60% объема межсферических полостей опаловых матриц.

Нанокompозиты на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполняли оксидами титана, получали введением в межсферические полости опаловых матриц 15%-ного раствора TiCl_3 в растворе HCl и последующей термообработкой. Заполнение полостей раствором и предварительную термообработку при 300–400°C проводили до 8 раз. Кристаллическую фазу TiO_2 формировали термообработкой нанокompозитов на воздухе при 700–1000°C, а TiO – термообработкой в H_2 . Термообработку в токе водорода проводили с использованием установки «Отжиг ТМ–6» (разработка «НИИ точного машиностроения», Зеленоград), обеспечивающей автоматическую работу нагревательной камеры по заданной программе. Параметры процесса высокотемпературной термообработки при получении нанокompозитов, содержащих TiO , следующие: предварительная продувка реакционной камеры химически пассивным газом (N_2 или Ar) – 20 мин; нагрев со скоростью 600 град/ч в потоке H_2 (при давлении 5 атм), температура обработки в H_2 – 1000°C (2 ч при давлении H_2 3–5 атм). Так получены нанокompозиты, чьи межсферические полости заполнены кристаллитами TiO_2 или TiO на 30–40%.

Для идентификации кристаллических фаз соединений, синтезированных в межсферических полостях, применяли рентгеновские дифрактометры ARL X'tra и XRD-6000 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение, энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, графитовый монохроматор, без вращения образца, величина шага 0.01° , непрерывный режим 1° в мин). Рентгенограммы анализировали с использованием автоматизированной базы данных ICDD PDF-2 .

Результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифрактометрия. Рентгенофазовый анализ образцов нанокompозитов, содержащих титанаты РЗЭ, позволил установить следующие кристаллические фазы: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (все – кубическая сингония, пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}m$); $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (моноклинная сингония, $\text{P}2_1$); $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (гексагональная сингония), а также (в

набольших количествах) различные оксиды титана: TiO_2 -рутил (тетрагональная сингония, $P4_2/mnm$); $Ti_{0.72}O_2$ -анатаз (тетрагональная сингония, $I4_1/amd$).

Рентгенограммы опаловых матриц, содержащих кристаллические фазы Eg_2TiO_5 и $Dy_2Ti_2O_7$, представлены на рис. 3.

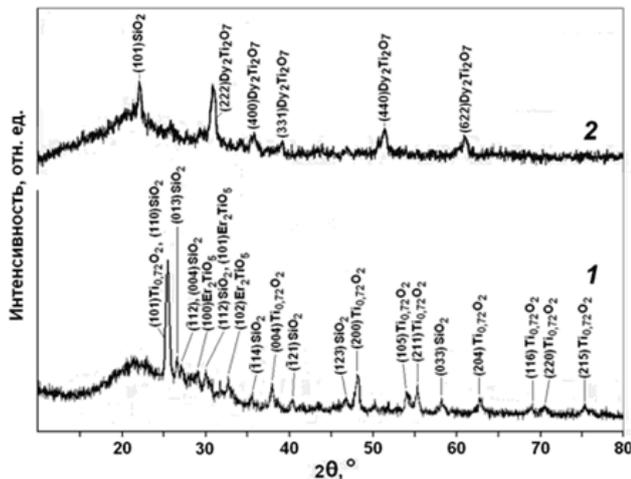


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц, межсферические полости которых содержат кристаллиты Eg_2TiO_5 (1) и $Dy_2Ti_2O_7$ (2).

Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц, чьи межсферические полости заполнены оксидами титана, приведены на рис. 4. Установлено наличие следующих кристаллических фаз: TiO_2 -рутил (тетрагональная сингония, $P4_2/mnm$) и TiO (кубическая сингония, $Fm-3m$).

Заметим, что при проведении синтеза в замкнутом наноразмерном объеме, в качестве которого использовали межсферические полости опаловых матриц, состав и строение веществ существенно отличаются от результатов синтеза массивных образцов. Полученные данные могут являться результатом синтеза при ограничении размеров кристаллитов (процесс роста или рекристаллизации в условиях ограниченной геометрии кристаллизатора).

Высокотемпературная термообработка образцов сопровождается образованием в небольших концентрациях кристаллических фаз SiO_2 . В образцах титанатов РЗЭ, синтезированных при температуре $\geq 800^\circ C$, установлены три кристаллические фазы диоксида кремния: SiO_2 -кristобалит (тетрагональная сингония, $P4_12_12$); SiO_2 -тридимит (гексагональная сингония, $P6_3/mmc$) и SiO_2 (моноклинная сингония, $I2/a$). При синтезе оксидов титана образуется кристаллическая фаза SiO_2 (кварц, гексагональная сингония, $P3_12_1$) (рис. 4, дифрактограмма 1). При высокотемпературной термообработке в атмосфере H_2 кристаллических фаз SiO_2 не образуется.

Рассчитанный по уширению дифракционных максимумов на рентгеновских дифрактограммах

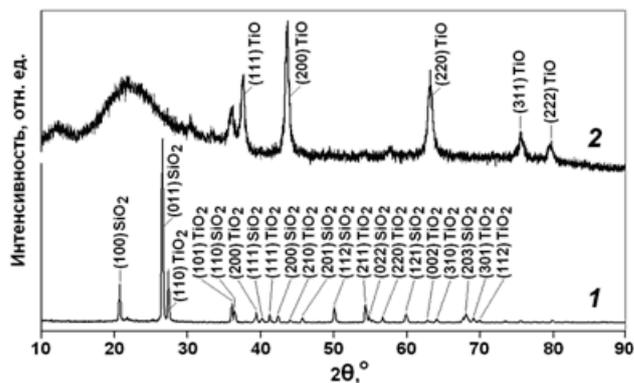


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами TiO_2 -рутил (1) и TiO (2).

размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) синтезированных веществ равен 49.0–59.8 нм для фазы TiO_2 -рутил, 15.8–18.0 нм для TiO и 16–36 нм для титанатов РЗЭ. Указанные величины меньше диаметров сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости опаловых матриц, равных 57.2 нм ($0.22d$) и 106.6 нм ($0.41d$), соответственно.

Строение опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях оксидами титана исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием методики SiO_2 и частицы синтезированного вещества (рис. 5; электронный микроскоп JEM 200C). Частицы синтезированных веществ имели форму кристаллитов, близкую к равноосной. Температура синтеза в пределах $700-1000^\circ C$ не влияет на размер и форму кристаллитов оксидов титана. Синтезированные титанаты РЗЭ и оксиды титана не взаимодействовали с наносферами SiO_2 . Видимый на ПЭМ размер частиц синтезированного вещества (~20–30 нм для TiO и ~25–90 нм для фазы TiO_2 -рутил) соответствует размеру кристаллитов, рассчитанному по рентгеновским дифрактограммам.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Рентгеновская дифрактометрия не чувствительна к фазам с размером кристаллитов < 1 нм, которые сохраняют функциональные свойства синтезируемых материалов. В то же время спектроскопия КР дает возможность анализировать материалы и в кристаллическом, и в рентгеноаморфном состоянии. Спектры КР регистрировали с применением лазерного (линия 632.8 нм He-Ne- лазера; мощность лазера < 300 мВт; диаметр пятна луча ~4 мкм², глубина анализируемого слоя ~3 мкм) микрорамановского спектрометра КР LabRAM HR800 (HORIBA Jobin-Yvon).

Спектры КР нанокмозитов, содержащих кристаллиты оксидов титана, представлены на рис. 6,

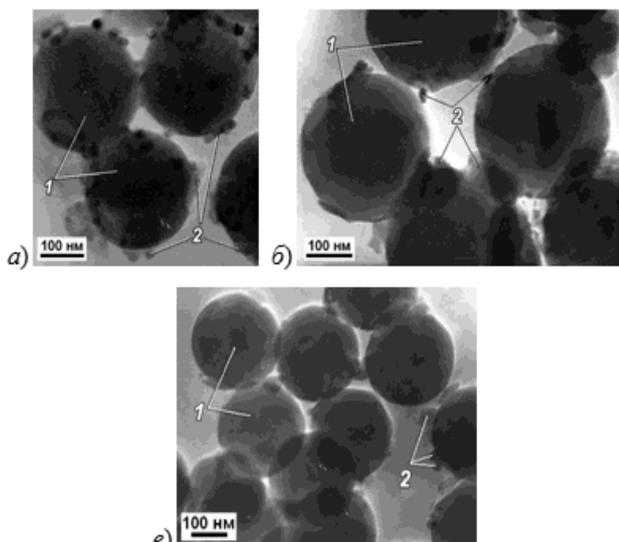


Рис. 5. Строение (ПЭМ) наносфер SiO_2 (1) опаловых матриц и синтезированных в их межсферических полостях кристаллитов (2): а) TiO ; б) TiO_2 -рутил; в) смеси оксидов Ti .

кривые 1, 2. На спектрах КР термодинамически стабильная фаза TiO_2 -рутил имеет основные полосы в области сдвига КР $\Delta\nu$, равного 462 и 622 cm^{-1} (уширение полос $\Delta\nu_{1/2} \approx 36.9$ и 39.5 cm^{-1} , соответственно) и слабые полосы при $\Delta\nu$ 235, 295 и 703 cm^{-1} . Полосы кристаллической фазы TiO_2 -рутил наблюдаются после термообработки рентгеноаморфного образца при 400°C и выше, причем их интенсивность возрастает по мере увеличения температуры вследствие повышения степени кристалличности фазы TiO_2 -рутил. Рентгеноаморфный TiO_2 преобразуется, в основном, в TiO_2 -анатаз при температуре ~400°C. Изменения в положении полос в спектре КР наноструктурированных фаз TiO_2 -анатаз и TiO_2 -рутил могут быть обусловлены отклонениями состава от стехиометрии. Полосы на спектрах КР при $\Delta\nu$, равном 246–272 и 1077–1170 cm^{-1} , относятся к фазам SiO_2 различных модификаций: кристобалит; тридимит и α -кварц.

Спектр КР нанокomпозита, содержащего TiO , представлен на рис. 6, кривая 2. На спектрах КР образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены TiO , присутствуют полосы, относящиеся к фазам TiO_2 -рутил и TiO_2 -анатаз. Уширение спектральных полос оксидов титана связано с малыми размерами кристаллитов фаз синтезированных оксидов. С повышением температуры синтеза на спектрах КР образцов $\Delta\nu_{1/2}$ увеличивается, в то время как положение полос демонстрируют разнонаправленную зависимость.

Спектры КР образцов титанатов РЗЭ, сформированных при температурах $\leq 700^\circ\text{C}$, показывают, что в межсферических полостях образуется многофазное рентгеноаморфное вещество. Спектры КР образцов нанокomпозитов, содержащих кристаллиты тита-

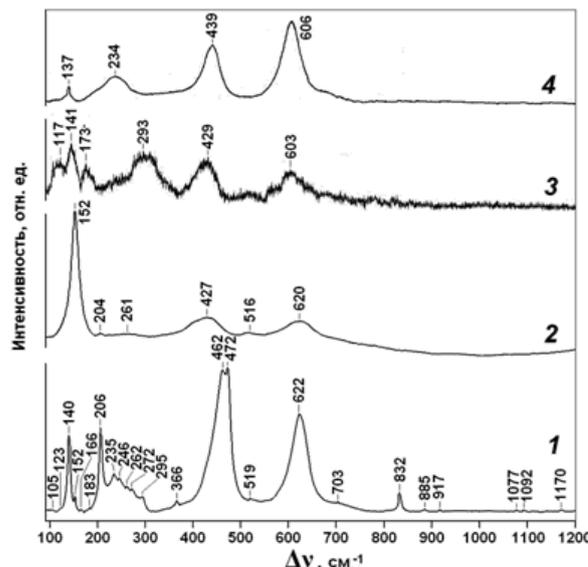


Рис. 6. Спектры КР образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами TiO_2 -рутил (1), TiO (2), $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3) и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (4).

натов РЗЭ ($\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), синтезированные при температурах $> 800^\circ\text{C}$, представлены на рис. 6, кривые 3 и 4. На спектрах КР присутствуют полосы, характерные для заполняющих межсферические полости кристаллических фаз титанатов РЗЭ, а также рентгеноаморфных оксидов РЗЭ и кристаллических фаз оксида титана [11, 12].

Диэлектрические характеристики. Измерения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^6 – $1.8 \cdot 10^9$ Гц выполняли с использованием диэлектрического спектрометра с коаксиальной измерительной ячейкой Novocontrol BDS 2100 и импедансным анализатором Agilent 4291B. Измерительное оборудование фирмы Agilent содержало компонент для измерения диэлектрической и магнитной проницаемости, включая потери, в диапазоне 10 МГц – 110 ГГц. В микроволновой области ($2 \cdot 10^8$ – $2 \cdot 10^{10}$ Гц) измерения проводили методом коаксиального зонда с открытым концом (Agilent 8507E), для чего использовали сетевой анализатор Agilent E8364B. В области ТГц – методом трансмиссионной ТГц спектроскопии с фемтосекундной Ti -сапфировой лазерной системой. Коаксиальные измерения ($1 \cdot 10^6$ – $1.8 \cdot 10^9$ Гц) выполняли на образцах в форме цилиндров (диаметр 3 мм, высота 4–5 мм), все остальные измерения проводили на образцах в форме пластин размерами 10×10 мм и толщиной 1–3 мм. Оценку параметров действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости проводили с использованием подпрограммы superlattice0000_04_my.m.

Исследованы частотные зависимости ϵ' и ϵ'' компонент диэлектрической проницаемости (в диапазоне частот 10^6 – 10^{12} Гц) опаловых матриц с синтезиро-

ванными в межферических полостях кристаллитами титанатов РЗЭ ($\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и Er_2TiO_5). Результаты измерений обобщены на рис. 7. Измерения осуществляли на образцах без нанесения электродов. Диэлектрическая дисперсия частот в микроволновом диапазоне выражена слабо. Выявлено, что у опаловых матриц, межферические полости которых заполнены титанатами РЗЭ, диэлектрическая проницаемость ϵ' выше, чем ϵ' опаловых матриц без заполнения. Показано, что для исследованных нанокмозитов диэлектри-

ческие потери возрастают как в сторону низких частот ($f < 10$ МГц), так и в сторону высоких (ближе к ТГц) частот: возрастание низкочастотных потерь ϵ'' обусловлено вкладом проводимости на постоянном токе, а высокочастотных – связано с дисперсией ϵ' .

Исследованы частотные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости, а также проводимости (σ) опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами TiO_2 -рутил и TiO , синте-

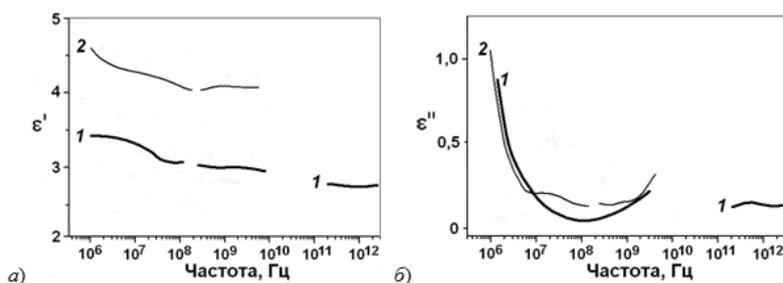


Рис. 7. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^6 – 10^{12} Гц для образцов опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1) и Er_2TiO_5 (2).

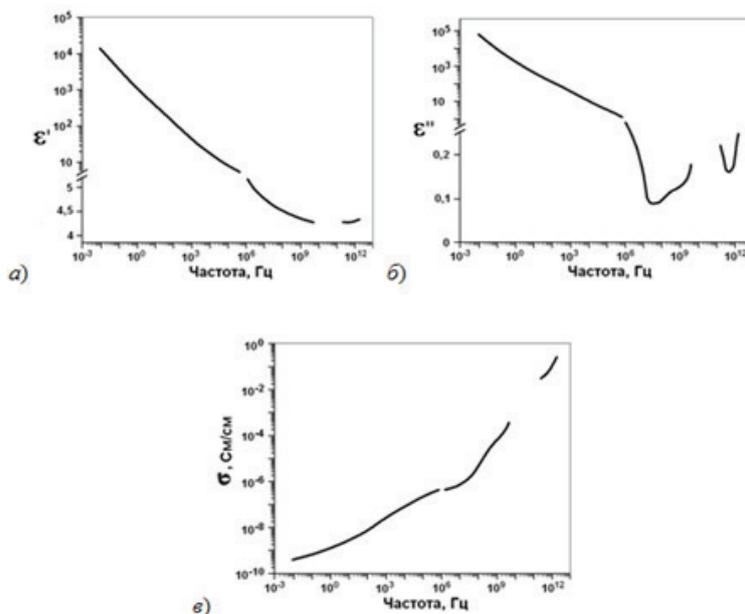


Рис. 8. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в) образцов опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами TiO_2 -рутил.

На рис. 8 представлены результаты измерений образца, содержащего по данным рентгенофазового анализа и спектроскопии КР кристаллиты фазы TiO_2 -рутил и рентгеноаморфные фазы оксидов титана. Вид кривых частотной зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости нанокмозитов, содержащих TiO , близок представленным на рис. 8 результатам по нанокмозитам, содержащим фазу TiO_2 -рутил. Введение кристаллитов оксидов титана приводит к повышению ϵ' опаловых матриц на

40–200%, но не влияет на диэлектрические потери, остающиеся низкими ($\epsilon'' < 0,1$) во всем использованном диапазоне частот. Имеет место небольшое повышение диэлектрических потерь в области низких частот ($\sim 10^6$ Гц) и их рост в диапазоне высоких (10^{10} – 10^{12} Гц) частот. Рост потерь в ТГц-области, очевидно, обусловлен низкочастотным крылом фононного спектра вводимых соединений.

Образцы опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами оксидов

титана, имеют незначительный ток проводимости на постоянном токе. На это указывает низкочастотное плато зависимости $\sigma(f)$, скорее всего, связанное с поверхностными токами утечки, а также с присутствием рентгеноаморфных фаз. Диэлектрическая проницаемость ϵ' исследованных опаловых матриц, полости которых заполнены кристаллитами TiO_2 и TiO , выше, чем значения ϵ' для незаполненной опаловой матрицы. Во всем приведенном диапазоне частот проявляется диэлектрическая дисперсия, характерная для композитных материалов, при этом значения ϵ' незначительно понижаются с частотой. Одновременно, диэлектрические потери возрастают как в сторону низких частот ($f < 10$ МГц), так и в сторону ТГц-частот.

Изучение эффектов воздействия электрического поля на вышеуказанные зависимости в области частот $1-10^6$ Гц проводили для образцов нанокomпозитов, содержащих TiO (рис. 9). Измеренные зависимости от электрического поля смещения (при температуре 300 К) для такого образца показали низкую проводимость на постоянном токе и слабую зависимость от полей смещения на низких частотах. Изученные материалы являются так называемыми

«плохими» диэлектриками с высокими потерями и развитой релаксационной поляризацией, а их характеристики (потери и проводимость на высоких частотах) мало отличаются от параметров незаполненной опаловой матрицы. На частоте 1 кГц нелинейность практически не заметна, а на частоте 1 Гц имеет место небольшое снижение ϵ' , ϵ'' и σ с увеличением напряженности поля (рис. 9).

Слабая нелинейность свидетельствует, по нашему мнению, о том, что большие низкочастотные снижения величин ϵ' , ϵ'' и σ не связаны с приэлектродными процессами, а вызваны релаксационной поляризацией (или наличием прыжковой проводимости) нанокomпозита. При этом основной вклад вносят оксиды титана, синтезированные в межсферических полостях опаловых матриц. Приложенное поле преимущественно воздействует на опаловую матрицу (SiO_2), которая электрически не активна и не обладает сколько-нибудь значимыми проводимостью или диэлектрической нелинейностью. Образование кристаллических фаз SiO_2 происходит с поверхности наносфер, а строение и концентрация кристаллических фаз SiO_2 , в свою очередь, зависят от условий термообработки.

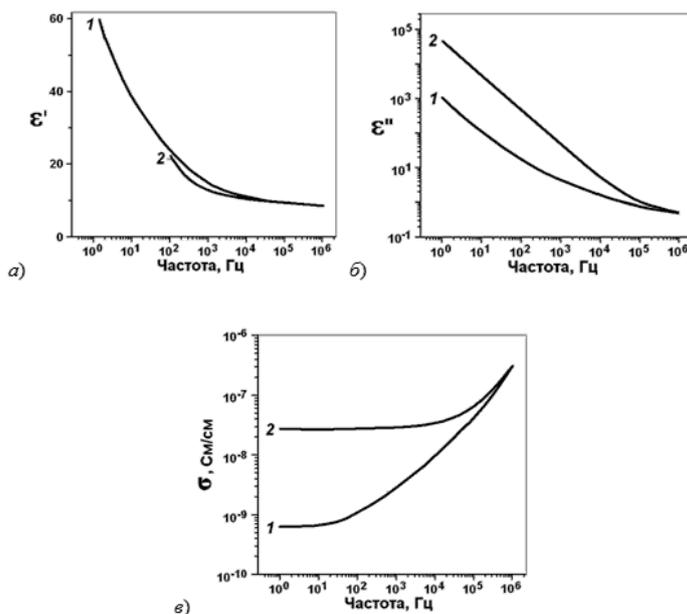


Рис. 9. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в) образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами TiO : 1) без приложенного поля; 2) при напряжении приложенного поля 100 В.

Все материалы ведут себя как композиты керамического типа с концентрацией проводящего наполнителя несколько выше порога перколяции. О слабой перколяции свидетельствует и низкий уровень низкочастотной проводимости и, как следствие, проводимости на постоянном токе. Измеренные спектры частотной зависимости проводимости и параметров диэлектрической проницаемости показывают, что

исследованные образцы относятся к материалам, прошедшим порог перколяции для вводимых компонентов.

Заключение

Получены образцы опаловых матриц (3D-решетчатых упаковок наносфер SiO_2 диаметром ~ 260 нм) объемом $2-3 \text{ см}^3$, с размерами монодоменных

областей до 0.1 мм^3 . На основе опаловых матриц с заполненными межсферическими полостями изготовлены упорядоченные 3D-нанорешетки кристаллитов оксидов титана (TiO_2 и TiO) и титанатов РЗЭ ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Изучены особенности кристаллизации и фазовых превращений в межсферических полостях опаловых матриц указанных веществ. Формирование в межсферических полостях опаловых матриц низшего оксида титана (TiO) достигали контролируемой высокотемпературной термообработкой в водородной среде. Синтезированные в межсферических полостях кристаллиты титанатов РЗЭ имели размер в области 16–36 нм, а оксидов титана – 490–59.8 нм для TiO_2 и 15.8–18.0 нм для TiO .

Измерены частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, а также проводимости в диапазоне 10^{-2} – 10^{12} Гц. Повышенные значения диэлектрической проницаемости опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами титанатов РЗЭ ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), при сохранении низких потерь в микроволновом диапазоне объясняют интерес к исследованным композитам как этап поиска и последующего создания новых метаматериалов. Понимание особенностей фазовых превращений и кристаллизации в межсферических полостях опаловых матриц позволяет создавать метаматериалы с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик.

Установлена взаимосвязь между микроволновыми характеристиками и фазовым составом оксидов титана и титанатов РЗЭ, а также получены данные, необходимые для применения подобных некристаллических неоднородных материалов с пространственной модуляцией (дисперсией) электрических и диэлектрических параметров в нанодиапазоне. Предполагается, что подход, связанный с применением подобных нанокомпозитов, будет наиболее эф-

фективен при разработке различных твердотельных СВЧ-устройств: фильтров, линий задержки и других управляющих элементов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-07-00529 А).

Список литературы:

1. Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Electrodynamics of metamaterials*. World Scientific and Imperial College Press, 2007. 200 p.
2. Kong J.A. // *Progress In Electromagnetics Research, PIER*. 2002. V. 35. P. 1–52.
3. Чернега Н.В., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Кудрявцева А.Д., Клещева С.М. // *Нано- и микросистемная техника*. 2011. № 4. С. 21–31.
4. Tcherniega N. V., Samoilovich M. I., Kudryavtseva A. D., Belyanin A. F., Pashchenko P. V., Dzbanovski N. N. // *Optics letters*. 2010. V. 35. № 3. P. 300–302
5. Самойлович М.И., Клещева С.М., Белянин А.Ф., Житковский В.Д., Цветков М.Ю. // *Нано- и микросистемная техника*. 2004. № 6. С. 3–7.
6. Hardcastle F.D. // *J. of the Arkansas Academy of Science*. 2011. V. 65. P. 43–48.
7. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Amira T., Tokura Y. // *Nature*. 2003. V. 426. P. 55–58.
8. Hill N.A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? // *J. of Phys. Chem/ B*. 2000. V. 104 (29). P. 6694–6709.
9. Bramwell S.T., Field M.N., Harris M.J., Ivan M.J. // *J. of Physics Condensed Matter*. 1999. V. 12(4) P. 483. DOI: 10.1088/0953-8984/12/4/308.
10. Белов Н.В. *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*. М: Изд. АН СССР. 1947. 237 с.
11. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Ринкевич А.Б., Багдасарян С.А., Бовтун В. // *Наукоемкие технологии*. 2015. Т. 16. № 10. С. 65–71.
12. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Ринкевич А.Б., Багдасарян С.А., Бовтун В. // *Наноинженерия*. 2015. № 11. С. 12–21.