УДК 539.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ Fe И Ti

М.И. Самойлович^{1,2}, профессор, А.Ф. Белянин^{1,2,3,@}, профессор, А.С. Багдасарян^{2,3,4,}, профессор

¹Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», Москва, 121108 Россия

²Научно-производственное предприятие «Технологии радиочастотной идентификации и связи», Москва, 127051 Россия

³Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, 119454 Россия ⁴Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,

Москва, 125009 Россия

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

Рассмотрены особенности формирования нанокомпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер SiO₂ (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кластеры соединений титана и железа (FeTiO₃, FeTi₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃). Для формирования нанокомпозитов использовали образцы опаловых матриц с размерами монодоменных областей > 0,1 мм³, диаметр наносфер SiO₂ составлял ~260 нм. Получены нанокомпозиты объемом > 1 см³ с заполнением 10–15% объема межсферических полостей кристаллитами соединений титана и железа. Изучены состав и строение нанокомпозитов с использованием электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показана зависимость состава синтезированных веществ от условий их получения. Представлены результаты измерений частотных (в диапазоне 1 $M\Gamma_{\rm Q} - 3 \Gamma\Gamma_{\rm Q}$) зависимостей магнитных и диэлектрических характеристик полученных наноструктур. Проведены исследования петель гистерезиса для полученных образцов.

Ключевые слова: нанокомпозиты, опаловые матрицы, титанат железа, рентгенофазовый анализ, спектроскопия КР, диэлектрические и магнитные характеристики.

PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF OPAL MATRICES WITH NANOPARTICLES OF TITANIUM AND IRON OXIDES

M.I. Samoylovich^{1,2}, A.F. Belyanin^{1,2,3,@}, A.S. Bagdasaryan^{2,3,4}

¹CRTI «Technomash», Moscow, 121108 Russia

²SEC «Technological Developments of Telecommunication and Radio Frequency Identification», Moscow, 127051Russia

³Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 119454 Russia

⁴Kotel'nikov Institute of Radio-engineering and Electronics (IRE) of RAS, Moscow, 125009 Russia @Corresponding author e-mail: belyanin@cnititm.ru

The article considers specific features of the formation of nanocomposites based on the lattice packing of SiO₂ nanospheres (opal matrices) with clusters of titanium and iron compounds (FeTiO₃, FeTi₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃) embedded into nanopores between spheres. For the formation of the nanocomposites samples of opal matrices with the sizes of single-domain regions > 0.1 mm³ were used. The diameter of the SiO₂ nanospheres was ~260 nm. Nanocomposites with the volume > 1 cm³ and 10–15% of interspherical nanospacing filled by crystallites of titanium and iron compounds were obtained. The composition and structure of the nanocomposites were studied by electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The dependence of the composition of the frequency dependences (within the range 1 MHz – 3 GHz) of the magnetic and dielectric characteristics of the obtained nanostructures are presented. Hysteresis loops were studied for the obtained samples.

Keywords: nanocomposites, opal matrix, iron titanate, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, dielectric and magnetic properties.

Введение

В разных странах активно проводятся исследования в области поиска новых материалов с мультиферроидными свойствами. Мультиферроики и мультиферроидные материалы создают в настоящее время с целью изучения возможности их применения в различных устройствах для широкого диапазона частот. Установлено [1], что полученный при высоком давлении титанат железа (FeTiO₂) проявляет ферромагнетизм при температуре ниже 120 К и спонтанную сегнетоэлектрическую поляризацию, что необычно для известных материалов. Кроме того, FeTiO₃ может проявлять свойства полупроводника и диэлектрика (ширина запрещенной зоны ~2.6-2.9 эВ). У мультиферроика FeTiO₂ антиферромагнитные, магнитные и сегнетоэлектрические свойства сосуществуют при низких температурах, и он может быть использован в качестве магнитного носителя и магнитного датчика в устройствах памяти, сенсорах, соленоидах и других приборах, которые работают как магнитные переключатели при изменении электрических полей [2]. Предполагается, что создание из мультиферроидных материалов 3D-решетки кластеров размерами до 50 нм позволит расширить частотный диапазон их применения, поскольку ограничения по частоте, как правило, связаны с дисперсией диэлектрической и магнитной проницаемости, характерной для массивных материалов.

Перспективным направлением получения твердотельных нанокомпозитов является введение различных соединений в пористые матрицы с полостями нанометрового диапазона. Нанокомпозиты на основе заполненных пористых матриц имеют ряд значительных преимуществ, связанных с возможностью задавать размер и взаимное расположение наночастиц за счет выбора матриц с определенной геометрией полостей. Кроме того, наночастицы в полостях защищены от влияния окружающей среды. Упорядоченные 3D-нанорешетки кристаллитов можно создавать с использованием опаловых матриц (трехмерных трехслойных кубических структур на основе решетчатой упаковки близких по диаметру наносфер рентгеноаморфного SiO₂) за счет заполнения межсферических полостей мультиферроиками.

На состав, строение, оптические, электрические и магнитные свойства FeTiO₃ сильно влияют условия синтеза [3]. Для заполнения пор получил распространение метод синтеза соединений непосредственно в пористой матрице. Несмотря на сложность, указанный метод предоставляет наиболее широкие возможности для получения нанокомпозитов с разными характеристиками. Синтез в наноразмерном объеме межсферических полостей опаловых матриц способствует стабилизации при низких температурах высокотемпературных фаз и снижению температуры формирования синтезируемого вещества [4]. Недостатком метода синтеза в полостях является получение нескольких фаз различного состава, что требует тщательной отработки условий синтеза и контроля свойств получаемых композитов.

Ранее были получены и исследованы строение и физические свойства опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы кристаллиты оксидов титана, а также титанатов металлов в том числе редкоземельных элементов [5–7].

В настоящей работе представлены результаты исследования взаимосвязи условий формирования и состава, строения, диэлектрических и магнитных свойств нанокомпозитов на основе опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы наночастицы оксидов Fe и Ti.

Экспериментальная часть

Получение нанокомпозитов. В качестве пористой матрицы использовали опаловые матрицы, состоящие из шаров рентгеноаморфного кремнезема диаметром *d* ≈ 260–270 нм. Структура опаловых матриц представляет плотнейшую упаковку со степенью заполнения пространства наносферами SiO,, равной ~74% (~26% объема опаловых матриц приходится на октаэдрические и тетраэдрические межсферические полости) [8]. Строение последовательно плотноупакованных слоев наносфер SiO, и вещества, заполняющего межсферические полости опаловых матриц, рассмотрено в работе [5]. Как показывают вычисления, в предположении жестких сфер октаэдрические и тетраэдрические полости должны иметь размеры (диаметры вписанных в них сфер) ~ 110 и ~ 60 нм (~0.41 d и ~0.22 d), соответственно. При идеальной форме сфер SiO, полости в опаловой матрице соединяются каналами, имеющими в сечении форму треугольника с вогнутыми стенками [5].

Опаловые матрицы получали реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты Si(OC₂H₅)₄ с раствором этанола в присутствии катализатора NH₃·H₂O. В ходе реакции сначала образуются мелкие разветвленные полимерные частицы кремнезема, которые за счет внутренней поликонденсации превращаются в аморфные частицы сферической формы. Сферические частицы SiO, в такой структуре имеют близкое к точечному соприкосновение. Далее последовательно проводили ряд операций по упрочнению образцов. В случае гидротермального упрочнения опаловых матриц при повышенных температурах и давлениях происходит перенос кремнезема в зону контакта сферических частиц SiO₂ с образованием прочных связей -Si-O-Si-. Следует отметить, что в реальных опаловых матрицах, прошедших процессы упрочнения, размеры полостей и каналов меньше теоретических.

Образцы нанокомпозитов на основе опаловых матриц, содержащих наночастицы оксидов Fe и Ti, готовили в два этапа. На первом этапе опаловые матрицы пропитывали (заполнение межсферических полостей) раствором нитрата Fe в 15%-ном растворе TiCl, в 10%-ном водном растворе соляной кислоты и подвергали низкотемпературной термообработке при 400°С. Описанную процедуру, включающую пропитку и низкотемпературную термообработку, повторяли до 9 раз. На втором этапе заполненные опаловые матрицы подвергали высокотемпературной термообработке в различных режимах: в атмосфере Н, при 800-1000°С; на воздухе при 1200°С; последовательно в Н₂ при 1000°С и на воздухе при 1200°С. Контролируемую термообработку нанокомпозитов в Н₂ проводили с использованием установки «Отжиг ТМ-6» (разработка «НИИ точного машиностроения», Зеленоград) [7]. Установка обеспечивала автоматическую обработку образцов в нагревательной камере по заданной программе. Параметры процесса термообработки образцов в Н₂ следующие: предварительная продувка реакционной камеры азотом – 20 мин; нагрев со скоростью 600 град/ч в потоке Н₂ (при давлении 5 атм); выдержка в течение 1-2 ч в потоке Н, при температуре 800-1000°С (при давлении H, 3-5 атм); охлаждение в Н, до 250°С. Высокотемпературную термообработку образцов на воздухе проводили при 1200°С в трубчатой печи.

Методы исследования строения, состава и измерения диэлектрических и магнитных характеристик нанокомпозитов. Строение опаловых матриц исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87. Идентификацию кристаллических фаз соединений Fe и Ti, синтезированных в межсферических полостях наносфер SiO₂, проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) (Си k_a -излучение, энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, вращение образца, величина шага 0.02°, непрерывный режим (1 град/мин)). Процесс синтеза (состав и строение нанокомпозитов) контролировали также методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света с использованием лазерного спектрометра LabRAM HR 800 (HORIBA Jobin-Yvon) (линия 632.8 нм He-Ne-лазера; мощность лазера < 300 мВт; площадь пятна луча ~4 мкм², глубина анализируемого слоя ~3 мкм), оснащенного приставкой для нагрева образцов ТНМЅ 600/720 (Linkam Scientific Instruments).

Частотные зависимости (в диапазоне 1 МГц – 3 ГГц) действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости (ε', ε'') и магнитной восприимчивости (μ' , μ''), а также тангенса потерь ($tg\delta_{\epsilon}, tg\delta_{\mu}$) нанокомпозитов измеряли на контроллере Agilent N5260A и анализаторе Agilent E4991A. Измерения намагниченности осуществляли с использованием SQUID магнетометра Quantum Design.

Результаты и их обсуждение

Состав нанокомпозитов на основе опаловых матриц. Для формирования нанокомпозитов использовали образцы опаловых матриц объемом > 1 см³ с диаметром наносфер SiO, $d \approx 260$ нм ($\Delta d < 5\%$, размер монодоменных областей > 0.1 мм³) (рис. 1). Различный фазовый состав и строение фаз материалов, синтезированных при высокотемпературной термообработке, зависел от состава пропитывающих растворов, числа пропиток и условий термической обработки нанокомпозитов. Вещества, полученные в межсферических полостях при низкотемпературной термообработке, представляют собой рентгеноаморфные оксиды металлов, которые при высокотемпературной обработке частично кристаллизуются. Синтезируемые оксиды на основе Fe и Ti заполняли до 15% объема межсферических полостей опаловых матриц.



Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности формирования объемного образца опаловой матрицы – упорядоченной упаковки наносфер SiO₂.

По рентгеновским дифрактограммам нанокомпозитов со степенью заполнения межсферических полостей ~10 и ~15% (6 и 9 пропиток) и подвергнутых высокотемпературной термообработке в H_2 при 800–1000°С, а также последовательно в H_2 при 1000°С и на воздухе при 1200°С, установлено наличие следующих кристаллических фаз: FeTi₂O₅ (пространственная группа *Bbmm*); TiO₂-рутил (*P*4₂/*mnm*) и TiO₂-анатаз (*I*4₁/*amd*) (рис. 2 и 3, где TiO₂-р и TiO₂-а – TiO₂-рутил и TiO₂-анатаз, соответственно). Размер областей когерентного рассеяния кристаллитов FeTi₂O₅ составлял 24–38 нм, а оксидов титана – 15– 60 нм, что меньше диаметров сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости опаловых матриц. В ряде случаев в зависимости от концентрации пропитывающих растворов при отжиге в H_2 при температурах $\leq 800^{\circ}$ С происходит образование оксида железа Fe₂O₃-гематит (*R*-3*c*) (рис. 3, кривая 1). Высокотемпературный отжиг на воздухе при 1200°С сопровождается образованием в небольших концентрациях кристаллических фаз SiO₂ (рекристаллизация рентгеноаморфного кремнезема): SiO₂-кристобалит (*P*4,2,2); SiO₂ (*I*2/*a*) и др. [4].



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами на основе оксидов Fe и Ti (полости заполнены на ~10%), полученных при термической обработке: *1* – в H₂ при 1000°C; *2* – на воздухе при 1200°C.



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами на основе оксидов Fe и Ti (полости заполнены на ~15%), полученных при термической обработке в H₂ при температурах: $I - 800^{\circ}$ C; $2 - 900^{\circ}$ C; $3 - 1000^{\circ}$ C.

Изменения фазовых соотношений в условиях ограниченной геометрии межсферических полостей иллюстрируется изменениями в спектрах КР. Спектры КР нанокомпозитов, содержащих кристаллиты оксидов Fe и Ti, представлены на рис. 4. Ширина и положение полос на спектрах КР полученных веществ меняются в зависимости от условий синтеза, определяющих состав и размер кристаллитов. На спектрах КР проявляются полосы от фаз FeTiO₃, FeTi₂O₅, TiO₂-рутил и TiO₂-анатаз. Изменения в положении полос в спектре КР наноструктурированных фаз TiO₂-анатаз и TiO₂-рутил обусловлены отклонением состава от стехиометрии [9].

Термообработка на воздухе при 1200°С приводит к увеличению концентрации фазы FeTiO₃, при этом опаловая матрица может быть описана как сплошной материал, содержащий 3D-подрешетку кристаллитов FeTiO₃ с размером областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей < 1 нм, что не позволяет их идентифицировать рентгеновской дифрактометрией. На рис. 4, кривая 4, показан спектр КР нанокомпозита, содержащий полосы, положение которых близко к положению полос в спектре нанокристаллического FeTiO₃ [10] (см. таблицу).



Рис. 4. Спектры КР нанокомпозитов, полученных при термообработке:

I – в H₂ при 1000°С; *2*, *3* – на воздухе при 1200°С;
4 – последовательно в H₂ при 1000°С и на воздухе при 1200°С.

На спектрах КР FeTiO₃ присутствуют полосы, связанные с колебательными модами связей оксидов железа, которые характеризуются Δv , равным 225, 339, 447, 613 (Fe₂O₃-гематит) и 665 см⁻¹ (Fe₂O₃-магемит). Размытая полоса при Δv 791 см⁻¹ соответствует рентгеноаморфному кремнезему и фазе SiO₂-кристобалит.

Общие полосы при Δv в области 138–146, 220– 235, 246–258, 286–298, 425–439 и 633–647 см⁻¹, характерные для оксидов титана, можно найти в спектрах

Колебательные моды FeTiO ₃	Сдвиг КР полос Δν, см-1	
	Эксперим. Данные	Литер. Данные [10]
A_{1g}	144	144
E_{1g}	203	200
E _{2g} или E _{3g}	225	224
А _{2g} или А _{3g}	339	336
A_{4g}	447	443
E_{4g}	615	612
E_{5g}	665	662

Спектры КР нанокристаллического FeTiO₃

КР нанокомпозитов на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены оксидами титана (TiO₂ и TiO), а также такими мультиферроиками, как титанаты редкоземельных элементов (P3Э) – оксотитанаты общей формулы R_2 TiO₅ и дититанаты R_2 Ti₂O₇, где R – P3Э (Er₂TiO₅, La₂TiO₅, Dy₂Ti₂O₇, Gd₂Ti₂O₇, Pr₂Ti₂O₇, Tb₂Ti₂O₇, Yb₂Ti₂O₇); дититанаты лития-цинка и висмута (Li₂ZnTi₃O₈ и Bi₂Ti₂O₇); титанаты свинца (PbTiO₃ и PbTi₃O₇) [5–7].

Нагревание полученных образцов на воздухе до 550°С (используется приставка для нагрева образцов к спектрометру КР) показывает перераспределение интенсивностей и уширение полос, причем у образца, содержащего нанокристаллиты FeTiO₃, не появляются полосы, принадлежащие FeTi₂O₅ и другим фазам (рис. 5). Отметим, что метод рентгеновской дифрактометрии выявил только максимумы, соответствующие оксидам титана и FeTi₂O₅. Можно предположить, что при синтезе соединений Ti и Fe в межсферических полостях опаловой матрицы возникают частицы FeTiO₃ с размером областей коге-



Рис. 5. Спектры КР опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены нанокристаллитами FeTiO₃ (образец получен при термообработке последовательно в H₂ при 1000°C и на воздухе при 1200°C). Съемка спектров КР при температурах: 20°C (1); 300°C (2); 550°C (3).

рентного рассеяния порядка 1 нм, что не позволяет их увидеть на рентгеновских дифрактограммах из-за размерного уширения дифракционных максимумов.

Диэлектрические и магнитные свойства исследуемых материалов. Результаты исследований частотных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и тангенса потерь опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами соединений Fe и Ti представлены на рис. 6–8.

Из рис. 6-8 видно, что 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. Изученные материалы являются так называемыми «плохими» диэлектриками с высокими потерями и развитой релаксационной поляризацией. Диэлектрические потери и проводимость на высоких частотах мало отличаются от аналогичных параметров опаловой матрицы с незаполненными межсферическими полостями. Измерения образцов, полученных при различных температурах синтеза, показали, что имеет место влияние на измеряемые параметры концентрации кристаллических фаз в составе синтезированных веществ

При низкой температуре у образцов, содержащих кластеры FeTiO₃, наблюдаются петли гистерезиса, обусловленные ферромагнетизмом. Для исследованных нанокомпозитов обнаружены два магнитных фазовых перехода [11]: один при температуре ~345 К и второй – около ~50 К. Намагниченность системы наночастиц FeTiO₃ в поле 1 кЭ, согласно [9], составляла при температурах в области 30 К величину порядка 0.1 А м²/кг. Для исследуемого образца намагниченность в указанной температурной области в поле 1 кЭ зависела от количества кластеров FeTiO₃, и при заполнении ~15% объема полостей составляла ~0.01 А·м²/кг. Подобное свойство означает, что количество фазы FeTiO, в исследуемом образце значительно меньше полного объема вещества, заполняющего межсферические полости.

Изменение характера температурной зависимости восприимчивости образца около 50 К может быть интерпретировано как переход в антиферромагнитное состояние в наночастицах FeTiO₃, присутствующих в межсферических полостях опаловой матрицы. Однако объемный FeTiO₃ не проявляет ферромагнитных свойств. Обнаруженные методом рентгеновской дифракции кристаллические фазы не демонстрируют заметных магнитных свойств в тех температурных областях, в которых видны магнитные фазовые переходы.



Рис. 6. Частотные зависимости действительной (ε') и мнимой (ε'') компонент диэлектрической проницаемости и тангенса потерь для опаловых матриц со степенью заполнения межсферических полостей: а) ~10%; б) ~15%.



Рис. 7. Частотные зависимости действительной (μ') и мнимой (μ'') компонент магнитной восприимчивости и тангенса потерь для опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены на ~15%.



Рис. 8. Частотные зависимости действительной и мнимой (ε' и ε'') компонент диэлектрической проницаемости (a) и магнитной восприимчивости (μ' и μ'') (б) и тангенса потерь для опаловой матрицы, межсферические полости которой частично заполнены кристаллитами оксидов Fe и Ti (фазы FeTiO₃, по данным спектроскопии KP, в образце нет).

Заключение

Рассмотрены особенности формирования нанокомпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер SiO₂ (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кластеры оксидов Fe и Ti. Образцы нанокомпозитов на основе опаловых матриц, содержащих наночастицы оксидов Fe и Ti, готовили в два этапа, включающие низкотемпературную – при 400°C и высокотемпературную в H₂ – при 800–1000°C и/или на воздухе при 1200°C термообработки. Высокотемпературная термообработка (на воздухе и в водороде) образцов нанокомпозитов, полученных при различных условиях пропитки и низкотемпературной термообработки, может приводить к формированию различной концентрации кристаллических фаз оксидов Fe и Ti. Изменения фазовых соотношений в условиях ограниченной геометрии межсферических полостей иллюстрируется изменениями в рентгеновских дифрактограммах и спектрах КР. По рентгеновским дифрактограммам фиксируется образование в полостях дититаната железа FeTi₂O₅ и оксидов титана TiO₂ со структурой рутила и анатаза. На спектрах КР проявляются полосы от фазы FeTiO₃, концентрация которой увеличивается при термообработке на воздухе при 1200°С, при этом опаловая матрица может быть описана как сплошной материал, содержащий 3*D*-подрешетку кристаллитов FeTiO₃ с размером областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей < 1 нм. Синтезируемые оксиды на основе Fe и Ti заполняли до 15% объема межсферических полостей опаловых матриц. Результаты исследований частотных зависимостей (в диапазоне 1 МГц – 3 ГГц) действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и тангенса потерь опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами оксидов Fe и Ti показывают, что диэлектрические потери низкие во всем диапазоне и мало зависят от частоты. Исследования позволили установить взаимосвязь между микроволновыми характеристиками и фазовым составом нанокомпозитов, содержащих кристаллические фазы FeTiO₃, FeTi₂O₅ и оксидов титана, а также получить данные, необходимые для применения подобных некристаллических неоднородных материалов с пространственной модуляцией (дисперсией) диэлектрических параметров в нанодиапазоне.

Синтезированные в полостях наночастицы показали слабые ферромагнитные свойства ниже

Список литературы:

1. Tang X., Hu K. // J. Materials Sci. 2006. V. 41. Is. 23. P. 8025–8028.

2. Varga T., Kumar A., Vlahos E., Denev S., Park M., Hong S., Sanehira T., Wang Y., Fennie C.J., Streiffer S.K., Ke X., Schiffer P., Gopalan V., Mitchell J.F. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 047601-1–047601-4.

3. Wilson N.C., Muscat J., Mkhonto D., Ngoepe P.E., Harrison N.M. // Phys. Rev. B 71. 2005. P. 075202-1–075202-9.

4. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Клещева С.М. // Российский химический журнал. 2012. Т. LVI. № 3-4. С. 155–162.

5. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Бовтун В. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 2. С. 66–73.

6. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Бовтун В., Багдасарян С.А. // Наукоемкие технологии. 2016. Т. 17. № 1. С. 54–59.

7. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Одиноков В.В., Бовтун В., Кемпа М., Нужный Д., Савинов М. // Наноиндустрия. 2016. № 4(66). С. 78–93.

8. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.

9. Hardcastle F.D. // Journal of the Arkansas Academy of Science. 2011. V. 65. P. 43–48.

10. Raghavender A.T., Hong N.H., Lee K.J., Jung M.-H., Skoko Z., Vasilevskiy M., Cerqueira M.F., Samantilleke A.P. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2013. V. 331. P. 129–132.

11. Шевченко Е.В., Чарная Е.В., Самойлович М.И., Бугаев А.С. Магнитные свойства опаловых матриц с наночастицами соединений титана и железа // Наноинженерия. Сб. науч. трудов VIII Междунар. науч.-техн. конф. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. С. 362–364.

температуры 345 К. При низкой температуре у образцов, содержащих кластеры FeTiO₃, наблюдаются петли гистерезиса, обусловленные ферромагнетизмом. Для исследуемых образцов намагниченность в указанной температурной области в поле 1 кЭ зависела от количества кластеров FeTiO₃ и при заполнении ~15% объема полостей, составляла ~0.01 А·м²/кг.

Понимание особенностей фазовых превращений и кристаллизации в полостях опаловых матриц при синтезе материалов заданного состава и строения позволяет создавать метаматериалы с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик.

Благодарности

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

References:

1. Tang X., Hu K. J. Materials Sci. 2006. V. 41. Is. 23. P. 8025–8028.

2. Varga T., Kumar A., Vlahos E., Denev S., Park M., Hong S., Sanehira T., Wang Y., Fennie C.J., Streiffer S.K., Ke X., Schiffer P., Gopalan V., Mitchell J.F. Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 047601-1–047601-4.

3. Wilson N.C., Muscat J., Mkhonto D., Ngoepe P.E., Harrison N.M. Phys. Rev. B 71. 2005. P. 075202-1–075202-9.

4. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Klescheva S.M. Russian Chemical Journal. 2012. V. LVI. № 3-4. P. 155–162. (in Russ.).

5. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bovtun V. Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 2. P. 66–73. (in Russ.).

6. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bovtun V., Baghdasaryan A.S. High Technologies. 2016. V. 17. № 1. P. 54–59. (in Russ.).

7. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Odinokov V.V., Bovtun V., Kempa M., Nuzhnyi D., Savinov M. Nanoindustry. 2016. № 4(66). P. 78–93. (in Russ.).

8. Belov N.V. The structure of ionic crystals and metal phases. Moscow: AN SSSR Publ. (Publ. of Academy of Sciences of the USSR), 1947. 237 p. (in Russ.).

9. Hardcastle F.D. Journal of the Arkansas Academy of Science. 2011. V. 65. P. 43–48.

10. Raghavender A.T., Hong N.H., Lee K.J., Jung M.-H., Skoko Z., Vasilevskiy M., Cerqueira M.F., Samantilleke A.P. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2013. V. 331. P. 129–132.

11. Shevchenko E.V., Charnaya E.V., Samoylovich M.I., Bugaev A.S. Magnetic properties of opal matrices with nanoparticles of titanium compounds and iron / Nanoengineering: Scientific proceed. of the VIII Int. Scientific-Tech. Conf. Moscow: MGTU im. Bauman, 2016. P. 362–364. (in Russ.).