

А.Ф. Белянин, А.С. Багдасарян, С.А. Багдасарян,
Е.Р. Павлюкова

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ***

Исследовано влияние условий получения на состав и строение нанокomпозитов на основе опаловых матриц (упорядоченных упаковок шаровых частиц SiO_2), в межшаровых пустотах которых были синтезированы различные вещества. Экспериментальная часть работы выполнена с образцами опаловых матриц с диаметром шаровых частиц $\text{SiO}_2 \approx 260$ нм. Нанокomпозиты формировали многократным заполнением опаловых матриц растворами солей (оксидов) металлов и выдержкой образцов при температуре $\approx 670 \dots 720$ К, после чего проводился отжиг при $970 \dots 1470$ К. Химические реакции и фазовые превращения веществ в пустотах опаловых матриц зависели от параметров отжига, а также химических свойств промежуточных соединений, их термической устойчивости и способности к взаимодействию с SiO_2 . Установлено формирование у нанокomпозитов кристаллических фаз: 1) SiO_2 ; 2) SiO_2 совместно с синтезируемыми в пустотах веществами; 3) только синтезируемых веществ; 4) SiO_2 совместно с синтезируемыми в пустотах веществами и продуктами взаимодействия веществ с SiO_2 . Получены нанокomпозиты с заполнением межшаровых пустот опаловых матриц металлами, сегнето- и пьезоэлектриками, мультиферроидными и другими веществами.

Ключевые слова: опаловые матрицы, нанокomпозиты, отжиг, фазовые превращения.

A.F. Belyanin, A.S. Bagdasaryan, S.A. Bagdasaryan,
E.R. Pavlyukova

**EFFECT OF THE GENERATION CONDITIONS ON THE COMPOSITION
AND STRUCTURE OF NANOCOMPOSITES BASED ON SILICON DIOXIDE**

The effect of the generation conditions on the composition and structure of nanocomposites based on opal matrixes (ordered packings of spherical SiO_2 particles), in the inter-spherical cavities of which the different substances have been synthesized, was studied. The experimental part of the work was performed with the samples of opal matrix having a diameter of SiO_2 spherical particles of ≈ 260 nm. Nanocomposites were formed by repeatedly filling opal matrixes with solutions of metal salts (oxides) and holding the samples at $\approx 670 \dots 720$ K, after which the bake out was made at $970 \dots 1470$ K. Chemical reactions and phase transformations of substances in cavities of opal matrixes depended on bake out parameters, as well as chemical properties of intermediates, their thermal stability and ability to interact with SiO_2 . The formation of crystalline phases in nanocomposites was defined: 1) SiO_2 ; 2) SiO_2 together with substances synthesized in cavities; 3) only synthesized substances; 4) SiO_2 jointly with substances synthesized in cavities and products of interaction of substances with SiO_2 . Nanocomposites with the filling of inter-spherical cavities of opal matrixes with metals, ferroelectrics and piezoelectrics, multiferroic and other substances have been obtained.

Keywords: opal matrixes, nanocomposites, bake out, phase transformations.

* Работа поддержана РФФИ (гранты 18-07-00282 А и 18-29-02076 МК).

Введение

Создание 3D-решеток нанокристаллитов различных веществ позволяет формировать композитные структуры с характеристиками, недостижимыми для массивных материалов. Для формирования трехмерных нанокомпозитов (метаматериалов) перспективно введение разнообразных веществ в пустоты нанометрового диапазона пористых материалов. В качестве пористого материала с упорядоченной решеткой пустот распространение получили опаловые матрицы – правильная укладка одинаковых по диаметру ($\Delta d \approx 4 \dots 6 \%$) шаровых частиц аморфного SiO_2 , диаметры которых в зависимости от условий формирования могут варьироваться от ≈ 200 до ≈ 700 нм [1–3]. Плотнейшая укладка шаровых частиц содержит упорядоченную систему сообщающихся пустот, занимающих $\approx 26 \%$ объема матрицы.

Нанокомпозиты на основе опаловых матриц перспективны в электронной технике при создании твердотельных СВЧ-устройств [4–8], в частности, они могут использоваться как магнитные носители и магнитные датчики [9–13], применяться в сенсорах, источниках электромагнитных излучений [14]. Генерация акустических волн и направленного рентгеновского излучения при лазерном воздействии на опаловые матрицы может использоваться при разработке и изготовлении различных устройств для медицины, рентгенографии [15]. Опаловые матрицы применимы для культивирования на них клеток различных типов, в том числе стволовых, а также поддержки дифференцирования клеток в разных направлениях в соответствии с особенностями мест трансплантации [16–19]. Получение биоматериалов с требуемыми функциональными характеристиками заключается в моделировании свойств, определяющих совместимость минеральных (опаловых матриц) и клеточных материалов. Таким образом, опаловые матрицы могут быть пригодными для использования при создании биоискусственных трансплантатов органов и тканей.

Вещества вводят в пустоты пористой матрицы преимущественно их синтезом непосредственно в пустотах [20, 21]. Проблемой получения метаматериалов заданного состава и строения на основе опаловых матриц является химическая активность синтезируемых в нанопустотах веществ. Работа посвящена изучению влияния условий синтеза на кристаллизацию веществ в пустотах опаловых матриц.

Методика эксперимента

Опаловые матрицы получали из раствора следующего состава: 1 часть гидроксида аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 50 частей этанола и 1,6 частей тетраэфира ортокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Нанокомпозиты формировали в два этапа. На первом этапе в пустотах опаловых матриц получали оксиды с применением многократного (до 25 циклов) заполнения образцов растворами солей (оксидов) и выдержки образцов при $\approx 670 \dots 720$ К в течение ≈ 1 ч. Пустоты опаловых матриц заполняли растворами: 1) нитратов, хлоридов или фосфатов металлов в воде, водно-спиртовой смеси, водных растворах соляной (HCl), ортофосфорной (H_3PO_4) или борной (H_3BO_3) кислот; 2) оксидов металлов в 10%-м растворе HCl . На втором этапе образцы отжигали при $970 \dots 1470$ К в течение $4 \dots 24$ ч на воздухе или в водороде (H_2). Были получены нанокомпозиты с заполнением синтезируемыми веществами до 60 % объема межшаровых пустот.

Строение опаловых матриц и нанокомпозитов изучали на растровом (Carl Zeiss Supra 40-30-87) и просвечивающем (JEM 200C) электронных микроскопах. Состав нано-

композитов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6000 (Cu-K α излучение) и лазерного спектрометра комбинационного рассеяния света Lab-RAM HR800 (линия 632,8 нм He-Ne лазера).

Результаты и их обсуждение

Строение опаловых матриц и нанокомпозитов. В работе использовали образцы опаловых матриц объемом 0,5...1 см³ с диаметром шаровых частиц SiO₂ \approx 260 нм ($\Delta d \approx 4\%$) (рис. 1, а, б).

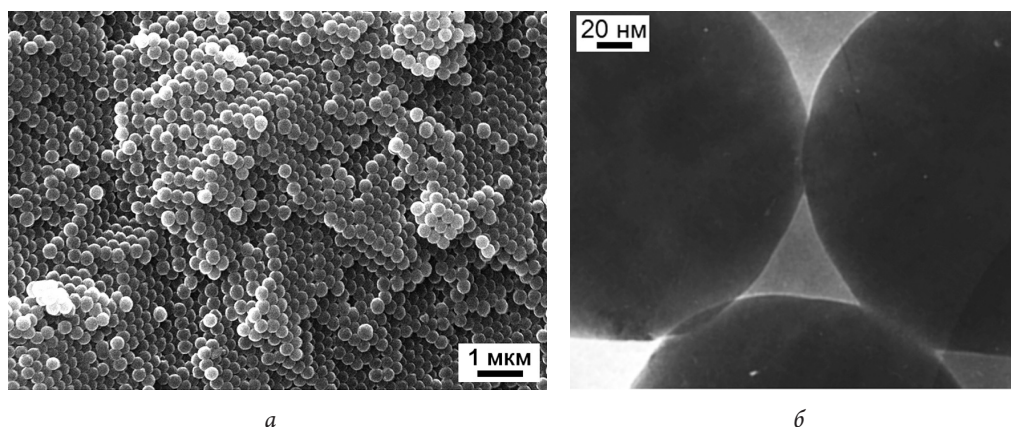


Рис. 1. Сканирующая (а) и просвечивающая (б) электронная микроскопия опаловых матриц

Упаковка шаровых частиц SiO₂ образует решетку, имеющую тетраэдрические (Т1, Т2) и октаэдрические (Ок) пустоты (рис. 2, а, б). На рисунке 2, в, г представлены объемные модели опаловых матриц и вещества, полностью заполнившего межшаровые пустоты. На рисунке 2, б, г на гранях тетраэдров и октаэдров приведены вогнутые линии сечений межшаровых пустот, а на рисунке 2, д представлена форма синтезированного материала, полностью заполнившего межшаровые пустоты.

Кристаллизация SiO₂ при отжиге опаловых матриц. На рентгенограммах опаловых матриц, отожженных при температурах < 1470 К, дифракционных максимумов от SiO₂ не обнаружили из-за малого < 1 нм размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния). Рентгеновской дифрактометрией опаловых матриц, отожженных на воздухе при \geq 1470 К, установлено образование фазы SiO₂-кристаллит (пространственная группа P₄2₁2), имеющей размер кристаллитов \approx 20 нм.

Образование рентгеноаморфных фаз синтезируемых веществ и кристаллизация SiO₂. В процессе отжига образцов опаловых матриц, пустоты которых заполнены аморфными веществами, при 970...1470 К происходила кристаллизация SiO₂. На рисунке 3 представлены рентгенограммы нанокомпозитов при формировании одной кристаллической фазы SiO₂: SiO₂-кристаллит (P₄2₁2) (рис. 3, кривая 1) или SiO₂-тридимит (P₆₃/mnc) (рис. 3, кривая 2). При высоких температурах возникает локальное давление в местах контакта шаровых частиц аморфного SiO₂, при котором SiO₂ последовательно превращается в SiO₂-коэсит (C2/c), а затем в SiO₂-стишовит (P₄₂/mnm).

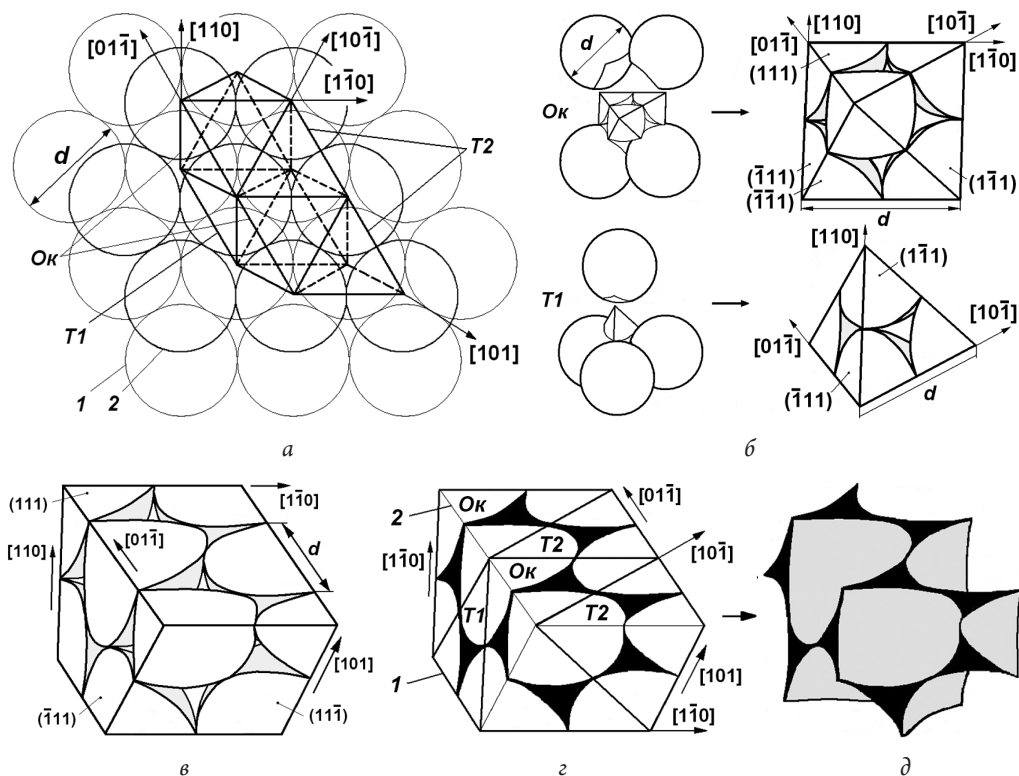


Рис. 2. Два (1, 2) уровня шаровых частиц SiO_2 (а); геометрическое представление полигонических октаэдра и тетраэдра (б); объемные фрагменты (вырез по плоскостям $\{111\}$): в – опаловой матрицы; г – нанокompозита; д – вещества, заполнившего пустоты

Кристаллические фазы SiO_2 -коэсит, SiO_2 -китит ($P4_12_1$) и SiO_2 -стишовит, образующиеся при высоких давлениях и температурах, были получены только в парах с другими кристаллитами SiO_2 : SiO_2 -коэсит и SiO_2 -стишовит с SiO_2 -кварц ($P3_221$); SiO_2 -китит с SiO_2 -кristобалит ($P4_12_2$) и SiO_2 -кварц ($P3_221$).

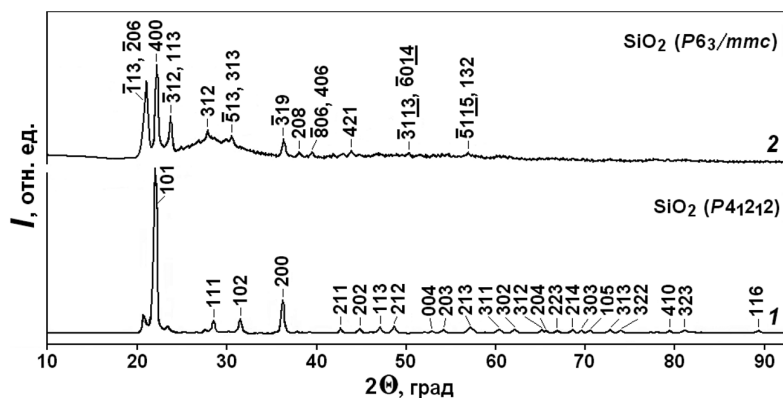


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц, пустоты которых заполнены аморфными оксидами Y (1) и Pb (2)

Белянин А.Ф. и др. Влияние условий получения на состав и строение нанокompозитов...

Ниже приведены примеры кристаллизации в нанокompозитах двух фаз SiO_2 без образования кристаллических фаз синтезируемых в пустотах веществ.

1. При заполнении пустот раствором солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O и отжига (1170 К, 24 ч) образуются кристаллиты – SiO_2 -китит ($P4_32_12$) и SiO_2 -кристобалит ($P4_22_12$).

2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O (1170 К, 4 ч) – SiO_2 -кварц ($P3_221$) и SiO_2 ($I2/a$).

3. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в HCl (1220 К, 4 ч) – SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$) и SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$).

4. $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и TiCl_3 в HCl (1170 К, 4 ч) – SiO_2 -кварц ($P3_221$) и SiO_2 ($I2_12_12_1$).

5. In_2O_3 и MnO в HCl (1070 К и 1170 К, 4 ч) – SiO_2 -кварц ($P3_221$) и SiO_2 -стишовит ($P4_2/mmm$);

6) LiNO_3 в H_3BO_3 (970 К, 4 ч) – SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$) и SiO_2 -стишовит ($P4_2/mmm$); SiO_2 ($I\bar{4}2d$).

На рисунке 4 представлены рентгенограммы, показывающие образование 2-3-х фаз SiO_2 . В различных сочетаниях происходила кристаллизация фаз: SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$) (рис. 4, кривые 1, 2, 7); SiO_2 -кварц ($P3_221$) (рис. 4, кривые 2, 3, 4, 5); SiO_2 ($I2/a$) (рис. 4, кривая 3); SiO_2 ($I2_12_12_1$) (рис. 4, кривая 4); SiO_2 ($I\bar{4}2d$) (рис. 4, кривая 7); SiO_2 -китит ($P4_32_12$) (рис. 4, кривая 1); SiO_2 -стишовит ($P4_2/mmm$) (рис. 4, кривые 5, 7); SiO_2 -кварц ($P3_221$) (рис. 4, кривая 6). Кристаллизация фаз SiO_2 при одинаковом составе аморфных оксидов зависела от температуры отжига (рис. 4, кривые 1, 2).

Образование при отжиге кристаллических фаз только синтезируемых веществ.

Ниже приведены примеры образования в нанокompозитах кристаллических фаз только синтезируемых веществ.

1. При заполнении раствором солей $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ и TiCl_3 в HCl (1170 К, 4 ч) в пустотах опаловых матриц образуется кристаллическая фаза $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fd3m$).

2. $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ и TiCl_3 в HCl (1170 К, 4 ч) – $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fd3m$).

3. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и TiCl_3 в HCl (1120 К, 4 ч) – BaTiO_3 -перовскит ($P4mm$).

На рис. 5, кривая 1, представлена рентгенограмма нанокompозита, показывающая образование при отжиге образца только кристаллической фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fd3m$). При других параметрах отжига совместно с $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ образуется фаза TiO_2 -рутил ($P4_2/mmm$). Также в пустотах были получены кристаллические фазы: LaMn_2O_5 ($Pbam$) (рис. 5, кривая 2); TiO_2 -рутил ($P4_2/mmm$); (рис. 5, кривая 3); FeO ($Fm3m$) (рис. 5, кривая 4); BaTiO_3 -перовскит ($P4mm$) (рис. 5, кривая 5); Ni_3Fe ($Pm3m$) (отжиге в H_2 при 1000 К) (рис. 5, кривая 6).

Образование при отжиге кристаллитов синтезируемых веществ одновременно с рекристаллизацией SiO_2 . Ниже приведены примеры образования при отжиге образцов кристаллических фаз синтезируемых в пустотах веществ совместно с кристаллизацией SiO_2 .

1. При заполнении раствором солей LiNO_3 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в H_3PO_4 и отжига (1070 К, 4 ч) в пустотах опаловых матриц образуются кристаллические фазы P_2O_5 ($Fdd2$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$).

2. LiNO_3 в H_3BO_3 (1170 К, 4 ч) – $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ ($Pb2_1a$); SiO_2 -кварц ($P3_221$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$).

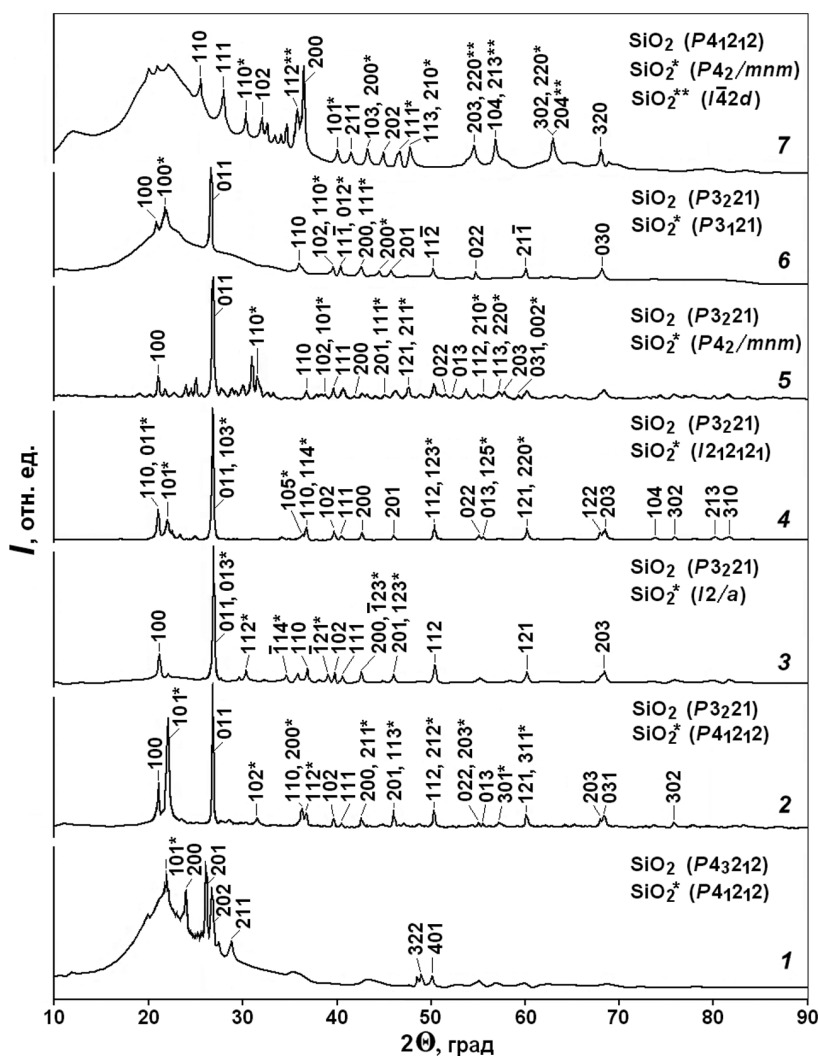


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц, пустоты которых заполнены аморфными оксидами: Вi и Fe (1170 К, 24 ч (1); 1270 К, 4 ч (2)); Со и Сu (1170 К, 4 ч) (3); Gd и Ti (1170 К, 4 ч) (4); In и Mn (1170 К, 4 ч) (5); Ba (1170 К, 4 ч) (6); Li и B (970 К, 4 ч) (7)

3. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и TiCl_3 в HCl (1420 К, 4 ч) – TiO_2 -рутил ($P4_2/mnm$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$).
4. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и TiCl_3 в HCl (1170 К, 12 ч) – NiTiO_3 ($R\bar{3}$); $\text{Ni}_{2.44}\text{Ti}_{0.77}\text{O}_4$ ($Fd\bar{3}m$); NiO ($Fm\bar{3}m$); SiO_2 (Pc).
5. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O (1070 К, 4 ч) – Zn_2SiO_4 ($R\bar{3}$); SiO_2 -кварц ($P6_22$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$).
6. LiNO_3 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в H_3PO_4 (1270 К, 4 ч) – LiCoPO_4 ($Pnma$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$).
7. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и TiCl_3 в HCl (1220 К, 4 ч) – $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($P2_1$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$).

8) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ и TiCl_3 в HCl (1220 К, 4 ч) – Er_2TiO_5 (гексагональная сингония); SiO_2 ($I2/a$).

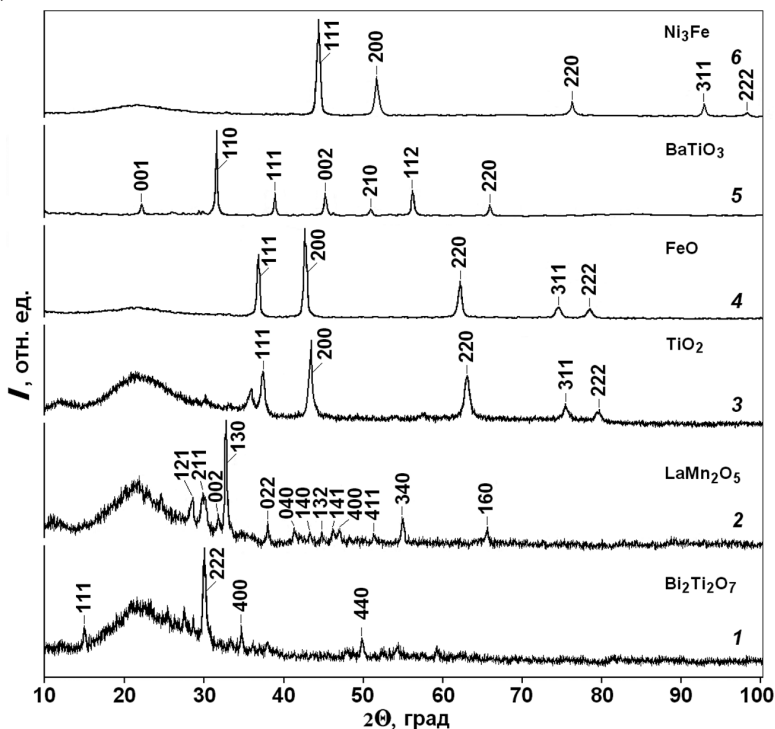
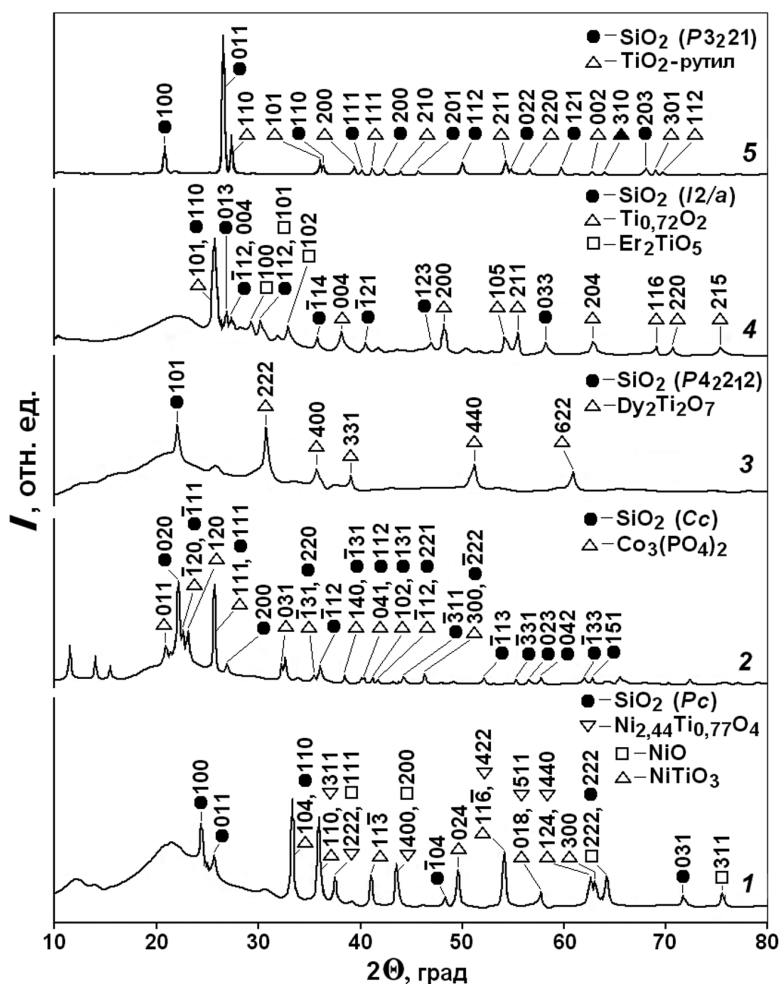


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц, пустоты которых заполнены кристаллитами: $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1); LaMn_2O_5 (2); TiO (3); FeO (4); BaTiO_3 (5); Ni_3Fe (6)

Совместно с синтезируемыми в пустотах опаловых матриц кристаллитами соединений заданного состава образуется одна (рис. 6, а) или две (рис. 6, б) фазы SiO_2 . Установлено образование кристаллитов диоксидов кремния: SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -кварц ($P3_221$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$); SiO_2 (Pc); SiO_2 -тридимит (орторомбическая сингония); SiO_2 -кварц ($P6_222$); SiO_2 ($P4_12_12$), SiO_2 -коэсит ($C2/c$); SiO_2 -стишовит ($P4_2/mmm$) и др. По рентгенограмме опаловой матрицы, пустоты которой содержали соединения на основе Ni и Ti, обнаружены кристаллиты: NiTiO_3 ($R\bar{3}$); Ni_2TiO_4 ($Fd\bar{3}m$); NiO ($Fm\bar{3}m$) и SiO_2 (Pc) (рис. 6, а, кривая 1). На рентгеновской дифрактометрии опаловых матриц, пустоты которых содержали соединения на основе Li, Co и P, обнаружены кристаллиты: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ($P2_1/b$); SiO_2 -коэсит ($C2/c$) (рис. 6, а, кривая 2). При заполнении пустот соединениями на основе Dy, Er и Ti обнаружены кристаллиты $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fd\bar{3}m$) и SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$) (рис. 6, а, кривая 3); Er_2TiO_5 (гексагональная сингония); $\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$ -анатаз ($I41/amd$) и SiO_2 ($I2/a$) (рис. 6, а, кривая 4); TiO_2 -рутил ($P4_2/mmm$) и SiO_2 -кварц ($P3_221$) (рис. 6, а, кривая 5).

При заполнении пустот опаловых матриц соединениями на основе Er и Ti обнаружены кристаллиты: $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fd\bar{3}m$); SiO_2 -кварц ($P3_221$) и SiO_2 -коэсит ($C2/c$) (рис. 6, б, кривая 1), а при заполнении оксидами на основе Zn – кристаллиты: ZnO ($P6_3mc$); SiO_2 -кварц ($P6_222$) и SiO_2^* -кristобалит ($P4_12_12$) (рис. 6, б, кривая 2). Рентгеновская дифрактомет-

рия опаловых матриц, пустоты которых содержат соединения на основе Ni и Ti (отжиг при 1070 К), позволила установить кристаллиты: InMnO_3 ($P2_1/n$); SiO_2 -кварц ($P3_221$) и SiO_2^* -стишовит ($P4_2/mnm$) (рис. 6, б, кривая 3). При заполнении соединениями на основе Co и P установлены кристаллиты LiCoPO_4 ($Pnma$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$) и SiO_2^* -тридимит ($P6_3/mmc$) (рис. 6, б, кривая 4). Рентгенофазовый анализ образца опаловой матрицы с синтезированными в пустотах кристаллитами $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($P2_1$) показал образование SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$) и SiO_2^* -тридимит ($P6_3/mmc$) (рис. 6, б, кривая 5). Анализ нанокompозитов с титанатами других (помимо Pr) редкоземельных металлов позволил установить кристаллиты: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (все – $Fd3m$); Er_2TiO_5 (гексагональная сингония); а также TiO_2 -рутил ($P4_2/mnm$) и $\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$ -анатаз ($I41/amd$). В нанокompозитах, содержащих указанные титанаты редкоземельных металлов, образовывались кристаллиты SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$) и SiO_2 ($I2/a$).



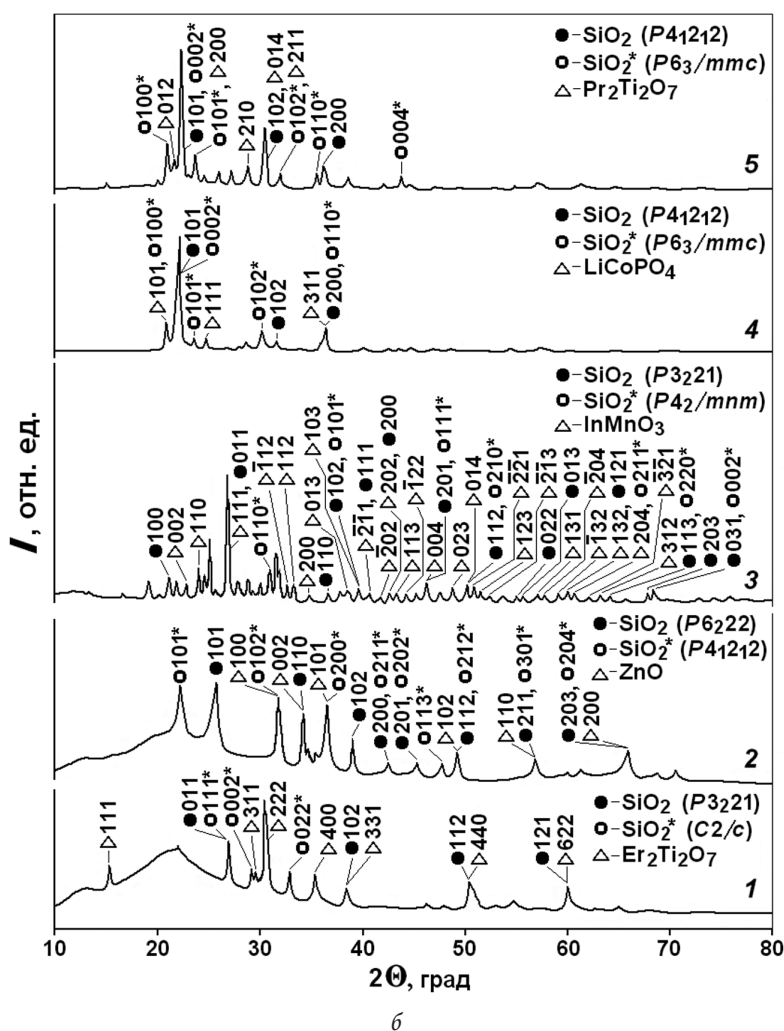


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц, пустоты которых содержат кристаллиты: а – оксидов Ni и Ti (1); $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (2); $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3); Er_2TiO_5 и $\text{Ti}_{0.72}\text{O}_3$ (4); TiO_2 -рутил (5); б – $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1); ZnO (2); InMnO_3 (3); LiCoPO_4 (4); $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (5)

Рентгенофазовый анализ образцов опаловых матриц, содержащих в пустотах титанаты свинца, показал образование кристаллитов PbTiO_3 ($P4mm$); SiO_2 -кристобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$) и SiO_2 ($I2/a$). Для нанокомпозита на основе опаловой матрицы и PbTiO_3 по спектрам комбинационного рассеяния света показан фазовый переход PbTiO_3 от тетрагональной ($P4mm$) в кубическую сингонию ($Pm3m$) при нагреве образца до температуры 820 К (рис. 7, а). Во всем температурном интервале на спектрах комбинационного рассеяния света присутствуют полосы от кристаллитов SiO_2 . Значения сдвига комбинационного рассеяния света ($\Delta\nu$) и уширения полос на спектрах композитных материалов зависят от размера кристаллитов, синтезированных в пустотах веществ.

Спектры комбинационного рассеяния света образцов опаловых матриц, содержащих в пустотах кристаллиты $TbMn_2O_5$, представлены на рисунке 7, б. В отличие от измеренных при температуре $T \approx 290$ К на спектрах комбинационного рассеяния света, измеренных при температурах 570 и 820 К, наблюдали перемещение полос, как в сторону увеличения, так и уменьшения значений $\Delta\nu$, и проявление дополнительных полос. Подобные изменения спектров характерны для всех исследованных в настоящей работе манганитов редкоземельных металлов. Полосы при $\Delta\nu$ 211...214 и 475...489 cm^{-1} характерны для кристаллитов SiO_2 (рис. 7, б).

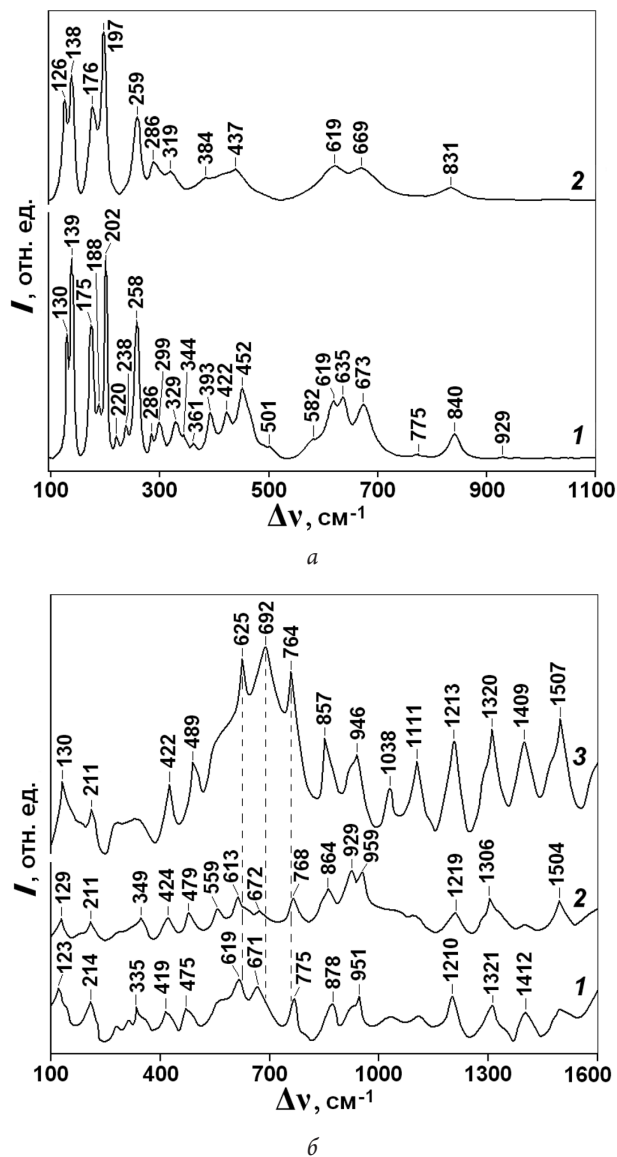


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния света опаловых матриц, пустоты которых содержат: а – $RbTiO_3$ ($T = 290$ (1) и 820 К (2)); б – $TbMn_2O_5$ ($T = 290$ (1), 570 (2) и 820 К (3))

По рентгенограммам нанокompозитов установлено наличие следующих кристаллических фаз манганитов редкоземельных металлов типа $R\text{MnO}_3$: NdMnO_3 ($Pbnm$); LaMnO_3 ($R\bar{3}c$); YMnO_3 ($P6_3cm$) и RMn_2O_5 : ErMn_2O_5 ($Pbam$); GdMn_2O_5 ($Pbam$); LaMn_2O_5 ($Pbam$); NdMn_2O_5 ($Pbam$); TbMn_2O_5 ($Pbam$); YbMn_2O_5 ($Pbam$). При получении манганитов La в зависимости от условий синтеза формировались фазы LaMnO_3 или LaMn_2O_5 . В образцах манганитов редкоземельных металлов, синтезированных при температуре ≥ 1070 К, установлены следующие кристаллиты диоксида кремния: SiO_2 ($P3_22_1$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$) и SiO_2 -коэсит ($C2/c$), а при синтезе титанатов редкоземельных металлов – SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$); SiO_2 -тридимит ($P6_3/mmc$) и SiO_2 ($I2/a$).

Взаимодействие синтезируемых веществ с SiO_2 . В ряде интервалов температур отжига в зависимости от концентраций заполняющих пустоты растворов синтезируемый материал взаимодействовал с SiO_2 с образованием кремнийсодержащих соединений. Ниже приведены примеры взаимодействия синтезируемых веществ с SiO_2 .

1. При заполнении пустот опаловых матриц раствором солей LiNO_3 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в H_3PO_4 и отжига (1170 К, 12 ч) образуются кристаллические фазы $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$; ($R\bar{3}c$); SiO_2 -тридимит (орторомбическая сингония); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$).

2. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{V}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O (1170 К, 4 ч) – Ni_2SiO_4 ($Fd\bar{3}m$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$).

3. LiNO_3 и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O (1170 К, 4 ч) – $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($Ccc2$); SiO_2 -кварц ($P3_22_1$).

4. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O (1150 К, 4 ч) – $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ($R\bar{3}c$); SiO_2 ($P4_12_12$).

5. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O (1170 К в Ar, 4 ч) – FeSi ($P2_13$); Fe_2Si ($P\bar{3}m$); $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ ($Pbnm$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$).

6. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O (1070 К, 4 ч) – $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ($R\bar{3}c$); Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$); SiO_2 ($P4_12_12$).

При синтезе соединений на основе титанатов Li – Zn формировалась фаза $\text{Li}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$ ($Ccc2$); оксида Zn – Zn_2SiO_4 -вилемит ($R3$); соединений на основе Fe – $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ ($Pbnm$) и Fe_2Si ($P\bar{3}m$). При синтезе оксидов Yb и Mn формировалась фаза $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$ ($I\bar{4}c2$); оксидов Co и Mn – Co_2SiO_4 ($Pbnm$); оксидов Mn и Y – Y_2SiO_5 ($P2_1/c$); оксидов Nd и Mn – $\text{Nd}_4\text{Mn}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ($P63/m$); оксидов Zn и Mn – MnSiO_3 ($P2_1/c$); оксида Dy – $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($Pbam$); оксидов Li и Ni – $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ($R\bar{3}c$); оксидов Ni и V – Ni_2SiO_4 ($Fd\bar{3}m$); оксидов Li и Nd – $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($Ccc2$); оксидов Bi и Fe – $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ($R\bar{3}c$); оксидов Fe – FeSi ($P2_13$); Fe_2Si ($P\bar{3}m$); $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ ($Pbnm$). Помимо манганитов редкоземельных металлов происходило образование соединений, содержащих Mn и Si: $\text{MnMn}_6\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ ($I4_1/acd$); $\text{Nd}_4\text{Mn}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ($P6_3/m$).

При взаимодействии синтезируемых веществ с SiO_2 параллельно могут формироваться кристаллические фазы SiO_2 . Таким образом, образование кремнийсодержащих соединений происходит как без формирования, так и с формированием кристаллических фаз SiO_2 (рис. 8). При синтезе соединений на основе оксидов Pb и Mn в результате взаимодействия с SiO_2 формировались фазы $\text{Pb}_3\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ ($C2221$); SiO_2 -кristобалит ($P4_12_12$) (рис. 8, кривая 1); оксидов Sr – $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ($C2$); SiO_2 -кварц ($P3_22_1$) (рис. 8, кривая 2); оксидов Y и Fe – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($C2/m$); SiO_2 -кварц ($P3_22_1$) (рис. 8, кривая 3).

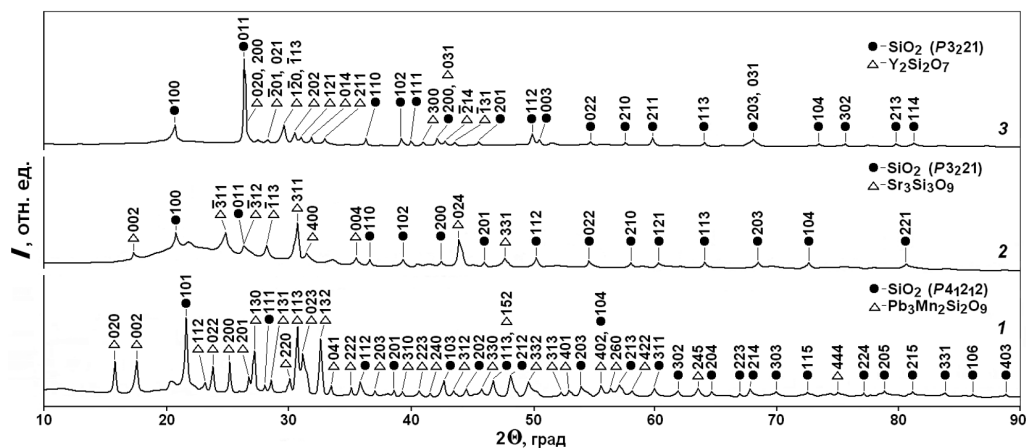


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы нанокomпозитов на основе опаловых матриц, содержащих в пустотах кристаллиты $Pb_3Mn_2Si_2O_9$ (1); $Sr_3Si_3O_9$ (2); $Y_2Si_2O_7$ (3)

Начало взаимодействия с SiO_2 соединений, содержащих Ba, Sr или Zn, имело место в области 1120... 1170 К, тогда как для оксидов Ti и лантаноидов подобное взаимодействие не наблюдалось до 1470 К. При температурах ≥ 1270 К происходило взаимодействие с SiO_2 синтезируемых в пустотах веществ, содержащих Pb. Форма включений синтезированных веществ зависела от условий синтеза и в основном представляла равноосные частицы (рис. 9, а, б).

При температурах отжига < 970 К оксиды Zn с SiO_2 не взаимодействовали (рис. 9, а). Взаимодействие оксидов Zn с SiO_2 приводило к значительному деформированию шаровых частиц SiO_2 (рис. 9, в). Аналогичная картина наблюдалась при синтезе соединений на основе Zn совместно с другими металлами. При введении соединений, содержащих Sr, например, смеси оксидов La, Sr и Mn, при температурах отжига > 1070 К происходило их взаимодействие с SiO_2 и изменение формы шаровых частиц. Была установлена слабая деформация шаровых частиц SiO_2 при взаимодействии с оксидами Ba. Взаимодействие с SiO_2 для таких минерализаторов, как Ba, Sr, Pb, Zn, начиналось при 1070... 1120 К, тогда как для титана, лантаноидов, иттрия и некоторых других – не наблюдалось вплоть до 1470 К. Было показано, что температура начала кристаллизации рентгеноаморфного SiO_2 лежит в диапазоне 1120... 1220 К, заметно снижаясь при попадании в пустоты указанных минерализаторов. По указанной причине для устойчивой кристаллизации в пустотах опаловых матриц выбранных материалов наиболее эффективной является область 1170... 1220 К.

Часто кремнийсодержащие фазы кристаллизуются без формирования кристаллических фаз SiO_2 , например, кристаллические фазы силикатов на основе редкоземельных и переходных металлов и различных соединений заданного состава. Ниже приведены примеры указанных взаимодействий.

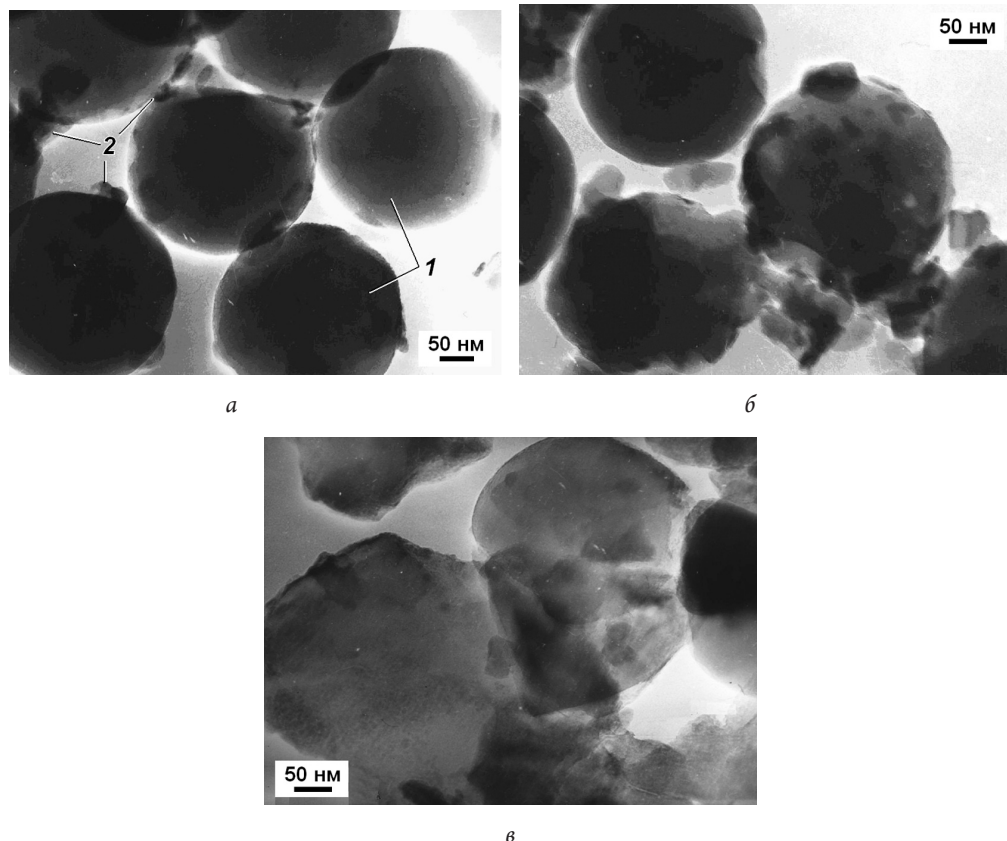


Рис. 9. Просвечивающая электронная микроскопия нанокompозитов на основе опаловых матриц, содержащих в пустотах оксиды металлов: *а* – Mn, Co, Zn и Fe (отжиг при 970 К; 1 – шаровые частицы SiO₂, 2 – синтезированные в пустотах кристаллиты); *б* – La и Mn (1270 К); *в* – Zn с образованием Zn₂Si₃O₅ (1370 К)

1. При заполнении раствором Yb(NO₃)₃ и Mn(NO₃)₂ в H₂O и отжига (1270 К, 4 ч) в пустотах опаловых матриц образуются (Mn₂O₃)₃MnSiO₃ (*I4̄c2*); Mn₂O₃ (*Ia3̄*).

2. Co(NO₃)₂ и Mn(NO₃)₂ в H₂O (1170 К, 4 ч) – Co₂SiO₄ (*Pbnm*).

3. Zn(NO₃)₂ и Mn(NO₃)₃ в H₂O (1170 К, 4 ч) – Zn₂SiO₄-вилемит (*R3̄*).

4. Mn(NO₃)₂ и YCl₃ в H₂O (1070 К, 4 ч) – Y₂SiO₅ (*P2₁/c*); YMnO₃ (*P6₃/mmc*); Mn₂O₃ (*Ia3̄*).

5. Nd(NO₃)₃ и Mn(NO₃)₂ в H₂O (1170 К, 4 ч) – Nd₄Mn(SiO₄)₃O (*P63/m*).

6. Zn(NO₃)₂ и Mn(NO₃)₂ в H₂O (1170 К, 12 ч) – ZnMn₂O₄ (*I4₁/amd*); MnSiO₃ (*P2₁/c*).

7. Dy(NO₃)₃ и TiCl₃ в HCl (1170 К, 4 ч) – Dy₂Ti₂O₇ (*Fd3̄m*); Dy₂Si₂O₇ (*Pbam*).

Помимо указанных выше, в пустотах формировались кристаллиты Li₂Si₂O₅ (*Ccc2*); Sr₃Si₃O₉ (*C2*); Y₂Si₂O₇ (*C2/m*); Pb₃Mn₂Si₂O₉ (*C2221*); Si₅(PO₄)₆O (*R3̄c*); MnMn₆O₈(SiO₄) (*I4₁/acd*); Ni₂SiO₄ (*Fd3̄m*); Li₂(Si₂O₅) (*Ccc2*); Bi₄(SiO₄)₃ (*R3̄c*); FeSi (*P2₁3*); Fe₂Si (*P3̄m*) и др.

Заключение

Функциональные свойства и эффективность применения опаловых матриц и нанокомпозитов на их основе зависят от состава и строения введенных в нанопустоты веществ. Понимание особенностей кристаллизации веществ в структурных пустотах опаловых матриц позволит производить ранее неизвестные композитные метаматериалы с трудно достижимыми или невозможными в существующих материалах свойствами.

Публикуется с разрешения «Журнала радиоэлектроники»

Библиографические ссылки

1. 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, vol. 15, no. 20, pp. 12979–12988.
2. Miguez H., Blanco A., Lopez C., Meseguer F., Yates H.M., Pemble M.E., Lopez-Tejiera F., Garcia-Vidal F.J., Sanchez-Dehesa J. Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal-semiconductor composites. *J. of lightwave technology*, 1999, vol. 17, no. 11, pp. 1975–1981.
3. Tuyen L.D., Wu C.Y., Anh T.K., Minh L.Q., Kan H-C., Hsu C.C. Fabrication and optical characterization of SiO₂ opal and SU-8 inverse opal photonic crystals. *J. of experimental nanoscience*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 198–204.
4. Armstrong E., O'Dwyer C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage. *J. of materials chemistry C*, 2015, vol. 3, pp. 6109–6143.
5. Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Electrodynamics of metamaterials*. World Scientific and Imperial College Press, 2007, 200 p.
6. Kong J.A. Electromagnetic wave interaction with stratified negative isotropic media. *Progress In Electromagnetics Research, PIER*, 2002, vol. 35, pp. 1–52.
7. Rinkevich A.B., Perov D.V. Electromagnetic field inhomogeneity in artificial crystals with ferrimagnetic particles. *Doklady Physics*, 2018, vol. 63, no. 7, pp. 269–271.
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. *Zhurnal Radioelektroniki = Journal of Radio Electronics*, 2020, no. 3, p. 6.
9. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Amira T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 2003, vol. 426, pp. 55–58.
10. Hill N.A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The journal of physical chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 6694–6709.
11. Inomata A., Kohn K. Pyroelectric effect and possible ferroelectric transition of helimagnetic GdMn₂O₅, TbMn₂O₅ and YMn₂O₅. *J. of physics condensed matter*, 1996, vol. 8, no. 15, pp. 2673–2678.
12. Bramwell S.T., Field M.N., Harris M.J., Ivan M.J. Bulk magnetization of the heavy rare earth titanate pyrochlores – a series of model frustrated magnets. *J. of physics condensed matter*, 1999, vol. 12, p. 483.
13. Строение, диэлектрические и магнитные свойства нанокомпозитов на основе опаловых матриц, фосфатов и ванадатов металлов / А.Ф. Белянин, А.С. Багдасарян, Ю.В. Гуляев, А.И. Юрин, Е.Р. Павлюкова // *Журнал радиоэлектроники*. 2019. № 5. С. 4.

Белянин А.Ф. и др. Влияние условий получения на состав и строение нанокompозитов...

14. *Tcherniega N.V., Kudryavtseva A.D., Kuznetsova M.V., Shevchenko M.A., Baranov A.N., Belyanin A.F., Borisov V.V., Karpov M.A., Rozinskii D.V.* Directed UV and X-ray generation in nanomaterials at the optical excitation. *J. of Physics: Conference Series*. 10, Irreversible Processes in Nature and Technics, 2019, p. 012054.
15. Рентгеновское излучение при лазерном воздействии на опаловые матрицы / А.Ф. Белянин, А.С. Багдасарян, С.А. Багдасарян, В.В. Борисов, Е.Р. Павлюкова // Журнал радиоэлектроники. 2019. № 6. С. 15.
16. Биосовместимые наноматериалы на основе опаловых матриц / А.Ф. Белянин, А.С. Багдасарян, Ю.В. Гуляев, Н.С. Сергеева, С.А. Багдасарян, Е.Р. Павлюкова // Журнал радиоэлектроники. 2019. № 5. С. 7.
17. Изучение строения биосовместимых наноматериалов на основе диоксида кремния / А.Ф. Белянин, А.С. Багдасарян, Н.С. Сергеева, С.А. Багдасарян, Е.Р. Павлюкова // Журнал радиоэлектроники. 2020. № 4. С. 6.
18. *Gulyaev Y.V., Bagdasaryan A.S., Belyanin A.F., Bagdasaryan S.A. and Pavlyukova E.R.* Nanocomposites Based on Opal Matrixes and Magnetic Materials for Medical Electronics: 2020 XXXIIIrd General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science, Rome, Italy, 2020, pp. 1-2. doi: 10.23919/URSIGASS49373.2020.9232252.
19. *Urusov V.S., Samoilovich M.I., Sergeeva N.S., Belyanin A.F., Shvanskaya L.V., Sviridova I.K., Kirsanova V.A., Bychkov A.Yu., Achmedova S.A., Klescheva S.M.* Formation of biocomposites based on natural geysersites and synthetic opals academician. *Doklady Byological Sciences*, 2008, vol. 423, no. 1, pp. 473–477.
20. *Judith E., Wijnhoven. J., Willem L.* Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 1998, vol. 281, pp. 802–894.
21. Структура и диэлектрические свойства нанокompозитов: опаловые матрицы – оксиды титана и титанаты редкоземельных элементов / М.И. Самойлович, А.Ф. Белянин, А.С. Багдасарян, В. Бовтун // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11, № 2. С. 66–73.

References

1. *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, vol. 15, no. 20, pp. 12979–12988.
2. *Miguez H., Blanco A., Lopez C., Meseguer F., Yates H.M., Pemble M.E., Lopez-Tejiera F., Garcia-Vidal F.J., Sanchez-Dehesa J.* Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal-semiconductor composites. *J. of lightwave technology*, 1999, vol. 17, no. 11, pp. 1975–1981.
3. *Tuyen L.D., Wu C.Y., Anh T.K., Minh L.Q., Kan H-C., Hsu C.C.* Fabrication and optical characterization of SiO₂ opal and SU-8 inverse opal photonic crystals. *J. of experimental nanoscience*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 198-204.
4. *Armstrong E., O'Dwyer C.* Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage. *J. of materials chemistry C*, 2015, vol. 3, pp. 6109–6143.
5. *Sarychev A.K., Shalaev V.M.* Electrodynamics of metamaterials. World Scientific and Imperial College Press, 2007, 200 p.
6. *Kong J.A.* Electromagnetic wave interaction with stratified negative isotropic media. *Progress In Electromagnetics Research, PIER*, 2002, vol. 35, pp. 1–52.

7. Rinkevich A.B., Perov D.V. Electromagnetic field inhomogeneity in artificial crystals with ferromagnetic particles. *Doklady Physics*, 2018, vol. 63, no. 7, pp. 269–271.
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. *Zhurnal Radioelektroniki = Journal of Radio Electronics*, 2020, no. 3, p. 6.
9. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Amira T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 2003, vol. 426, pp. 55–58.
10. Hill N.A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The journal of physical chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 6694–6709.
11. Inomata A., Kohn K. Pyroelectric effect and possible ferroelectric transition of helimagnetic GdMn_2O_5 , TbMn_2O_5 and YMn_2O_5 . *J. of physics condensed matter*, 1996, vol. 8, no. 15, pp. 2673–2678.
12. Bramwell S.T., Field M.N., Harris M.J., Ivan M.J. Bulk magnetization of the heavy rare earth titanate pyrochlores – a series of model frustrated magnets. *J. of physics condensed matter*, 1999, vol. 12, p. 483.
13. Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Gulyaev Yu.V., Yurin A.I., Pavlyukova E.R. Structure, dielectric and magnetic properties of nanocomposites based on opal matrices, phosphates and metal vanadates. *Zhurnal radioelektroniki*, 2019, no. 5, p. 4 (in Russ.).
14. Tcherniega N.V., Kudryavtseva A.D., Kuznetsova M.V., Shevchenko M.A., Baranov A.N., Belyanin A.F., Borisov V.V., Karpov M.A., Rozinskii D.V. Directed UV and X-ray generation in nanomaterials at the optical excitation. *J. of Physics: Conference Series*. 10, Irreversible Processes in Nature and Technics, 2019, p. 012054.
15. Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bagdasaryan S.A., Borisov V.V., Pavlyukova E.R. X-ray radiation during laser action on opal matrices. *Zhurnal radioelektroniki*, 2019, no. 6, p. 15 (in Russ.).
16. Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Gulyaev Yu.V., Sergeeva N.S., Bagdasaryan S.A., Pavlyukova E.R. Biocompatible nanomaterials based on opal matrices. *Zhurnal radioelektroniki*, 2019, no. 5, p. 7 (in Russ.).
17. Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Sergeeva N.S., Bagdasaryan S.A., Pavlyukova E.R. Study of the structure of biocompatible nanomaterials based on silicon dioxide. *Zhurnal radioelektroniki*, 2020, no. 4, p. 6 (in Russ.).
18. Gulyaev Y.V., Bagdasaryan A.S., Belyanin A.F., Bagdasaryan S.A. and Pavlyukova E.R. Nanocomposites Based on Opal Matrixes and Magnetic Materials for Medical Electronics: 2020 XXXIIIrd General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science, Rome, Italy, 2020, pp. 1-2. doi: 10.23919/URSIGASS49373.2020.9232252.
19. Urusov V.S., Samoilovich M.I., Sergeeva N.S., Belyanin A.F., Shvanskaya L.V., Sviridova I.K., Kirsanova V.A., Bychkov A.Yu., Achmedova S.A., Klesheva S.M. Formation of biocomposites based on natural geysers and synthetic opals academician. *Doklady Byological Sciences*, 2008, vol. 423, no. 1, pp. 473–477.
20. Judith E., Wijnhoven. J., Willem L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 1998, vol. 281, pp. 802–894.
21. Samoilovich M.I., Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bovtun V. Structure and dielectric properties of nanocomposites: opal matrices - titanium oxides and titanates of rare earth elements. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2016, vol. 11, no. 2, pp. 66–73.