

УДК 539.2

*Д. ф.-м. н. М. И. САМОЙЛОВИЧ<sup>1</sup>, д. ф.-м. н. А. Б. РИНКЕВИЧ<sup>2</sup>,  
Dr. Sc. В. БОВТУН<sup>3</sup>, д. т. н. А. Ф. БЕЛЯНИН<sup>1</sup>, Dr. Sc. Д. НУЖНЫЙ<sup>3</sup>,  
Dr. Sc. М. КЕМПА<sup>3</sup>, к. ф.-м. н. М. Ю. ЦВЕТКОВ<sup>1</sup>, к. з.-м. н. С. М. КЛЕЩЕВА<sup>1</sup>*

Россия, г. Москва, <sup>1</sup>ЦНИТИ “Техномаш”, г. Екатеринбург, <sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН;  
Чешская республика, г. Прага, <sup>3</sup>Институт физики АН ЧР  
E-mail: samoylovich@technomash.ru

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФЕРРОТОРОИДАЛЬНЫМИ МУЛЬТИФЕРРОИКАМИ

*Изучены оптические, магнитные и диэлектрические свойства, состав и строение образцов наноконкомпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$  (опаловых матриц), содержащих в межсферических нанополостях кластеры кристаллических фаз материалов, относящихся к мультиферроикам ферротороидального типа.*

*Ключевые слова: наноконкомпозиты, метаматериалы, магнитные и диэлектрические характеристики.*

Изучение мультиферроиков — магнитоупорядоченных структур тороидального типа (ФТО или ферротороидально упорядоченные системы) — началось сравнительно недавно. Их получение и исследование является актуальным, поскольку материалы и метаматериалы на основе мультиферроиков перспективны для устройств, использующих различные магнито- и электрооптические эффекты. Предполагается, что благодаря эффекту спонтанного намагничивания под действием локального электрического поля (наряду с возникновением поляризации в магнитных полях) мультиферроидоподобные материалы тороидального типа найдут широкое применение как в микроэлектронике и в различных сенсорных устройствах, так и в новом, развивающемся направлении — спиновой электронике (спинтронике). Кроме того, имеются все основания предполагать появление разработок устройств управления фазовыми скоростями и диаграммами электромагнитного излучения в оптическом, СВЧ- и ТГц-диапазонах с использованием подобных материалов [1, 2]. Особенно привлекательно выглядят результаты работ в области исследований мультиферроидных материалов в виде упорядоченных 3D-нанорешеток с использованием кристаллитов (размерами 15–40 нм) мультиферроиков ферротороидального типа упорядочения, в частности, таких как  $\text{LiCoPO}_4$ ,

$\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCuO}_2$ ,  $\text{InFeO}_3$  или  $\text{InMnO}_3$  (изо-структурные  $\text{GaFeO}_3$ ).

Многочисленные работы, проводимые научными коллективами в различных странах, по получению и изучению мультиферроиков ферротороидального типа различного состава указывают на то, что большинство из исследованных материалов малоприспособны для практического применения, поскольку они не всегда обладают свойством спонтанного намагничивания (или поляризации), проявляют необходимые свойства только при низких температурах или характеризуются значительно меньшими (на два или более порядков), чем это необходимо, значениями основных параметров.

По всей видимости, решить проблему создания систем, работоспособных в области комнатных температур, позволит разработка новых типов подобных мультиферроидных метаматериалов с использованием ранее разработанной технологии получения высококачественных решетчатых упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$  размерами 180–380 нм [3–8]. С целью понимания и контроля особенностей взаимосвязи электрических и магнитных параметров таких материалов требуется проведение фундаментальных исследований в части изучения распространения электромагнитных волн в них, а также их диэлектрических, электрооптических, магнитооптических, магнитных и других характеристик.

### Образцы для исследований

Образцами для исследований служили наноконкомпозиты на основе решетчатых упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$ , межсферические нанополости которых заполнены мультиферроиками торо-

Авторы благодарны А. В. Королеву (ЦКП ИФМ УрО РАН) за проведение магнитных измерений наноконкомпозитов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант офи-м-2011 №11-02-12095) и Президиума РАН, а также Научного фонда ЧР P204/12/0232).

идального типа —  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCuO}_2$  и другими.

Вначале были изготовлены высококачественные 3D решетчатые упаковки наносфер  $\text{SiO}_2$  объемом  $2-3 \text{ см}^3$  с размерами монодоменных областей до  $0,1 \text{ мкм}^3$  и однородностью по диаметру наносфер не хуже  $3-5\%$ . При этом применялись специально разработанные методики упрочнения опаловых матриц, что позволило проводить их механическую обработку для достижения необходимых размеров и шероховатости поверхностей образцов.

Композиционные образцы на основе полученных опаловых матриц получали жидкофазным методом — заполнением (пропиткой) межсферических нанополостей необходимыми веществами с последующем отжигом при температурах от  $400^\circ$  до  $1000^\circ\text{C}$ .

С целью формирования в межсферических нанополостях кристаллических фаз материалов, относящихся к мультиферроикам —  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiCuO}_2$ , в качестве пропитывающих растворов различной концентрации использовали:

- раствор соли  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в ортофосфорной кислоте ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и водный раствор  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- раствор соли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ортофосфорной кислоте ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и водный раствор  $\text{Li}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- водный раствор солей  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;
- растворы солей  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  в ортофосфорной кислоте с добавлением аммиака;
- растворы солей  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  в ортофосфорной кислоте с добавлением аммиака.

Отметим, что синтезированные в межсферических полостях опаловых матриц вещества могут находиться в рентгеноаморфном и кристаллическом состояниях, при этом требуемые функциональные характеристики композитов определяются только кристаллическими фазами.

**Фазовый состав и структурные особенности нанокompозитов**

Основной структурной особенностью ферротороидальных структур является тороидальное упорядочение спинов (рис. 1, 2). Классическая кристаллография в принципе не способна отображать симметрию таких объектов, которая определяется сборкой симплицальных (клеточных) комплексов из топологических структурных элементов, и только полученные симметрии [9] позволяют отображать закономерности упорядочения электронной подсистемы в мультиферроиках.

Фазовый анализ выполнялся как до, так и после отжига образцов, с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор; без вращения образца величина шага  $0,02^\circ$ , с вращением образца в непрерывном режиме  $1^\circ$  в минуту).

Рентгенодифракционный анализ каждого полученного образца показал следующее. Фаза

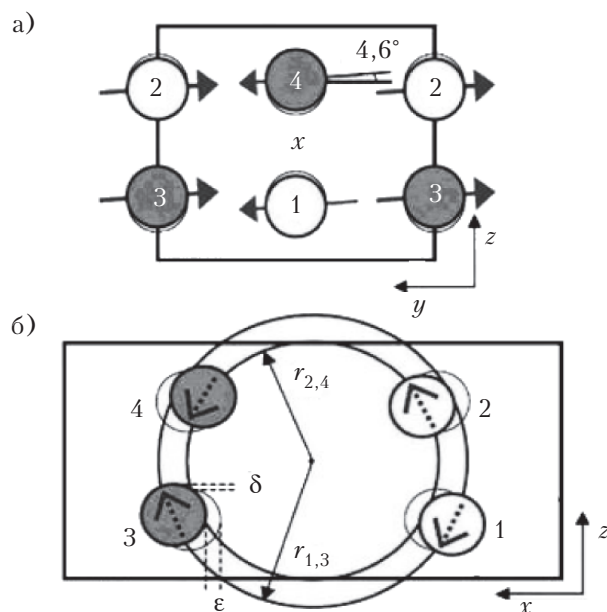


Рис. 1. Упорядочение спинов ионов  $\text{Co}^{2+}$  на  $yz$ -плоскости (а) и  $xz$ -плоскости (б) для основного состояния кристаллического мультиферроика состава  $\text{LiCoPO}_4$

(закрашенные и незакрашенные кружки соответствуют ионам  $\text{Co}$  для координат  $x \approx 3/4$  и  $x \approx 1/4$  соответственно; серыми стрелками показаны спиновые компоненты ионов  $\text{Co}$  [10])

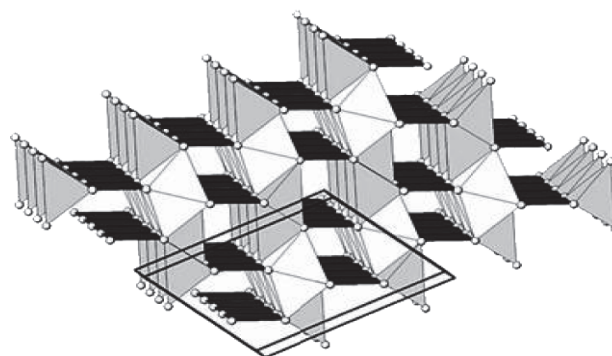


Рис. 2. Наличие двухцепочечных лестничных подструктур (two-leg ladder systems [10]) в структуре  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

$\text{LiCuO}_2$  (моноклинная сингония, пространственная группа  $\text{C2/m}$ ) синтезируется в образцах опаловых матриц при температурах отжига  $T_0 = 750-1000^\circ\text{C}$ . В зависимости от  $T_0$  помимо  $\text{LiCuO}_2$  также образуются фазы  $\text{SiO}_2$  (кварц — гексагональная сингония,  $\text{P3}_221$ ),  $\text{CuO}$  (моноклинная сингония,  $\text{Cc}$ ) и  $\text{Li}_2\text{O}$  (кубическая сингония,  $\text{Fm-3m}$ ) (рис. 3, а). Кристаллическая фаза  $\text{LiCuO}_2$  начинает формироваться при температуре выше  $750^\circ\text{C}$ , и ее концентрация увеличивается с ростом температуры, при этом активизируется процесс рекристаллизации  $\text{SiO}_2$  и уменьшается концентрация фазы  $\text{CuO}$ . В области температуры  $800^\circ\text{C}$  формируется фаза  $\text{Li}_2\text{O}$ . Ана-

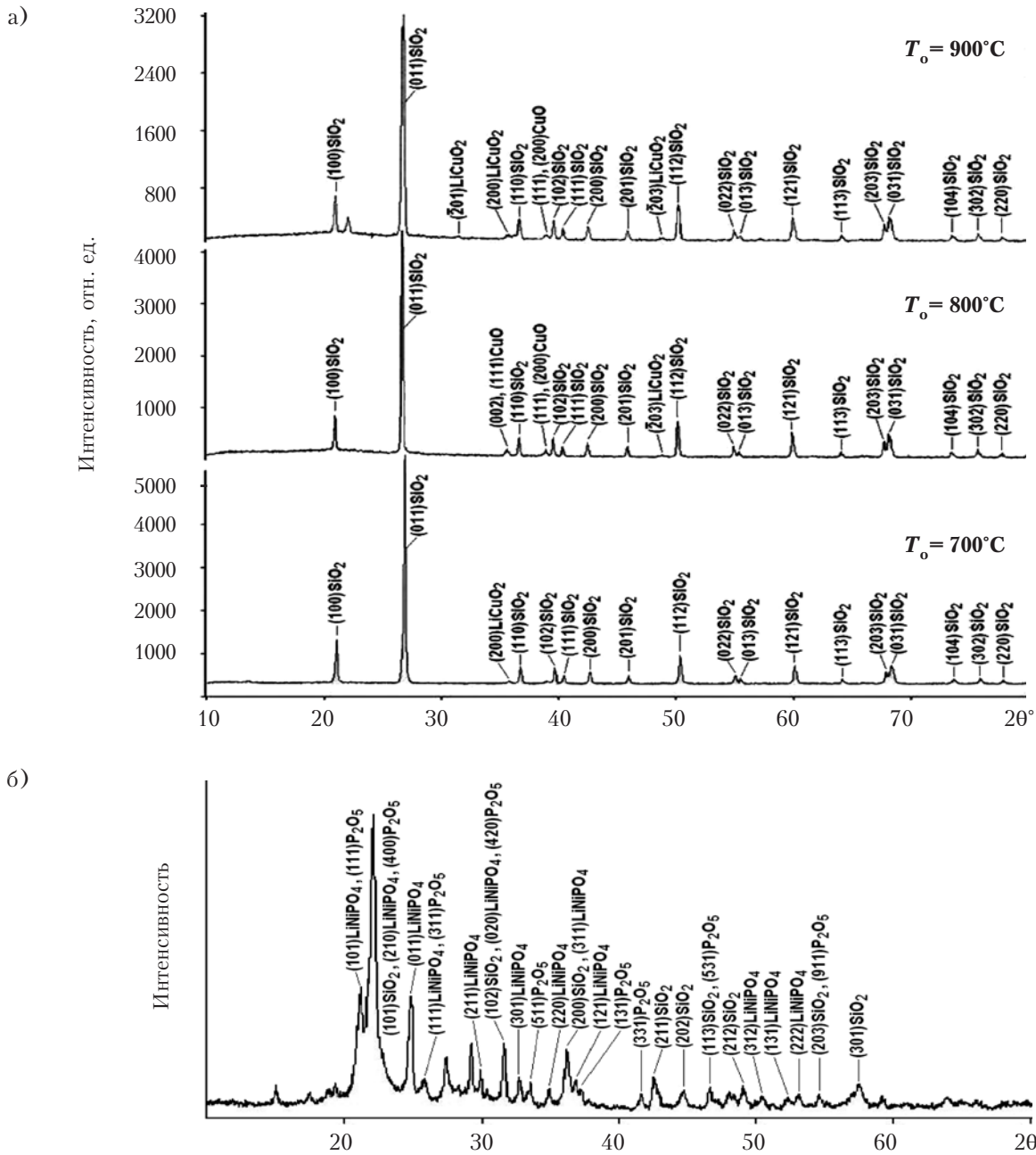


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) образцов с нанополостями, заполненными различными соединениями:

*a* – на основе Li и Cu ( $\text{LiCuO}_2$  и др.), синтезированных при различных температурах; *б* – на основе Li, Ni и P ( $\text{LiNiPO}_4$  и др.)

логичные результаты фазообразования наблюдаются при синтезе кристаллических фаз на основе лития и никеля (фосфаты): было синтезировано соединение  $\text{LiNi}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$  (моноклинная сингония,  $\text{P}2_1/\text{m}$ ) (AFM-структура), а сравнительно небольшие концентрации  $\text{LiNiPO}_4$  наблюдались (рис. 3, б) только при использовании в качестве растворителя смеси ортофосфорной кислоты и аммиака.

При температурах отжига  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  в образцах опаловых матриц была синтезирована фаза  $\text{LiCoPO}_4$  (орторомбическая сингония,

$\text{Pnma}$ ), а также, в зависимости от  $T_0$ , фазы  $\text{SiO}_2$  (моноклинная сингония),  $\text{SiO}_2$  (кристобалит) (тетрагональная сингония,  $\text{P}4_12_12$ );  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  (моноклинная сингония,  $\text{P}2_1/\text{b}$ ); (рис. 4).

Установлено, что кристаллическая фаза  $\text{LiCoPO}_4$  начинает формироваться при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ , а ее концентрация максимальна в образцах опаловых матриц, отожженных при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ . Найдены варианты пропиток и термообработок, обеспечивающие получение в нанополостях однофазной системы (кристаллической фазы  $\text{LiCoPO}_4$ ).

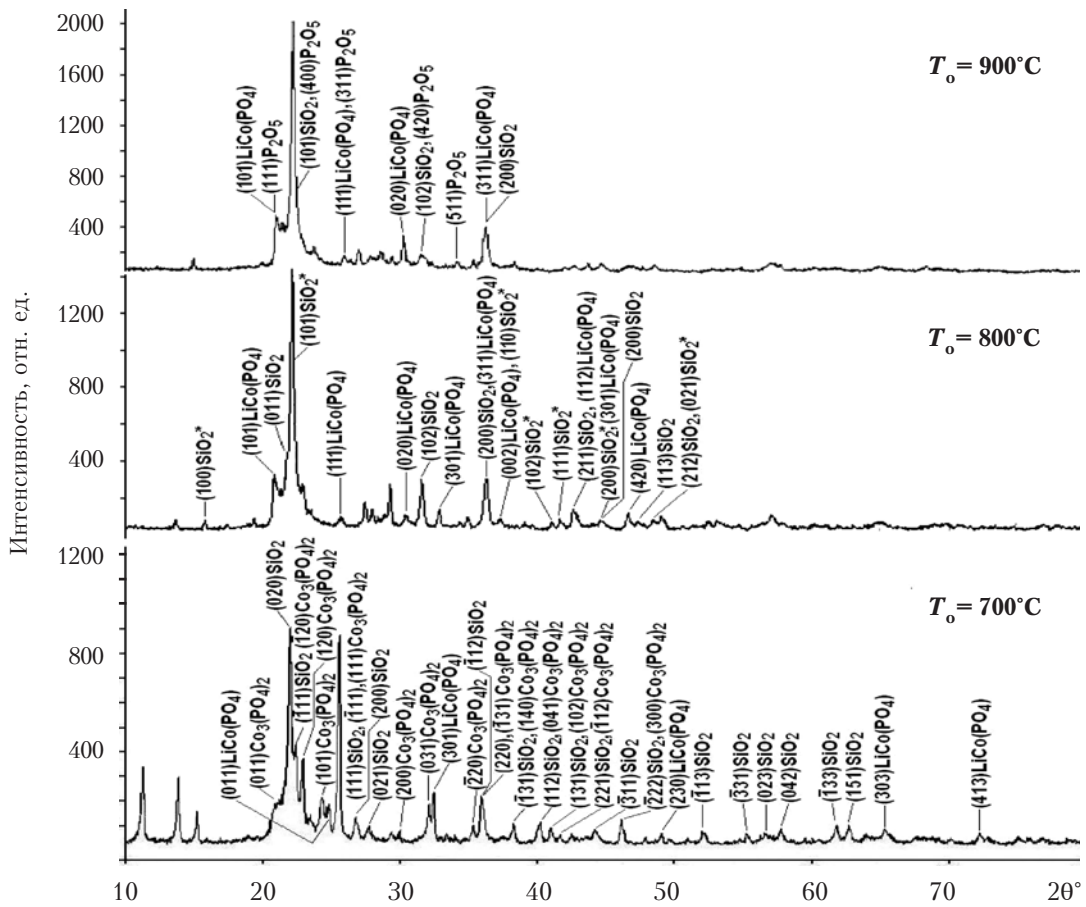


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) образцов с нанополостями, заполненными соединениями на основе Li, Co и P ( $\text{LiCoPO}_4$  и др.)

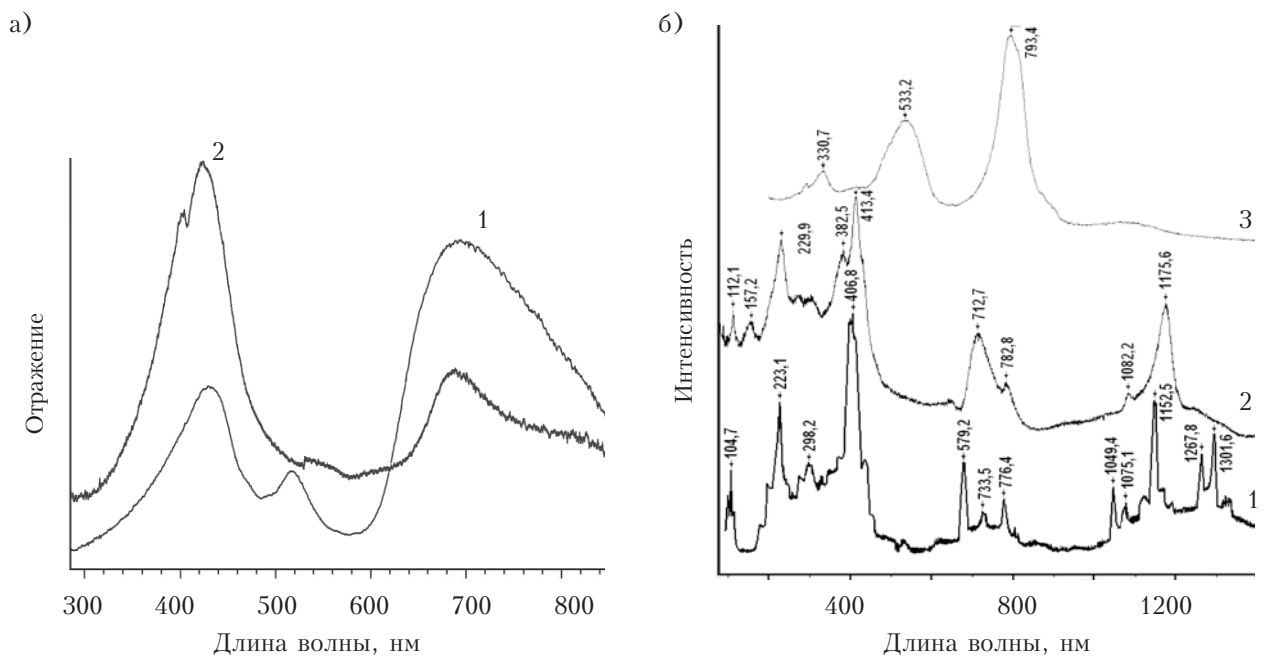


Рис. 5. Спектры отражения (а) и КРС (б) образцов с наночастицами  $\text{LiCoPO}_4$  (1),  $\text{LiNiPO}_4$  (2), а также Li + Cu(CuO) (3)



Следует отметить, что нами также проводились работы по заполнению опаловых матриц такими соединениями, как  $\text{InFeO}_3$  и  $\text{InMnO}_3$  (изоструктурные  $\text{GaFeO}_3$ ) с использованием в качестве растворителя оксида индия и нитрата железа, водных растворов соляной кислоты различной концентрации. Однако здесь пока еще не удалось получить однофазные системы, т. е. содержащие только, например,  $\text{InFeO}_3$  (различные фазы  $\text{SiO}_2$ , немагнитные и электрически не активные, не в счет).

**Оптические, диэлектрические и магнитные характеристики образцов**

Результаты исследований оптических характеристик — спектров отражения и комбинационного рассеивания света (КРС) в оптическом диапазоне — приведены на рис. 5. Исследования проводились с помощью микрорамановского спектрометра LabRam HR800 (HORIBA Jobin-Yvon) и спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu).

При исследовании диэлектрических параметров были получены частотные зависимости реальной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) компонент диэлектрической проницаемости образцов опаловых

матриц, межсферические нанополости которых были заполнены перечисленными веществами с размерами кластеров 15–30 нм (рис. 6). Диэлектрические спектры были изучены в широком диапазоне частот — от 1 МГц до 2 ТГц — с использованием микроволновых и терагерцевого методов. Измерения в диапазоне высоких частот ( $1 \cdot 10^6 - 1,8 \cdot 10^9$  Гц) были проведены с использованием диэлектрического спектрометра с коаксиальной измерительной ячейкой Novocontrol BDS 2100 и импедансным анализатором Agilent 4291В. В микроволновой области ( $2 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^{10}$  Гц) измерения проводились методом коаксиального зонда с открытым концом (Agilent 8507Е), для чего использовали сетевой анализатор Agilent E8364В, а в области ТГц — методом трансмиссионной ТГц спектроскопии с использованием фемтосекундной Тi-сапфировой лазерной системы [6, 7]. Коаксиальные измерения ( $1 \cdot 10^6 - 1,8 \cdot 10^9$  Гц) проводились на образцах в форме цилиндров (диаметр 3 мм, высота 4–5 мм), все остальные измерения проведены на образцах в форме пластин размерами 10×10 мм и толщиной 1–3 мм. Все измерения проведены без нанесения электродов на образцы.

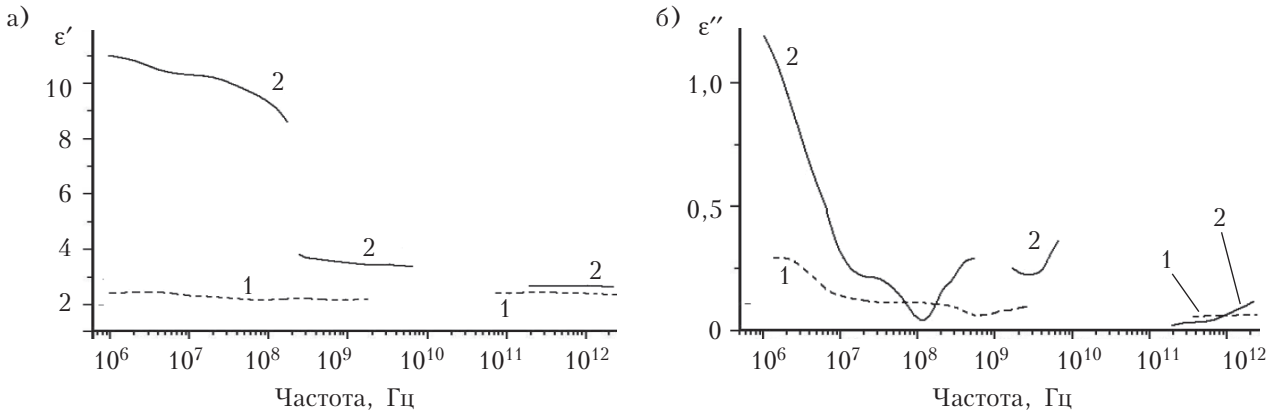


Рис. 6. Частотные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) образцов опаловых матриц до пропитки (1) и заполненных кластерами  $\text{LiCoPO}_4$  (2)

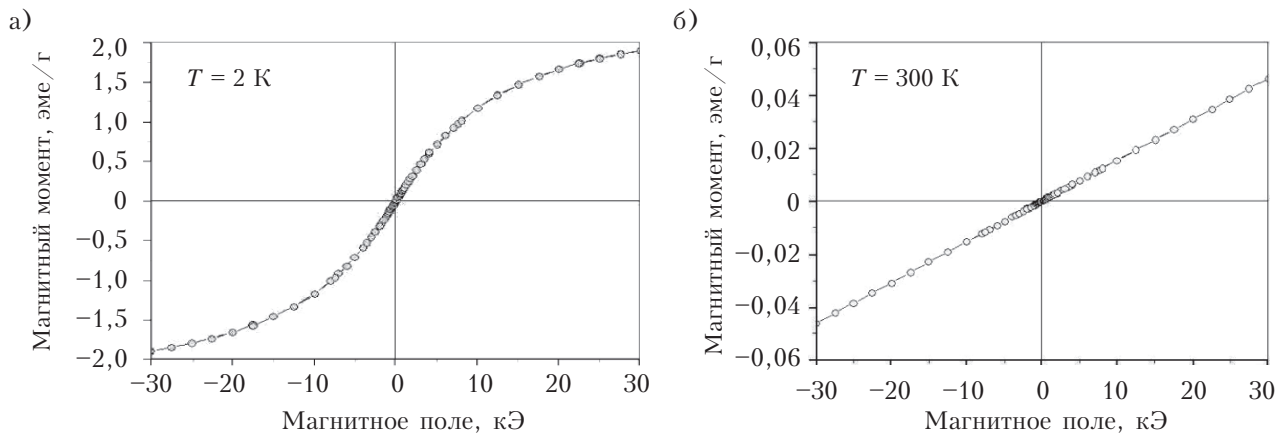


Рис. 7. Петля гистерезиса (а) и кривая намагничивания (б) образца с наночастицами  $\text{LiCoPO}_4$

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  всех исследованных опаловых матриц, нанополости которых заполнены перечисленными кристаллическими фазами, выше, чем значения  $\epsilon'$  для незаполненной матрицы. Во всем приведенном диапазоне частот проявляется диэлектрическая дисперсия, характерная для композитных материалов, при этом  $\epsilon'$  незначительно понижается с увеличением частоты. Как видно из рис. 6, б, мнимая компонента диэлектрической проницаемости (а значит, и диэлектрические потери) возрастает как в сторону низких частот ( $f < 10$  МГц), так и в сторону ТГц частот. Немонотонный характер некоторых частотных зависимостей  $\epsilon''$  частично может быть объяснен экспериментальными неточностями (вследствие неконтролируемой шероховатости поверхности, формы и толщины образцов, отсутствия электродов и т. д.), а частично возможным влиянием магнитных свойств изучаемых материалов.

Осуществление эффективного воздействия микроволновых полей на наночастицы металлов представляет интерес как для нахождения условий существования отрицательной действительной части магнитной проницаемости, так и для применения исследуемых материалов в электронных приборах сверхвысоких частот. Анализ результатов проводился с учетом фазового состава, структурного и магнитного состояния материала для отбраковки образцов.

Магнитные измерения выполнялись на образцах опаловых матриц с наночастицами  $\text{LiCoPO}_4$  на установке MPMS-XL (Quantum Design) в интервале напряженности магнитного поля  $H$  до 30 кЭ в температурном диапазоне от 2 до 300 К. Измерены кривые намагничивания и петли гистерезиса, а также температурные зависимости магнитной восприимчивости и магнитного момента образцов в поле напряженностью 10 кЭ.

Анализ кривых намагничивания (рис. 7) позволяет предположить совместное присутствие ферромагнитных и суперпарамагнитных свойств композитов. Последние можно объяснить при-

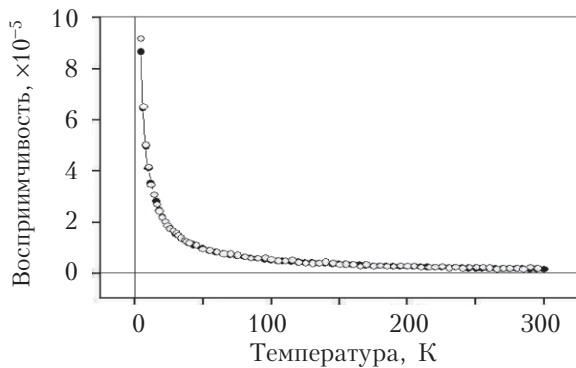


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца с наночастицами  $\text{LiCoPO}_4$ , измеренные в поле напряженностью 10 кЭ на постоянном токе (—●—) и на частоте 1000 Гц (—○—)

существом наночастиц металлов малых размеров (10–15 нм).

Полное совпадение данных по магнитной восприимчивости, измеренной на постоянном токе и на частоте 10 кГц (рис. 8), говорит о том, что на переменном токе не наблюдается вклада от связанных зарядов, которые могли бы возникнуть за счет магнитоэлектрического эффекта.

Как видно из рис. 9, прямой ход температурной зависимости действительной части магнитного момента практически совпадает с обратным, а результаты измерений этого параметра в

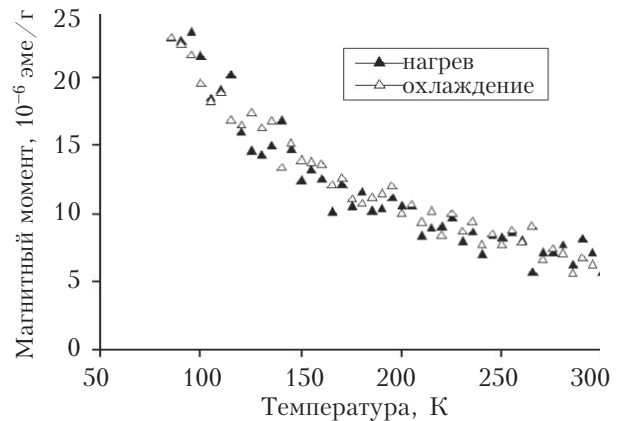


Рис. 9. Прямой и обратный ход температурной зависимости действительной части магнитного момента образца с наночастицами  $\text{LiCoPO}_4$ , измеренные на частоте 1000 Гц

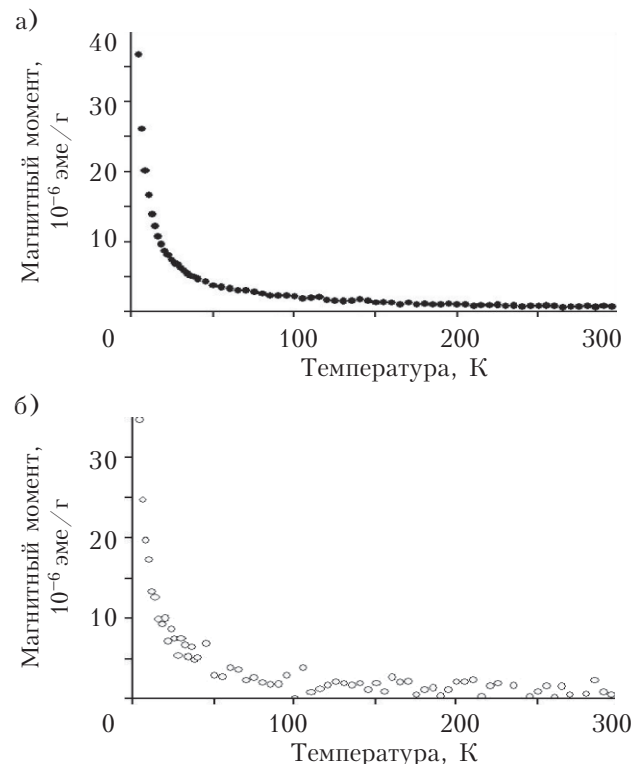


Рис. 10. Температурная зависимость действительной части магнитного момента образца с наночастицами  $\text{LiCoPO}_4$ , измеренная в поле 4 Э (а) и 0,4 Э (б)

поле с напряженностью  $0,4 \text{ Э}$  идентичны полученным при  $4 \text{ Э}$ , но имеют больший разброс значений (рис. 10).

#### Заключение

Проведенные исследования оптических, магнитных и диэлектрических свойств, состава и строения образцов нанокompозитов на основе решетчатых упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$ , содержащих в межсферических нанополостях кластеры кристаллических фаз материалов, относящихся к мультиферроикам ферротороидального типа, показали их перспективность для создания устройств, использующих различные магнито- и электрооптические эффекты.

В дальнейшем планируется провести теоретические и экспериментальные исследования разнотипных образцов нанокompозитов для объяснения различных наблюдаемых особенностей, например, особенностей структурной и спиновой модели объемного спин-упорядочения ферротороидального типа, в частности для  $\text{LiCoPO}_4$  — соединения с пока еще плохо объясненной микроскопической моделью.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Sarychev A. K., Shalaev V. M. *Electrodynamics of metamaterials*. — World Scientific and Imperial College Press, 2007.
2. Kong J. A. *Electromagnetic wave interaction with stratified negative isotropic media* // *Progress In Electromagnetics Research*. — 2002. — Vol. 35. — P. 1–52.
3. *Наноматериалы. III. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц* / Под ред. М.И.Самойловича. — Москва: Техномаш, 2007. [Nanomaterialy. III. Fotonnye kristally i nanokompozity na osnove opalovykh matrix / Pod red. M.I.Samoilovicha. Moscow: Tekhnomash, 2007]
4. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Клещева С. М., Цветков М. Ю. Особенности фазовых превращений и кристаллизации в нанополостях решетчатых упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$  // *Наука и технологии в промышленности*. — 2010. — № 4. — С. 73–84. [Samoilovich M. I., Belyanin A. F., Kleshcheva S. M., Tsvetkov M. Yu. // *Nauka i tekhnologii v promyshlennosti*. 2010. N 4. P. 73]
5. Ustinov V. V., Rinkevich A. B., Perov D. V. et al. Anomalous magnetic antiresonance and resonance in ferrite nanoparticles embedded in opal matrix // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2012. — Vol. 324. — P. 78–82.
6. Nuzhnyy D., Vanek P., Petzelt J. et al. Properties of  $\text{BaTiO}_3$  confined in nanoporous Vycor and artificial opal // *Proc. Appl. Ceram.* — 2010. — Vol. 4. — P. 215–223.
7. Самойлович М. И., Бовтун В., Ринкевич А. Б. и др. Пространственно-неоднородные материалы на основе решетчатых упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$  // *Инженерная физика*. — 2010. — № 6. — С. 29–38. [Samoilovich M. I., Bovtun V., Rinkevich A. B. i dr. // *Inzhenernaya fizika*. 2010. N 6. P. 29]
8. Самойлович М. И., Ринкевич А. Б., Бовтун В. и др. СВЧ-характеристики, микроволновая проводимость и диэлектрические свойства нанокompозитов на основе опаловых

матриц с заполнением межсферических нанополостей металлами // *Наноинженерия*. — 2012. — № 3. — С. 22–30. [Samoilovich M. I., Rinkevich A. B., Bovtun V. i dr. // *Nano-inzheneriya*. 2012. N 3. P. 22]

9. Самойлович М. И., Талис А. Л. Кристаллические мультиферроики и симметричные особенности их магнитных подсистем // *Нано- и микросистемная техника*. — 2012. — № 1. — С. 31–36. [Samoilovich M. I., Talis A. L. // *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2012. N 1. P. 31]

10. Wang K. F., Liu J.-M., Ren Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders // *Adv. in Phys.* — 2009. — Vol. 58, N 4. — P. 321–448.

*Дата поступления рукописи  
в редакцию 14.05 2012 г.*

Samoilovich M. I., Rinkevich A. B., Bovtun V., Belyanin A. F., Nuzhnyy D., Kempa M., Tsvetkov M., Kleshcheva S. M. **Nanocomposites based on opal matrices with crystalline multiferroics of ferrothorite type.**

*Keywords: nanocomposites, meta-materials, magnetic and dielectric properties.*

Optical, magnetic and dielectric properties, composition and structure of nanocomposites samples based on lattice packing  $\text{SiO}_2$  nanospheres (opal matrices) with included clusters of crystalline phase of multiferroics of ferrothorite type in interspherical nanospacing has been studied.

Russia, Moscow, CRTI “Technomashrbcnfk”, Ekaterinburg, Institute of Metal Physics Ural Division of RAS; Czech Republic, Prague, Institute of Physics of the ASCR.

Самойлович М. И., Ринкевич А. Б., Бовтун В., Белянин О. Ф., Нужный Д., Кемпа М., Цветков М. Ю., Клещева С. М. **Нанокompозити на основі опалових матриць з кристалічними ферротороїдальними мультиферроїками.**

*Ключові слова: нанокompозити, метаматеріали, магнітні та діелектричні характеристики.*

Вивчено оптичні, магнітні та діелектричні властивості, склад та будову зразків нанокompозитів на основі ґратчастих упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$  (опалових матриць), що містять в міжсферичних нанополостях кластери кристалічних фаз, що відносяться до мультиферроїків ферротороїдального типу.

Росія, м. Москва, ЦНДТІ “Техномаш”, м. Єкатеринбург, Інститут фізики металів УрВ РАН; Чеська республіка, м. Прага, Інститут фізики АН ЧР.