ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ: ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ – ОКСИДОВ ТИТАНА

STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES: OPAL MATRIX – TITANIUM OXIDE

УДК 539.2

М.Самойлович¹, А.Белянин¹, В.Одинок², В.Бовтун³, М.Кемпа³, Д.Нужный³, М.Савинов³ / samoylovich@cinitm.ru
M.Samoilovich¹, A.Belyanin¹, V.Odinokov², V.Bovtun³, M.Kempa³, N.Nuzhnyy³, M.Savinov³

Рассмотрены условия формирования нанокмпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер SiO_2 (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кристаллиты оксидов титана (TiO_2 и TiO). Изучены состав и строение нанокмпозитов с использованием электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Приведены результаты измерений частотных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в диапазоне 10^{-2} – 10^{12} Гц) полученных наноструктур.

The conditions for the formation of nanocomposites based on lattice packings SiO_2 nanospheres (opal matrices) with crystallites of titanium oxide (TiO_2 and TiO) in interspherical nanospacing are considered. The composition and structure of the nanocomposites were studied by 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 10^{-2} – 10^{12} Hz) of obtained nanostructures are viewed.

Нанокмпозиты на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены различными веществами, являются одним из новых видов метаматериалов. Опаловые матрицы – трехмерные трехслойные кубические структуры на основе решетчатой упаковки наносфер рентгеноаморфного SiO_2 диаметром 200–350 нм [1]. Метаматериалы и нанокмпозиты на их основе перспективны в электронной технике при создании твердотельных СВЧ-устройств (фильтров, линий задержки, фазовращающих элементов и др.), а также источников направленного рентгеновского излучения и акустических волн [2, 3]. Прогнозируется появление на основе опаловых матриц приборов управления фазовыми скоростями в оптическом, СВЧ- и ТГц-диапазонах [4, 5]. Предполагается, что применение метаматериалов в виде 3D-нанорешеток кластеров различных веществ размерами

15–40 нм позволит расширить частотный диапазон их применения (поскольку ограничения по частоте нередко связаны с дисперсией диэлектрической проницаемости, что характерно для массивных материалов) и создать управляемые в электрических полях устройства с большим быстродействием.

Настоящая работа посвящена вопросам получения нанокмпозитов "опаловые матрицы – оксиды титана" (TiO_2 и TiO). Диоксид титана (TiO_2) имеет многочисленные кристаллические модификации, практическое применение из которых нашли анатаз и рутил, используемые в электронной технике в качестве диэлектрика, термостойкого и оптического стекла (в том числе для волоконно-оптических систем передачи информации), широкозонного полупроводника. Диоксид титана, один из наиболее хорошо изученных фотокаталитических полупроводниковых материалов, фотоэлектрохи-

¹ Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш" / Central Technology Research Institute "Technomash".

² Научно-исследовательский институт точного машиностроения / Research Institute of Precision Machine Manufacturing.

³ Институт физики АН ЧР / Institute of Physics ASCR.

мическая активность которого сильно зависит от фазового состава (кристаллических и аморфных фаз TiO_2) [6].

Стабилизации фаз TiO может способствовать синтез в условиях ограниченной геометрии межсферических полостей опаловых матриц.

Трехмерные подрешетки оксидов титана получали синтезом с ограничением размеров кристаллитов в условиях наноконфайнмента, при котором кристаллиты не распадаются в отличие от процессов, происходящих в массивных веществах [7, 8]. Синтез в замкнутом и ограниченном (наноразмерном) объеме представляет интерес при фундаментальных исследованиях физических свойств и устойчивости фаз наноразмерных неорганических систем. Указанному процессу свойственны снижение температуры формирования синтезируемого вещества и стабилизация высокотемпературных фаз при низких температурах [9, 10].

В настоящей работе исследуется влияние условий получения на состав и диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезируются кристаллические фазы оксидов титана.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ: ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ – ОКСИДЫ ТИТАНА

Опаловые матрицы получали реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с раствором этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии катализатора – гидроксида аммония NH_4OH [1]. Для формирования нанокомпозитов

использовали опаловые матрицы объемом 2–3 см³ с размерами монодоменных областей $\geq 0,1$ мм³. Экспериментальные исследования проводили с образцами опаловых матриц с диаметром наносфер SiO_2 около 260 нм.

Нанокмозиты на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнялись оксидами титана, были получены методом пропитки, основанном на заполнении за счет капиллярного эффекта указанных полостей раствором заданного химического состава с последующей термообработкой, в процессе которой формируется необходимое вещество [1, 8, 11]. В настоящей работе в межсферические полости опаловых матриц вводили 15%-ный раствор треххлористого титана TiCl_3 в слабо концентрированном растворе соляной кислоты. Заполнение полостей раствором и предварительная термообработка при 300–400°C выполнялись 5–8 раз. Предварительная термообработка приводит к формированию рентгеноаморфных и кристаллических фаз TiO_2 различных модификаций, а высокотемпературная термообработка способствует кристаллизации фаз заданного состава. Кристаллический рутил формировали высокотемпературной термообработкой нанокмозитов на воздухе при 700–1000°C, а TiO – термообработкой в H_2 . Высокотемпературная термообработка приводит к последовательному превращению рентгеноаморфного TiO_2 в анатаз и рутил. Фазовый переход "анатаз – рутил" в условиях ограниченной геометрии происходит при более низких температурах, по сравнению с поликристаллическим массивным TiO_2 .

Nanocomposites based on opal matrices, which interspherical cavities are filled with different substances, are one of the new types of metamaterials. Opal matrix is a 3D three-layer cubic structure based on lattice packing of x-ray amorphous SiO_2 nanospheres with a diameter of 200–350 nm [1]. Metamaterials and nanocomposites based on them are promising for use in electronic engineering for creation of solid-state microwave devices (filters, delay lines, phase changers, etc.) and the sources of the x-ray radiation and

acoustic waves [2, 3]. It is predicted that on the basis of opal matrixes the devices for phase velocity control in optical, microwave and THz-ranges will be developed [4, 5]. It is supposed that use of metamaterials in the form of 3D nanogrids of clusters of various substances with sizes of 15–40 nm will allow to expand the frequency range of their application (as frequency limits are quite often associated with the dispersion of dielectric permittivity, which is typical for solid materials) and to create the high performance devices controlled in electric fields.

This project is devoted to obtaining of nanocomposites "opal matrix – titanium oxides" (TiO_2 and TiO). Titanium dioxide TiO_2 has numerous crystalline modifications, but in practice mainly anatase and rutile are used in electronic technique as dielectric, heat-resistant and optical glass (including for fiber transmission systems), the wide band gap semiconductor. Titanium dioxide is one of the most well studied semiconductor photocatalytic materials, photoelectrochemical activity of which is highly dependent on the phase

Рис.1. Общий вид (а) и технологический модуль электропечи (б) установки "Отжиг ТМ-6": 1 – технологический модуль; 2 – шкаф управления; 3 – нагревательная камера; 4 – термоэлектрические платиновые преобразователи; 5 – кольцевой водоохлаждаемый экран; 6 – генератор водорода ГВЧ-12М1; 7 – газовая панель; 8 – гидрпанель; 9 – силовой блок питания нагревателя

Fig.1. General view (a) and electric furnace module (b) of the OTJIG TM-6 system: 1 – process module; 2 – control cabinet; 3 – heating chamber; 4 – platinum thermoelectric converters; 5 – annular water-cooled screen; 6 – hydrogen generator; 7 – gas panel; 8 – hydro-panel; 9 – power supply of the heater

Формирование в межсферических полостях опаловых матриц низшего оксида титана TiO достигалось контролируемой высокотемпературной термообработкой в H_2 с использованием генератора водорода. Заданные параметры термооб-

работки обеспечивала установка "Отжиг ТМ-6", ("НИИ точного машиностроения", Зеленоград) (рис.1). Нагревательная камера установки имеет двухсекционный спиральный нагреватель, внутри которого размещен кварцевый реактор. Два

composition (both crystalline and amorphous TiO_2 phases) [6].

The synthesis under conditions of limited geometry of interspherical cavities of opal matrices can contribute to the stabilization of phase of TiO .

3D sublattices of titanium oxide were obtained by synthesis with limiting the size of the crystallites in terms of nanoconfinement in which the crystallites do not break in contrast to processes in solid substances [7, 8]. Synthesis in enclosed and confined (nanoscale) volume is of interest in fundamental studies of physical properties and phase stability of nanoscale inorganic systems.

Decrease in temperature of formation of synthesized substance and stabilization of high-temperature phases at low temperatures are peculiar to the specified process [9, 10].

This project investigates the effect of preparation conditions on structure and dielectric properties of nanocomposites based on opal matrices, in interspherical cavities of which crystalline phase of titanium oxides are synthesized.

PRODUCTION OF NANOCOMPOSITES: OPAL MATRIX – TITANIUM OXIDE

Opal matrix were obtained by hydrolysis reaction of tetraethyl orthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with a solution

of ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in the presence of a catalyst of ammonium hydroxide NH_4OH [1]. Opal matrix with a volume of 2–3 cm^3 and dimensions of single-domain regions $\geq 0.1 \text{ mm}^3$ were used to form nanocomposites. Experimental investigations were carried out with samples of opal matrices with the diameter of SiO_2 nanospheres of about 260 nm.

Nanocomposites based on opal matrices, interspherical cavities of which were filled with titanium oxides, have been obtained by an impregnation based on filling due to the capillary effect of these cavities with a solution of a specified chemical composition, followed by heat

термоэлектрических платиновых преобразователя позволяют регулировать температуру в диапазоне 20–1000°C в различных секциях реактора. Газовая панель имеет три канала подачи технологических газов (Ar , N_2 , H_2) с регуляторами расхода на каждом канале и обеспечивает термическую обработку образцов в потоке заданного газа. Блок управления установкой состоит из пульта аналоговой четырехканальной системы контроля концентрации газов и источников питания постоянного тока с гальванической развязкой. Обеспечивается автоматическая работа нагревательной камеры по одной из 16 заданных исследований программ.

При получении нанокомпозитов, содержащих TiO , использовались следующие параметры процесса высокотемпературной термообработки:

- время предварительной продувки реакционной камеры химически пассивным или инертным газом (N_2 или Ar) – 20 мин;
- скорость нагрева в потоке H_2 при давлении 5 атм. – 600 град./ч;
- температура обработки в H_2 при давлении 3–5 атм. – 1000°C (2 ч).

Высокотемпературная термообработка в атмосфере H_2 приводит к восстановлению TiO_2 до TiO (равновесие восстановления TiO_2 до Ti с последующим взаимодействием Ti с TiO_2 , приводящим к формированию TiO). В результате получены нанокомпозиты, чьи межсферические полости на 30–40% заполнены кристаллитами рутила или TiO .

Рис.2. Строение (РЭМ) поверхности формирования образца опаловой матрицы (решетчатая упаковка наносфер SiO_2)

Fig.2. Structure (SEM) of the surface of opal matrix formation (lattice packing of SiO_2 nanospheres)

СТРОЕНИЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Правильность упаковки наносфер SiO_2 достигалась их самоорганизацией, при этом, диаметр (d) наносфер зависел от условий формирования (разность диаметров наносфер, составляющих каждый образец составляла $\Delta d < 5\%$). На рис.2 представлено изображение поверхности образца опаловой матрицы, полученное на РЭМ Carl Zeiss Leo 1430 VP. Правильность кубической упаковки наносфер SiO_2 сохраняется при синтезе в их межсферических полостях оксидов титана.

treatment, during which the necessary substance was formed [1, 8, 11]. In this project, 15% solution of titanium trichloride TiCl_3 in a weakly concentrated solution of hydrochloric acid was injected in the interspherical cavities of opal matrices. Filling of cavities with a solution and the preliminary heat treatment at 300–400°C were performed 5–8 times. The preliminary heat treatment leads to the formation of x-ray amorphous and crystalline phases of different TiO_2 modifications, and high-temperature heat treatment promotes the crystallization of the phases of a given composition. Crystalline rutile was formed by high temperature

heat treatment of the nanocomposites in air at 700–1000°C, and TiO – by heat treatment in H_2 . High-temperature heat treatment leads to consistent transformation of x-ray amorphous TiO_2 to anatase and rutile. The phase transition "anatase – rutile" in the conditions of limited geometry occurs at lower temperatures compared to polycrystalline massive TiO_2 .

The formation in the interspherical cavities of opal matrices of the lower titanium oxide TiO was achieved at a controlled high temperature of heat treatment in H_2 using a hydrogen generator. OTJIG TM-6 system (Research Institute of

Precision Machine Manufacturing, Zelenograd) (Fig.1) provided the defined parameters of the heat treatment. The heating chamber of the installation has a two-section spiral heater with the quartz reactor inside. Two thermoelectric platinum converters allow to adjust the temperature in the range of 20–1000°C in various sections of the reactor. The gas panel has three flow channels for process gases (Ar , N_2 , H_2) with flow regulators in each channel and provides heat treatment of the samples in the flow of the specified gas. Control unit consists of an analog four-channel system for control

Рис.3. Слева: 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. Справа: б – октаэдры (ОК) и тетраэдры (Т1 и Т2), 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

Fig.3. Left: а – the structure of the three (1–3) close-packed layers of SiO_2 nanospheres (4) of d diameter (projection onto the $\{111\}$ plane; the centers of the SiO_2 nanospheres form a face-centered cubic lattice) which form octahedral (5, 6) and tetrahedral (7, 8, 9) cavities. Right: б – octahedrons (OK) and tetrahedrons (T1 and T2) formed by SiO_2 nanospheres (10, 11 – spheres inscribed into octahedral and tetrahedral cavities), and 3D model of the substance that fills the interspherical cavities of the three (1–3) close-packed layers of SiO_2 nanospheres

На рис.3а показаны три слоя (1–3) плотнейшей трехмерной кубической решетчатой упаковки наносфер SiO_2 (4). Каждая наносфера А в плоском плотнейшем слое окружена шестью треугольными зазорами различной ориентации (В и С). Верхний

слой наносфер относительно нижнего может быть ориентирован либо по положениям В, либо по положениям С (рис.3а). При использованных в работе экспериментальных условиях формировалась трехслойная (кубическая) структура .../ABC/... [1, 7, 12].

of concentrations of gases and of a DC power supply with galvanic isolation. Automatic operation of the heating chamber according to one of 16 preset programs is ensured.

To obtain nanocomposites containing TiO, we used the following parameters of the high temperature heat treatment:

- reaction chamber pre purge with use of passive or inert gas (N_2 or Ar) during 20 min;
- heating rate in a stream of H_2 at a pressure of 5 atmospheres is 600 grad./h;
- treatment temperature in H_2 at a pressure of 3–5 atmospheres is 1000°C (2 hours).

High-temperature heat treatment in H_2 leads to the reduction of TiO_2 to TiO (balance of reduction of TiO_2 to Ti with subsequent interaction of Ti with TiO_2 , leading to formation of TiO). As a result, the nanocomposites were obtained whose interspherical cavities are filled with the crystallites of rutile or TiO with the degree of fill of 30–40%.

STRUCTURE OF OPAL MATRICES AND NANOCOMPOSITES ON THEIR BASE

The correct packing of SiO_2 nanospheres was achieved by their self-organization, and the diameter (d) of the nanospheres was dependent on the formation conditions (the

difference of the diameters of the nanospheres of each sample was $\Delta d < 5\%$). Fig.2 shows the REM surface image of the sample of opal matrix, obtained using Carl Zeiss Leo 1430 VP. The correctness of the cubic packing of SiO_2 nanospheres retained during synthesis in their interspherical cavities of the titanium oxides.

Fig.3a shows three layers (1–3) of the dense 3D cubic lattice packing of SiO_2 nanospheres (4). Each nanosphere A in a flat dense layer is surrounded by six triangular gaps of different orientations (B and C). The top layer of nanospheres relative to the bottom can be oriented either by positions B or by the positions C (Fig.3a).

Рис.4. Структура (ПЭМ) наносфер SiO_2 (1) опаловых матриц и синтезированных в их межсферических полостях кристаллитов (2) TiO (a) и рутила (b)

Fig.4. Structure (TEM) of SiO_2 nanospheres (1) in the opal matrices and of TiO (a) and rutile (b) crystallites (2) synthesized in interspherical cavities

Структура выражает плотнейшую упаковку со степенью заполнения наносферами пространства равной 74,05% [13]. Плотнейшая упаковка наносфер образует тетраэдрические и октаэдрические межсферические полости, занимающих 25,95% объема опаловых матриц. Показанные на рис.3а полости 5 и 7 сформированы наносферами SiO_2 первого и второго слоев, а полости 6, 8 и 9 – второго и третьего

слоев плотнейшей упаковки наносфер. Каждая наносфера SiO_2 окружена восемью тетраэдрическими и шестью октаэдрическими полостями. Соединив центры четырех и шести формирующих полости наносфер, получаем, соответственно, октаэдры (Ok) и различно ориентированные тетраэдры (T1 и T2) (рис.3а). Октаэдры и тетраэдры полностью заполняют пространство (рис.3б). Сечения межс-

Under used experimental conditions a three-layer (cubic) structure .../ABC/... was formed [1, 7, 12]. The structure represents the densest packing with the degree of filling of equal space by nanospheres of 74.05% [13]. The densest packing of nanospheres forms a tetrahedral and octahedral interspherical cavities, occupying 25.95% of the volume of opal matrices. The cavities 5 and 7 (Fig.3a) are formed by SiO_2 nanospheres of the first and second layers, and the cavities 6, 8 and 9 by nanospheres of the second and third layers of closest packing of nanospheres. Each SiO_2 nanosphere is surrounded by eight tetrahedral and six

octahedral cavities. Connecting the centres of four and six nanospheres, which form the cavities, we obtain, respectively, octahedrons (Ok) and differently oriented tetrahedrons (T1 and T2) (Fig.3a). The octahedrons and tetrahedrons completely fill the space (Fig.3b). Sections of interspherical space by facets of tetrahedrons and octahedrons are highlighted on their surfaces (Fig.3b).

Octahedral and tetrahedral cavities are conditionally consist of spheres (10 and 11 in Fig.3b), inscribed in the cavity, and the connecting space. The diameter of the spheres inscribed in the tetrahedral and octahedral cavities is equal to

about 0.22d and 0.41d, respectively. Fig.3b shows a three-dimensional model of the substance, which fills ten interspherical cavities in three-layer package (four octahedral and six tetrahedral).

The structure of the nanocomposites containing crystallites of rutile or TiO was investigated using a transmission electron microscope (TEM) JEM 200C. Samples for TEM were prepared according to the method, allowing to separate the SiO_2 nanospheres and particles of titanium oxide, synthesized in interspherical cavities of opal matrices (Fig.4). The particles of the synthesized substances were in the

Рис.5. Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами рутила (1) и TiO (2)

Fig.5. X-ray diffraction pattern of opal matrices with the crystallites of rutile (1) and TiO (2) synthesized in the interspherical cavities

ферического пространства гранями тетраэдров и октаэдров выделены на их поверхностях (рис.3b).

Октаэдрические и тетраэдрические полости условно состоят из сфер (10 и 11 на рис.3b), вписанных в полости, и соединяющего их пространства. Диаметр сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости равны около 0,22d и 0,41d, соответственно. На рис.3b показана объем-

ная модель вещества, заполнившего десять находящихся в трехслойной упаковке межсферических полостей (четыре октаэдрических и шесть тетраэдрических).

Строение нанокомпозитов, содержащих кристаллиты рутила или TiO, исследовали с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ JEM 200C). Образцы для ПЭМ готовили по методике, позволяющей разделять наносферы SiO₂ и частицы оксидов титана, синтезированных в межсферических полостях опаловых матриц (рис.4). Частицы синтезированных веществ имели форму кристаллитов, близкую к равноосной. Оцениваемый по ПЭМ размер частиц составлял около 20–30 нм для TiO и около 25–90 нм для рутила. Температура синтеза в пределах 700–1000°C не влияет на размер и форму кристаллитов оксидов титана.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОКОМПОЗИТОВ: ОПАЛОВАЯ МАТРИЦА – ОКСИДЫ ТИТАНА

Состав нанокомпозитов контролировали рентгеновской дифрактометрией и спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) света. Для идентификации кристаллических фаз синтезированных соединений применяли рентгеновский дифрактометр ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) в следующих режимах: Cu Kα-излучение, энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, вращение образца при величине шага 0,02° и в непрерывном режиме (1°/мин). Рентгенограммы анализировали с использо-

form of crystallites, which is close to equiaxed. The particle size measured by TEM was about 20–30 nm for TiO and about 25–90 nm for rutile. The synthesis temperature in the range from 700°C to 1000°C does not affect the size and shape of crystallites of titanium oxide.

PHASE COMPOSITION OF NANOCOMPOSITES: OPAL MATRIX – TITANIUM OXIDE

The composition of the nanocomposites was monitored using x-ray diffraction and Raman spectroscopy. To identify the crystalline phases of the synthesized compounds the x-ray diffractometer ARL X'tra (Thermo

Fisher Scientific) was used in the following modes: CuK_α-radiation, energy-dispersive solid-state detector with Peltier cooler, the rotation of the sample with step size of 0.02° in continuous mode (1°/min). X-ray pictures were analyzed using an automated database ICDD PDF-2. Fig.5 shows x-ray diffraction pattern of opal matrices whose interspherical cavities are filled with oxides of titanium. Phase composition and phase structure of the synthesized substances was dependent on the composition and conditions of heat treatment of impregnating solutions. It was determined the presence of the following crystalline phases:

rutile (tetragonal system, the space group P4₂/mnm) (Fig.5, curve 1) and TiO (cubic crystal structure, Fm-3m) (Fig.5, curve 2). Other crystalline phases of titanium oxides (out of 15 known) were not detected.

Depending on the synthesis conditions the recrystallization of x-ray amorphous silica is possible with formation of small concentrations of SiO₂ crystalline phases of various modifications, for example of SiO₂ (quartz (hexagonal crystal structure, P3₂1) (Fig.5, curve 1). During heat treatment in the H₂ crystalline phases of SiO₂ are not formed. Polymorphic transformations of SiO₂ modifications (quartz, tridymite

ванием автоматизированной базы данных ICDD PDF-2. Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц, чьи межсферические полости заполнены оксидами титана, приведены на рис.5. Фазовый состав и строение фаз синтезированных веществ зависят от состава и условий термообработки пропитывающих растворов. Было установлено наличие следующих кристаллических фаз: рутил (тетрагональная сингония, пространственная группа $P4_2/mnm$) (рис.5, кривая 1) и TiO (кубическая сингония, $Fm-3m$) (рис.5, кривая 2). Других кристаллических фаз оксидов титана (из 15 известных) не обнаружено.

В зависимости от условий синтеза может проходить рекристаллизация рентгеноаморфного кремнезема и формироваться в небольших концентрациях кристаллические фазы SiO_2 различных модификаций, например SiO_2 кварц (гексагональная сингония, $P3_21$) (рис.5, кривая 1). При термообработке в атмосфере H_2 кристаллических фаз SiO_2 не образуется. Полиморфные превращения модификаций SiO_2 (кварц, тридимит и кристобалит) сопровождаются изменением объема, однако при концентрациях, не превышающих 4%, указанные изменения не влияют на размер и форму межсферических полостей. Не влияют на прочность нанокompозитов происходящее при нагревании (на воздухе и в H_2) необратимое превращение анатаза в более плотный рутил (температура перехода $400-1000^\circ C$) и рутила в TiO (плотности оксидов: $4,05 \text{ г/см}^3$ у анатаза; $4,23 \text{ г/см}^3$ у рутила и $4,9 \text{ г/см}^3$ у TiO).

Измеренный по рентгеновским дифрактограммам период элементарной ячейки TiO составлял $a = 0,4156-0,4165 \text{ нм}$ (теоретическое значение $a = 0,4244 \text{ нм}$). Существенно меньшие значения периода ячейки по сравнению с теоретическим для TiO обусловлено наличием высокой концентрации вакансий Ti и O и их сжимающим действием. Параметры элементарной ячейки рутила составляли: $a = 0,46053-0,46074 \text{ нм}$, $c = 0,29568-0,29634 \text{ нм}$, что близко к теоретическим значениям ($a = 0,45929 \text{ нм}$, $c = 0,29591 \text{ нм}$).

Помимо кристаллических фаз синтезированное вещество содержит рентгеноаморфные фазы. Степень кристалличности (концентрация кристаллических фаз в объеме синтезированного вещества) зависит от условий получения и может достигать десятков процентов. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, $LOKP$) кристаллических фаз оксидов титана определяли по уширению дифракционных максимумов на рентгеновских дифрактограммах. Синтезированные вещества имели $LOKP = 49,0-59,8 \text{ нм}$ для рутила и $LOKP = 15,8-18,0 \text{ нм}$ для TiO , что меньше диаметров сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости опаловых матриц, равных $57,2 \text{ нм}$ ($0,22d$) и $106,6 \text{ нм}$ ($0,41d$), соответственно. Данные ПЭМ (рис.4) о размерах частиц синтезированного вещества соответствуют расчетам по рентгеновским дифрактограммам. По результатам ПЭМ и рентгенофазового анализа установлено, что во всем интервале использованных температур термообработки

and cristobalite) are accompanied by volume changes, but at concentrations not exceeding 4%, these changes do not affect the size and shape of interspherical cavities. The transformation of anatase into more dense rutile (junction temperature $400-1000^\circ C$) and of rutile into TiO (density of oxides: 4.05 g/cm^3 for anatase; 4.23 g/cm^3 for rutile and 4.9 g/cm^3 for TiO), which occur irreversibly during heating (in air and in N_2), do not affect the toughness of nanocomposites.

Measured using X-ray diffraction pattern period of the unit cell of TiO was $a = 0.4156-0.4165 \text{ nm}$ (theoretical value is $a = 0.4244 \text{ nm}$). Significantly

smaller values of the period of the cell compared to the theoretical value for TiO are caused by high concentration of Ti and O vacancies and their compressive effect. The unit cell parameters for rutile were: $a = 0.46053-0.46074 \text{ nm}$, $c = 0.29568-0.29634 \text{ nm}$, which is close to the theoretical values ($a = 0.45929 \text{ nm}$, $c = 0.29591 \text{ nm}$).

The synthesized material contains x-ray amorphous phase in addition to the crystal phases. The degree of crystallinity (concentration of crystalline phases in the synthesized substance) depends on the conditions of synthesis and can reach tens of percent. The size of

crystallites (areas of coherent scattering of x-rays, L_{OKP}) of crystalline phases of titanium oxides was determined by the widening of diffraction maximums in x-ray diffraction pattern. In our case $L_{OKP} = 49.0-59.8 \text{ nm}$ for rutile and $L_{OKP} = 15.8-18.0 \text{ nm}$ for TiO , which is less than the diameters of the spheres inscribed in the tetrahedral and octahedral cavities of opal matrices (57.2 nm or $0.22d$ and 106.6 nm or $0.41d$, respectively). TEM data (Fig.4) on the particle size of the synthesized substances correspond to the calculations of the x-ray diffraction pattern. According to the results of TEM and x-ray phase analysis it was found that over the

Рис.6. Спектры КР образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами рутила (1) и TiO_2 (2)

Fig.6. Raman spectra of opal matrices, interspherical cavities of which are filled with crystallites of rutile (1) and TiO_2 (2)

синтезируемые оксиды Ti не взаимодействовали с SiO_2 . Установлено, что ЛОКР кристаллических фаз не зависят от степени кристалличности синтезированного вещества.

Рентгеновская дифрактометрия не чувствительна к фазам с $L_{\text{ОКР}} < 1$ нм, которые сохраняют функциональные свойства синтезируемых материалов. Анализировать материалы в рентгеноаморфном состоянии позволяет спектроскопия

КР, так как состав и строение веществ однозначно отражается в их спектрах КР. В настоящем исследовании спектроскопия КР использовалась для идентификации и количественной оценки аморфных и кристаллических фаз TiO_2 . Спектры КР регистрировали с применением лазерного (линия 632,8 нм He-Ne лазера; мощность лазера < 300 мВт; диаметр пятна луча около 4 мкм²; глубина анализируемого слоя около 3 мкм) микро-рамановского спектрометра КР LabRAM HR800 (HORIBA Jobin-Yvon). Спектры КР нанокмозитов, содержащих кристаллиты оксидов титана, представлены на рис.6. На приведенных спектрах КР присутствуют основные наиболее яркие полосы, характерные для заполняющих межсферические полости кристаллических и рентгеноаморфных фаз оксидов титана.

На спектрах КР нанокмозитов, представленных на рис.6 (кривая 1) термодинамически стабильная фаза рутила имеет основные полосы в области сдвига КР $\Delta\nu$ равного 462 и 622 см⁻¹ (уширение полос $\Delta\nu_{1/2} \approx 36,9$ и 39,5 см⁻¹ соответственно) и слабые полосы при $\Delta\nu$ 235, 295 и 703 см⁻¹. Полосы кристаллической фазы рутила наблюдаются после термообработки рентгеноаморфного образца при 400°C и выше, становясь более интенсивными по мере увеличения температуры, что свидетельствует о повышении степени кристалличности. Рентгеноаморфный TiO_2 преобразуется, в основном, в анатаз при температуре около 400°C. Изменения в положении полос в спектре КР наноструктурированных фаз анатаза и рутила, объ-

whole range of applied temperatures of heat treatment the synthesized oxides of Ti did not interact with SiO_2 . It is determined that $L_{\text{ОКР}}$ for crystalline phases does not depend on the degree of crystallinity of the synthesized substance.

X-ray diffractometry is not sensitive to phases with $L_{\text{ОКР}} < 1$ nm, which retain the functional properties of the synthesized materials. Raman spectroscopy allows to analyze materials in the x-ray amorphous state, since the composition and structure of substances clearly reflected in their Raman spectrum. In this study, Raman spectroscopy was used to identify and quantify the

amorphous and crystalline phases of TiO_2 . The Raman spectra were recorded using a laser (632.8 nm line of He-Ne laser; laser power < 300 mW; spot diameter of the beam is about 4 μm²; depth of analyzed layer is about 3 μm) micro Raman spectrometer LabRAM HR800 (HORIBA Jobin-Yvon). Fig.6 shows Raman spectra of nanocomposites containing crystallites of titanium oxide. These Raman spectra present the most important bands, which characterize the crystal and x-ray amorphous phases of titanium dioxides filling interspherical cavities.

Fig.6 (curve 1) presents the Raman spectra of nanocomposites, where

the thermodynamically stable phase of rutile have the main strips in the area of shift $\Delta\nu = 462$ cm⁻¹ and $\Delta\nu = 622$ cm⁻¹ (the broadening of the bands $\Delta\nu_{1/2}$ is about of 36.9 and 39.5 cm⁻¹, respectively) and weak strips in areas of $\Delta\nu = 235$ cm⁻¹, $\Delta\nu = 295$ cm⁻¹ and $\Delta\nu = 703$ cm⁻¹. Strips of crystal phase of the rutile were observed after heat treatment of the x-ray amorphous sample at 400°C and above, becoming more intense with increasing temperature that indicates the enhancement of crystallinity. X-ray amorphous TiO_2 transforms mainly into anatase at a temperature of about 400°C. Changes in the position of the strips in the

Рис.7. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (с) образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами рутила
Fig.7. Frequency dependences of real (a) and imaginary (b) components of the dielectric permittivity and microwave conductivity (c) for the samples of opal matrices, interspherical cavities of which are filled with rutile crystallites

ясняются отклонениями состава от стехиометрии [6].

Спектр КР для серии нанокомпозитов, содержащих TiO, представлен на рис.6 (кривая 2). Для образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены TiO, присутствуют полосы, относящиеся к рутилу и анатазу. Уширение спектральных полос оксидов титана связано с малыми размерами кристаллитов фаз синтезированных оксидов. С повышением температуры синтеза $\Delta v_{1/2}$ увеличивается, в то время как

положение полос демонстрируют разнонаправленную зависимость.

Спектроскопия КР также применима для идентификации рентгеноаморфных и полиморфных модификаций кристаллических фаз SiO₂. На приведенном спектре (рис.6, кривая 1) присутствуют полосы, характерные, для заполняющих межсферические полости кристаллической и рентгеноаморфной фаз SiO₂. В представленных спектрах КР наблюдаются полосы при $\Delta v=246-295$ см⁻¹ и $\Delta v=1077-1170$ см⁻¹, относящиеся к фазам SiO₂ раз-

Raman spectrum of nanostructured phases of anatase and rutile are explained by the deviation of composition from stoichiometry [6].

Fig.6 (curve 2) presents a Raman spectrum for a series of nanocomposites containing TiO. In case of samples of opal matrixes, which interspherical cavities TiO are filled with TiO, there are strips relating to rutile and anatase. The broadening of the spectral strips of titanium oxide is caused by the small size of the crystallites of the phases of the synthesized oxides. With increasing synthesis temperature $\Delta v_{1/2}$ increases, while the position of the strips show differently directed dependence.

Raman spectroscopy is also applicable to identify x-ray amorphous and polymorphic modifications of crystalline phases of SiO₂. The presented spectrum (Fig.6, curve 1) contains strips that are typical for crystalline and amorphous phases of SiO₂ that fill interspherical cavities. In the presented Raman spectra the strips for $\Delta v=246-295$ cm⁻¹ and $\Delta v=1077-1170$ cm⁻¹ are observed, related to the phases of the various SiO₂ modifications: cristobalite, tridymite and α -quartz [14]. X-ray amorphous silica have weak strips in the Raman spectra when $\Delta v=1077$ cm⁻¹. A weak peak at $\Delta v=885$ cm⁻¹ can be attributed to the quartz.

DIELECTRIC PROPERTIES

Studies of frequency dependences of real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of permittivity and conductivity (σ) of opal matrices, interspherical cavities of which are filled with crystallites of rutile and TiO synthesized at 1000°C, have been conducted (Fig.7, 8). The dielectric spectrometer with a coaxial measuring cell Novocontrol BDS 2100 and Agilent 4291B impedance analyzer were used for measurement of real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of the permittivity in the frequency range $1 \cdot 10^6 - 1.8 \cdot 10^9$ Hz. Agilent's equipment included a component for measurement of the dielectric and magnetic

Рис. 8. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (с) образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами TiO. Напряжение приложенного поля: 0 В (1), 50 В (2), 100 В (3), 140 В (4)

Fig. 8. Frequency dependences of real (a) and imaginary (b) components of the dielectric permittivity and microwave conductivity (c) for the samples of opal matrices, interspherical cavities of which are filled with TiO crystallites. The applied voltage: 0 V (1), 50 V (2), 100 V (3), 140 V (4)

личных модификаций: кристобалиту, тридимиту и α -кварцу [14]. Для рентгеноаморфного кремнезема характерны слабые полосы на спектрах КР при $\Delta\nu = 1077 \text{ см}^{-1}$. На спектрах КР образцов слабый пик при $\Delta\nu = 885 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к кварцу.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Были проведены исследования частотной зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости, а также

проводимости (σ) опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами рутила и TiO, синтезированными при 1000°C , (рис. 7, 8). Измерения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне частот $1 \cdot 10^6$ – $1,8 \cdot 10^9$ Гц выполнены с использованием диэлектрического спектрометра с коаксиальной измерительной ячейкой Novocontrol BDS 2100 и импедансным анализатором Agilent 4291B. Измерительное оборудование

permeability, including losses, in the range from 1 MHz to 110 GHz.

Agilent E4991A network analyzer was used for investigation of ϵ' and ϵ'' components of dielectric and magnetic permeability in the range from 200 MHz to 3 GHz, and Agilent PNA E8361 network analyzer was used in the range from 75 GHz to 110 GHz. In the microwave region ($2 \cdot 10^8$ – $2 \cdot 10^{10}$ Hz) the measurements were conducted using a coaxial probe with an open end (Agilent 8507E) with Agilent E8364B network analyzer. In the terahertz region the terahertz transmission spectroscopy was used with femtosecond Ti:sapphire laser system.

Coaxial measurements ($1 \cdot 10^6$ – $1,8 \cdot 10^9$ Hz) were conducted using samples in the form of cylinders with a diameter of 3 mm and a height of 4–5 mm and all other measurements were carried out using samples in the form of plates 10×10 mm with a thickness of 1–3 mm. The parameters of the microwave conductivity and ϵ' and ϵ'' components of the permittivity were evaluated using superlattice0000_04_my.m subroutine. All measurements were performed on samples without the application of electrodes. Spectra of samples were measured at room temperature. Fig. 7 shows the results of measurements of a

sample, which according to x-ray phase analysis contains crystallites of rutile. According to the Raman spectroscopy, this sample also contains x-ray amorphous phase of titanium oxides.

Terahertz and microwave data indicate a higher loss, absorption with the center in the range of 30–100 GHz, where measurement is difficult. The curves of the frequency dependence of the dielectric permittivity and conductivity of nanocomposites that contain titanium monoxide (TiO), are close to shown in Fig. 7 results for the nanocomposites containing rutile. The introduction of the crystallites

фирмы Agilent включало компонент для измерения диэлектрической и магнитной проницаемости, включая потери, в диапазоне 1 МГц – 110 ГГц.

Также в диапазоне 200 МГц – 3 ГГц исследованы ϵ' и ϵ'' компоненты диэлектрической и магнитной проницаемостей с использованием анализатора Agilent E4991A, а для диапазона 75–110 ГГц – Agilent Network Analyzer PNA E8361. В микроволновой области ($2 \cdot 10^8$ – $2 \cdot 10^{10}$ Гц) измерения проводились методом коаксиального зонда с открытым концом (Agilent 8507E), для чего использовался сетевой анализатор Agilent E8364B. В области ТГц применялся метод трансмиссионной ТГц-спектроскопии с использованием фемтосекундной Ti-сапфировой лазерной системы.

Коаксиальные измерения ($1 \cdot 10^6$ – $1,8 \cdot 10^9$ Гц) проводились на образцах в форме цилиндров диаметром 3 мм и высотой 4–5 мм, а все остальные измерения проведены на образцах в форме пластин 10×10 мм толщиной 1–3 мм. Параметры микроволновой проводимости, а также ϵ' и ϵ'' компонент диэлектрической проницаемости оценивали с использованием подпрограммы `superlattice0000_04_my.m`. Все измерения проведены на образцах без нанесения электродов. Спектры образцов были измерены при комнатной температуре. На рис.7 представлены результаты измерений образца, содержащего по данным рентгенофазового анализа кристаллиты рутила. Образец по данным спектроскопии КР также содержит рентгеноаморфные фазы оксидов титана.

Терагерцовые и микроволновые данные свидетельствуют о повышенных потерях, абсорбции с центром в области 30–100 ГГц, в которой измерения затруднены. Вид кривых частотной зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости нанокомпозитов, содержащих монооксид титана (TiO), близок представленным на рис.7 результатам по нанокомпозитам, содержащим 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 (около 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 опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены кристаллитами оксидов титана, имеют незначительный ток проводимости на постоянном токе, на что 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 TiO₂ и TiO, выше, чем значения ϵ' для незаполненной опаловой матрицы. Во всем приведенном диапазоне частот проявляется диэлектрическая дисперсия, харак-

of titanium oxide leads to increase in ϵ' of opal matrices for 40–200%, but does not affect the dielectric loss, which is low ($\epsilon'' < 0,1$) in all used frequency range. There is a small increase in dielectric losses at low frequencies (about 10^6 Hz) and their growth in the range of high frequencies (10^{10} – 10^{12} Hz). Growth losses in the terahertz region are obviously caused by low-frequency wing of the phonon spectrum of the input compounds.

Samples of opal matrices, inter-spherical cavities of which are filled with crystallites of titanium oxide, have a low conduction current at a direct current. This is evidenced by

the low-frequency plateau of $\sigma(f)$, which is most likely associated with surface leakage currents, and also with the presence of x-ray amorphous phases. Dielectric permittivity ϵ' of the investigated opal matrices, the cavities of which are filled with crystallites of TiO₂ and TiO, is higher than the values of ϵ' for the unfilled opal matrix. Dielectric dispersion, which is typical for composite materials, is evident throughout the given frequency range, and the values of ϵ' slightly decreases with frequency. Simultaneously, the dielectric loss increases towards low frequencies ($f < 10$ MHz) and towards terahertz frequencies.

The study of the effects of electric field on the specified dependencies in the frequency range 1 – 10^6 Hz were conducted for the samples of nanocomposites containing TiO (Fig.8). The measured dependencies on the electric field displacement (at a temperature of 300 K) for this sample showed low conductivity at a direct current and a weak dependence on the displacement field at low frequencies. The investigated materials are "bad" dielectrics with high losses and advanced relaxation polarization, whose loss and conductivity at high frequencies differ little from the parameters of the unfilled

терная 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 указанные зависимости в области частот $1-10^6$ Гц было проведено для образцов нанокомпозитов, содержащих TiO (рис.8). Измеренные зависимости от электрического поля смещения (при температуре 300 K) для такого образца показали низкую проводимость на постоянном токе и слабую зависимость от полей смещения на низких частотах. Изученные материалы являются "плохими" диэлектриками с высокими потерями и развитой релаксационной поляризацией, чьи 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.8). Слабая нелинейность свидетельствует, что большие низкочастотные снижения величин ϵ' , ϵ'' и σ не связаны с приэлектродными процессами, а вызваны релаксационной поляризацией (или наличием прыжковой проводимости) нанокомпозита, при этом, основной вклад вносят оксиды титана, синтезированные в межсферических полостях опаловых матриц. Приложенное поле в основном воздействует на опаловую матрицу (SiO_2), которая электрически неактивна и не обладает сколько-нибудь значимыми проводимостью

или диэлектрической нелинейностью. Образование кристаллических фаз SiO_2 происходит с поверхности наносфер, при этом, строение и концентрация кристаллических фаз SiO_2 зависели, в основном, от условий термообработки.

Все материалы ведут себя как композиты керамического типа с концентрацией проводящего наполнителя несколько выше порога перколяции. Указанные свойства для всех исследованных нанокомпозитов близки друг к другу. О слабой перколяции свидетельствует и низкий уровень низкочастотной проводимости, следовательно, и 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. Можно также предполагать, что на некоторые характеристики оказывает влияние реальная структура образцов, приводящая к отсутствию плоскости отражения между слоями и к эффектам хиральности [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были получены образцы опаловых матриц (3D-решетчатых упаковок наносфер рентгеноаморфного SiO_2 диаметрами $d=250-280$ нм) объемом более 2 см^3 с размерами монодоменных областей до $0,1 \text{ мм}^3$, межсферические полости которых заполнены кристаллитами оксидов титана (TiO_2 и TiO). Процесс синтеза оксидов титана проводили в условиях ограниченной геометрии – в межсферических

opal matrix. At 1 kHz the linearity is almost negligible, and at a frequency of 1 Hz there is a small decrease of ϵ' , ϵ'' and σ with increasing field strength (Fig.8). Weak nonlinearity indicates that large low-frequency reduction of ϵ' , ϵ'' and σ are not associated with near-electrode processes, and are caused by the relaxation polarization (or hopping conduction) of nanocomposite, with the main contribution from the titanium oxides synthesized in interspherical cavities of opal matrices. The enclosed field mainly affects the opal matrix (SiO_2), which is electrically inactive and does not have any significant

conductivity or a dielectric nonlinearity. The formation of crystalline phases of SiO_2 occurs from the surface of the nanospheres, at the same time, the structure and concentration of crystalline phases of SiO_2 depended mainly on heat treatment conditions.

All materials behave as composites of ceramic type with a concentration of conductive filler slightly above the percolation threshold. The specified properties for all investigated nanocomposites are close to each other. Low level of low frequency conductivity, hence of the direct current conductivity, also confirm a weak percolation.

The measured spectra of the frequency dependence of conductivity and permittivity parameters show that the studied samples belong to the materials passed the percolation threshold for the input components. We can also assume that some characteristics are influenced by the real structure of the samples, leading to the absence of the mirror plane between the layers and to the chirality [15].

CONCLUSION

Samples of opal matrixes (3D-lattice packings of x-ray amorphous SiO_2 nanospheres with diameters of $d=250-280$ nm) with a volume more

полостях опаловых матриц. Формирование в межсферических полостях опаловых матриц низшего оксида титана (TiO) достигалось контролируемой высокотемпературной термообработкой в водороде, которую проводили с использованием специально сконструированной установки "Отжиг ТМ-6".

Состав и строение полученных наноконкомпозитов, содержащих синтезированные в межсферических полостях кристаллические и рентгеноаморфные фазы оксидов титана, были исследованы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии КР. Синтезированные в межсферических полостях кристаллиты оксидов титана имели размеры 49,0–59,8 нм для TiO₂ и 15,8–18,0 нм для TiO с формой, близкой к равноосной. Варьируя условия синтеза можно менять фазовый состав и строение веществ, формируемых в межсферических полостях опаловых матриц.

Были измерены частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости полученных наноконкомпозитов, а также проводимости в диапазоне 1 МГц – 110 ГГц. Исследования позволили установить взаимосвязь между микроволновыми характеристиками и фазовым составом оксидов титана, а также получить данные, необходимые для применения подобных некристаллических неоднородных материалов с пространственной модуляцией (дисперсией) электрических и диэлектрических параметров в нанодиапазоне.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлович М.И., Клещева С.М., Беянин А.Ф., Житковский В.Д., Цветков М.Ю. Трехмерные наноконкомпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Часть 1 // Нано- и микросистемная техника. 2004. №6. С. 3–7.
2. Чернега Н.В., Самойлович М.И., Беянин А.Ф., Кудрявцева А.Д., Клещева С.М. Генерация электромагнитного и акустического излучений в наноструктурированных системах // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4. С. 21–31.
3. Tcherniega N.V., Samoilovich M.I., Kudryavtseva A.D., Belyanin A.F., Pashchenko P.V., Dzbanovski N.N. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance // Optics letters. 2010. V. 35. № 3. P. 300–302.
4. Sarychev A.K., Shalaev V.M. Electrodynamics of metamaterials. World Scientific and Imperial College Press, 2007. 200 p.
5. Kong J.A. Electromagnetic wave interaction with stratified negative isotropic media // Progress In Electromagnetics Research, PIER. 2002. V. 35. P. 1–52.
6. Hardcastle F.D. Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts // Journal of the Arkansas academy of science. 2011. V. 65. P. 43–48.
7. Самойлович М.И., Ринкевич А.Б., Бовтун В., Беянин А.Ф., Нужный Д., Кемпа М., Кле-

of 2 cm³ with sizes of single-domain regions up to 0.1 mm³ which interspherical cavities are filled with crystallites of titanium oxides (TiO₂ and TiO) have been obtained. The synthesis of titanium oxides was conducted under conditions of limited geometry in interspherical cavities of opal matrices. The formation in interspherical cavities of opal matrices of the lower titanium oxide (TiO) was achieved at a controlled high temperature heat treatment in hydrogen, which was performed using a specially designed OTJIG TM-6 system.

The composition and structure of obtained nanocomposites that

contain synthesized in the interspherical cavities crystalline and x-ray amorphous phases of titanium oxide have been investigated by scanning and transmission electron microscopy, x-ray diffractometry and Raman spectroscopy. Synthesized in the interspherical cavities crystallites of titanium oxide had a size of 49.0–59.8 nm for TiO₂ and 15.8–18.0 nm for TiO with a shape close to the equiaxed. By varying the synthesis conditions it is possible to change the phase composition and structure of substances formed in interspherical cavities of opal matrices.

Frequency dependences of the real and imaginary components of the dielectric permittivity of nanocomposites, as well as conductivity have been measured in the range from 1 MHz to 110 GHz. Researches have allowed to establish the relationship between microwave properties and phase composition of titanium oxides, and to obtain data necessary for the application of such non-crystalline inhomogeneous materials with spatial modulation (dispersion) of the electric and dielectric properties at the nanoscale. ■

The project is supported by RFBR (grant No.15-07-00529).

- щева С.М., Савинов М. Оптические и диэлектрические свойства опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей эвлинитом ($\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$) // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 11. С. 19–26.
8. Ринкевич А.Б., Бурханов А.М., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Клещева С.М., Кузнецов Е.А. 3D-нанокompозитные металлодиэлектрические материалы на основе опаловых матриц // Российский химический журнал. 2012. Т. LVI. № 1–2. С. 26–35.
 9. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Талис А.Л., Беляев О.А. Спектроскопия комбинационного рассеяния света ZrO_2 , синтезированного в межсферических нанополостях опаловых матриц // Наноинженерия. 2015. № 9. С. 18–23.
 10. Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Пашенко П.В., Тимофеев М.А. Опаловые матрицы со слоистой структурой Co/Ir и 3D-нанокompозиты опаловая матрица – соединения Co // Инженерная физика. 2009. № 10. С. 18–24.
 11. Самойлович М.И., Ринкевич А.Б., Бовтун В., Белянин А.Ф., Нужный Д., Кемпа М., Клещева С.М. СВЧ-характеристики, микроволновая проводимость и диэлектрические свойства нанокompозитов на основе опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей металлами // Наноинженерия. 2012. № 3. С. 22–30.
 12. Самойлович М.И., Бовтун В., Белянин А.Ф., Нужный Д., Кемпа М., Клещева С.М., Савинов М. Диэлектрические свойства опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей оксидом цинка // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 7. С. 3–9.
 13. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М. Изд. АН СССР. 1947. 237 с.
 14. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Клещева С.М. Фазовые превращения кремнезема в межсферических полостях опаловых матриц // Российский химический журнал. 2012. Т. LVI. № 3–4. С. 155–162.
 15. Samoilovich M.I., Talis A.L. Gosset helicoids: 8D crystallographic lattice E_8 and crystallographic, noncrystallographic, quasicrystallographic, and fractional helicoidally axes determined by this lattice // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 4. P. 574–581.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"

Цена 975 руб.

КОНТРОЛЬ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ СВЧ ЭЛЕКТРОНИКЕ Груздов В.В., Колковский Ю.В., Концевой Ю.А.

В книге представлено обобщение накопленного опыта по созданию методов входного и технологического контроля при разработке и производстве СВЧ транзисторов на основе широкозонных материалов, в частности, транзисторов на гетероструктурах типа $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$. Рассмотрены системы отечественных и зарубежных стандартов, на основе которых проводятся разработки СВЧ транзисторов. Подробно описаны физические основы гетероструктур, описаны свойства широкозонных полупроводников, методы изготовления СВЧ транзисторов. Детально анализируется технология производства транзисторов с учетом имеющегося опыта их реального изготовления. Рассмотрены электрические, оптические, рентгеновские, электронно-микроскопические и аналитические методы, которые применяются при входном и технологическом методах контроля. Рассмотрен опыт создания в ОАО "НПП "Пульсар" СВЧ транзисторов и СВЧ блоков на их основе.

Книга будет полезна специалистам в области электроники, исследователям, инженерам-практикам и разработчикам радиоэлектронной аппаратуры.

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2016. – 328 с.
ISBN 978-5-94836-426-1

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ (495) 234-0110; 📠 (495) 956-3346; ✉ knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru