

*Пахомов Я.А., Ринкевич А.Б., Кузнецов Е.А.,
Перов Д.В
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН*

Микроволновая диэлектрическая проницаемость нанокompозитов с частицами оксидов ванадия

Изучены диэлектрические свойства нанокompозитов на основе опаловых матриц с частицами оксидов и других соединений ванадия. Микроволновые измерения проведены в диапазонах частот от 26 до 38 ГГц и от 53 до 78 ГГц. Измерены частотные зависимости коэффициентов отражения и прохождения через пластину и соотнесены с данными аппроксимации. Исходя из полученных результатов, дана оценка возможности принять действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости постоянными в данных диапазонах частот.

Ключевые слова: Опаловая матрица; Оксиды ванадия; Нанокompозит; СВЧ-измерение; высокочастотная комплексная диэлектрическая проницаемость.

Введение

Нанокompозитные материалы, содержащие различные оксиды и соединения ванадия в последнее время привлекают внимание благодаря своим диэлектрическим свойствам и возможностями практического использования. В работе [1] разработан метод заполнения объемных и пленочных опалов расплавом V_2O_5 под действием капиллярных сил. В композите опал- V_2O_5 обнаружена текстура вещества-наполнителя, обусловленная направленной кристаллизацией в порах пленки опала. Методом жидкостного химического травления синтезирована перестраиваемая фотонно-кристаллическая гетероструктура опал/опал- VO_2 . Трехмерные пористые октаэдры из V_2O_5 были успешно изготовлены с помощью твердотельного процесса конверсии октаэдров оксида ванадия [2]. В качестве катодного материала для литиевых батарей, которые характеризуются большой мощностью и отличной циклируемостью, используется оксид V_2O_5 , что можно объяснить его высокой удельной поверхностью и перестраиваемой архитектурой пор.

В данной статье исследованы диэлектрические свойства и проводимость нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц со внедренными частицами оксидов ванадия и редкоземельных ванадатов. Детально исследованы свойства нанокompозитов в миллиметровом диапазоне длин волн. Проведены исследования зависимости коэффициентов отражения и прохождения от магнитного поля. Исследован фазовый состав и структура образцов.

1. Образцы и методы

Синтез опаловых матриц, в которых сферы SiO_2 имеют диаметр от 200 до 350 нм, описан в ряде работ [3]. В данной работе образцы опаловых матриц с диаметром сфер SiO_2 от 240 до 280 нм были синтезированы по следующей технологии. Путём гидролиза эфира ортокремниевой кислоты $Si(OC_2H_5)_4$ раствором этанола в присутствии гидрата аммиака в качестве катализатора получали аморфный SiO_2 в виде мелких разветвлённых наночастиц.

Затем в процессе поликонденсации они превращались в частицы аморфного диоксида кремния сферической формы. При отстаивании суспензии осаждался гидрогель с содержанием жидкости до 50-60%(масс.). Если не предпринять дополнительных мер, то после сушки получается мелоподобный и легко ломающийся материал. Для упрочнения опаловых матриц и более полного удаления воды образцы после сушки подвергают термообработке. Образцы приготовлены в Центральном научно – исследовательском технологическом институте «Техномаш» г. Москва.

Наиболее простой и распространённый метод получения металлосодержащих нанокмозитов на основе опаловой матрицы основан на пропитке матрицы прекурсором с последующей термообработкой, в процессе которой в межсферических пустотах опаловой матрицы формируются частицы необходимого химического состава. Чтобы получить внедрённые частицы, прекурсоры должны обладать хорошей растворимостью в воде и переходить в оксиды при умеренных температурах термообработки, не нарушающих структуру упаковки опаловых сфер. В настоящей работе в качестве прекурсоров использовались растворимые нитраты металлов. Процедура пропитки повторялась многократно (до 10 раз) с постепенным заполнением межсферического пространства опаловой матрицы. При последующей термообработке при температурах от 500 до 700°C происходит частичное термическое разложение нитратных групп и полностью удаляется неструктурированная вода. Схема обозначения образца такова. Сначала идет порядковый номер образца, например, 492. После наклонной черты указано число пропиток, например, 2, а затем температура термической обработки (780°C).

Для получения нанокмозита с металлическими частицами образцы подвергают отжигу в атмосфере водорода при температуре 600—700°C. Отжиг проходит в следующем режиме: 1) откачка воздуха; 2) нагрев, при котором происходит десорбция из образца (начинается при 100-200°C); 3) после завершения десорбции повышение давления водорода до 2,5 атм. Десорбция наблюдается вплоть до температуры 600°C; 4) отжиг в течение 7 ч при температуре 600-700°C, при этом давление водорода наиболее активно снижается в течение первого часа.

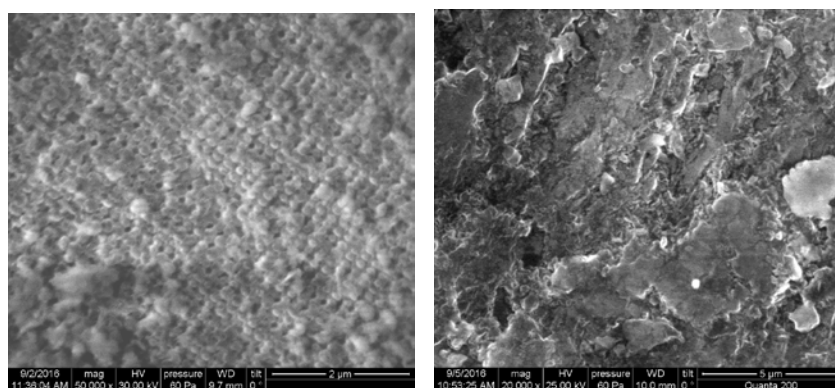


Рис.1. Структура образцов нанокмозитов на основе опаловых матриц с частицами соединений ванадия: а – образец No.407/5-900 с частицами соединений I и V, увеличение x50000; б – образец No.430/5-1200 с частицами YbVO₄, увеличение x20000

На рис.1 показана структура нанокмозита, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta-200. Методом электронной микроскопии было установлено, что отжиг при высокой температуре ~1000°C способствует частичной деформации опаловых наносфер, вместо периодической структуры, материал на

поверхности распределяется островками, что способствует поверхностному натяжению и ухудшает пропитку осаждаемым веществом.

1.1. Методы микроволновых измерений

Измерения коэффициентов передачи и отражения проводились в миллиметровом диапазоне частот от 26 до 38 ГГц методом, описанным в [4]. Образец был помещен в сечение прямоугольного волновода с размером 7,2 x 3,6 мм на TE₁₀ моде. Были измерены модули коэффициента передачи D и коэффициента отражения R . Измерения коэффициентов использовались для определения комплексной диэлектрической проницаемости. Толщина образцов нанокompозитов составляла от 1 до 2 мм.

2. Диэлектрическая проницаемость нанокompозитов с частицами ванадиевых соединений

2.1. Диэлектрическая проницаемость и проводимость нанокompозитов в миллиметровом диапазоне частот

Рассмотрим диэлектрические свойства нанокompозитов в миллиметровом диапазоне. Эти измерения выполнены по методике, показанной на Рис.2. На Рис.2 пунктирными линиями показаны частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения для образца No. 404/5-400 опаловой матрицы с частицами V₂O₅ до отжига в водороде. На этом же рисунке показаны частотные зависимости, построенные по формулам [5], [6] и [7] с целью аппроксимации при одном значении диэлектрической проницаемости. Как видно, рассчитанные зависимости достаточно хорошо аппроксимируют измеренные. Поэтому можно заключить, что в рассматриваемом частотном интервале от 26 до 38 ГГц материал имеет слабую частотную дисперсию диэлектрической проницаемости, и он может характеризоваться одним значением комплексной диэлектрической проницаемости, усредненным по диапазону частот. Это усредненное значение для этого и нескольких других нанокompозитов приведено в Таблице 1.

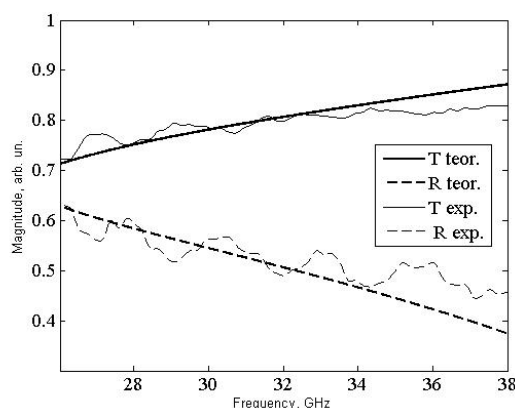


Рис.2. Частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения в миллиметровом диапазоне и их аппроксимация, образец No. 404/5-400 опал с частицами V₂O₅ до отжига в водороде

Рассмотрим теперь результаты измерений нанокompозитов с частицами редкоземельных ванадатов GdVO₄ и PrVO₄ в интервале частот от 53 до 78 ГГц. На Рис.3а и б показано соответствие измеренных и рассчитанных частотных зависимостей коэффициентов прохождения и отражения. За исключением участка на зависимости

коэффициента отражения от 53 до 57 ГГц для образца No.431/5-1200 опал с частицами PrVO_4 мы видим, что аппроксимирующие кривые близки к измеренным. Средние по интервалу частот значения диэлектрической проницаемости приведены в Таблице 1. Для образца No.431/5-1200 опал с частицами PrVO_4 из измеренных частотных зависимостей коэффициентов была рассчитана диссипация $\Delta = 1 - D - R$, т.е. доля электромагнитной энергии, диссипированной в образце.

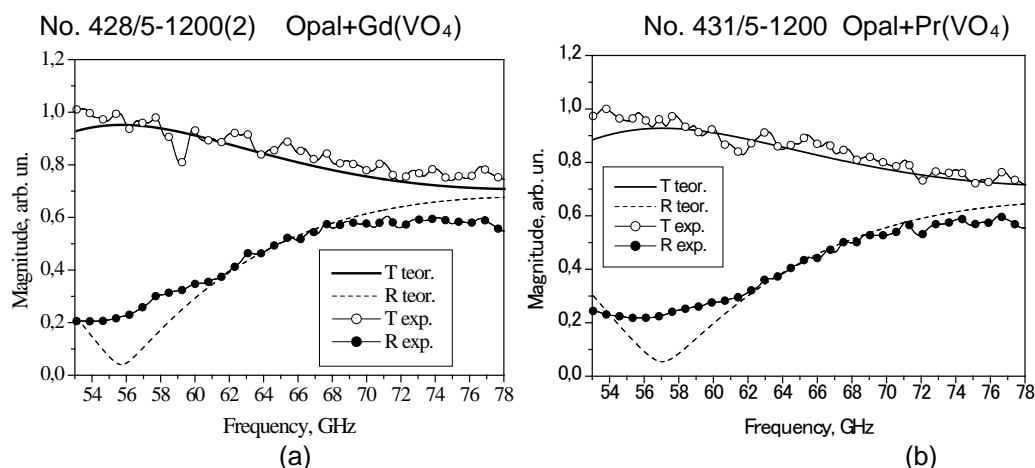


Рис.3. Частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения и их аппроксимация (a), (b); (a) - образец No.428/5-1200(2) опал с частицами GdVO_4 ; (b) - образец No.431/5-1200 опал с частицами PrVO_4

В Таблице 1 приведены данные о диэлектрической проницаемости исследованных нанокомпозитов и указан интервал частот, в котором измерены приведенные в таблице средние значения.

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость нанокомпозитов с частицами ванадатов

Образец	Состав	ϵ'	ϵ''	Диапазон частот, ГГц	Комментарии
407/5-900	J + V,	2.44	0.09	26 - 38	Отжиг в H_2
404/5-400	V_2O_5	2.41	0.13	26 - 38	Перед отжигом в H_2
428/5-1200(1)	GdVO_4	2.67	0.06	53 - 78	
428/5-1200(2)	GdVO_4	2.69	0.03	53 - 78	
430/5-1200	YbVO_4	2.51	0.06	53 - 78	
431/5-1200	PrVO_4	2.60	0.05	53 - 78	
435/5-1200	NbVO_4	1.94	0.12	53 - 78	
483/5-1200	Dy +V	2.86	0.09	26 - 38	Отжиг в H_2
484/5-1200	Pr +V	2.96	0.41	26 - 38	Отжиг в H_2

Заключение

В данной статье исследовались диэлектрические свойства нанокомпозитов в миллиметровом диапазоне. Также построены частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения и их аппроксимация, и на их основе были вычислены диссипация, действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, а в следствии составлена таблица с полученными значениями на диапазонах частот 26-38 ГГц, 53 - 78 ГГц.

Наноконпозиты, которые имеют минимальную мнимую часть диэлектрической проницаемости, можно использовать для элементов микроволновых устройств, в которых нужно обеспечить малое поглощение микроволн. Наноконпозиты у которых мнимая часть максимальна, можно использовать для поглощения волн миллиметрового диапазона.

Благодарности

Результаты разделов 1 были получены в рамках Гранта РФФИ (проект № 18-32-00008). Результаты раздела 2.1 были получены в рамках государственного задания (тема "спин" №. А-А18-118020290104-2).

Библиографический список

1. Д.А.Курдюков, С.А.Грудинкин, А.В.Нащекин, А.Н.Смирнов, Е.Ю.Трофимова, М.А.Яговкина, А.Б.Певцов, В.Г.Голубев. Расплавный синтез и структурные свойства наноконпозитов опал- V_2O_5 и опал- VO_2 // Физика твердого тела, 2011, т.53, вып.2, с.400-405
2. Qinyou An, Pengfei Zhang, Fangyu Xiong, Qiulong Wei, Jinzhi Sheng, Qinqin Wang, Liqiang Mai. Three-dimensional porous V_2O_5 hierarchical octahedrons with adjustable pore architectures for long-life lithium batteries // Nano Research 2015, 8(2): 481–490
3. M. I. Samoilovich, A. B. Rinkevich, V. Bovtun, A. F. Belyanin, M. Kempa, D. Nuzhnyy, M. Yu. Tsvetkov, and S. M. Kleshcheva. Optical, Magnetic, and Dielectric Properties of Opal Matrices with Intersphere Nanocavities Filled with Crystalline Multiferroic, Piezoelectric, and Segnetoelectric Materials // Russian Journal of General Chemistry, 2013, Vol. 83, No. 11, pp. 2132–2147
4. A.B. Rinkevich, M.I. Samoilovich, S.M. Klesheva, D.V. Perov, A.M. Burkhanov, E.A. Kuznetsov. Millimeter-Wave Properties and Structure of Gradient Co-Ir Films Deposited on Opal Matrix // IEEE Trans. on Nanotechnology, 2014, v.13, No.1, p.3-9
5. N. Jayasundere, B.V. Smith, J. Appl. Phys., 73, 2462 (1993).
6. K. Wakino, T. Okada, N. Yoshida, K. Tomono. J. Am. Ceram. Soc., 76, 2588 (1993).
7. Y. Rao, J.M. Qu, T. Marinis, C.P. Wong, IEEE Trans. Compon. Packag. Technol., 23, 680 (2000).