

05.6

## Влияние отжига в разных средах на свойства нанопорошка фторида кальция

© С.Ю. Соковнин<sup>1,2</sup>, В.Г. Ильвес<sup>1</sup>, М.А. Уймин<sup>2,3</sup><sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия<sup>3</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: sokovnin@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 августа 2022 г.

Принято к публикации 29 августа 2022 г.

При испарении импульсным электронным пучком в вакууме получены мезопористые нанопорошки  $\text{CaF}_2$  с удельной площадью поверхности до  $60.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Изучено влияние отжига в разных средах на эволюцию магнитных и текстурных свойств наночастиц  $\text{CaF}_2$ . Впервые обнаружено влияние среды отжига на удельную площадь поверхности и намагниченность нанопорошков  $\text{CaF}_2$ .

**Ключевые слова:** нанопорошки, фторид кальция, ферромагнетизм, испарение электронным пучком.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.20.53690.19240

Нанопорошки (НП) обладают уникальными свойствами, связанными с размерным фактором, а также с другими особенностями внутреннего строения, прежде всего дефектностью структуры, составом и формой наночастиц. Особенно это относится к НП, полученным физическими методами: испарением лазером [1] или плазменным синтезом [2]. Хотя полученные механическим измельчением НП из чистого и, особенно, допированного  $\text{CaF}_2$  обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре (ФМКТ) [3]. При этом из всех известных методов получения НП с использованием принципа испарение-конденсация метод испарения импульсным электронным пучком (pulsed electron beam evaporation, РЕВЕ) в вакууме позволяет получать НП с наибольшим числом дефектов различного вида [4].

Преимущества метода РЕВЕ для получения фторидов заключаются в следующем. Процесс происходит в вакууме, что исключает реакцию пиролиза. Возможно получение как наноразмерных покрытий, так и порошков различного состава (от простых до комплексных фторидов). Метод не требует опасных фторсодержащих прекурсоров. Наконец, он обладает достаточной производительностью для получения нанопорошка в количестве, необходимом для проведения полного комплекса физико-химических исследований [4]. Удельная площадь поверхности (SSA) при получении НП составляла  $64.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , а после нагрева до  $200^\circ\text{C}$  увеличивалась до  $88.7 \text{ m}^2/\text{g}$  [4]. НП  $\text{CaF}_2$  имел высокий объем межчастичных пор, который увеличивался после нагрева до  $200^\circ\text{C}$  (с  $0.25$  до  $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), как и их диаметр (с  $21$  до  $29 \text{ nm}$ ). Указанные выше текстурные свойства НП делают его привлекательным для использования в направленной доставке лекарств.

Полученный НП показал ФМКТ, который увеличился после отжига при  $200^\circ\text{C}$  (с  $0.045$  до  $0.06 \text{ emu/g}$ ), а

после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  НП вернулся в исходное диамагнитное состояние [5]. В работе [5] показано, что ФМКТ наночастиц  $\text{CaF}_2$  является их внутренним свойством и не вызван посторонними магнитными примесями  $3d$ -металлов и т.п. Сделан вывод, что за появление ФМКТ, вероятно, отвечают сложные, комплексные дефекты, которые трансформируются при отжиге и вызывают смещение красных пиков в спектрах импульсной катодолюминесценции в длинноволновую область спектра. В образование магнитных дефектов (наиболее вероятно) вовлечены вакансии фтора и вакансии примесного кислорода, а также междоузельные ионы фтора. При этом синхронный термический анализ (DSC-TG) подтвердил наличие металлических наночастиц (НЧ)  $\text{Ca}$  в НП  $\text{CaF}_2$ , синтезированном в условиях вакуума, а образование НЧ  $\text{CaO}$  при отжиге подтверждено методами фотолуминесценции и импульсной катодолюминесценции. Образование  $\text{CaO}$  отмечалось и при плазменном синтезе  $\text{CaF}_2$  [2].

Целью настоящей работы является исследование изменения свойств НП  $\text{CaF}_2$  после отжига в различных газовых средах (воздух, вакуум, аргон).

Мезопористые нанокристаллические порошки фторида кальция были получены методом РЕВЕ в вакууме [4]. Технология получения НП подробно описана в [5]. Отжиг НП в разных газовых средах (воздух, вакуум, аргон) проводился в муфельной печи ПМ-1400А (нагревательные элементы из  $\text{SiC}$ ) с программным управлением и точностью задания температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$  (термопара типа  $S$  — платинородий–платина). С помощью вакуумного насоса внутри печи можно было создавать вакуум ( $5 \text{ kPa}$ , датчик давления  $\text{YTN-60H}$ ,  $\pm 3\%$ ) внутри, а затем закачивать выбранный газ. При отжиге в среде аргона ( $99.998\%$ , ГОСТ 10157–79) давление было немного выше атмосферного ( $120 \text{ kPa}$ ). Скорость нагрева всех

Таблица 1. Текстуальные свойства НП CaF<sub>2</sub>

Образец	SSA, m <sup>2</sup> /g			Объем межчастичных пор, см <sup>3</sup> /g			Диаметр, nm		
	Atm	Vac	Ar	Atm	Vac	Ar	Atm	Vac	Ar
S0		64.3			0.25			21	
S200	88.7	49.9	58.7	0.66	0.34	0.43	29	29	25.95
S400	52.4	46.1	40.1	0.30	0.37	0.42	22.5	33.4	26.62
S900	1.11	0.15	2.39	0.0025	—	0.0031	37	—	18.73

Таблица 2. Относительное содержание кристаллических фаз и среднее значение области когерентного рассеяния (ОКР)

Образец	CaF <sub>2</sub>				CaO
	Кубическая фаза		Тетрагональная фаза		Кубическая фаза
	Содержание, %	ОКР, nm	Содержание, %	ОКР, nm	Содержание, %
S200 <sub>Vac</sub>	93.26	51(2)	6.74	~ 6	0
S400 <sub>Vac</sub> *	94.46	56(3)	4.92	~ 9	0.62
S900 <sub>Vac</sub> **	89.50	≥ 200	6.50	~ 7	4.00
S200 <sub>Ar</sub>	94.50	49(2)	5.50	~ 7	0
S400 <sub>Ar</sub> *	94.19	50(3)	5.11	~ 6	0.70
S900 <sub>Ar</sub>	94.21	4.91	5	~ 7	0.88

\* Образцы, в которых присутствуют следы CaO (~ 1%).

\*\* Образец, в котором следы CaO >3%.

образцов составляла 20°C/min, затем проводился изотермический отжиг в течение 10 min, после чего образцы охлаждались вместе с печью с той же скоростью до комнатной температуры. Далее все образцы НП до и после отжига при температурах 200, 400 и 900°C обозначены как S0, S200, S400 и S900 соответственно. Образцы, отожженные на воздухе, помечены нижним индексом *Atm*, в вакууме — *Vac*, а в аргоне — *Ar*.

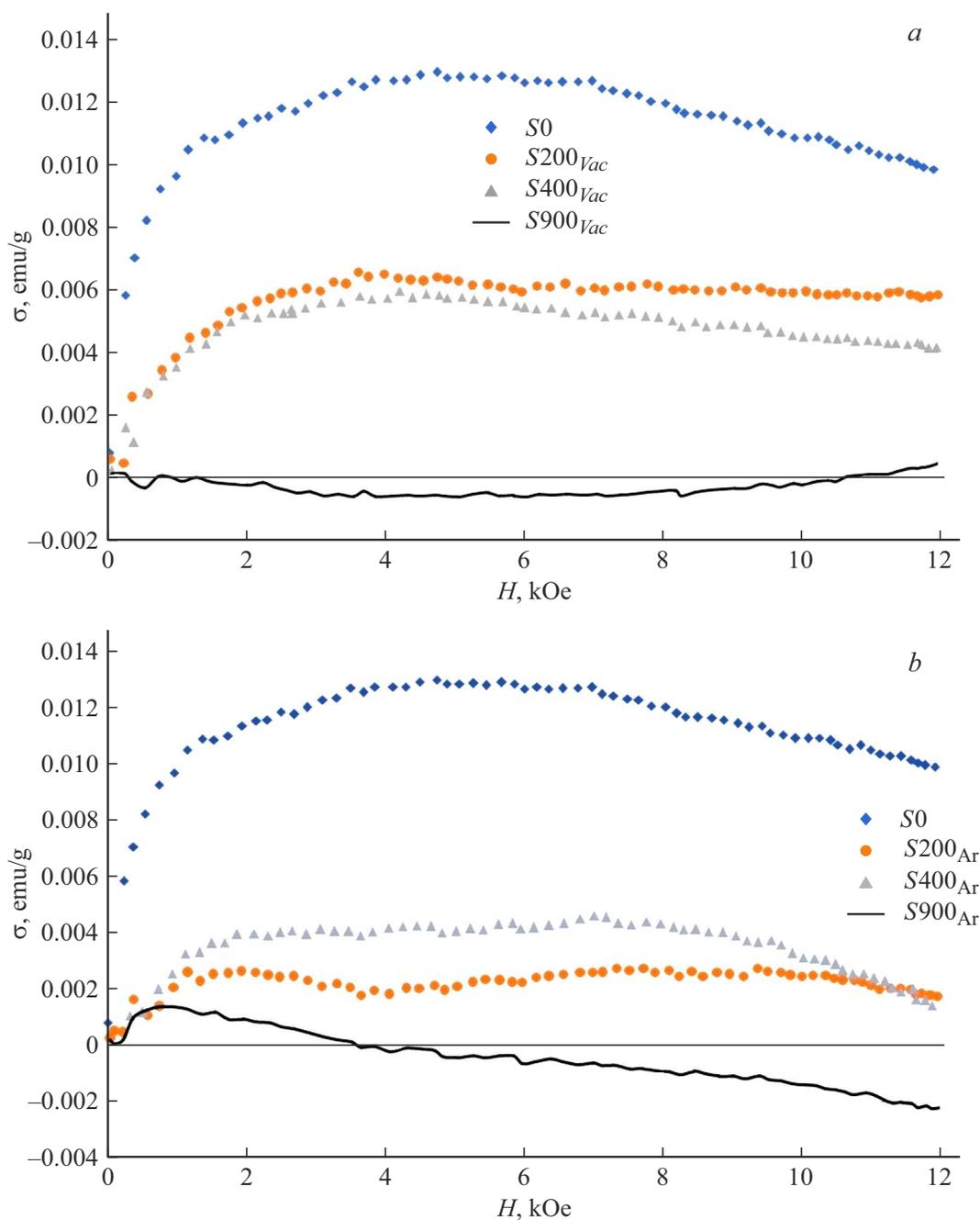
Для исследования свойств НП применялись следующие диагностики. Анализатор TriStar 3000 V6.03 использовался для измерения методом BET (методом Брунауэра–Эммета–Теллера) текстурных свойств НП. Рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием стандартных методик был выполнен на приборе Discover D8 с медным фильтром. Магнитные измерения проводились на весах Фарадея при комнатной температуре.

Изменение цвета НП CaF<sub>2</sub> при термическом отжиге центров окраски в диапазоне температур от комнатной до 400°C изучено в [5]. Показано, что сливовый цвет образца S0 после отжига при температуре 400°C (S400<sub>Atm</sub>) изменился до белого, и он почти сравнялся по яркости с эталонным микронным порошком, из которого изготавливалась мишень для испарения. Для образцов S200, отожженных в вакууме и аргоне, наблюдается та же картина. Результаты текстурного анализа НП CaF<sub>2</sub>, отожженных в разных средах, приведены в табл. 1. Все порошки, за исключением образцов S900, относятся к мезопористым порошкам, на что указыва-

ет гистерезис изотерм адсорбции-десорбции азота IV типа, при этом размер петли гистерезиса зависит от среды отжига: наименьшую площадь имеет образец, отожженный в вакууме, а наибольшую — отожженный в аргоне. Возможно, это следствие того, что при отжиге в вакууме поры теряют капиллярный конденсат и, кроме того, адсорбционная пленка на стенках пор утончается.

Из данных табл. 1 видно, что для всех образцов характерно снижение значения SSA при увеличении температуры отжига. При этом наибольшие значения SSA у образцов, отожженных на воздухе, что указывает на существенное влияние окислительных процессов при отжиге. Изменение SSA образцов, отожженных в вакууме и аргоне, более быстрое, чем для образцов, отожженных на воздухе, что, возможно, связано с их дегазацией при вакуумировании в печи перед отжигом. Однако минимальную SSA при сохранении мезопористости (отжиг 400°C) показал образец S400<sub>Ar</sub>, что неожиданно с учетом того, что образец имел максимальный объем пор. Объем межчастичных пор образцов при увеличении температуры отжига сначала заметно возрастал при нагревании до 400°C (особенно на воздухе при 200°C (~ 2.6 раза) и в аргоне при 400°C (~ 1.7 раза)), а затем резко (на два порядка) падал после отжига при 900°C (табл. 1).

РФА показал наличие в образцах CaF<sub>2</sub> трех кристаллических фаз: флюоритной кубической и тетрагональной



Кривые удельной намагниченности НП CaF<sub>2</sub> при отжиге в вакууме (a), аргоне (b) и воздухе (c).

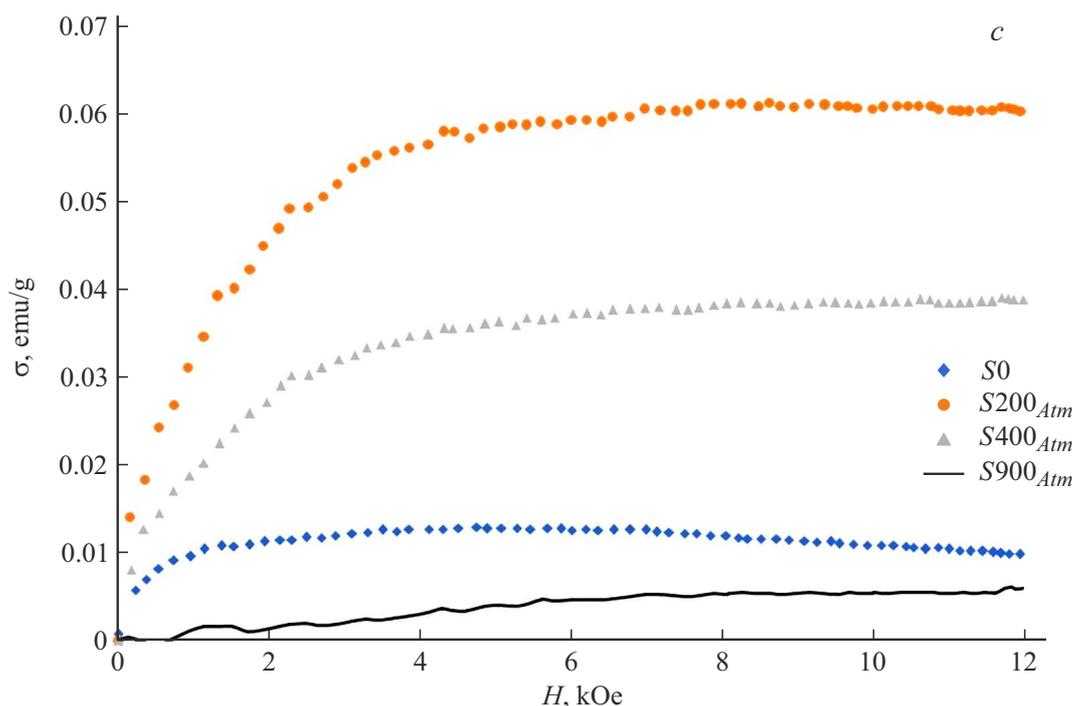
CaF<sub>2</sub> и кубической CaO (табл. 2). При этом по данным РФА в образцах  $S_0$ ,  $S_{200}$  и  $S_{900}$ , отожженных на воздухе, присутствовала только флюоритная фаза, а наличие CaO определялось по данным DSC-TG-анализа [4].

В образцах концентрация CaO увеличивалась при увеличении температуры отжига вследствие окисления НЧ металлического Ca, которые образовывались в НП CaF<sub>2</sub> на стадии синтеза и адсорбции паров воды и CO<sub>2</sub> из окружающей атмосферы при хранении нанопорошка.

Результаты измерения магнитных свойств НП приведены на рисунке. Из представленных данных видно,

что отжиг приводил к изменению намагниченности НП CaF<sub>2</sub>, при этом важное значение имели температура и среда предварительного отжига НП.

Как видно из рисунка (и ранее опубликованных данных [5]), отжиг на воздухе приводит к существенному росту намагниченности образцов  $S_{200_{Atm}}$  и  $S_{400_{Atm}}$ . Отметим, что для разных партий НП имеются существенные различия в абсолютном значении удельной намагниченности, связанные с нестабильностью влияющих факторов при получении НП методом РЕВЕ, в частности в образце  $S_0$  до 3 раз (0.044 и 0.012 emu/g для нашего



Продолжение рисунка.

исследования и данных [4]). При этом общие закономерности изменения сохраняются. Особенно интересно сохранение заметной намагниченности у образца  $S900_{Atm}$ , несмотря на то что микронный порошок, из которого изготовлены мишени, не имеет намагниченности.

Отжиг в вакууме приводит к резкому снижению (вдвое) намагниченности для образцов  $S200_{Vac}$  и  $S400_{Vac}$  и исчезновению намагниченности у образца  $S900_{Vac}$ . Подобное поведение показали образцы, отожженные в аргоне, с некоторыми отличиями: резкое снижение намагниченности у образцов  $S200_{Ar}$  (в 6 раз) и  $S400_{Ar}$  (в 3 раза) и исчезновение намагниченности у образца  $S900_{Ar}$  только в области магнитных полей  $> 4$  kOe.

Следовательно, появление ФМКТ в НП  $CaF_2$  можно объяснить формированием структурных и радиационных дефектов в процессе синтеза НЧ. В массивном состоянии в кристаллах  $CaF_2$  ионы кальция и фтора не обладают магнитным моментом, поскольку их электронные оболочки заполнены [5]. Отжиг на воздухе увеличивает, а в безвоздушных средах уменьшает ФМКТ.

Возможно, определяющими являются механизм окисления кластеров металлического кальция и образование оксидных оболочек из  $CaO$  на поверхности фторидных НЧ, которое наиболее эффективно проходит при отжиге НЧ на воздухе.

Таким образом, впервые обнаружено влияние среды отжига на текстурные, фазовые и магнитные свойства НП  $CaF_2$ , полученных методом РЕВЕ.

## Благодарности

Авторы выражают признательность И.А. Ларину (УрФУ) за помощь в проведении экспериментов и Т.М. Деминой (ИЭФ УрО РАН) за текстурные исследования.

## Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00239).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.В. Осипов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов, Е.В.Тихонов, Квантовая электроника, **48** (3), 235 (2018). [V.V. Osipov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov, E.V. Tikhonov, Quantum Electron., **48** (3), 235 (2018). DOI: 10.1070/QEL16590].
- [2] R.N. Grass, W.J. Stark, Chem. Commun, N 13, 1767 (2005). DOI: 10.1039/B419099H
- [3] R.M. Rakhmatullin, V.V. Semashko, A.V. Lovchev, A.A. Rodionov, I.F. Gilmutdinov, A.G. Kiiamov, J. Magn. Magn. Mater., **541**, 168538 (2022). DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168538

- [4] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, М.Е. Балезин, М.А. Уймин, Письма в ЖТФ, **46** (8), 47 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49310.18214 [S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, M.E. Balezin, M.A. Uimin, Tech. Phys. Lett., **46** (4), 400 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020040288].
- [5] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, М.Г. Зуев, М.А. Уймин, M. Rähn, J. Kozlova, V. Sammelseg, ФТТ, **61** (11), 2216 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48433.480 [V.G. Il'ves, S.Yu. Sokovnin, M.G. Zuev, M.A. Uimin, M. Rähn, J. Kozlova, V. Sammelseg, Phys. Solid State, **61** (11), 2200 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419110179].