

05:06:09

Магнитные и люминесцентные свойства нанопорошка фторида бария, полученного методом испарения импульсным электронным пучком в газе низкого давления

© С.Ю. Соковнин^{1,2}, В.Г. Ильвес¹, М.Г. Зуев^{2,3}, М.А. Уймин^{2,4}¹ Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия³ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: sokovnin@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2018 г.

Мезопористые аморфно-кристаллические нанопорошки BaF_2 с площадью удельной поверхности до $34.8 \text{ m}^2/\text{g}$ получены методом испарения импульсным электронным пучком в вакууме. Изучено влияние термического отжига наночастиц BaF_2 на воздухе в диапазоне температур от 200 до 900°C на размер, морфологию частиц и изменение их магнитных и люминесцентных свойств. Обнаружена трансформация парамагнитного отклика нанопорошка BaF_2 в ферромагнитный после отжига при температуре 900°C . Сделано предположение, что появление и трансформация магнитного отклика в нанопорошках, диамагнитного в объемном состоянии BaF_2 , связаны с образованием радиационных и структурных дефектов в процессе синтеза методом импульсного электронного испарения.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.17.46566.17270

Нанофториды щелочно-земельных металлов представляют интерес как катализаторы, материалы фотоники, в том числе как прекурсоры лазерной и сцинтилляционной керамики и материалы для биомедицинских приложений. Однако природа и механизм процессов, протекающих при радиационном облучении мезопористых нанопорошков (НП), изучены недостаточно, несмотря на полученные интересные результаты [1].

Таблица 1. Текстурные свойства образцов НП ВаF₂ до и после отжига

Образец	Площадь удельной поверхности, м ² /g	Общий объем пор, см ³ /g	Средний диаметр пор, nm
S0	19.01	0.46	29.3
S200	34.8	0.31	30.1
S900	0.463	0.0092	159.9

Известны различные методы получения наночастиц ВаF₂: химическое осаждение из растворов [2], гидротермальный микроволновой синтез [3], метод термического разложения фторацетатов [4] и др.

Целью настоящей работы является получение НП ВаF₂ методом испарения импульсным электронным пучком в вакууме [5], а также изучение структуры, морфологии, магнитных, люминесцентных и текстурных свойств указанных НП.

Мишени из микронного порошка ВаF₂ оптической чистоты прессовались на ручном прессе, нагревались до температуры 900°С на подложке из YSZ (Y₂O₃ + 10% ZrO₂) и сразу охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Режим испарения на установке Нанобим-2 [5] был следующим: ускоряющее напряжение 38 kV, длительность импульса 100 μs, частота 50 pps, ток пучка 0.2 А, площадь развертки пучка по поверхности мишени 8 см², время испарения 50 min, остаточное давление воздуха в испарительной камере 4 Pa. НП осаждались на подложки из оконного стекла, размещенные на дистанции 10–15 см от центра мишени. Сбор НП достигал 85% от общей массы испаренной мишени. Скорость испарения мишени составляла 5.5 g/h. Затем часть полученного НП ВаF₂ отжигалась в алундовых тиглях при температуре 200 и 900°С в течение 10 min. Далее образцы НП до и после отжига при температуре 200 и 900°С обозначены как S0, S200 и S900 соответственно.

Структура, фазовый состав, морфология, текстурные, магнитные и люминесцентные свойства НП ВаF₂ до и после отжига изучались с использованием обычной процедуры, описанной в [5]. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были записаны при комнатной температуре на приборе МДР-204 (дейтериевая лампа, фотоэлектронный умножитель R928 фирмы Hamamatsu). Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) записывались на установке КЛАВИ-1.

Таблица 2. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа

Элемент	Тип линии	S0	S200	S0	S200
		wt.%		at.%	
C	K-серия	1.49	6.78	9.46	29.70
O	« «	0.00	1.07	0.00	3.52
F	« «	10.42	13.19	41.73	36.53
Ba	L-серия	88.09	78.96	48.81	30.25

Рентгенофазовый анализ показал, что все НП имеют кубическую структуру франкдиксонита (PDF-2 карта N 00-004-0452 для BaF₂), параметры решетки исходных и отожженных НП различались незначительно.

Текстурный анализ (табл. 1) показал, что изотермы образцов S0 и S200 относятся к IV типу изотерм в соответствии с классификацией ИЮПАК [6], что указывает на мезопористый тип НП. Появление петли гистерезиса типа H-3 указывает на образование асимметричной взаимосвязанной щелевидной мезопористости в образцах S0 и S200. Неожиданным оказался рост удельной поверхности НП BaF₂ после отжига при температуре 200°C (табл. 1). Отжиг при 900°C приводит к росту размера частиц, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (уменьшение полуширины дифракционных пиков).

Результаты просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии показаны на рис. 1. Неотожженные НП BaF₂ имеют типичную для данного метода получения наночастиц [5] форму и состоят из небольших агрегатов частиц, объединенных в агломераты. СЭМ-снимки показывают изменение морфологии в результате термического отжига образцов, а именно формирование агломератов губчатой кораллоподобной формы в образце S200 (рис. 1, b).

Данные табл. 2 указывают на отсутствие магнитных примесей (Fe, Co и Ni) в образцах. Углерод мог адсорбироваться из паров вакуумного масла в камере испарения и окружающей атмосферы в процессе хранения образцов. Отметим сильное нарушение стехиометрии в образцах: в обоих образцах присутствует избыточный барий.

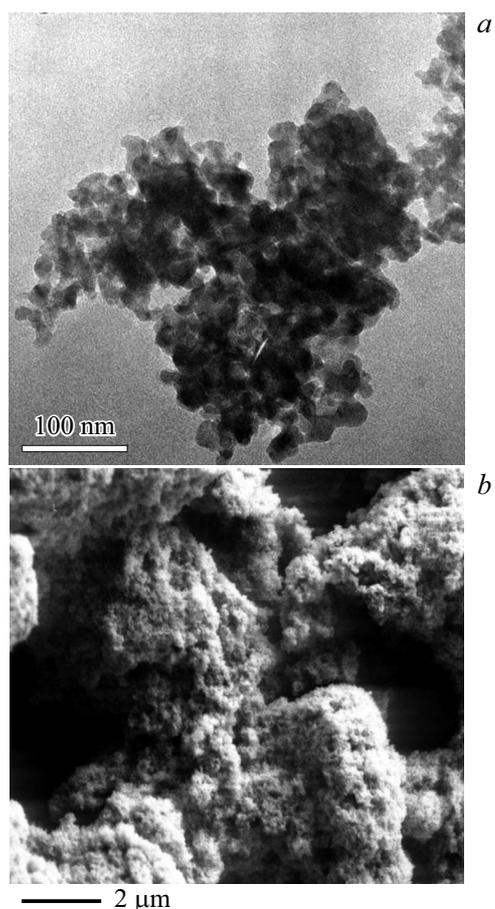


Рис. 1. Морфология НП BaF₂. *a* — ПЭМ неотожженного образца *S0*, *b* — СЭМ образца *S200* (после отжига).

Спектр ФЛ образца *S0* (рис. 2, *a*) представляет собой широкую полосу с максимумом при $\lambda_{\max} = 680$ nm; у образца *S200* (рис. 2, *b*) $\lambda_{\max} = 672$ nm (возбуждение в полосе 320–380 nm). Интенсивность „красной“ полосы образца *S200* увеличилась в 2.1 раза после отжига.

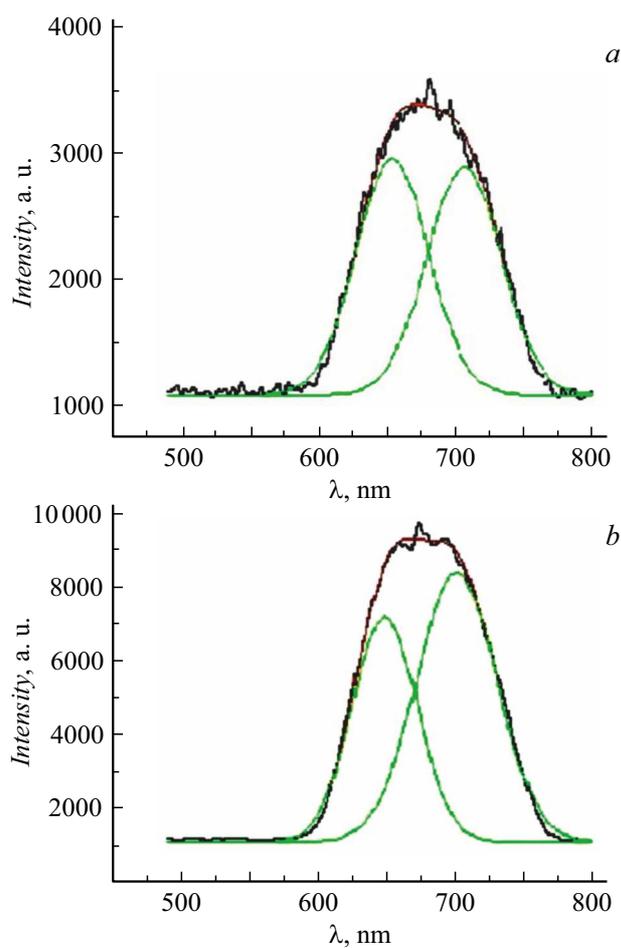


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов *S0* (*a*) и *S200* (*b*).

Люминесценция обусловлена *F*-центрами [7]. После разложения на гауссианы выявлены две полосы, ответственные за два вида *F*-центров с максимумами при ~ 653 nm (первый тип) и ~ 705 nm (второй тип) для образца *S0* и при ~ 648 nm (первый тип) и 700 nm (второй тип) для

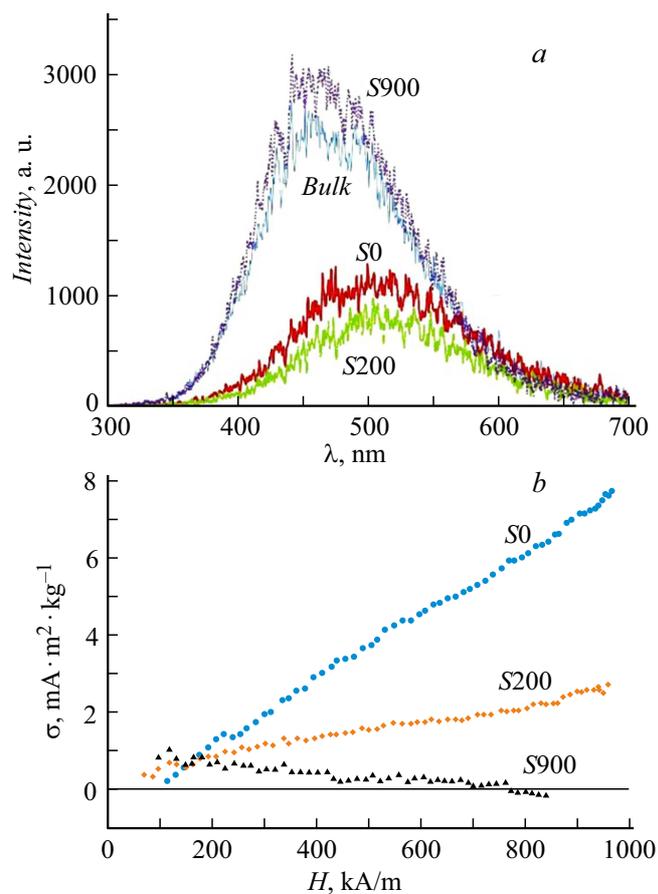


Рис. 3. Спектры ИКЛ (а) и кривые намагничивания (b) образцов ВаF₂ до и после отжига.

образца S200. Это указывает на небольшое увеличение энергии связи захваченного электрона в вакансии фтора и уменьшение связи F-центра с решеткой ВаF₂. Увеличение интенсивности ФЛ происходит за счет увеличения числа F-центров первого типа в ~ 3 раза и второго типа в ~ 4.3 раза.

В методе ИКЛ возбуждаются в основном поверхностные оптические центры. Снижение интенсивности ИКЛ (рис. 3, *a*) для образца S200 после отжига (по сравнению с таковой для образца S0) можно объяснить уменьшением числа этих центров. Отжиг при 900°C, сопровождающийся ростом размера частиц, приводит к значительному росту ИКЛ. Отметим, что интенсивность ИКЛ образца S900 даже превысила интенсивность ИКЛ микронного порошка (bulk на рис. 3, *a*). Изменения размера кристаллитов также сопровождались смещением максимума интенсивности ИКЛ у образцов S0 и S200.

Исходный неотожженный НП (S0) показал парамагнитное (ПМ) поведение (рис. 3, *b*). В литературе отсутствует информация о парамагнетизме ВаF₂. Появление ПМ-отклика можно объяснить образованием структурных и радиационных дефектов (*F*-центров и др., рис. 2). Особенностью получаемых нашим методом НП является наличие большого количества структурных дефектов различного типа [5], а также наведение электронным пучком радиационных дефектов. Поэтому по аналогии с моделью [8] можно предположить, что именно фторидные вакансии каким-то образом участвуют в формировании парамагнетизма в образцах S0 и S200.

Анализ ИКЛ и кривых намагничивания образцов (рис. 3) позволяет сделать выводы об их связи. Образец S0 показывает ПМ-отклик, который уменьшается после отжига при температуре 200°C. Интенсивность ИКЛ образца S200 также уменьшается. Отжиг при температуре 900°C привел к появлению ферромагнитного отклика в образце S900. Возможно, что трансформация парамагнетизма в ферромагнетизм в НП ВаF₂ при отжиге протекает по механизму, схожему с изложенным в работе [9] — с участием кислородных вакансий (в нашем случае фторидных вакансий), что требует дальнейших исследований. Кроме того, установлено заметное уменьшение ПМ-отклика после хранения образцов S0 и S200 более двух месяцев, что подтверждает дефектную природу их парамагнетизма.

Таким образом, методом испарения импульсным электронным пучком в вакууме получены мезопористые аморфно-кристаллические нанопорошки ВаF₂ с площадью удельной поверхности до 34.8 м²/г. Обнаружены появление и трансформация магнитного отклика в нанопорошках, диамагнитного в объемном состоянии ВаF₂, что можно связать с образованием радиационных и структурных дефектов в процессе синтеза.

Авторы признательны сотруднику ЦКП „Урал“ ИМЕТ УрО РАН С.В. Пряничникову за рентгенофазовый анализ, сотрудникам ИЭФ УрО РАН Т.М. Деминой за текстурный анализ, А.М. Мурзакаеву и О.Р. Тимашенковой за микроскопический анализ, А.В. Спириной за ИКЛ-анализ.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2015- 0026, а также при частичной поддержке РФФИ (проекты № 18-08-00514 и 16-54-76026 ЭРА_a). Магнитные измерения проводились в рамках государственного задания по теме МАГНИТ (г.р. № АААА-А18-118020290129-5).

Список литературы

- [1] *Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Э.А., Сидоров В.И., Терин Д.В., Хасина Е.И.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 3. С. 57–63.
- [2] *Ly Y., Wu X., Wu D., Huo D., Zhao S.* // Powder Technol. 2007. V. 173. N 3. P. 174–178.
- [3] *Andrade A.B., Ferreira N.S., Valerio M.E.G.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 26839–26848.
- [4] *Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П.* // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 7. С. 1061–1065.
- [5] *Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G.* // Ferroelectrics. 2012. V. 436. N 1. P. 101–107.
- [6] *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051–1069.
- [7] *Glynn T.J.* // J. Lumin. 1991. V. 48-49. Pt 2. P. 783–786.
- [8] *Singhal R.K., Kumari P., Samariya A., Kumar S., Sharma S.C., Xing Y.T., Saitovitch E.B.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. N 17. P. 172503.
- [9] *Gao D., Yang Z., Zhang J., Yang G., Zhu Z., Qi J., Si M., Xue D.* // AIP Adv. 2011. V. 1. N 4. P. 042168.