

05.6

Исследование свойств нанопорошка фторида кальция после облучения наносекундным электронным пучком

© С.Ю. Соковнин^{1,2}, В.Г. Ильвес¹, М.Е. Балезин¹, М.А. Уймин^{2,3}¹ Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: sokovnin@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2020 г.

В окончательной редакции 30 января 2020 г.

Принято к публикации 30 января 2020 г.

С помощью испарения импульсным электронным пучком в вакууме получены мезопористые нанопорошки CaF_2 с удельной поверхностью до $91.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Изучено влияние облучения наносекундным электронным пучком на воздухе на магнитные и текстурные свойства полученных нанопорошков. Впервые обнаружено влияние облучения на удельную поверхность и намагниченность нанопорошков CaF_2 .

Ключевые слова: нанопорошки, облучение электронами, магнетизм при комнатной температуре.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49310.18214

Свойства нанопорошков (НП) зависят от химического состава, фазового состава, морфологии и структурных дефектов, которые определяются способом их получения [1]. Воздействие различных физических факторов также приводит к изменению свойств НП. Известно, что облучение НП ускоренными электронами приводит к изменению размеров наночастиц (НЧ). В работе [2] показано, что облучение электронами с энергией 6 MeV НП ZnO позволило уменьшить размер частиц с 46 до 15 nm. Кроме того, трансформация различных видов дефектов в НП при облучении позволяет находить взаимосвязь различных свойств НП после нагревания или облучения [3].

Ранее установлено, что влияние электронного облучения на магнитные свойства НП менее выражено, чем влияние на спектры импульсной катодолюминесценции и термические свойства, при этом удельная намагниченность наночастиц немагнитных оксидов изменяется немонотонно в зависимости от дозы облучения [4].

Целью настоящей работы является исследование изменения свойств НП CaF_2 после облучения наносекундным релятивистским электронным пучком на импульсно-периодическом ускорителе УРТ-1М [5].

Мезопористый нанокристаллический порошок фторида кальция синтезирован с помощью метода импульсного электронного испарения в вакууме [6]. Технология получения НП и влияние изотермического отжига НП на воздухе в температурном диапазоне 200–900°C на структурные, текстурные, термические, люминесцентные и магнитные свойства НП CaF_2 описаны в [7]. В этой работе установлено, что исследованный материал имеет структуру флюорита, а также впервые обнаружен ферромагнитный отклик НП CaF_2 при комнатной температуре, который исчез после отжига порошка

при температуре 900°C (НП перешел в диамагнитное состояние, характерное для объемного CaF_2). Микроскопические исследования показали образование квазисферических НЧ CaF_2 размером около 10–20 nm. Элементное картирование показало отсутствие металлических кластеров кальция и гомогенное распределение элементов и примесей углерода и кислорода в образцах, отсутствие каких-либо магнитных примесей (Fe, Co и Ni), а также сильное нарушение стехиометрии — избыток кальция, подобно ранее наблюдавшемуся избытку бария при получении НП фторида бария [8].

НП CaF_2 перед облучением отжигались в алундовых тиглях при температуре 200, 400 и 900°C в течение 10 min. Далее образцы НП до и после отжига обозначены как S0, S200, S400 и S900 соответственно.

Облучение образцов проводилось при энергии электронов 700 keV, длительности импульса $\sim 100 \text{ ns}$, частоте подачи импульсов 35 pps. Время облучения составляло 15 min, затем для половины образцов еще 15 min. Поглощенные дозы (ПД) на поверхности образцов составляли 31.5 и 63 MGy соответственно. Измерение ПД выполнялось с помощью пластиковых детекторов типа СО ПД(Ф)Р-5/50. Расстояние от выпускного окна до облучаемых объектов составляло 5 см. Образцы НП помещались в пакеты из алюминиевой фольги (толщина фольги 30 μm , толщина слоя НП не более 0.5 mm), которые фиксировались на массивной алюминиевой пластине, охлаждаемой вентиляторами. Измерение температуры алюминиевой пластины проводилось термопарой, температура при облучении не превышала 70°C.

Текстурный анализ (см. таблицу) показал, что изотермы адсорбции/десорбции образцов S0, S200 и S400

Текстурные и магнитные свойства образцов НП CaF₂ при различных поглощенных дозах

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{g}$			$V_{p\text{-total}}, \text{cm}^3/\text{g}$			$D_{\text{ВН}}, \text{nm}$			$\sigma, \text{emu/g}$		
	0 MGy	31.5 MGy	63 MGy	0 MGy	31.5 MGy	63 MGy	0 MGy	31.5 MGy	63 MGy	0 MGy	31.5 MGy	63 MGy
S0	64.3	79.8	91.5	0.25	0.519	0.46	21	27.9	25.2	0.045	0.065	0.13
S200	88.7	77.1	45.9	0.66	0.51	0.35	29	27.2	28.5	0.06	0.065	0.05
S400	52.4	70	79.3	0.30	0.51	0.46	22.5	26.3	26.3	0.038	0.032	0.047
S900	1.11	—	2.22	0.0025	—	0.004	37	—	35.2	0.005	—	0.033

Примечание. $S_{\text{ВЕТ}}$ — удельная поверхность НП, $V_{p\text{-total}}$ — общий объем пор НП, $D_{\text{ВН}}$ — средний диаметр пор НП, σ — намагниченность при 8 кОе.

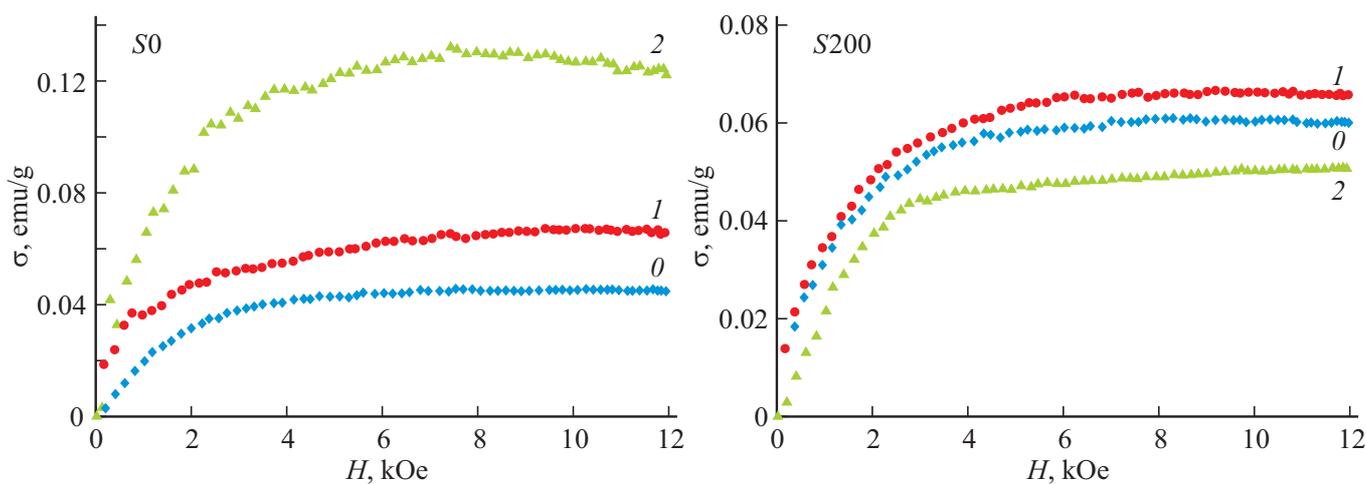


Рис. 1. Кривые намагничивания образцов S0 и S200 при различных поглощенных дозах на поверхности образцов: 0 (0), 31.5 (1) и 63 MGy (2).

относятся к IV типу изотерм в соответствии с классификацией ИЮПАК, что указывает на мезопористый тип НП. Обнаружен значительный рост удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) необлученных НП CaF₂ только после отжига при температуре 200°C (см. таблицу). При увеличении температуры отжига до 400°C значение $S_{\text{ВЕТ}}$ уменьшается, а отжиг при 900°C приводит к резкому росту размера частиц образца S900 и потере им мезопористости [7].

Облучение НП приводит к существенному росту $S_{\text{ВЕТ}}$ НП CaF₂ (см. таблицу). При этом для всех образцов НП, в том числе отожженных при различных температурах, наблюдается одинаковое поведение: происходит рост $S_{\text{ВЕТ}}$ при увеличении ПД. Зависимость нарушается только для образца S200, аномальное поведение которого требует дополнительного изучения.

Отметим, что максимальное значение $S_{\text{ВЕТ}}$ получено для образца S0 при максимальной ПД, а максимальное относительное увеличение (> 1.5 раза) было обнаружено у образца S400. Существенное увеличение $S_{\text{ВЕТ}}$ и общего объема пор для образца S900 после облучения (в 2 и 1.6 раза соответственно) могло быть вызвано изменением фазового состава образца — формированием вторичной фазы оксида кальция CaO.

Установлено, что общий объем и средний диаметр пор НП увеличиваются пропорционально ПД, при этом происходит их нормализация, особенно при ПД 31.5 MGy (см. таблицу). Следовательно, облучение электронами можно использовать для управления текстурыми свойствами НП CaF₂.

Результаты измерения магнитных свойств НП представлены на рис. 1, 2 и в таблице. Из приведенных данных видно, что облучение приводит к изменению намагниченности НП CaF₂, при этом важное значение имеет температура предварительного отжига НП.

Образец S0 показывает существенное увеличение намагниченности (более чем в 2.5 раза) пропорционально ПД (рис. 1). Для образцов S200 и S400 обнаружено некоторое изменение намагниченности при облучении, причем разнонаправленное, при этом наблюдается аномальное поведение для образца S200, облученного ПД 63 MGy, как и в случае с $S_{\text{ВЕТ}}$. Показательны восстановление и резкий рост намагниченности при дозе 63 MGy для образца S900 (в 6.6 раза, рис. 2), для которого ранее отмечено существенное увеличение $S_{\text{ВЕТ}}$.

Следовательно, в случае НП CaF₂, полученных методом испарения импульсным электронным пучком в

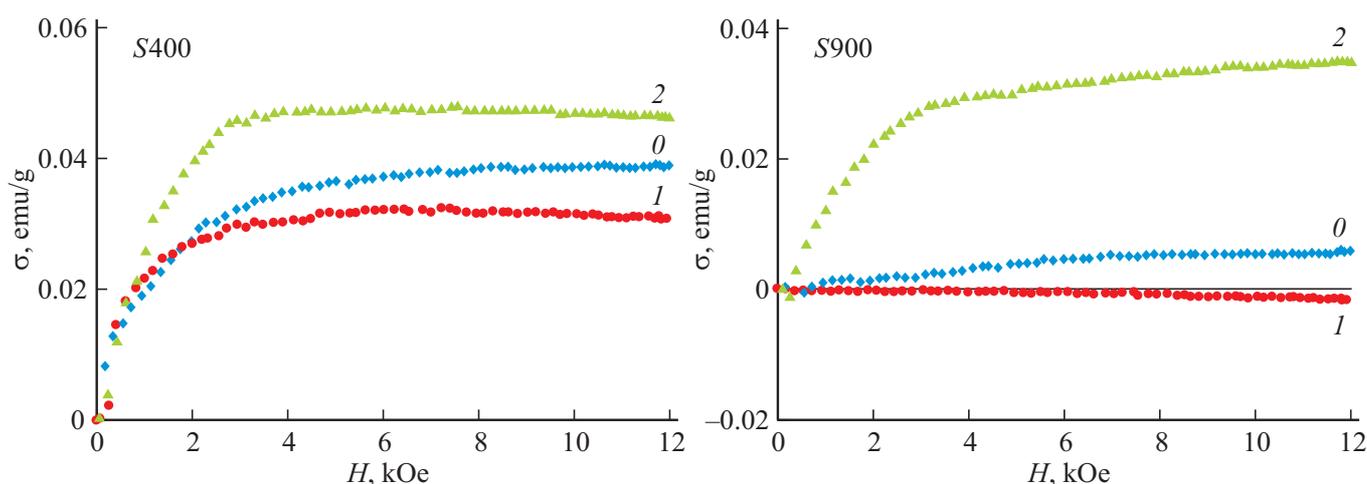


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов S400 и S900 при различных поглощенных дозах на поверхности образцов. Обозначение кривых то же, что на рис. 1.

вакууме, можно говорить о наличии корреляции между удельной поверхностью и намагниченностью образцов. Эта взаимосвязь проявляется при различных факторах влияния: термическом отжиге и облучении. При этом оказывать влияние может целый ряд факторов: испарение воды из мезопор НП, десорбция примесных соединений (карбоната и гидроксида кальция) с поверхности НЧ, окисление наночастиц металлического кальция и изменение концентрации и степени кластеризации центров окраски под воздействием нагревания и облучения.

Полученные данные показывают влияние радиационного и термического отжига поверхностных дефектов на изменение намагниченности НП. Исчезновение ферромагнитного отклика в необлученном образце после отжига при температуре 900°C связано с потерей адсорбированных на поверхности и в мезопорах НП веществ и изменением фазового состава и морфологии образца S900. Кроме того, в результате окисления кластеров металлического кальция возможно образование оксидных оболочек из CaO на поверхности фторидных НЧ.

Отметим, что термический анализ необлученных образцов [7] показал, что оптимальная температура для отжига радиационных дефектов, образовавшихся в наночастицах CaF_2 в процессе синтеза, и испарения большей части воды, адсорбированной на поверхности НЧ в процессах получения и хранения на воздухе, составляет $400\text{--}450^\circ\text{C}$.

Восстановление ферромагнитного отклика в образце S900 после облучения, причем до значения, которое более чем в 6.5 раза превышает намагниченность необлученного образца (0.033 против 0.005 emu/g), однозначно показывает причину (как и предполагалось в [7]) возникновения и дефектную природу (вакансии фтора) ферромагнитного отклика в НП CaF_2 согласно гипотезе [9].

Благодарности

Авторы выражают признательность Т.М. Деминой (ИЭФ УрО РАН) за текстурные измерения.

Финансирование работы

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-48-660019. Магнитные измерения проводились в рамках государственного задания по теме МАГНИТ (г.р. № АААА-А18-118020290129-5).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. В. 6. С. 539–574.
- [2] Sapnar K.B., Ghule L.A., Garadkar K.M., Bhoraskar V.N., Dhole D.S. // Proc. of the 2011 Particle Accelerator Conf. N.Y., 2011. P. 2166–2168.
- [3] Il'ves V.G., Sokovnin S.Yu., Zuev M.G. // J. Lumin. 2016. V. 179. P. 474–479. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.08.008
- [4] Sokovnin S.Yu., Balezin M.E., Ilves V.G. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 215. P. 127–136. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.014
- [5] Sokovnin S.Yu., Balezin M.E., Shcherbinin S.V. // Instrum. Exp. Tech. 2013. V. 56. N 4. P. 411–413. DOI: 10.1134/S0020441213040106
- [6] Sokovnin S.Y., Ilves V.G. // Ferroelectrics. 2012. V. 436. N 1. P. 101–107. DOI: 10.1080/10584587.2012.730951

- [7] Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю., Зувев М.Г., Уймин М.А., Rähn M., Kozlova J., Sammelseg V. // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 11. С. 2216–2233. DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49310.18214
- [8] Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Зувев М.Г., Уймин М.А. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 17. С. 19–26. DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49310.18214
- [9] 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. DOI: 10.1063/1.3507290