Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 537.621

СВОЙСТВА ПРЕССОВОК ИЗ НАНОПОРОШКА BaF_2 , ПОЛУЧЕННОГО ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ИСПАРИЕНИЕМ

В.Г. Ильвес¹, С.Ю. Соковнин^{1,2}, С.В. Заяц¹, А.М. Мурзакаев^{1,2}, Т.М. Демина¹,
М.Г. Зуев³

¹ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

³ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
ilves@iep.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.322

Аннотация: В работе получен мезопористый кристаллический нанопорошок BaF_2 с удельной поверхностью (S_{red}) до 34,8 м²/г с помощью испарения импульсным электронным пучком мишеней из микронного порошка BaF_2 ($S_{red} = 0,38$ м²/г) оптической чистоты. Изучены текстурные и термические особенности нанопорошка BaF_2 (до и после отжига нанопорошка при температуре 200 °С на воздухе) и отдельные свойства прессовок изготовленных из нанопорошка BaF_2 методами импульсного магнитного прессования и статического прессования. Методом импульсного магнитного прессования в вакууме при температуре около 425 °С получены стекловидные, непрозрачные прессовки черного цвета, перспективные для использования в качестве сцинтилляторов и дозиметров. Изучено влияние методов прессования на спектры импульсной катодолуминесценции и фотолуминесценции прессовок из нанопорошка BaF_2 .

Ключевые слова: импульсный электронный пучок, нанокристаллический фторид бария, текстурные и термические свойства нанопорошка BaF_2 , люминесценция прессовок из нанопорошка BaF_2 .

В обзоре [1] отмечено, что «...в недавно опубликованных статьях абсолютно нет физических методов получения нанофторидов, даже если использовать шаровое измельчение, ультразвук или микроволновой нагрев, образование нано-фаз сопровождается химическими реакциями». Однако, метод импульсного испарения электронным пучком (ИЭП) [2] позволяет получать нанофториды, в частности, нанофторид бария, достаточно высокой чистоты в форвакуумной атмосфере, при остаточном давлении в испарительной камере около 4 Па. Цель настоящей работы состояла в получении нанопорошка (НП) BaF_2 методом ИЭП и исследовании его термических и текстурных свойств, а также, в проведении предварительных исследований свойств изготовленных из НП BaF_2 прессовок. В результате был получен мезопористый

нанокристаллический порошок BaF_2 с высокой удельной поверхностью, изучены его структурные и термические свойства, а также, люминесцентные свойства изготовленных из него прессовок. Мишени изготавливались из прессовок микронного порошка BaF_2 оптической чистоты, нагретых на воздухе до температуры 900 °С и охлажденных вместе с печью до комнатной температуры. Режим испарения мишеней и методы диагностики соответствуют [3]. НП осаждались на подложки из оконного стекла. Сбор НП достигал 85% от общей массы испаренного материала мишени. Скорость испарения составляла 5,5 г/час. Часть НП BaF_2 , отжигалась на воздухе при температуре 200 °С в течение 10 мин. Далее, по тексту статьи, образцы НП до и после отжига будут обозначены, как S_0 и S_{200} , соответственно. Результаты измерения S_{red} , пористости и данные элементного анализа НП BaF_2 приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Текстуальные свойства и концентрации бария (X_{Ba}), фтора (X_F), углерода (X_C) и кислорода (X_O) в НП BaF_2

Образец	S_{red} , м ² /г	X_{Ba}^1 , (ат.%) ¹	X_F^1 , (ат.%)	X_C^1 , (ат.%)	X_O^1 , (ат.%)	Общий объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
S_0	19,0	48,8	41,7	9,5	0,0	0,46	29,3
S_{200}	34,8	30,3	36,5	29,7	3,5	0,31	30,1

¹ концентрации X_{Ba} , X_F , X_C и X_O определяли на трех различных участках в каждом образце методом рентгеновского энергодисперсионного анализа.

Из Таблицы 1 следует, что отжиг НП BaF_2 приводил к существенному росту S_{red} , некоторому уменьшению объема пор и появлению кислорода в образце S_{200} . Особо отметим отсутствие кислорода в образце S_0 и сильное нарушение стехиометрии в обоих образцах. Текстуальные характеристики и морфология НП BaF_2 показаны на рис. 1. Изотерма адсорбции/десорбции азота (см. рис. 1 а) относится к IV типу изотерм по классификации IUPAC с петлей гистерезиса H4 типа, характерной для пористых материалов. Наночастицы BaF_2 показали мультимодальное распределение пор по размеру в диапазонах 9–14 нм, 14–23 нм и 23–70 нм (см. рис. 1 б). Экспертиза методом ТЕМ (см. рис. 1 в) показала, что наночастицы BaF_2 представляют собой агломераты частиц, содержащие редкие, крупные поры размером менее 50 нм и мелкие и средние мезопоры размером от 5–10 нм (см. рис. 1 г), количество которых значительно превосходит количество крупных мезопор. Электронограмма образца S_0 (вставка рис. 1 г) подтвердила поликристаллическую структуру НП BaF_2 . HRTEM снимки на рис. 1 д и рис. 1 е подтверждают высокую кристалличность и совершенную огранку отдельных частиц. Размер

отдельных НЧ составляет около 6 нм (см. рис. 1 е).

Рис. 1. а – изотерма адсорбции/десорбции азота НП BaF_2 (образец S_0); б – дифференциальные кривые распределения объема пор образца S_0 по величинам их эффективных диаметров; в – типичный агломерат наночастиц BaF_2 с большими мезопорами (показаны черными стрелками); г – участок агломерата наночастиц BaF_2 с малыми мезопорами. На вставке – электронограмма данного участка; д – HRTEM снимок НЧ BaF_2 (шкала 10 нм); е – HRTEM снимок НЧ BaF_2 (шкала 5 нм)

Флюориты, включая BaF_2 , представляют собой II класс супериоников, в которых переход к высокоионному проводящему состоянию не сопровождается каким-либо структурным изменением кристаллической решетки, а связан с аномальным поведением теплоемкости. На рис. 2 приведены кривые нагрева дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) – термогравиметрии (ТГ) образцов S_0 и S_{200} . Поведение кривых ДСК обоих образцов в температурном диапазоне 40–400 °С близко к синхронному; наблюдается заметное различие в убыли массы образцов на кривых ТГ (почти в 2 раза). При нагреве до 400 °С происходило испарение адсорбированных на поверхности наночастиц молекул воды и различных углеродсодержащих примесных атомов. При температуре 400 °С резко изменился наклон базовой линии на обеих кривых ДСК, что указывает на изменение удельной теплоемкости обоих образцов вследствие начала генерации антифренкелевских дефектов. Известно, что пары Френкеля, ответственные за суперионную проводимость BaF_2 , постепенно генерируются при температуре, значительно ниже температуры перехода T_{tr} в суперионное состояние. В [4] показано, что скорость генерации пар Френкеля становится заметной при температуре на 113 К ниже критической температуры, равной 693 К. Можно предположить, что изменение наклона базовой линии кривых ДСК наших образцов при температуре выше 400 °С связано именно с началом генерации пар Френкеля. Слабый эндотермический пик при температуре около 625 °С на обеих кривых ДСК может быть вызван плавлением незначительного количества восстановленного при электронном испарении в вакууме металлического Ba . Далее, различие в термическом поведении образцов S_0 и S_{200} становится более заметным. Протяженные экзотермические пики на обеих кривых ДСК в температурном диапазоне 650–950 °С вызваны десорбцией летучих веществ неизвестной природы с поверхности и/или объема наночастиц BaF_2 . В результате, убыль массы образцов S_0 и S_{200} после нагрева до температуры 1000 °С составила 8,6 и 3,1 масс.%, соответственно. Резкое изменение наклона базовой линии кривой ДСК образца S_{200} при температуре 850 °С отвечает началу перехода образца в суперионное состояние. Относительно низкую температуру перехода T_{tr} , равную 850 °С, что можно объяснить влиянием размерного фактора. (теоретические оценки и экспериментальные измерения дают значения T_{tr} в широком диапазоне от 1200 до 1420 К [4, 5]). На кривой ДСК образца S_0 температура T_{tr} составляет 950 °С, что хорошо согласуется с вышеуказанными оценками T_{tr} . Таким образом, термический анализ поведения полученных наночастиц BaF_2 показал, что образование

дефектов, ответственных за суперионную проводимость, начинается с температуры около 400 °С; отжиг исходных НЧ BaF_2 при температуре 200 °С существенно влияет на текстурные свойства, термическое поведение образцов при нагревании и понижает температуру T_{tr} .

Рис. 2. ДСК-ТГ кривые нагрева исходного (образец S_0) и предварительно отожженного при температуре 200 °С (образец S_{200}) НП BaF_2 (воздушная атмосфера, скорость нагрева 10 °С /мин). Стрелками на кривых ДСК показано изменение наклона базовой линии в результате изменения теплоемкости образцов при переходе в суперионное состояние.

Параметры прессовок приведены в Таблице 2. Наиболее плотные прессовки, черного цвета, получены методом импульсного магнитного прессования (МИП) с подогревом до температуры 425 °С. Остальные прессовки были матового белого цвета с нерегулярными вкраплениями серого оттенка. Присутствие черного и серого цветов в прессовках подтверждает наличие в них примесного углерода, что согласуется с данными элементного анализа (см. Таблицу 1). В [6], черный цвет керамик из BaF_2 (метод горячего прессования) объясняли наличием включений субмикронного графита, из графитовых тиглей, используемых при термической подготовке образцов. В нашем случае, источником углерода в НП BaF_2 могли быть пары масла из диффузионных в установке Нанобим-2 [2]. Очевидно, что появление прессовок черного цвета стимулировала температура в процессе МИП (образцы 5628 и 5645 в Таблице 2), т.к. образец, полученный МИП при комнатной температуре, имел бело-серый цвет прессовки (образец 5639, Таблица 2).

На рис. 3 а видно, что МИП приводит к снижению интенсивности ИКЛ и смещению максимума спектра из зеленой (513 нм) в голубую область спектра (496 нм). Смещение обусловлено значительным

уменьшением размера зерен прессовки при МИП. С ростом плотности прессовок, полученных МИП (увеличение напряжения заряда емкостного накопителя и температуры МИП), интенсивность ИКЛ уменьшается. Эмиссия прессовок в видимой области связана с дефектной структурой прессовок. Тенденция уменьшения интенсивности ИКЛ с ростом плотности прессовки при МИП прослеживается и в УФ области спектра ИКЛ (см. рис. 3 б, в). Все прессовки, независимо от метода получения, показали широкую полосу фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне длин волн 590–770 нм (см. рис. 3 в). Минимальную интенсивность ФЛ также показал наиболее плотный образец (образец 5628, Таблица 2).

Таблица 2. Параметры прессовок из НП BaF_2

№ образца	Параметры прессования			Параметры прессовок				Цвет образца
	Давление, кгс	Зарядное напряжение, кВ	$T, ^\circ C$	Масса, г	Диаметр, мм	Толщина, мм	Геометрическая плотность, г/см ³	
5628	-	1,0	425	0,090	4,56	1,15	4,79	Черный
5639	-	1,0	RT	0,109	4,61	1,48	4,41	Бело-серый
5640	800	-	RT	0,091	4,59	1,51	3,64	Бело-серый
5641	1600	-	RT	0,104	4,61	1,44	4,33	Бело-серый
5642	2000	-	RT	0,094	4,61	1,27	4,44	Бело-серый
5645	-	0,8	425	0,095	4,53	1,29	4,57	Черно-белый

Спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) прессовок из НП BaF_2 (см. Таблицу 2) приведены на рис. 3.

Рис. 3. а – аппроксимированные спектры ИКЛ прессовок из BaF_2 (см. Таблицу 2); б – спектры ИКЛ образцов в УФ области (штриховой линией показаны воздушные линии, проявляющиеся в спектрах образцов); в – спектры ФЛ прессовок.

Авторы признательны сотрудникам ИЭФ УрО РАН: м.н.с. Тимошенковой О.Р. за РЭДА образцов и к.ф.-м.н. Спириной А.В. за запись спектров ИКЛ образцов. Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2015-0026 и при поддержке РФФИ (проект № 18-08-00514).

Библиографический список:

1. **Fedorov, P.P.** Nanofluorides. Review article / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – V. 132. – I. 12. – P. 1012-1039.
2. **Sokovnin, S.Yu.** Production of nanopowders using pulsed electron beam / S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 436. – I. 1. – P. 101-107.
3. **Ильвес, В.Г.** Свойства допированного гадолинием аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением / В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, А.М. Мурзакаев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2016. – Вып. 8. – С. 145-150.
4. **Jili, T.P.** Positron annihilation study of superionic conductors / T.P. Jili. / A thesis submitted to the Faculty of Science, University of the Witwatersrand, Johannesburg, in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy School of Physics. Johannesburg: University of the Witwatersrand, 2017. – 158 p.
5. **Jiang, H.** First-principles study of structural, electronic and optical properties of BaF_2 in its cubic, orthorhombic and hexagonal phases / H. Jiang, R. Pandey, C. Darrigan, M. Rérat // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – № 4. – P. 709-718.
6. **Trnovcová, V.** Superionic fluoride ceramics prepared by HP technology / V. Trnovcová, A.N. Smirnov, P.P. Fedorov, F. Hanic, V. Kliment, V. Šmatko // *Solid State Phenomena*. – 1994. – V. 39-40. – P. 231-234.

References:

1. **Fedorov, P.P.** Nanofluorides. Review article / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – V. 132. – I. 12. – P. 1012-1039.
2. **Sokovnin, S.Yu.** Production of nanopowders using pulsed electron beam / S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 436. – I. 1. – P. 101-107.
3. **Ilves, V.G.** Svojstva dopirovannogo gadoliniem amorfnoho nanoporoshka dioksida kremniya, poluchennogo impul'snym elektronnyim isparenem / V.G. Ilves, S.Yu. Sokovnin, A.M. Murzakaev // *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*. – 2016. – I. 8. – P. 145-150.
4. **Jili, T.P.** Positron annihilation study of superionic conductors / T.P. Jili. / A thesis submitted to the Faculty of Science, University of the Witwatersrand, Johannesburg, in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy School of Physics. Johannesburg: University of the Witwatersrand, 2017. – 158 p.
5. **Jiang, H.** First-principles study of structural, electronic and optical properties of BaF_2 in its cubic, orthorhombic and hexagonal phases / H. Jiang, R. Pandey, C. Darrigan, M. Rérat // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – № 4. – P. 709-718.
6. **Trnovcová, V.** Superionic fluoride ceramics prepared by HP technology / V. Trnovcová, A.N. Smirnov, P.P. Fedorov, F. Hanic, V. Kliment, V. Šmatko // *Solid State Phenomena*. – 1994. – V. 39-40. – P. 231-234.

**PROPERTIES OF COMPACTS FROM BaF_2 NANO-POWDER
OBTAINED BY PULSED ELECTRON BEAM EVAPORATION**

V.G. Ilves¹, S.Yu. Sokovnin^{1,2}, S.V. Zayats¹, A.M. Murzakaev^{1,2}, T.M. Demina¹, M.G. Zuev³

¹*Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS*

²*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin*

³*The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.322

Abstract: In this work, a mesoporous crystalline BaF_2 nanopowder with specific surface area (S_{red}) up to 34,8 m²/g was obtained by evaporation of targets of a micron BaF_2 powder ($S_{red} = 0,38$ m²/g) of optical purity with a pulsed electron beam. Textural and thermal features of BaF_2 nanopowder (before and after annealing at 200 °C in air) and individual properties of compacts made from BaF_2 nanopowder by pulsed magnetic pressing and static pressing are studied. By means of pulsed magnetic pressing in vacuum at a temperature of about 425 °C, vitreous, opaque compacts of black color, promising for use as scintillators and dosimeters, were obtained. The effect of pressing methods on the cathodoluminescence and photoluminescence characteristics of compacts from BaF_2 is studied.

Keywords: *pulsed electron beam evaporation, nanocrystalline barium fluoride, textural and thermal properties of BaF_2 nanopowder, luminescence of compacts from BaF_2 nanopowder.*

*Ильвес Владислав Генрихович – к.т.н., старший научный сотрудник группы электрофизических технологий ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделение Российской академии наук»
Соковнин Сергей Юрьевич – д.т.н., профессор ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ведущий научный сотрудник, руководитель группы электрофизических технологий ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделение Российской академии наук»*

Заяц Сергей Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории прикладной электродинамики ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделение Российской академии наук»

Мурзакаев Айдар Марксович – к.ф.-м.н., доцент ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», старший научный сотрудник лаборатории импульсных процессов ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделение Российской академии наук»

Демина Татьяна Михайловна – младший научный сотрудник лаборатории импульсных процессов ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»

Зуев Михаил Георгиевич – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем института ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделение Российской академии наук»

Vladislav G. Ilves – Ph. D., Senior Researcher, Group of Electrophysical Technologies, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS

Sergey Yu. Sokovnin – Dr. Sc., Professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Leading Researcher, Head of the Group of Electrophysical Technologies, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS

Sergey V. Zayats – Junior Researcher, Applied Electrodynamics Laboratory, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS

Aurar M. Murzakayev – Ph. D., Associate Professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Senior Researcher, Pulsed Processes Laboratory, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS

Tatyana M. Demina – Junior Researcher, Pulsed Processes Laboratory, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS

Mikhail G. Zuev – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher Laboratory of Oxide Systems, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS