

УДК 621.315.592; 539.141:537.868:531

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ НАНОУГЛЕРОД, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ В ВИХРЕВОЙ ПЛАЗМЕ

А.П.Ольшанский *, И.Ю.Ольшанский **, Т.А.Шабанова ***

*Компания «AV - system», ТО «Технопарк КазНТУ им. К.И. Сатпаева»,
Алматы, РК, e-mail: olkz2003@mail.ru

**Euro Alliance S.A., Switzerland, Avenue Du Simplon 4, 1920 Martigny, technoparkmw@gmail.com

***ИГН им. К.И. Сатпаева, Алматы, РК, e-mail: vaglag@mail.ru , Fax: 777 291 50 96

Аннотация

Методами зондовой и просвечивающей электронной микроскопии исследован ферромагнитный нанокристаллический углерод, синтезированный в плазме камерного сверхвысокочастотного плазмотрона. Анализ данных исследования показал наличие в нанокристаллическом углероде обширных областей с одинаково ориентированными торами. Возможно, эти области и отвечают за ферромагнитные свойства нанокристаллического углерода. Появление их в углероде может быть объяснено вихревой тороидально-винтовой структурой плазменного образования, полученного в камерном плазмотроне

Ключевые слова: ферромагнит, нанокристаллический углерод, плазма, зонд

Введение

Известны работы, в которых сообщается о том, что углерод может быть ферромагнитным при определенных условиях.

Об открытии ферромагнитных свойств у чистого углерода сообщили два ученых с физического факультета Умео, Швеция (UME\AA) Татьяна Макарова и Бертиль Сундквист (Bertil Sundqvist). Магнитные материалы представляли собой молекулы фуллерена C_{60} , которые при высоком давлении и высокой температуре сцеплялись между собой, образуя кристалл.

Материалы были изготовлены в России, но изучались группами исследователей в Швеции, Германии и Бразилии [1]. «Ромбоэдрическая фаза полимеризованного фуллерена C_{60} ведет себя как типичный ферромагнетик, имеющий гистерезис в петлях намагничивания, насыщение намагниченности, точку Кюри (при 500 K).

После того как первоначальные результаты были повторены в нескольких группах, а также было визуализировано движение доменных стенок в беспримесном образце полимеризованного фуллерена, стало очевидно, что ферромагнетизм является свойством, присущим самому углероду» [2].

Hendrik Ohldag из Stanford University (США) и его коллеги, работая с пленками углерода толщиной 200 нм, полученными методом лазерного осаждения, после облучения их сфокусированным протонным пучком получи-

ли точечные намагниченные области. Области облучения были изучены методами атомно-силовой, магнито-силовой микроскопии и рентгеновского кругового дихроизма (x-ray magnetic circular dichroism, XMCD). В итоге было определено, что магнитное упорядочение в образцах наблюдается для пи-электронной системы углерода.

Однако, автор статьи: «Магнитный углерод обнаружен снова» Л.А. Трусов считает, что повышенный магнитный момент вызван «пи-системой» связей углерод-углерод [3].

Встреча с ферромагнитным углеродом также произошла при изучении плазмы камерного сверхвысокочастотного (СВЧ) плазмотрона [4].

В плазменное образование был введен твердый карандашный грифель. В результате его горения был получен порошок, частицы которого оказались чувствительными к магнитному полю – они притягивались к постоянному магниту.

Особенностью плазмотрона в отличие от существующих плазмотронов является то, что плазма в нем создается и формируется поверхностным электромагнитным полем, которое обладает механическими силами притяжения и отталкивания диэлектрических сред.

Видимо поэтому полученное образование имеет вихревую тороидально-винтовую структуру, что и сказалось на свойствах углерода. С помощью плазменного образования были получены также порошки наноразмерных частиц оксида вольфрама, молибдена, железа.

Экспериментальная часть

Камерный СВЧ плазмотрон состоит из магнетронного генератора бытовой микроволновой печи мощностью 800Вт, работающего в квазиимпульсном режиме, и камеры с поверхностным электромагнитным полем типа H (фото Рис.1). Квазиимпульсный режим отличается от импульсного сравнительно большой длительностью импульса. В нашем случае магнетрон работает 8 мс из 20 мс периода колебаний в электросети с частотой 50 Гц. Поверхностное электромагнитное поле формируется решеткой из запердельных волноводов. Общие размеры камеры – 150х150х350 мм. На Рис.1 представлена фотография камеры с поверхностным электромагнитным полем. Система из запердельных волноводов характеризуется высокой добротностью. Поэтому напряженность поверхностного поля при заданной мощности источника оказывается достаточной для возникновения самостоятельного электрического разряда. Максимальное ее значение находится на нижней границе решетки, ближайшей к источнику электромагнитной энергии. Для фиксации местоположения плазменного образования в камере помещен вибрат

тор, выполняющий функцию антенны. Глубина пространства взаимодействия, занимаемая поверхностным полем, приблизительно равна длине волны поля, то есть - 120 мм. Энергия поверхностного поля – реактивная, преимущественно магнитная, при поле типа H . Решетка открыта с двух сторон, поэтому в камере – нормальное атмосферное давление воздуха. При поступлении энергии от магнетронного генератора в камере со стороны торца вибратора возникает ослепительно яркое белое образование почти сферической формы (фото Рис.2). Диаметр его составляет 30 – 40 мм, длина в горизонтальном направлении около 50 мм. Из них 10 - 15 мм приходится на ярко светящуюся «иглу» с левой стороны образования (Рис.2). С другой стороны образования имеется область с пониженной яркостью свечения в виде конуса. Можно представить, что образование имеет форму тороида - форму луковицы (Рис.3), с правой стороны которого плазма входит в центральную область тороида, а с левой - выходит. Рисунок 3 заимствован у В.А. Ацюковского [5]. Он отображает вихревую структуру протона (нейтрона) атомного ядра.



Рис.1 – Камера с поверхностным электромагнитным полем.



Рис.2 – Плазменное образование.

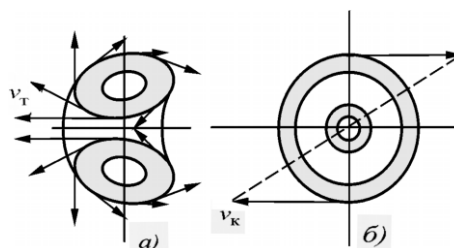


Рис.3 – Тороидальный и кольцевой вихри эфира

Таким образом, можно сделать вывод, что тороидальную вихревую структуру имеет и полученное плазменное образование. Тороидальный вихрь является магнитной составляющей поля, а кольцевой вихрь – электрической. Периферийная часть тороидального и кольцевого вихрей образуют поверхностное электромагнитное поле. Это поле обладает значительными механическими силами, которые дополнительно к вихревому движению сжимают образование. Полученное плазменное образование – это сконцентрированное электромагнитное поле. Среднюю температуру образования можно оценить в 3500° С. Именно эта температура является температурой суб-

лимации углерода, которая наблюдалась при экспериментах.

Результаты

При вводе в углеродную трубку, служащую вибратором, карандашного грифеля был получен порошок наноразмерных частиц, который и был исследован.

Частицы порошка оказались с ферромагнитными свойствами. Магнитные свойства были обнаружены с помощью магнита. По визуальной оценке силы взаимодействия порошка с магнитом магнитная восприимчивость

частиц порошка оказалась не меньшей, чем у железа.

С помощью зондового электронного микроскопа был установлен состав порошка. Зондирование порошка проводилось в нескольких точках. Результаты зондирования были разные. Один из выбранных спектров

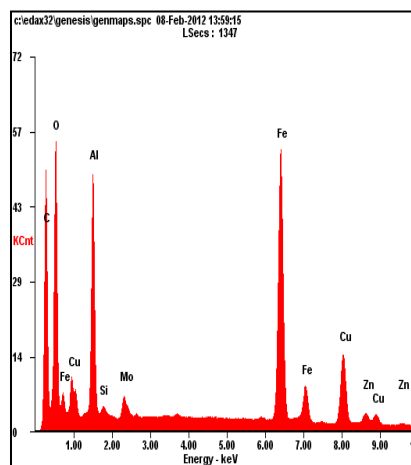


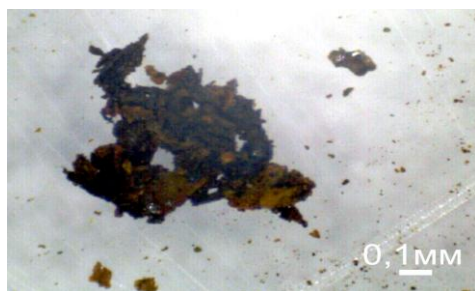
Рис.4 – Содержание элементов в ферромагнитном порошке

показан на Рис.4. Процентное содержание элементов в ферромагнитном порошке показано в таблице 1.

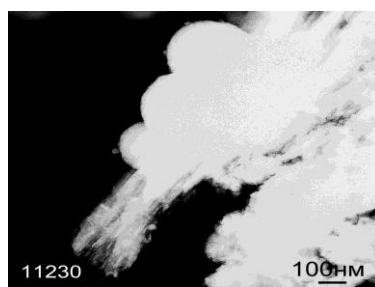
По данным оптического исследования вещество состоит из плотных, часто зернистых, агрегатов, преимущественно разных оттенков коричневого цвета (Рис.5а).

Element	Wt%	At%
CK	46.24	62.17
OK	28.56	28.82
AlK	6.46	3.87
SiK	0.21	0.12
MoL	0.91	0.15
FeK	11.34	3.28
CuK	5.08	1.29
ZnK	1.21	0.30
Matrix	Correction	ZAF

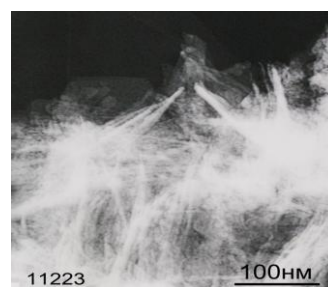
Табл.1 – Процентное содержание элементов в ферромагнитном порошке



а



б



в

Рис. 5 – Микрофотография углеродистых частиц – а. Электронно-оптические фотографии: удлинённые и округлые образования – б, плёночные структуры – в

Проведено исследование частиц при больших увеличениях, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100CX при ускоряющем напряжении - 100 кВ. Препараты самых мелких частиц депозита получены методом сухого препарирования на медно-палладированных сеточках, покрытых аморфным углеродом. Наблюдения показали, что кроме зернистых сфероидальных частиц, основную массу составляют плёночные частицы различной конфигурации (рис.5). Практически все плёночные образования обладают описанными ранее [6] «структурами роста» - цепочками округлых «торов», отмеченных нами ранее во многих других экспериментах по синтезу

нановещества. Видимый размер ячеек близок к округлому и составляет около 3нм (рис. 6 в).

Образований, имеющих явно трубчатую структуру, не выявлено. По рефлексам, присутствующим на микродифракционных картинах, можно говорить о наличии кристаллической структуры (с большой вероятностью – кубической) практически во всех образованиях (в т.ч в полупрозрачных для пучка электронов пленках).

Для удаления аморфного углерода и выделения возможно присутствующей и обладающей магнитными свойствами металлической фазы, была проведена ультразвуковая (УЗ) обработка суспензии исходного вещества. Жидкая часть суспензии становится

коричневой, а на дне пробирки остаются «крупные» магнитные удлинённые частицы.

Исследование жидкой фракции показали наличие трёх видов частиц. Кроме преоб-

ладающих указанных ранее «ячеистых» плёночных структур (рис. 6а), присутствуют агломераты «оплавленных» перетекающих друг в друга частиц (рис. 7 б).

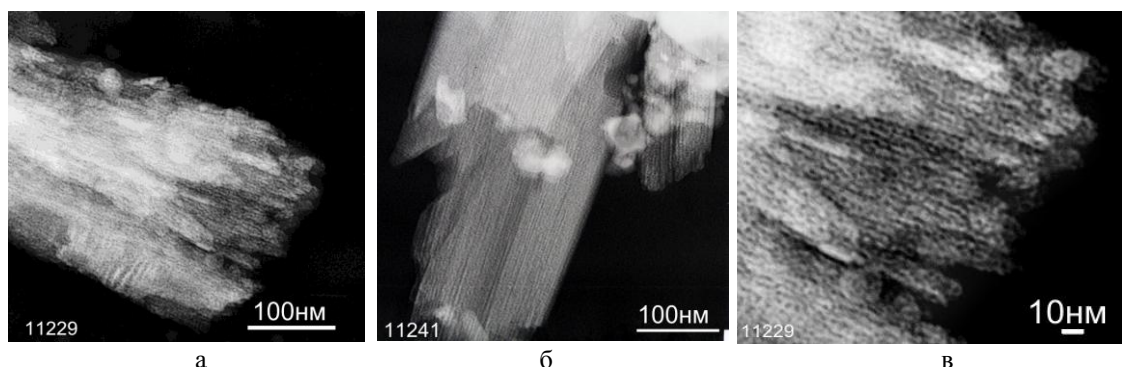
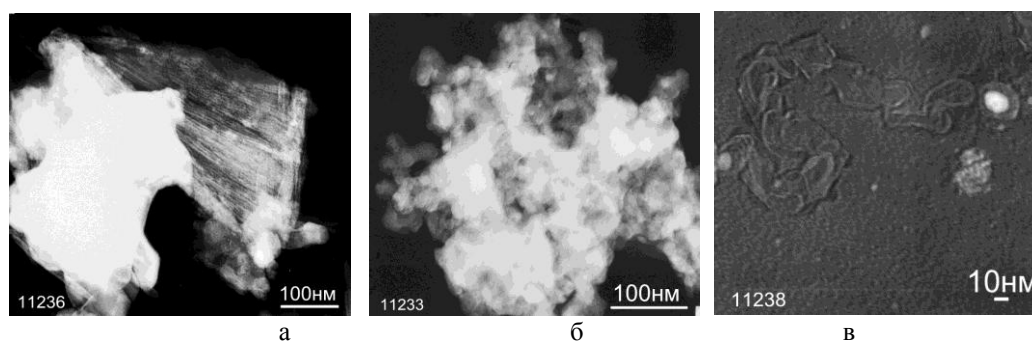


Рис.6 – Электронно-микроскопические снимки ячеистых плёнок до обработки ультразвуком – а, после – б; фрагмент фотографии (а) – в

Возможно, вещество, показанное на рис.7б, является составляющим сфероидальных образований (вероятно сажи). Плотные агрегаты при воздействии интенсивного пучка электронов часто трансформируются и на

поверхность плёнки-подложки образца переходят «активные» фазы, способные к взаимодействию с аморфным веществом (рис.7 в). Обычно так ведут себя образующиеся карбидные соединения.



плёночные образования и их агрегаты – а, агрегаты углеродсодержащих частиц округлого вида - б, след из структурированного углерода за перемещающейся частицей активной (металлсодержащей) фазы – в

Рис. 7 – Электронно-микроскопические снимки частиц после УЗ

По виду картин микродифракции можно говорить о том, что в образце преобладает вещество, имеющее кристаллическую упорядоченность (но не обычный графит).

Следовательно, при осаждении углеродных частиц, формируемых СВЧ плазмой, образуются в основном ячеистые пленки. Они образованы, как видно на рисунке 5, из лент плоско расположенных торов, соединённых окружностями. Видимый размер тора по периферии (светлое, негативное изображение) около 3нм.

Карандашный грифель, который подвергался воздействию плазмы, являлся продол-

жением вибратора. Образование возникало на наружном конце грифеля. Оставшийся после обработки плазмой кусочек грифеля (длиной около 10 мм) тоже оказался магнитным. Этот факт исключает предположение, что магнитные свойства полученного порошка обусловлены примесями металлов, например, железа. Если карандашный грифель являлся продолжением вибратора в виде медной трубки, то та часть его, которая находилась в трубке, была немагнитной. Отсюда следует, что медь защищала грифель от воздействия плазмы. Это может быть лишь в случае электромагнитного содержания плазмы.

То есть магнитные свойства углерода приобретаются под действием вихревого электромагнитного поля, а не под действием температуры плазмы.

Обсуждение результатов

В ранее опубликованной статье [6] показано, что подобным образом формируются наночастицы и других материалов. Приводятся примеры: фуллериты, образовавшиеся из фуллереновой сажи в вакууме имеют цепочки, содержащие до 10 ячеек (Рис. 8а, б). Слева (Рис.8а) показана предложенная схема такой ворсинки – цепочки с видимой шириной 1,5 -

2,5нм. Расстояние между серединами соседних пустот около 3 - 3,5нм.

В работе [7] методом атомно-силовой микроскопии приведены результаты работ по исследованию пленок фуллеренов, полученных при фото полимеризации в разных температурных диапазонах. Показаны (Рис.8 б, в) пленочные структуры, образованные димерами и тримерами с необычайно короткими расстояниями между молекулами – 8,8 Å и длиной в 6 молекул с расстоянием 9,2 Å.

Рост наночастиц по этой схеме [6], вероятно, является достаточно распространенным явлением. На рисунке 9 приведены каркасные нити, обнаруженные в частицах различных материалов.

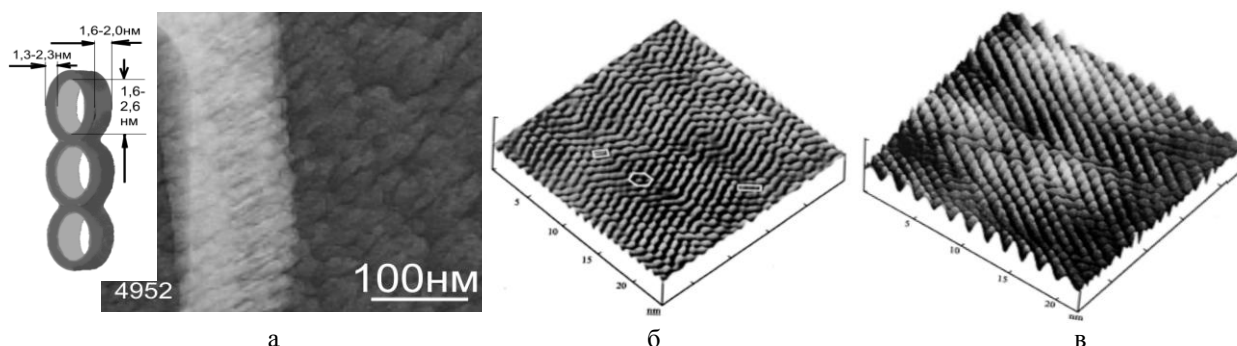
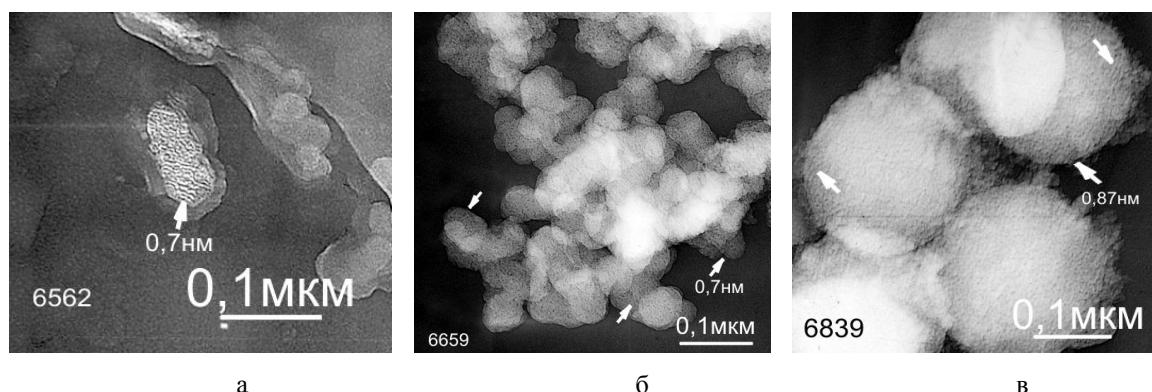


Рис.8 – Схема и электронно-микроскопический снимок ячеистых цепочек, принадлежащих фуллериту – а. Атомно-силовая микроскопия плёнок C_{60} : 360К, видны только димеры и тримеры, межатомные расстояния 8,8 Å - б; 300К, линейные цепочки длиной до 6 молекул, межатомные расстояния 9,2 Å - в. (Размерная шкала в нм).



Образец пшеничных отрубей (процесс карбонизации) – а; образцы двуоксида кремния (процесс осаждения): искусственный кремнезоль – б; природный опал – в

Рис.9 – Электронно-микроскопические снимки

Как видно из приведённых примеров ячеистых лент, обычно размер линейно расположенных тороидальных структур составляет 0,7- 3,5 нм, но длина образуемых ими цепей не превышает 10 циклов. При получении углеродистых соединений с помощью вихревой плазмы формируются цепи значительно

большой длины - более 500нм (свыше 200 ячеек).

Если это способ формирования нановещества, то аналогичную структуру, возможно, образуют оксиды металлов. Таким же образом получены и исследованы частицы

вольфрама, определённые по Раман-спектроскопии как триоксид вольфрама.

В оптическом микроскопе образец представляет собой серовато-белый мучнистый порошок (Рис.10а). Его частицы не проявляют

магнитных свойств. При помощи электронного микроскопа можно выделить две морфологические разновидности частиц (Рис.10б): кристаллиты, имеющие четкие углы, и округлые частицы различного строения.

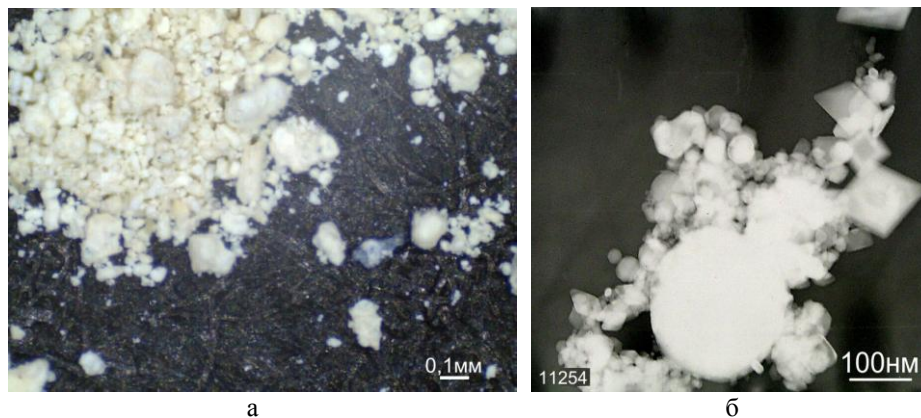


Рис. 10 – Микрофотография частиц оксидных отложений – а.

Электронно-оптические фотографии: хорошо оgranённые кристаллиты и округлые образования – б

Как видно на примере рис. 10б, ячеистые пленочные образования в данном эксперименте не проявляются. Следовательно, возможно следующее объяснение наблюдаемого факта: термодинамические условия не способствуют формированию ячеистых структур в вольфрамсодержащих образцах. Вихревая плазма не в состоянии преодолеть силы, существующие в кристаллитах этого материала.

Заключение

При использовании вихревой плазмы, полученной в камерном СВЧ плазмотроне, можно синтезировать наноразмерные частицы многих материалов. Наличие рядов округлых звеньев в частицах углеродсодержащих образцов, вероятно, подтверждает возможность их формирования тороидальными структурами в соответствующих условиях синтеза. Видимая «толщина» стенок ячеек может быть сложена оболочками деформированных (как в эфиродинамике Ацюковского) торов.

Появляется новое объяснение присутствия магнитных свойств у образующихся углеродных структур с помощью вихревой плазмы или, точнее, с помощью вихревого электромагнитного поля.

Видимо, эти цепи с одинаково ориентированными торами и представляют собой те магнитные домены, которые определяют ферромагнитные свойства наноразмерных пленок углерода.

Литература

1. Крашенинников А.П. Магнитный углерод.
<http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1172866>;
2. Макарова Т.Л. Магнитный углерод //Физико-технический институт им.А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия. makarova C magnetniy.pdf Adobe Reader – [makarova%20C%20magnetniy[1].pdf];
3. Трусов Л.А. Магнитный углерод обнаружен снова.
<http://www.nanometer.ru/2007/05/16/magnetism.html>;
4. Инновационный патент KZ (13) A4 (11) 24145 (51), МКИ H05H 1/46 (2010.01), H05 1/42 (2010 01), H05 3/04 (2010.01,) Камерный СВЧ-плазмотрон /А.П. Ольшанский, М.С. Валюева., Ю.М. Ольшанский – Оpub. 15.06.2011, бюл. № 6;
5. Ацюковский В.А. Общая эфиродинамика. Моделирование структур вещества и полей на основе представлений о газоподобном эфире. - М.-1990-280 с.;
6. Шабанова Т. А., Мансуров З.А.. Фуллереновые структуры различных материалов //Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 2007. - №1 (45). - С. 328-332.;
7. Kaneto K., Rikitake K., Akiyama T., Hasegawa H. Jap. J. Appl. Phys., P.1, 36, 910 (1997).

Дата поступления 22 марта 2012 г.

FERROMAGNETIC NANOCARBON SYNTHESIZED IN VORTICAL PLASMA

A.P. Ol'shanskii^{*}, I.Yu. Ol'shanskii^{}, T.A. Shabanova^{***}**

^{*} Company «AV - system», «K.I. Satpaev KazNTU, Technopark», Almaty, RK, e-mail: olkz2003@mail.ru

^{**} Euro Alliance S.A., Switzerland, Avenue Du Simplon 4, 1920 Martigny, technoparkmw@gmail.com

^{***} K.I. Satpaev IGS, Almaty, RK, e-mail: vaglag@mail.ru , Fax: 777 291 50 96

Abstract

It is investigated ferromagnetic nanocarbon synthesized in plasma of chamber super frequency the plasmatron of methods of sound and translucent electronic microscopy. The analysis of investigation revealed presence extensive regions with equally orientation toruses. in nanocarbon. Possibly these regions answer for ferromagnetic property's of nanocarbon. Appearance them in perhaps is explained what vortical toroidal winding structure of plasma formation received in chamber the plasmatron.

ТОЛҚЫНДЫҚ ПЛАЗМАДА СИНТЕЗДЕЛГЕН ФЕРРОМАГНИТТІК НАНОКӨМІРТЕК

А.П.Ольшанский^{*}, И.Ю.Ольшанский^{}, Т.А.Шабанова^{***}**

^{*}Компания «AV - system», ТО «Технопарк КазНТУ им. К.И. Сатпаева»,

Алматы, РК, e-mail: olkz2003@mail.ru

^{**} Euro Alliance S.A., Switzerland, Avenue Du Simplon 4, 1920 Martigny, technoparkmw@gmail.com

^{***} ИГН им. К.И. Сатпаева, Алматы, РК, e-mail: vaglag@mail.ru , Fax: 777 291 50 96

Аннотация

Толқындық плазмада синтезделген ферромагниттік нанокөміртек зондты және сәулелендіргіш электронды микроскопияда зерттелді. Зерттеу нәтижелері келесідей мағлұмат берді: нанокөміртек біртекті ориентирленген торлармен қапталған. Осы торлар нанокөміртектің ферромагниттік қасиеттері үшін жауапты болып табылады. Камералық плазмотронда алынған тороидальды-винтік құрылым арқылы түсіндіруге болады.