

## СИНТЕЗ ОКСИД-МАРГАНЦЕВЫХ НАНООБЪЕКТОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Д.В.Образцов, А.В. Платенкин,  
Р.В. Шелохвостов, С. Н. Баршутин

*ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический  
университет»*

*Рецензент С.И. Дворецкий*

**Ключевые слова и фразы:** низкотемпературная плазма;  
оксид-марганцевые системы; синтез.

**Аннотация:** Разработан метод синтеза нанобъектов оксидной системы Mn–O. Рассмотрено модельное представление полевого воздействия на динамику синтеза нанобъектов системы Mn–O. Выполнены экспериментальные исследования процесса и продуктов плазмохимического синтеза нанобъектов системы Mn–O.

В промышленности нашли широкое применение материалы на основе системы марганец – кислород. К наиболее известным следует отнести ферриты и терморезисторы. Технология получения изделий из них в типовом варианте: получение дисперсных порошков ( $< 1,0$  мкм); составление шихты (смешивание исходных порошков); предварительный синтез; компактирование (прессование); обжиг; термообработка для получения заданных свойств. Выходные электрофизические параметры изделий характеризуются зачастую значительным отклонением от номинала, что определяется отклонением по структуре, составу, гранулометрическим характеристикам исходных материалов и другим параметрам. Общая тенденция в стабилизации процесса сводится в основном к получению более дисперсных исходных материалов, стабильной структуры и состава. Соответственно представляет интерес обработка исходных материалов, направленная на дополнительное их диспергирование до величин наноразмерного диапазона, что будет способствовать не только стабилизации параметров техпроцесса, но может дать и качественные изменения. Предпосылками к этому стало то, что в последнее время был обнаружен ряд элементов, способных формировать устойчивые соединения в виде нанобъ-

---

Образцов Д.В., Шелохвостов Р.В. – аспиранты кафедры «Материалы и технология» ТГТУ; Платенкин А.В. – магистрант кафедры «Материалы и технология» ТГТУ; Баршутин С.Н. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология» ТГТУ.

ектов. Анализ технологии их синтеза выявил общий подход, позволяющий синтезировать нанобъекты необходимой формы. Наилучшие результаты в этом направлении показали методы, базирующиеся на плазмохимических реакциях. К их преимуществам следует отнести высокую производительность, возможность контролировать выход продукта и корректировать техпроцесс путем изменения основных параметров плазмы.

В работе были поставлены задачи:

- модельная проработка возможности диспергирования промышленного оксида марганца до наноразмерных величин, повышения устойчивости наноразмерных объектов в низкотемпературной плазме;
- экспериментальные исследования процесса обработки оксид-марганцевых порошков в низкотемпературной плазме (плазмотрон);
- исследование продуктов плазменной обработки порошков системы Mn–O электронномикроскопическим методом.

**Модельные представления.** Эффективное воздействие плазменной среды достаточно хорошо известно и практически используется для самой различной обработки материалов. Например, известны синтез углеродных наночастиц [1], диспергирование компактных материалов и др. Сравнительно невысокий выход наноразмерных продуктов объясняется затруднениями со введением микроразмерных частиц в активную (высокотемпературную) зону плазмы и сохранением в этой зоне и за ее пределами образовавшихся наноразмерных структур.

Введение материала в высокотемпературную зону частично решаются за счет конструктивных изменений плазмотронов. Увеличение выхода нанопроductов пытаются также решить расширением активной зоны за счет воздействия высокочастотным полем [2].

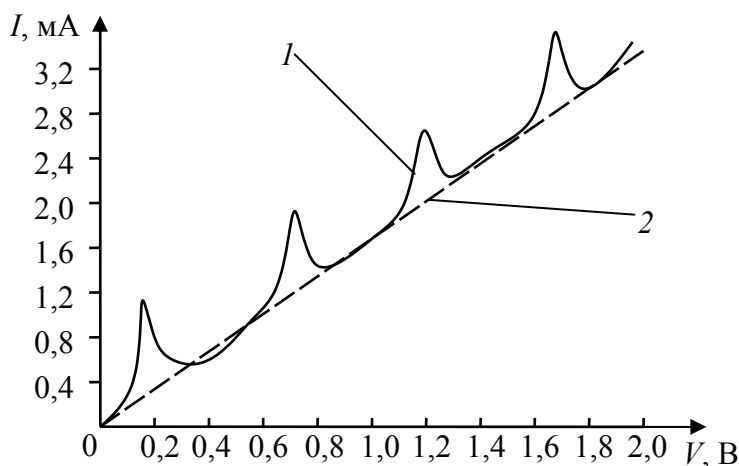
В плане решения устойчивости нанобъектов в плазме за счет воздействия энергетическими полями различной природы (электрическое поле, магнитный, лазерный импульс и др.) могут использоваться подходы, применявшиеся в работе [3].

В данном случае рассматривался вариант воздействия на плазму магнитным импульсом, сформированным за счет тока в цепи квантовой туннельной структуры (диод или транзистор) [4]. Вольтамперная характеристика таких приборов с одним резонансным уровнем описывается соотношением

$$I \approx \frac{|e|mS}{4\pi\hbar^2\tau_n} \left( \mu - E_0 + |e|\frac{V}{2} \right) \left( \text{sign} \left( \mu - E_0 + |e|\frac{V}{2} \right) + \text{sign} \left( E_0 - |e|\frac{V}{2} \right) \right), \quad (1)$$

где  $E_0$  – энергия квазистационарного состояния в квантовой яме;  $\mu$  – уровень Ферми;  $V$  – напряжение на эмиттере;  $\tau_n$  – время релаксации импульса электрона на  $n$ -ом уровне;  $e$  – заряд электрона;  $m$  – масса электрона.

В случае встраивания в такие квантовые структуры реальных нанобъектов вольтамперная характеристика (**ВАХ**) будет содержать несколько резонансных состояний. Так, вычисление тока для первых четырех разрешенных уровней квантовой ямы дает вольтамперную характеристику, приведенную на рис. 1 (кривые 1, 2 в присутствии и отсутствии резонанс-



**Рис. 1. Вольтамперная характеристика биполярного резонансно-туннельного транзистора с многоуровневой квантовой ямой:**

1 – кривая с резонансными уровнями в квантовой яме;

2 – кривая, характеризующая ВАХ при отсутствии резонансных уровней

ного эффекта соответственно), то есть выходная характеристика транзистора оказывается модулированной энергетическими состояниями встроенного в квантовые ямы (КЯ) нанобъекта.

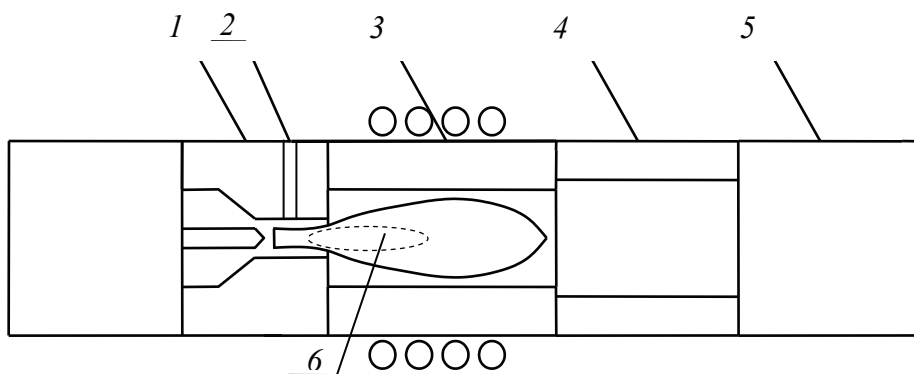
Увеличение устойчивости образовавшихся в плазме структур связано с предполагаемым резонансным взаимодействием их возбужденных состояний с магнитным полем от электрической цепи туннельной структуры. В результате этого будет происходить селективное (резонансное) удаление энергии возбужденных состояний наноструктур, более длительное суммарное нахождение их в основном состоянии (ниже температурного фона плазмы), больший суммарный выход по нанобъектам в рассматриваемом процессе.

Приведенные описания рассматривали в качестве феноменологической модели динамического процесса формирования нанобъектов в низкотемпературной плазме.

**Экспериментальные исследования.** Для исследования предлагаемой модели проводили ряд экспериментов синтеза наночастиц плазменным методом. В связи с поставленной задачей прорабатывался метод синтеза Mn–O нанобъектов. С этой целью на базе промышленной плазменной установки УПУ-8М разработано устройство, эскиз которого приведен на рис. 2.

Конструктивно устройство представлено плазмотроном 1, в котором формируется плазменный поток 6, расширяющийся за счет воздействия индуктора высокочастотного поля 3. В конструкции предусмотрено приспособление 2 подачи материала, который далее диссоциирует в объеме высокочастотной плазмы. Основные процессы ассоциации нанобъектов предположительно проходят в объеме, ограниченном контуром 4. Продукты синтеза задерживаются фильтром 5.

**Исследование процесса синтеза.** Устройство предназначено для широких исследований влияния на материал параметров плазмы, высокочас-



**Рис. 2. Метод синтеза нанообъектов на базе Mn-O:**

1 – плазматрон постоянного тока; 2 – система подачи исходного материала; 3 – генератор высокочастотной плазмы; 4 – рабочий контур туннельного генератора; 5 – фильтр; 6 – плазменный поток без воздействия высокочастотного поля

тотного поля и режимов магнитного воздействия. В данном случае исследовалось влияние температурных режимов плазмы на состав и структуру продуктов синтеза.

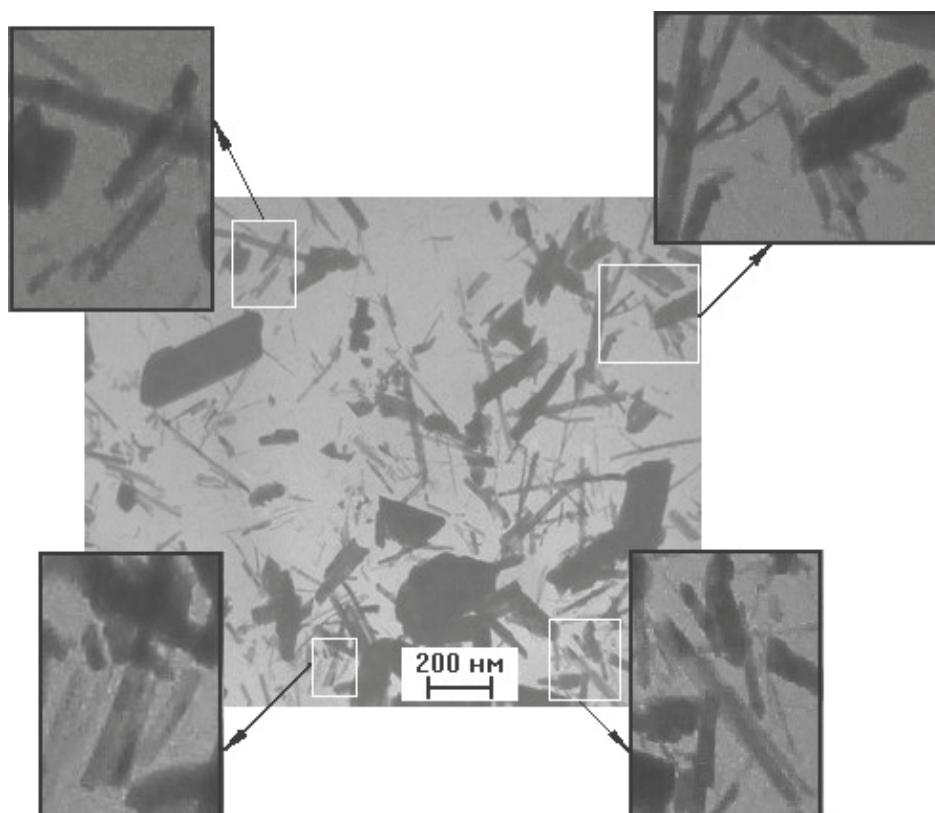
Проводили плазменную обработку предварительно исследованных промышленных порошков системы Mn-O (марганец «оксид» для терморезисторов размером  $< 0,063$  мм) на установке УПУ-8М с различными температурными режимами (контроль по току плазмотрона в пределах 20...200 А; напряжение – 80 В; скорость подачи порошка  $\approx 25$  г/мин; расход аргона – 4 л/мин) в отсутствие высокочастотного и магнитного полей.

Электронной микроскопией исследовали исходные материалы и продукты обработки. Использовался электронный микроскоп ЭМВ-100А и методики подготовки объектов, приведенные в работе [5].

Структура исходных порошков (рис. 3) представляет собой конгломераты размером более 0,5...0,7 мкм с составляющими в виде плоских и прямоугольных структур размером порядка 0,2...0,3 мкм. Доля структур наноразмерного диапазона незначительна.



**Рис. 3. Электронно-микроскопическая структура исходного оксида марганца**



**Рис. 4. Электронно-микроскопическая структура оксида марганца после плазменной обработки**

В структуре материалов после плазменной обработки (рис. 4) доля наноразмерных объектов заметно увеличивается. Диспергированные до размеров 20...30 нм в диаметре наночастицы имеют тенденцию к свертыванию в трубки. Следует предположить, что эта тенденция сохранится при совместном воздействии высокочастотного и магнитного полей.

**Выводы.** Итогом проведенных исследований следует считать: создание феноменологической модели плазменных процессов, включающей воздействие на процессы высокочастотного и магнитного полей; экспериментальную проработку воздействия низкотемпературной плазмы на структуру промышленных порошков оксид-марганцевых систем.

Показана возможность формирования наноструктурных составляющих в рассматриваемых системах и перспективность исследований в этом направлении.

#### *Список литературы*

1. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учеб. пособие для студентов вузов / Э.Г. Раков. – М. : Университетская книга ; Логос, 2006. – 376 с.
2. Алексеев, Н.И. Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам / Н.И. Алексеев, Г.А.Дюжев // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72, вып. 5. – С. 121–129.

3. Шелохвостов, В.П. Структура и свойства растворов высокого разбавления / В.П. Шелохвостов, М.В. Макаруч, Д.А. Шеришорин, В.Н. Чернышов // Вестник Тамб. гос. ун-та. – 2003. – Т. 8, вып.4. – С. 698–701.

4. Демиховский, В.Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер. – М. : Логос, 2000. – 248 с.

5. Образцов, Д.В. Методика подготовки наноразмерных объектов в электронной микроскопии / Д.В. Образцов, А.В. Милованов, В.П. Шелохвостов // Сб. ст. магистрантов по материалам научн. конф. 15–17 февраля. – 2005. Ч. 2, вып. I. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2005. – С. 62–63.

---

### **Synthesis of Oxide Manganese Nano-Objects in Low Temperature Plasma**

**D.V. Obratsov, A.V. Platenkin, R.V. Shelokhvostov,  
S.N. Barshutin**

*Tambov State Technical University*

**Key words and phrases:** low temperature plasma; oxide manganese systems; synthesis.

**Abstract:** The method of synthesizing nano-objects of oxide system Mn–O is developed. Model presentation of field influence on the dynamics of synthesis of nano-objects of oxide system Mn–O is studied. Experimental research into the process and products of plasma-chemical synthesis of nano-objects of the system Mn–O is carried out.

---

© Д.В.Образцов, А.В. Платенкин,  
Р.В. Шелохвостов, С. Н. Баршутин, 2007