

05.2;06.1

Электронный спиновый резонанс многослойного графена, синтезированного с полистиролом

© П.В. Семенихин¹, А.Н. Ионов¹, М.Н. Николаева²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: petr3295@gmail.com, psemenikhin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2019 г.

Принято к публикации 15 ноября 2019 г.

Для композита графит–полистирол исследован электронный спиновый резонанс в зависимости от температуры и магнитного поля. Полученное значение для g -фактора, равное 2.003, не зависело от температуры и находилось в диапазоне, характерном для свободного электрона углерода ($g = 2.0022–2.0035$). Такое поведение g -фактора исключает возникновение внутреннего магнитного поля в композите.

Ключевые слова: электронный спиновый резонанс, ЭПР, графен, многослойный графен, магнетизм.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.04.49049.18091

В работе [1] было показано, что для магнитного момента (M) частиц многослойного графена, синтезированного с полистиролом, наблюдается уменьшение M с увеличением магнитного поля до некоторого критического значения H_c . Как было отмечено, такое поведение M обусловлено эффектом Мейснера, что указывает на сверхпроводящие свойства многослойного графена, находящегося в ковалентной связи с полистиролом, причем в том же температурном интервале, в котором ранее для этого же композита наблюдалась джозефсоновская вольт-амперная характеристика [2,3]. Было сделано предположение, что сверхпроводимость в углерод-полимерном композите возникала из-за деформационных напряжений, которым подвергались многослойные графеновые частицы (flakes) из-за сильной связи с полистиролом. В результате в области интерфейса между графеновыми слоями могут возникать плоские энергетические зоны, которые, согласно теоретическим моделям, должны приводить к высокотемпературной, „комнатной“ сверхпроводимости [4–8]. Кроме того, у зависимостей $M(H)$ наблюдалась гистерезисная кривая вплоть до 400 К, которая, как предполагалось в [1], могла быть обусловлена исключительно эффектом сверхпроводимости, а не эффектом ферромагнитного упорядочения. Однако известно, что магнитное упорядочение также наблюдается около сверхпроводящего состояния, что указывает на важную роль магнетизма в возникновении сверхпроводимости.

Исследование электронного спинового резонанса (ЭСР) может подтвердить или исключить наличие магнитного упорядочения в углерод-полимерном композите. Как известно, в ЭСР-спектроскопии наблюдаются только неспаренные электроны. Это означает, что какой бы по величине ни был диамагнитный вклад в общую намагниченность, ЭСР-спектроскопия его не фиксирует. Анализ формы линии спектра ЭСР в зависимости от

температуры и магнитного поля позволяет отделить ферромагнитный сигнал от парамагнитного вклада [9].

В настоящей работе для композита, исследованного в [1–3], для которого наблюдался гистерезис ферромагнитного типа, проведено исследование ЭСР-спектров с целью обнаружения ферромагнитного упорядочения. Основное внимание было уделено изучению положения линии свободного электрона при изменении температуры. При возникновении ферромагнитного упорядочения эта линия должна смещаться в сторону меньших магнитных полей [9].

Композит состоял из полистирола, в котором частицы графита, состоящие из сборки многослойного графена длиной в несколько микрометров и толщиной до 200 nm с концентрацией до 3 wt.%, были сильно связаны с макромолекулами полимера посредством соответствующего синтеза [10,11]. Наличие сильной связи у многослойного графена с макромолекулами полистирола является существенной отличительной чертой многослойного графена в композите по сравнению с несвязанным, что может привести к новым физическим свойствам. Однако здесь следует отметить, что в настоящее время нет однозначного ответа на вопрос о магнитных свойствах свободной частицы графена [12–15].

Электронный спиновый резонанс композита измерялся на спектрометре E-112 „VARIAN“ в X -диапазоне микроволнового излучения на частоте 10 GHz как функция температуры в проточном криостате „ESR-910“ Oxford Instruments в диапазоне температур 1.8–300 К, где стабилизация температуры осуществлялась с точностью ± 0.1 К. Интервал магнитного поля составлял от 0 до 1 Т. Измерения проводились при различной мощности микроволнового излучения в интервале 0.1–5 mW с целью контроля насыщения ЭСР-сигнала. Резонатор спектрометра (тип TE103) имеет две пучности магнитного поля. Для определения g -фактора в одной из них размещался

измеряемый образец. Во второй пучности находился эталонный образец с линейной плотностью спинов, согласно паспортным данным равной $2.58 \cdot 10^{15}$ spins/cm; соответствующее значение парамагнитной восприимчивости эталонного образца $\chi_{st} = 1.8 \cdot 10^{-10}$ emu при $T = 300$ К. Парамагнитная восприимчивость образцов определялась по показаниям ЭСР поглощения стандартным методом сравнения сигнала поглощения исходного образца с эталоном [16]:

$$\chi_{IP} \approx 1.8 \cdot 10^{-10} \frac{I_S}{I_{st}},$$

где χ_{IP} — примесная магнитная восприимчивость исследуемого образца, I_S — значение двойного интеграла спектра ЭСР (линии поглощения) исследуемого образца, I_{st} — значение двойного интеграла спектра поглощения ЭСР эталонного образца.

При исследовании исходного полистирола, в который не был внедрен многослойный графен, спектр ЭСР не наблюдался. В то же время внедрение частиц многослойного графена в матрицу полистирола приводило к появлению линии ЭСР поглощения. Спектры ЭСР для образца с содержанием графена не более 3% при различных температурах представлены на рис. 1.

Линия ЭСР поглощения соответствует значению g -фактора, равному 2.0030. Это значение находится в пределах диапазона сигнала ЭСР для углерода ($g = 2.0022 - 2.0035$) [13].

Дополнительных резонансных линий в измеренном спектре не наблюдалось, в том числе линий в области низких полей, наличие которых могло бы указывать на присутствие ферромагнитной примеси [17]. В пределах измеряемых температур положение и форма резонансной линии оставались неизменными: смещения линии в сторону меньших магнитных полей не наблюдалось вплоть до $T = 2.7$ К, что свидетельствовало об отсутствии магнитного упорядочения [9]. Единственным наблюдаемым различием была температурная зависимость интенсивности пика.

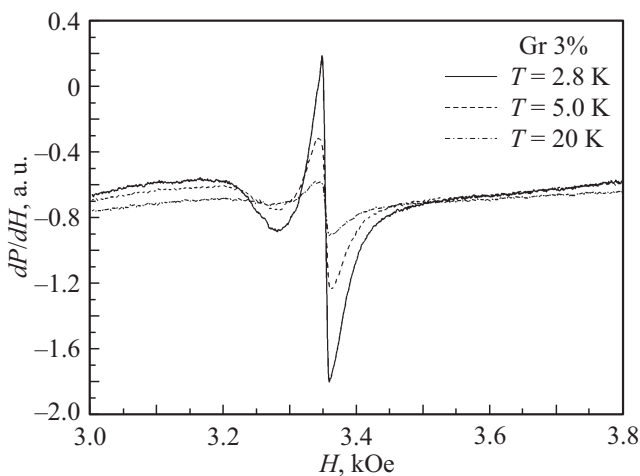


Рис. 1. Спектры ЭСР (амплитуда производной мощности микроволнового излучения dP/dH) для образца с содержанием графена 3% при различных температурах.

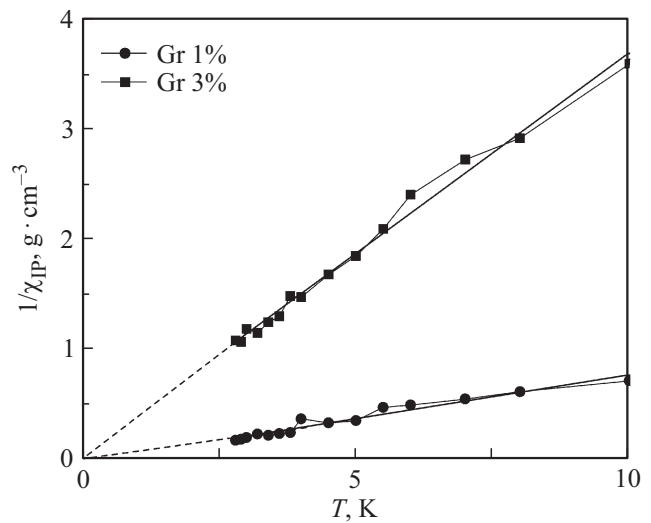


Рис. 2. Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi_{IP}$ для образцов с содержанием графена 1 и 3%. Экстраполяция кривых к величине $1/\chi_{IP} = 0$ дает значение константы $\Theta \sim 0$ в формуле Кюри–Вейсса.

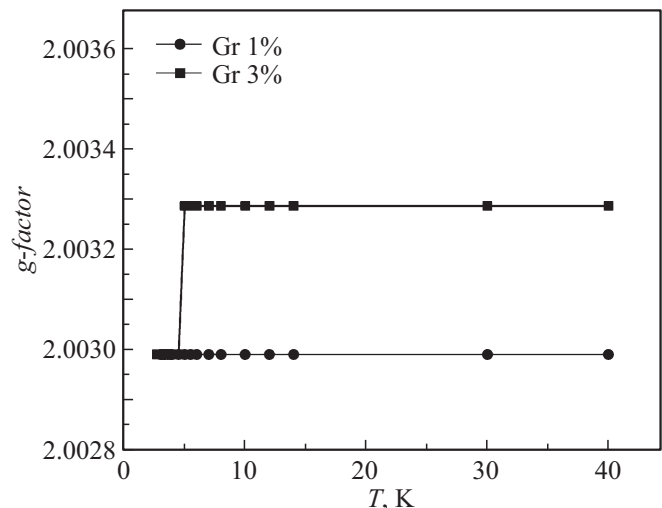


Рис. 3. Температурная зависимость g -фактора для образцов с содержанием графена 1 и 3%.

Как уже отмечалось выше, достоинство ЭСР-спектроскопии заключается в ее способности обнаруживать только парамагнитную часть магнитной восприимчивости, идущую от некомпенсированных спинов. На рис. 2 для образцов показаны зависимости обратной величины магнитной восприимчивости от температуры ($1/\chi_{IP} \sim T$).

Как видно из рисунка, магнитная восприимчивость во всем температурном диапазоне подчиняется закону Кюри:

$$\chi_{IP} = \frac{C}{T - \Theta},$$

причем постоянная Кюри–Вейсса Θ близка к нулю, что указывает на отсутствие какого-либо магнитного

упорядочения, C — постоянная, пропорциональная концентрации спинов N ,

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k_B}.$$

Здесь g — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, S — спиновое квантовое число, k_B — постоянная Больцмана.

Температурная зависимость g -фактора представлена на рис. 3. Как уже отмечалось, значение g -фактора для исследованных образцов составило 2.0030 и практически не менялось в процессе измерения, разброс значений (изменения в четвертом знаке) для образца с содержанием графена в 3% может быть связан с погрешностью измерения. Рост g -фактора с понижением температуры, что можно было бы интерпретировать как возникновение ферромагнетизма, вследствие появления внутреннего магнитного поля не наблюдался.

Таким образом, наши исследования ЭСР в многослойном графен-полимерном композите показали, что гистезис ферромагнитного типа в зависимостях магнитного момента от H не может быть связан с магнитным упорядочением.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Р.Р. Ситдикову за помощь в проведении измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ионов А.Н., Волков М.П., Николаева М.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. В. 3. С. 162–164.
- [2] Ионов А.Н. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 13. С. 79–85.
- [3] Ionov A.N. // J. Low. Temp. Phys. 2016. V. 185. N 5-6. P. 515–521.
- [4] Bistrtzer R., MacDonald A.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. N 30. P. 12233–12237.
- [5] Kopnin N.B., Heikkilä T.T., Volovik G.E. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. N 22. P. 220503 (1–4).
- [6] Heikkilä T., Kopnin N.B., Volovik G. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. В. 3. С. 252–258.
- [7] Esquinazi P.D., Heikkilä T.T., Lysogorskiy Y.V., Tayurskii D.A., Volovik G.E. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. В. 5. С. 374–378.
- [8] Volovik G.E. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. В. 8. С. 537–538.
- [9] Augustyniak-Jablokova M.A., Maćkowiak M., Tadyszak K., Strzelczyk R. // Acta Phys. Pol. A. 2015. V. 127. N 2. P. 537–539.
- [10] Николаева М.Н., Бугров А.Н., Ананьева Т.Д., Дидейкин А.Т. // ЖПХ. 2014. Т. 87. В. 8. С. 1172–1177.
- [11] Nikolaeva M.N., Anan'eva T.D., Bugrov A.N., Dideikin A.T., Ivankova E.M. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. N 2. P. 266–271.
- [12] Ugeda M.M., Brihuega I., Guinea F., Gómez-Rodríguez J.M. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. N 9. P. 096804.
- [13] Nair R.R., Sepioni M., Tsai I.-L., Lehtinen O., Keinonen J., Krashennnikov A.V., Thomson T., Geim A.K., Grigorieva I.V. // Nature Phys. 2012. V. 8. N 3. P. 199–202.
- [14] Sepioni M., Nair R.R., Rablen S., Narayanan J., Tuna F., Winpenny R., Geim A.K., Grigorieva I.V. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. N 20. P. 207205.
- [15] Ney A., Papakonstantinou P., Kumar A., Shang N.-G., Peng N. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. N 10. P. 102504.
- [16] Poole C.P. Electron spin resonance: comprehensive treatise on experimental techniques. N.Y.: Wiley & Sons, 1967. 922 p. [Лул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. 557 с.]
- [17] Garcia M.A., Fernandez Pinel E., de la Venta J., Quesada A., Bouzas V., Fernández J.F., Romero J.J., Martín González M.S., Costa-Krämer J.L. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013925.