

06.6;05.5

Намагниченность иглообразного графена, внедренного в матрицу полистирола

© А.Н. Ионов, М.П. Волков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ionov.tuch@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 23 мая 2022 г.

Принято к публикации 24 июня 2022 г.

Исследована намагниченность двух видов частиц композита, состоящего из полистирола и химически связанного с ним многослойного графена, полученных при магнитной сепарации исходного композита. Для частиц иглообразной формы впервые наблюдался ферромагнитный тип намагниченности с большими для графена значениями намагниченности насыщения. Для плоских макроскопических частиц композита обнаружено наложение нескольких вкладов в намагниченность.

Ключевые слова: графен, полистирол, композит, намагниченность, ферромагнетизм, сверхпроводимость.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.16.53198.19179

В последнее время в работах по структурной инженерии различных материалов было показано, что материалы с нанометровыми размерами приобретают новые перспективные для практического использования свойства, которые отсутствовали в объемных материалах [1]. Так, например, если уменьшать размер графита, который, как известно, является диамагнитным при макроскопических размерах, до наноразмера, то он начинает проявлять магнитные свойства [2,3]. При этом магнетизм графена не связан ни с d -, ни с f -примесными или дефектными электронами, как это имеет место в традиционных магнитных материалах. В настоящей работе сообщается о наблюдении ферромагнитных свойств вплоть до комнатной температуры у образцов композита графен–полистирол с иглообразной формой. Исходно композит состоял из матрицы полистирола с внедренными графеновыми хлопьями.

При этом между графеновыми хлопьями и полистиролом были специально созданы ковалентные связи. Технология приготовления таких композитов была подробно описана в [4]. В этой же работе были представлены результаты комплексных исследований их морфологии методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, проведен подробный анализ примесей, а также представлены микрофотографии поверхности композита, полученной с помощью сканирующей электронной микроскопии. В [4,5] было показано, что у макроскопических частиц композита наблюдаются зависимости магнитного момента от магнитного поля, характерные для гранулированных высокотемпературных сверхпроводников второго рода. Сверхпроводящее поведение гистерезисной петли намагниченности у макроскопических частиц композита подтверждается тем, что:

- 1) в том же температурном интервале наблюдаются джозефсоновские вольт-амперные характеристики, что отличает сверхпроводник от нормального металла [6,7];
- 2) исследование электронного спинового резонанса в композите с гистерезисной петлей намагниченности показало, что значение g -фактора 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 [8];
- 3) при введении магнитной примеси в полистирол у композита петля гистерезиса обусловлена исключительно магнитной примесью полистирола, а гистерезисная петля, связанная с графеном, не наблюдается в отличие от гистерезиса композита, у которого в полистироле отсутствовала магнитная примесь [9].

В настоящей работе экспериментально показано, что у образцов композита иглообразной формы с поперечными размерами не более десятка микрометров наблюдается аномально большая величина магнитного момента с характерным для ферромагнетика поведением, а именно с притяжением иглообразного композита к полюсу постоянного магнита.

Отличительная особенность нашего варианта композита состояла в том, что композит предварительно подвергался вибрационному воздействию с акустической частотой в течение нескольких часов. В результате такого воздействия происходила фрагментация композита, в частности, с образованием фрагментов, имеющих иглообразную форму длиной 50–100 μm и шириной 5–10 μm , и плоских фрагментов большего размера (пластинки длиной порядка нескольких сотен микрометров).

При комнатной температуре с использованием сильных постоянных магнитов была проведена магнитная сепарация композита. При этом было обнаружено, что иглообразные фрагменты композита (F -фрагменты)

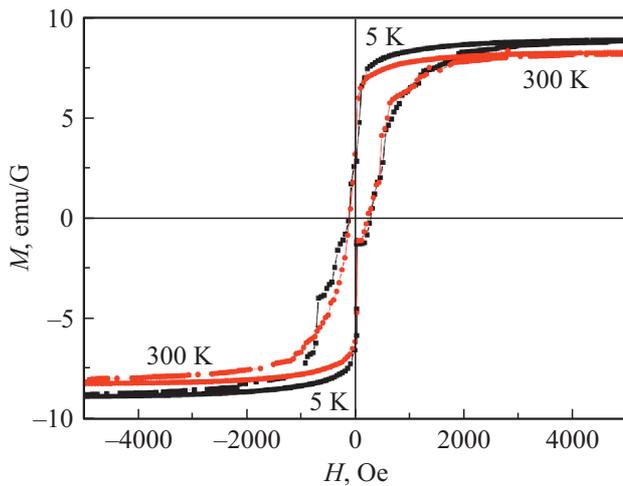


Рис. 1. Зависимость намагниченности от магнитного поля для F -образцов композита графен–полистирол.

сильно притягиваются к полюсу постоянного магнита. В то же время плоские фрагменты композита (D -фрагменты) слабо отталкивались от полюса магнита. В результате магнитной сепарации были получены две группы образцов: F (ferromagnetic) и D (diamagnetic). Отметим, что в полученных образцах не было обнаружено магнитных примесей [4]. Намагниченность (M) F - и D -образцов измерялась с помощью вибрационного магнитометра установки PPMS-9 (Quantum Design) в диапазонах температур от 5 до 300 К и магнитных полей от 0 до ± 20 кОе. Рассмотрим отдельно магнитные свойства F - и D -образцов. На рис. 1 представлены полевые зависимости статической намагниченности F -образцов при $T = 5$ и 300 К. Как видно из рис. 1, в небольших магнитных полях наблюдается кривая намагниченности с гистерезисом ферромагнитного типа. Насыщение намагниченности происходило при $H_c \approx 2000$ Ое, при этом вид кривой намагниченности практически не зависел от температуры. Величина намагниченности насыщения порядка 9 emu/G существенно превышает приводимые в литературе значения намагниченности графена [10,11].

Магнитные свойства образцов композита с иглообразной формой обладают следующими особенностями:

- зависимость $M(H)$ имеет гистерезисный характер во всем исследованном интервале;
- вид кривых $M(H)$ слабо зависит от температуры;
- абсолютные значения намагниченности насыщения на порядок превышают максимальные значения, приводимые в литературе для графена.

На рис. 2, a, b представлены полевые зависимости статической намагниченности для D -образцов композита при $T = 50$ и 300 К. Как и в предыдущем случае, у образцов D -композита также наблюдается кривая намагниченности с гистерезисом ферромагнитного типа. Однако для D -образцов имеются также и следующие существенные отличия:

- величины намагниченности M на три порядка меньше, чем у F -образцов;
- выход на насыщение гистерезисной петли происходит при значительно большем поле, чем для F -образцов;
- диамагнитный наклон в больших полях меньше, чем у композита с иглообразными фрагментами;
- наблюдается несколько более сильная температурная зависимость максимальной намагниченности в области ферромагнитной петли;
- при наличии гистерезисной петли ферромагнитного типа D -образцы отталкиваются от полюса постоянного магнита.

На первый взгляд зависимость $M(H)$ для D -образцов можно рассматривать как наложение диамагнитного вклада от полистироловой матрицы и небольшого ферромагнитного вклада, связанного с наличием в D -образцах небольших количеств фрагментов F -образцов. При анализе намагниченности D -образцов необходимо принимать во внимание вклад намагниченности полистирола в общую намагниченность образцов. Дело в том, что помимо большой диамагнитной составляющей у полистирола имеется еще и небольшой парамагнитный вклад за счет стирола, который связан с технологией его получения. В нашем случае вторая составляющая пренебрежимо мала для образцов F -композита, однако для образцов D -композита она вносит заметный вклад в их небольшую намагниченность. Как было показано в работе [5], при вычитании этого вклада гистерезисная петля статической намагниченности существенно изменится: вклад в намагниченность от плоских кристаллитов в D -образцах будет уменьшаться с ростом H в области положительных магнитных полей и возрастать в области отрицательных магнитных полей. Такое поведение гистерезисной петли намагниченности образцов D -композита, как отмечалось выше, характерно для сверхпроводников второго рода.

Таким образом, от формы и размеров частиц полимерного композита графен–полистирол зависит тип его намагниченности. В образцах композита иглообразной формы микронного размера действительно наблюдается ферромагнитная намагниченность с большими значениями намагниченности насыщения.

Полученные нами данные о наличии ферромагнитных свойств у образцов композита иглообразной формы согласуются с результатами исследования малоуглового магнитно-ядерного интерференционного рассеяния поляризованных нейтронов, проведенного на смешанных образцах такого же композита, синтезированного по технологии, аналогичной технологии получения наших образцов [12]. Как было показано в [12], наличие магнитно-ядерного интерференционного рассеяния в сравнительно слабых магнитных полях свидетельствует о присутствии в изучаемых системах намагниченных областей масштаба порядка 100 nm, которые могут быть связаны с образцами композита иглообразной формы.

Таким образом, в работе показано, что для частиц с иглообразной формой наблюдается ферромагнитная

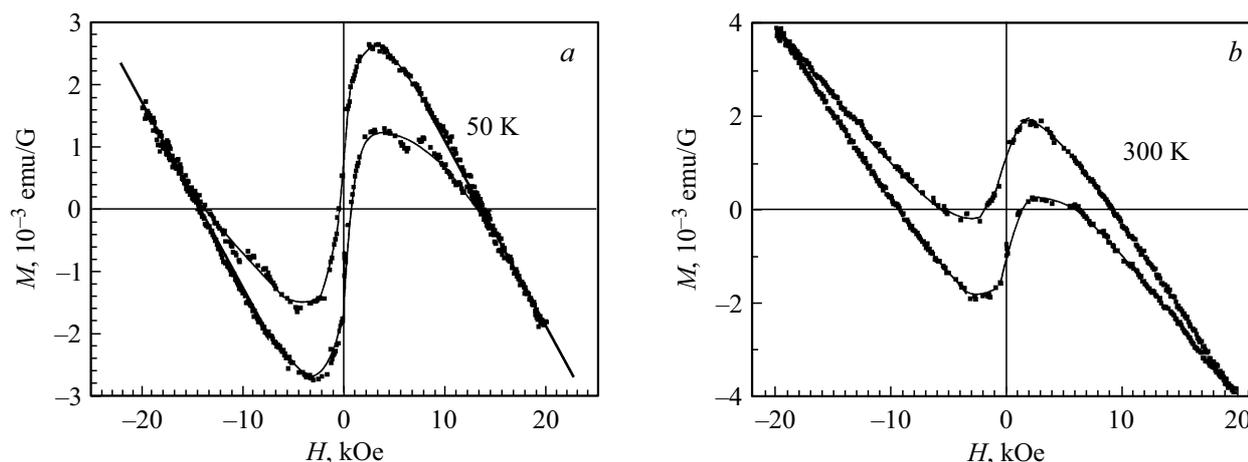


Рис. 2. Зависимости намагниченности от магнитного поля для D -образцов при $T = 50$ (a) и 300 К (b).

намагниченность, слабо зависящая от температуры, с рекордными для графена значениями намагниченности насыщения. Применение композита с магнитными свойствами совместно с композитом, обладающим эффектом сверхпроводимости, может быть использовано в спинтронике как следующий эволюционный шаг в развитии электронной индустрии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Wang, M. Zhao, L. Li, Y. Huang, X. Zhang, C. Guo, Z. Zhang, H. Cheng, W. Liu, J. Shang, J. Jin, X. Sun, J. Liu, H. Zhang, *Natl. Sci. Rev.*, **7**, 46 (2020). DOI: 10.1093/nsr/nwz118
- [2] O.V. Yazyev, *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 056501 (2010). DOI: 10.1088/0034-4885/73/5/056501
- [3] V.L.J. Joly, M. Kiguchi, S.-J. Hao, K. Takai, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, A. Botello-Méndez, H. Terrones, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **81**, 245428 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245428
- [4] A.N. Ionov, M.P. Volkov, M.N. Nikolaeva, R.Y. Smyslov, A.N. Bugrov, *Nanomaterials*, **11**, 403 (2021). DOI: 10.3390/nano11020403
- [5] А.Н. Ионов, М.П. Волков, М.Н. Николаева, Письма в ЖЭТФ, **109** (3), 162 (2019). DOI: 10.1134/S0370274X19030044 [A.N. Ionov, M.P. Volkov, M.N. Nikolaeva, *JETP Lett.*, **109**, 163 (2019). DOI: 10.1134/S002136401903011].
- [6] А.Н. Ионов, Письма в ЖТФ, **41** (13), 79 (2015). [A.N. Ionov, *Tech. Phys. Lett.*, **41**, 651 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015070093].
- [7] A.N. Ionov, *J. Low Temp. Phys.*, **185**, 515 (2016).
- [8] П.В. Семенихин, А.Н. Ионов, М.Н. Николаева, Письма в ЖТФ, **46** (4), 37 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.04.49049.18091 [P.V. Semenikhin, A.N. Ionov, M.N. Nikolaeva, *Tech. Phys. Lett.*, **46**, 186 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020020273].
- [9] A.N. Ionov, M.P. Volkov, M.N. Nikolaeva, R.Y. Smyslov, A.N. Bugrov, *Materials*, **14**, 2519 (2021). DOI: 10.3390/ma14102519
- [10] H.S.S. Ramakrishna Matte, K.S. Subrahmanyam, C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9982 (2009). DOI: 10.1021/jp903397u
- [11] Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, Y. Chen, *Nano Lett.*, **9**, 220 (2009). DOI: 10.1021/nl802810g
- [12] В.В. Рунов, А.Н. Бугров, Р.Ю. Смыслов, Г.П. Копица, Е.М. Иванькова, А.А. Павлова, А. Феоктистов, Письма в ЖЭТФ, **113** (5-6), 385 (2021). DOI: 10.31857/S1234567821060057 [V.V. Runov, A.N. Bugrov, R.Yu. Smyslov, G.P. Kopitsa, E.M. Ivan'kova, A.A. Pavlova, A. Feoktystov, *JETP Lett.*, **113**, 384 (2021). DOI: 10.1134/S0021364021060102].