Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 6, с. 385 – 389 © 2021 г. 25 марта

Магнитное рассеяние нейтронов в восстановленном оксиде графена

В. В. Рунов[+1)], *А. Н. Бугров*[*×], *Р. Ю. Смыслов*[+*], *Г. П. Копица*[+], *Е. М. Иванькова*[*], *А. А. Павлова*[°], *А. Феоктистов*[∇]

[+]*Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 188300 Гатчина, Россия*

[*]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 С.-Петербург, Россия*

[×]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), 197376 С.-Петербург, Россия*

[°]*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 С.-Петербург, Россия*

[∇]*Юлихский центр нейтронных исследований GmbH, 85748 Гархинг, Германия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2021 г.
После переработки 9 февраля 2021 г.
Принята к публикации 9 февраля 2021 г.

Используя метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, удалось, впервые, оценить масштаб магнитных корреляций в материалах на основе восстановленного оксида графена (ВОГ). Полученный результат является основной целью работы, поскольку такую информацию невозможно получить другими методами. Эксперименты показали наличие малоуглового магнитно-ядерного интерференционного рассеяния как для нативного ВОГ, так и для композита на его основе в магнитых полях H порядка 1 Тл, что однозначно свидетельствует о наличии в изучаемых материалах намагниченных областей масштаба 1000 Å.

DOI: 10.31857/S1234567821060057

Введение. В научной периодике магнетизму в углеродных структурах, таких как графен и его производные, уделяется большое внимание, как минимум, по двум причинам. Во-первых, это поиск новых магнитных материалов для спиновой электроники, во-вторых, интерес к физическим процессам в высокодефектных 2D углеродных наноструктурах, к которым относится восстановленный оксид графена (ВОГ) [1–5]. В ВОГ, согласно литературным данным, могут возникать магнитные и сверхпроводящие эффекты, которые наиболее явно прослеживаются в более дефектных образцах со значительным отклонением от стехиометрии, а также в углеродных композитных материалах на его основе [6, 7]. Предположительно, это происходит из-за деформационных напряжений, которым подвергаются графеновые слои в композитах, или при модификации их поверхности органическими соединениями. Теории магнетизма в этих системах пока не существует. Наблюдаемые в экспериментах эффекты интерпретируются, исходя из многочисленных модельно-вычислительных расчетов, как следствие дефектов, вакансий, sd-гибридизации или, например, как топологические изменения в многослойном графене [6, 8–10]. Магнитные эффекты в этих материалах априори малы, составляют доли Гс $\cdot$ см^3/г, и экспериментально изучаются объемными "bulk" методами, как правило, с помощью квантовых магнитометров. Наши исследования малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН) (SAPNS) с анализом магнитно-ядерного интерференционного рассеяния [11–14] показали высокую чувствительность метода к магнитным примесям и фазам. Например, в работе [14] была обнаружена и исследована магнитная фаза Fe_3P в соединении $LiFePO_4$, магнитный момент которой в поле также составлял доли Гс $\cdot$ см^3/г. Поэтому можно было рассчитывать на положительный результат исследований и для материалов на основе ВОГ, которые имеют сопоставимый магнитный момент, но, что самое главное, не содержат примеси магнитных элементов, например, 3d металлов.

Метод МУРПН позволяет не только разделять ядерное и магнитное рассеяния, но и выделять интерференционное магнитно-ядерное рассеяние на контрастирующих областях, которые образуются в материалах с магнитными примесями или возникающими магнитными фазами. Магнитно-ядерное интерференционное рассеяние обладает высокой чув-

[1)]e-mail: runov_vv@pnpi.nrcki.ru

ствительностью, которая определяется такими факторами, как: i) линейная зависимость рассеяния от магнитной и ядерной амплитуд; ii) выделение интерференционного рассеяния из общего малоуглового рассеяния, т.е. измерение на "нулевом" физическом фоне. Последнее достигается тем, что интенсивность интерференционного рассеяния, $\Delta(q)$, где q-переданный волновой вектор, измеряется как разница в рассеянии для двух спиновых состояний нейтронов, по и против приложенного к образцу магнитного поля (up/down) и пропорциональна произведению ядерной, A, и магнитной, b, амплитудам рассеяния:

$$\Delta(q) = I[q, P(\mathrm{up})] - I[q, P(\mathrm{down})] \sim Ab. \qquad (1)$$

В разности интенсивностей рассеяния для двух спиновых состояний нейтронов, т.е. квадратов суммы ядерной и магнитной амплитуд рассеяния, остается только интерференционная часть, которая зависит от поляризации (up/down), поскольку магнитная амплитуда спин-зависимая. Чисто ядерное или магнитное рассеяния, как квадраты соответствующих амплитуд, в разности сокращаются. Детальная информация о рассеянии поляризованных нейтронов представлена в работах [11–14] и в обзоре [15]. Измерения рассеяния поляризованных нейтронов с поляризацией P на намагниченном материале во внешнем магнитном поле H, как правило, проводят в геометрии $P\|H\|B$, ориентируя P по (up) и против (down) внешнего магнитного поля H на образце флиппером, B – индукция в образце. Обнаружение интерференционного магнитно-ядерного рассеяния, т.е. при $\Delta(q) \neq 0$, свидетельствует однозначно, что в изучаемой системе есть магнитно-ядерные коррелированные области соответствующего масштаба.

Экспериментальная часть. Из природного кристаллического графита (марка ГСМ-1, Тайгинского месторождения) с помощью усовершенствованного метода Хаммерса получали коллоидные суспензии многослойных листов оксида графена (ОГ) по методике, подробно описанной в работе [16]. Восстановление оксида графена проводилось в атмосфере аргона при 250 °C. Для получения дефектных структур ВОГ перфорировали с помощью УФ облучения [17]. Функционализация поверхности как нативных, так и перфорированных ВОГ винильными группами проводилась за счет остаточных OH и COOH групп с помощью 3-метоксисилилпропил метакрилата (ТМСПМ) [18]. Далее двумерные углеродные структуры с реакционноспособными $CH_2 = CH$-группами сополимеризовали со стиролом в условиях, приведенных в [19]. В расчете на массу полимера количество вводимого ВОГ составляло 3 мас. %. Исследования двумерных углеродных наполнителей со сплошными и перфорированными базальными плоскостями как в нативном виде, так и в составе композитов на основе полистирола осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Supra 55VP (Carl Zeiss, Германия). Элементный анализ проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью приставки Oxford INCA Wave (Oxford Instruments, Великобритания) для косвенного подтверждения наличия на поверхности ВОГ молекул модификатора по содержанию кремния, а также для подтверждения отсутствия в образцах примесей 3d-металлов.

Измерения МУРПН с длиной волны $\lambda = 5$ Å выполнялись при комнатной температуре на реакторе FRM-2 в г. Мюнхен (Германия) на установке KWS-1 [20, 21] с целью анализа магнитно-ядерного интерференционного рассеяния от синтезированных материалов на основе ВОГ.

Результаты и обсуждения. На рисунке 1 приведены значения интенсивностей малоуглового рассеяния в измеренных образцах ВОГ до и после его обработки УФ излучением, поверхностной функционализации с помощью ТМСПМ и ковалентного присоединения к макромолекулам полистирола. Данные зависимости интенсивности рассеяния от переданного импульса $I(q)$ характеризуют мезоскопическую структуру исследуемых образцов, определяемую дефектностью ВОГ. Экспериментальные значения интенсивностей азимутально усреднены в плоскости

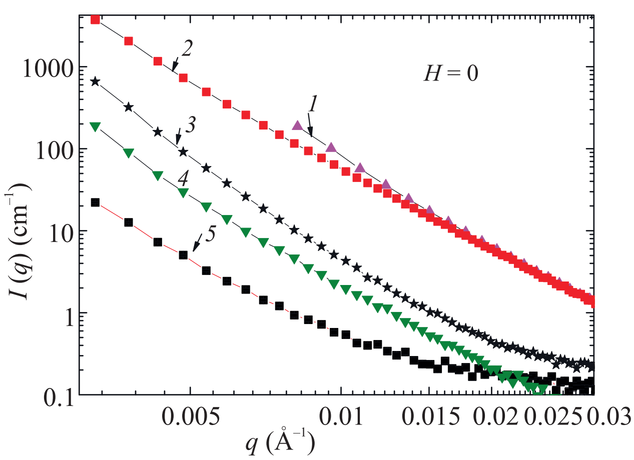

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость интенсивности от вектора рассеяния при $H = 0$ в образцах: ВОГ (*1*), ВОГ@ТМСПМ (*2*), (ВОГ + УФ)@ТМСПМ (*3*), ПС/(ВОГ + УФ)@ТМСПМ (*4*), ПС/ВОГ@ТМСПМ (*5*)

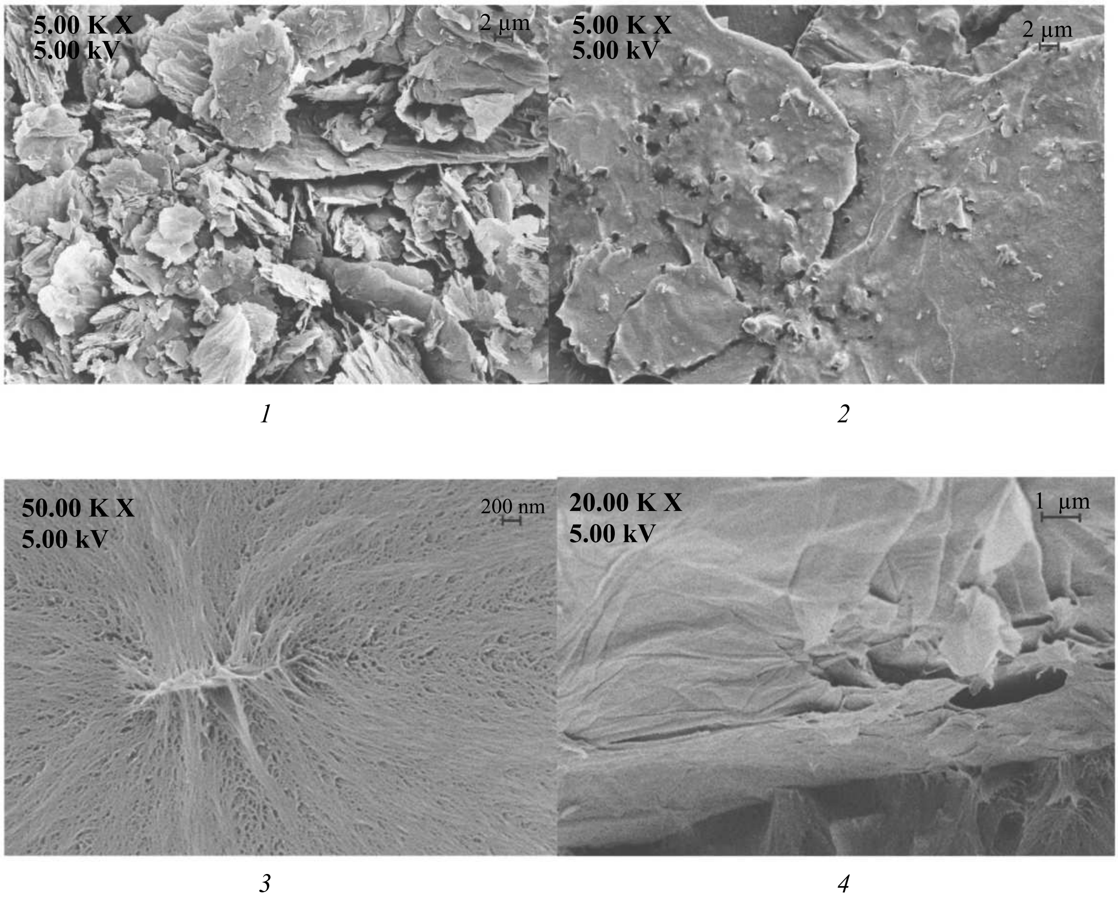

Рис. 2. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии двумерных углеродных наполнителей и поперечных сколов композитов на их основе: ВОГ@ТМСПМ (*1*), ВОГ + УФ@ТМСПМ (*2*), ПС/ВОГ@ТМСПМ (*3*), ПС/(ВОГ + УФ)@ТМСПМ (*4*)

2D детектора. Приведенные интенсивности рассеяния определяются ядерным контрастом в образцах, вклад магнитного рассеяния в этом масштабе незаметен, это будет показано ниже. Согласно зависимостям $I(q)$ в отсутствии магнитного поля, $H = 0$, дефектность образцов разная, отличается на порядки по рассеянию (рис. 1). Особенно выделяются образцы нативного и поверхностно функционализированного винильными группами ВОГ (рис. 1, кривые *1* и *2*). По данным СЭМ длина и ширина поверхностно функционализированных $CH_2 = CH$-группами пачек ВОГ составляет в среднем от 2 до 10 мкм (рис. 2, снимок *1*), тогда как размеры аналогичных двумерных структур, перфорированных с помощью УФ излучения после модификации ТМСПМ заметно выше, порядка нескольких десятков микрон (рис. 2, снимок *2*). После сополимеризации обоих типов ВОГ со стиролом их размеры в объеме полимерной матрицы существенно не изменяются. При этом в композите практически на всей границе раздела фаз наблюдается хорошая адгезия между ВОГ@ТМСПМ и полистиролом (рис. 2, снимок *3*), а в случае УФ перфорированного наполнителя такое взаимодействие фиксируется преимущественно на краях, сформированных в процессе облучения дефектов (рис. 2, снимок *4*).

Анализ мезоскопической структуры нативного, поверхностно функционализированного и сополимеризованного со стиролом ВОГ по результатам МУРН, МУРР, а также других методов физико-химического анализа будет дан в отдельной работе. В данном исследовании внимание акцентируется на наблюдении магнитного рассеяния в вышеперечисленных образцах. Чтобы убедиться в отсутствии занесенных извне магнитных примесей в объектах исследования проводился энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ до и после эксперимента. По результатам элементного анализа в пробах ВОГ, модифицированного ТМСПМ и композитах на его основе, присутствовали только углерод, кислород, сера и кремний. Присутствие последнего обусловлено наличием кремнийорганического модификатора на поверхности углеродного наполнителя и внутри композитов (табл. 1).

Таблица 1. Элементный анализ ВОГ и композитов на его основе

Образец	C	O	S	Si
	ат. %			
ВОГ@ТМСПМ	81.37	18.22	0.10	0.31
ВОГ + УФ@ТМСПМ	72.58	24.11	3.04	0.27
ПС/ВОГ@ТМСПМ	100	–	–	–
ПС/(ВОГ + УФ)@ТМСПМ	99.16	0.84	–	–

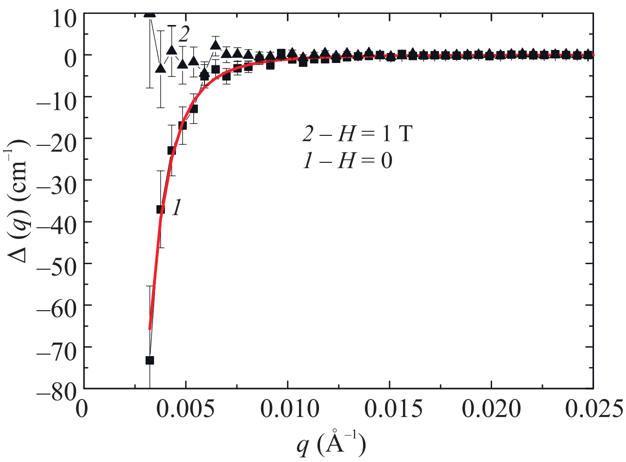

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость от вектора рассеяния интенсивности интерференционного рассеяния в поверхностно модифицированном ТМСПМ ВОГ во внешнем магнитном поле $H = 1$ Тл (*1*) и при $H = 0$ (*2*). Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных данных по формуле (2) с корреляционным радиусом $R_C = 640\,(220)$ Å

На рисунках 3 и 4 приведены наиболее значимые результаты измерений малоуглового магнитно-ядерного интерференционного рассеяния на синтезированных композитах, усредненные в плоскости детектора. Интерференционное рассеяние хорошо описывается квадрированным лоренцианом с характерным радиусом корреляции R_C:

$$\Delta(q) = a/\left(q^2 + (1/R_C)^2\right)^2, \qquad (2)$$

где a – свободный параметр, R_C – корреляционный радиус магнитно-ядерной контрастирующей и, соответственно, рассеивающей области. В координатном представлении распределение соответствует экспоненциально спадающему с расстоянием r коррелятору $\exp(-r/R_C)$ с асимптотикой Порода $\propto q^{-4}$ при больших q ($qR_C \gg 1$), которое характерно для описания рассеяния на объектах с хорошо выраженными границами.

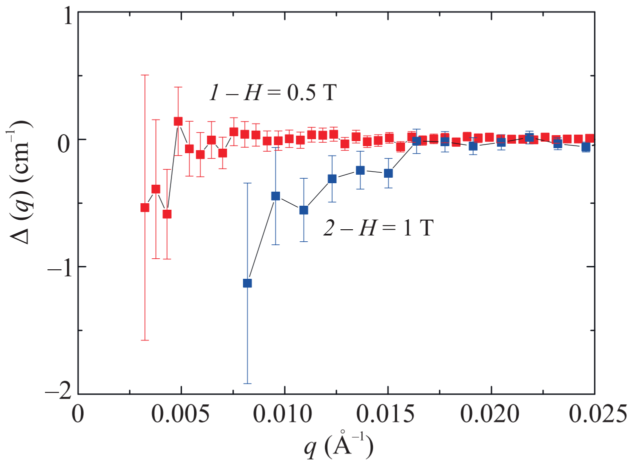

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость от вектора рассеяния интенсивности интерференционного рассеяния в композитах: *1* – ВОГ/ПС@ТМСПМ (образец *5* на рис. 1) в поле $H = 0.5$ Тл; *2* – ВОГ (образец *1* на рис. 1) в поле $H = 1$ Тл

Интерференционное рассеяние заметно и на других образцах, например, ПС/ВОГ@ТМСПМ (1) и ВОГ (2) (рис. 4). К сожалению, эти измерения проведены не в оптимальных экспериментальных условиях, прежде всего по статистике.

Рассеяние на нативном ВОГ измерено в диапазоне $0.008 < q < 0.03\,\text{Å}^{-1}$ и с плохой статистикой (рис. 1, кривая *1*). Возможно, что при $q < 0.008\,\text{A}^{-1}$ как ядерное, так и интерференционное рассеяние для ВОГ было бы больше, чем в случае его поверхностно модифицированного ТМСПМ варианта, представленного на рис. 3. В свою очередь, перфорация слоев ВОГ с помощью УФ излучения способствует снижению интенсивности рассеяния на исследуемых углеродных структурах (рис. 1, кривая *3*), вероятно, вследствие образования в них сквозных отверстий диаметром около 1 мкм (рис. 2). Наиболее слабое рассеяние наблюдается от композитов полистирол/ВОГ, поскольку содержание как нативного, так и перфорированного углеродного наполнителя в полимерной матрице составляет 3 мас. % (рис. 1, кривые *4*, *5*). Скорее всего, интерференционное рассеяние есть на всех образцах, однако для его наблюдения необходимо оптимизировать экспериментальные условия: по концентрации рассеивающих центров, по q-диапазону, возможно, по величине магнитного поля и, конечно, по статистике. В оправдание следует отметить, что это пилотные МУРПН измерения, выполненные при жестком временном графике на образцах, нейтронные измерения на которых ранее не проводились.

Выводы. Эксперименты по малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов на ВОГ и его композитах показали наличие магнитно-ядерного интерференционного рассеяния в сравнительно слабых магнитных полях. Эксперимент свидетельствует о наличии в изучаемых системах намагниченных областей масштаба ~ 1000 Å. Для выяснения природы намагниченных областей, как и вообще магнетизма в ВОГ материалах, необходимы дальнейшие исследования не только "bulk" методами, таких работ много, но и дифференциальными методами, например, методом МУРПН, который позволяет определять характерные параметры областей намагничивания в диапазоне 30–3000 Å. Пока о таких работах не сообщалось.

А. Н. Бугров, Р. Ю. Смыслов и В. В. Рунов благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант # 20-02-00918 А) за финансовую поддержку проводимых в настоящей работе научных исследований. Эта работа основывается на экспериментах, проведенных на приборе KWS-1, Юлихского центра нейтронных исследований при MLZ, Гархинг, Германия.

1. А. Л. Ивановский, УФН **177**(10), 1083 (2007); DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710b.1083.
2. Т. Л. Макарова, Физика и техника полупроводников **38**(6), 641 (2004).
3. B. Sanyal and O. Eriksson, *Advanced Functional Materials: A Perspective from Theory and Experiment*, Elsevier (2012), p. 260.
4. A. Diamantopoulou, S. Glenis, G. Zolnierkiwicz, N. Guskos, and V. Likodimos, J. Appl. Phys. **121**, 043906 (2017); DOI: 10.1063/1.4974364.
5. S. Yang, M. Tan, T. Yu, X. Li, X. Wang, and J. Zhang, Nano-Micro Lett. **12**, 69 (2020); DOI: 10.1007/s40820-020-0403-9.
6. Y. F. Wang, S. B. Singh, M. V. Limaye et al. (Collaboration), Sci. Rep. **5**, 15439 (2015); DOI: 10.1038/srep15439.
7. А. Н. Ионов, М. П. Волков, М. Н. Николаева, Письма в ЖЭТФ **109**(3), 162 (2019); DOI: 10.1134/S0370274X19030044.
8. T. Huang, L. Zhang, and T. Ma, Sci. Bull. **64**, 310 (2019); DOI: 10.1016/j.scib.2019.01.026.
9. T. Miyata, S. Gohda, T. Fujii, H. Ono, H. Itoh, Y. Nishina, and K. Kashimura, Carbon **171**, 10 (2021); DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.044.
10. O. V. Yazyev and M. I. Katsnelson, Adv. Funct. Mater. **2**, 71 (2012); DOI: 10.1016/B978-0-44-453681-5.00004-2.
11. В. В. Рунов, Д. С. Ильин, М. К. Рунова, А. К. Раджабов, Письма в ЖЭТФ **95**(9), 530 (2012).
12. В. В. Рунов, В. Н. Скоробогатов, М. К. Рунова, И. В. Сумин, ФТТ **56**(1), 68 (2014).
13. В. В. Рунов, А. Н. Бугров, Р. Ю. Смыслов, Г. П. Копица, М. К. Рунова, Б. В. Васильев, Е. Н. Попова, С. А. Кириллова, А. Феоктистов, В. Пипич, Журнал неорганической химии **66**(2), 229 (2021); DOI: 10.31857/S0044457X21020173.
14. E. Ershenko, A. Bobyl, M. Boiko, Y. Zubavichus, V. Runov, M. Trenikhin, and M. Sharkov, Ionics **23**, 2293 (2017); DOI: 10.1007/s11581-017-2068-z.
15. С. В. Малеев, УФН **192**(6), 617 (2002); DOI: 10.1070/PU2002v045n06ABEH001017.
16. A. Dideykin, A. E. Aleksenskiy, D. Kirilenko, P. Brunkov, V. Goncharov, M. Baidakova, D. Sakseev, and A. Ya. Vul', Diam. Relat. Mater. **20**(2), 105 (2011); DOI: 10.1016/j.diamond.2010.10.007.
17. M. N. Nikolaeva, A. N. Bugrov, T. D. Anan'eva, A. T. Dideikin, M. K. Rabchinskii, and A. N. Ionov, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics **9**(6), 793 (2018); DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-6-793-797.
18. M. N. Nikolaeva, T. D. Anan'eva, A. N. Bugrov, A. T. Dideikin, and E. M. Ivankova, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics **8**(2), 266 (2017); DOI: 10.17586/2220-8054-2017-8-2-266-271.
19. М. Н. Николаева, А. Н. Бугров, Т. Д. Ананьева, А. Т. Дидейкин, Журнал прикладной химии **87**(8), 1172 (2014); DOI: 10.1134/S1070427214080230.
20. A. V. Feoktystov, H. Frielinghaus, Z. Di, S. Jaksch, V. Pipich, M.-S. Appavou, E. Babcock, R. Hanslik, R. Engels, G. Kemmerling, H. Kleines, A. Ioffe, D. Richter and T. Brückel, J. Appl. Crystallogr. **48**, 61 (2015); DOI: 10.1107/S1600576714025977.
21. H. Frielinghaus, A. Feoktystov, I. Berts, and G. Mangiapia, Journal of large-scale research facilities **1**, A28 (2015); DOI: 10.17815/jlsrf-1-26.