ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2019, том 53, № 6, с. 498–500

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 543.429.22:544.54:548.736.182

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ТЕРМОВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФИТА

© 2019 г. Н. П. Пивень[a, *], Г. В. Симбирцева[a], А. А. Арбузов[b], Д. П. Кирюхин[b], С. Д. Бабенко[a]

[a]Филиал института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук, пр. акад. Семенова, 1/10, Московская обл., г. Черноголовка, 142432 Россия

[b]Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. акад. Семенова, 1, Московская обл., г. Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: npiven@binep.ac.ru

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.
После доработки 18.06.2019 г.
Принята к публикации 19.06.2019 г.

DOI: 10.1134/S0023119319060123

Магнитные свойства углеродных материалов, таких как, графен, оксид графена и других графеноподобных структур, с технологической точки зрения представляют интерес для создания новых пластичных и легких магнитоэлектронных и спинтронных устройств [1].

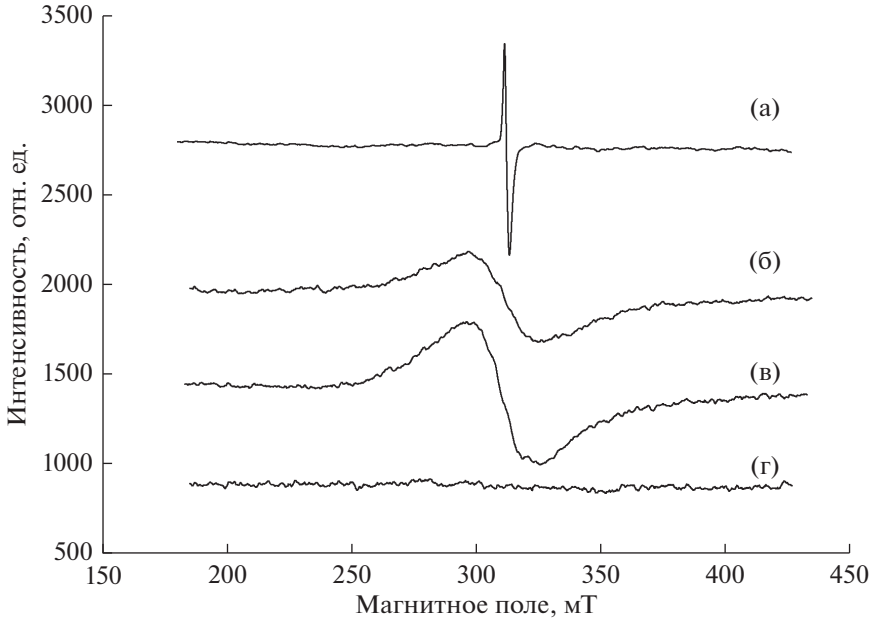
Магнетизм в чисто углеродных материалах рассматривался теоретически [2, 3]. Полагается, что ферромагнетизм в них обусловлен существованием дефектов, (таких как дефекты на зигзагообразных краях графеновых плоскостей, дефекты от вакансий, дефекты, связанные с хемосорбцией атомов водорода), когда магнитные моменты, присущие локализованным спинам, взаимодействуют ферромагнитно. К настоящему времени появились экспериментальные работы, указывающие на наличие ферромагнитных свойств углеродных материалов при комнатной температуре [4]. Однако наблюдаемый слабый ферромагнетизм препятствует их практическому применению и для достижения большей намагниченности указанных материалов предлагаются различные подходы к их функционализации. Рассматриваются химическая модификация, включающая присоединение органических молекул, несущих неспаренный электрон, создание вакансий при протонном облучении, имплантация N^{15} и C^{12} в наноразмерные частицы алмаза, получение материалов с увеличенной длиной графеновых зигзагообразных краев [5–7].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния радиационного облучения (γ-облучение ^{60}Co) на магнитные свойства термовосстановленного оксида графита методом электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**). ЭПР является простым, не нарушающим структуру образцов, методом исследования магнитных свойств углеродных наноматериалов [8, 9] по чувствительности не уступающему измерениям стационарной магнитной восприимчивости [10].

Оксид графита (**ОГ**) получали окислением природного графита марки ГК-1 перманганатом калия в концентрированной серной кислоте [11]. Термическое восстановление проводили в трубчатой печи, разогретой до 900°С, по методу, описанному в [12]. Для дополнительного расщепления слоев в процессе термического восстановления ОГ образцы два часа выдерживали в парах уксусной кислоты в эксикаторе, после чего подвергали термоудару (ТВОГ-У). Часть полученного порошка отжигали при температуре 900°С в течение 3 ч в атмосфере аргона (ТВОГ-У900).

Радиационное облучение исследуемых порошков проводилось на установке УНУ “Гамма-ток-100" ИПХФ РАН [13] в алюминиевых контейнерах при мощности дозы излучения 390 рад/с. Температура облучения 60°С, доза облучения образцов составляла 13.5 Мрад.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре “Radiopan SE/X-2544” (частота ~9.5 ГГц) при сканировании магнитного поля от 150 до 500 мТ при комнатной температуре. Исследуемые порошки помещались в стеклянную ампулу с внутренним диаметром 4 мм.



Полученные спектры ЭПР образцов приведены на рис. 1. Спектр исходного графита представляет собой узкий сигнал шириной 1.6 мТ с *g*-фактором ~ 2 на фоне линии с небольшим наклоном, ширина которой превышает диапазон сканирования (рис. 1а). Подобные спектры регистрировались для графита, в котором происхождение очень широкого сигнала ЭПР связывалось с электронами проводимости [14, 15]. В экспериментальных исследованиях магнетизма в чисто углеродных материалах особое внимание уделяется возможному присутствию в них ферромагнитных примесей [4, 15, 16]. В нашей работе сигнал ЭПР, характерный для ферромагнитных включений [15], в исходном графите не наблюдался. Стационарные магнитные измерения показали, что концентрация ферромагнитных примесей в графите не превышает 60 ppm в пересчете на железо (результаты любезно предоставлены Ю.Г. Морозовым).

Спектр ЭПР термовосстановленного в парах уксусной кислоты ОГ, (ТВОГ-У) (рис. 1б) состоит из одиночной линии с шириной 35 мТ при *g*-факторе близком к 2. Отжиг при 900°С (ТВОГ-У900) приводит к полному исчезновению сигнала ЭПР (рис. 1г), что является дополнительным подтверждением отсутствия ферромагнитного загрязнения в исследованных образцах. Отжиг сопровождался и изменением в структуре порошка с увеличением его удельной проводимости, от 51 $Ом^{-1}м^{-1}$ для ТВОГ-У до 190 $Ом^{-1}м^{-1}$ для ТВОГ-У900 (давление 3 МПа).

После γ-облучения порошка ТВОГ-У наблюдается заметное увеличение интенсивности сигнала ЭПР (рис. 1в). Учитывая важную роль дефектов в формировании ферромагнетизма в углеродных материалах, можно предположить, что регистрируемый рост сигнала ЭПР связан с увеличением их концентрации в результате γ-облучения. Радиационное облучение образцов ТВОГ-У900 не приводило к появлению сигнала ЭПР.

Не вдаваясь в детали происхождения ферромагнетизма в термовосстановленном оксиде графита, наблюдаемое в настоящей работе влияние γ-облучения на его магнитные свойства может быть использовано для радиационно-химической функционализации углеродных материалов.

Экспериментальные результаты получены в рамках Программы фундаментальных научных исследований Государственных академий наук на 2013-2020 гг. (тема № АААА-А18-118112290069-6 и № 0089-2019-0007) с использованием установки УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Swain A.K., Bahadur D.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 242413.
2. *Lee H., Son J.W., Park N., Han S., Yu J.* // Phys. Rev. 2005. B72. P. 174431.
3. *Son J.W., Cohen M.L., Louie S.G.* // Nature. 2006. P. 444347.
4. *Lee H., Lee H-J., Kim S.Y.* // Carbon. 2018. V. 127. P. 57.
5. *Esquinazi P., Spemann D., Hohne R., Setzer A., Han K.H., T. Butz T.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 227201.
6. *Talapatra S., Ganesaan P.G., Kim T., Vajtai R., Huang M., Shima M., Ramanath G., Srivastava D., Deevi S.C., Ajayan P.M.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 097201.
7. *Yue Z.J., Seo D.Y., Ostrikov K., Wang X.L.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 092417.

8. *Majchrzycki L., Augustyniak-Jablokov M.A., Sterzelsczyk R., Mackowiak M.* // Act. Phys. Polonica. A. 2015. V. 127. № 2. P. 540.
9. *Rao S.S., Stesmans A., Wang Y., Chen Y.* // Physica E. 2012. V. 44. P. 1036.
10. *Kolodiazhnyi T., Pumera M.* // Small. 2008. V. 4. № 9. P. 1476.
11. *Hummers Jr W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Sos. 1958. V. 80. P. 1339.
12. *Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П.* // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 9. С. 1962.
13. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 28. № 3. С. 224.
14. *Matsubara K., Katsuramaki T., Kawamura K., Ema T.* // Tanso. 1996. V. 175. P. 249.
15. *Shames A.I., Katz E.A., Panich A.M., Mogilyansky D., Mogilko E., Grinblat J., Belousov V.P., Belousova I.M., Ponomarev A.N.* // Diamond & Realated Materials. 2009. V. 18. P. 505.
16. *Wong Y., Huang Y., Song Y., Zhang X., Ma Y., Liang J., Chen Y.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 220.s