

УДК 537.632

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОДИСКОВ α -Fe₂O₃-rGO

© 2022 г. А. В. Курилова^{1,*}, А. Э. Соколов², А. Л. Сухачев², О. С. Иванова², К. В. Богданов¹, М. А. Баранов¹, А. Ю. Дубовик¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: list.ru-00@inbox.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Выполнено комплексное исследование свойств гибридных структур из оксида железа и восстановленного оксида графена α -Fe₂O₃/rGO, синтезированных методом “мокрого смешивания”. Показано, что наночастицы гематита с относительно однородным распределением по размерам могут быть инкапсулированы в слоях графена, а способ подготовки прекурсора играет ключевую роль в формировании магнитооптических свойств гибридных структур α -Fe₂O₃/rGO.

DOI: 10.31857/S0367676522050155

ВВЕДЕНИЕ

Графен – гексагональная двумерная кристаллическая решетка из монослоя атомов углерода с sp^2 -гибридными орбиталями, соединенными посредством σ - и π -связей, наряду с большой поверхностной площадью обладает исключительной электро- и теплопроводностью, пластичностью и химической стабильностью, что обеспечивает незатухающий научный интерес к нему и поиск различного рода приложений [1, 2]. В начале 2000-х гг. появились работы показывающие, что графен может обладать еще и магнитными свойствами [3–5]. Большинство исследователей склоняется к тому, что данный материал может обладать ферромагнитным упорядочением, возникающем из-за индуцированных дефектами магнитных моментов, связанных ферромагнитным взаимодействием [5], или из-за хемосорбции водорода и т.д. Стоит отметить, что порожденные дефектами процессы крайне слабы и непредсказуемы, и наряду с ферромагнетизмом графен может проявлять суперпарамагнетизм, парамагнетизм, и антиферромагнетизм. Так, в работе [6] наличие на поверхности гидроксильных функциональных групп способствовало парамагнитному состоянию оксида графена. Одним из вариантов усиления магнитных свойств является комбинирование графена/графеноподобных структур с други-

ми материалами [7], или использование его в качестве функциональной матрицы [8].

В свою очередь, широко известный магнитный полупроводник α -Fe₂O₃, являющийся конечным продуктом термического преобразования разнообразных Fe²⁺ и Fe³⁺ соединений, наиболее термически стабильный полиморф оксида железа имеет множество потенциальных применений в медицине [9], поглотителях электромагнитных волн [10], системах хранения информации, высокоэффективных фотокатализаторах и прочее [11, 12]. Объединение восстановленного оксида графена (rGO) с наночастицами оксида железа α -Fe₂O₃, приводит к изменениям магнитных, оптических и магнитооптических свойств системы. И, несмотря на то, что ниже температуры Морины (T_M для гематита 250–260 К) спины ионов Fe³⁺ переориентируются к тригональной оси [111] и кристалл становится чистым антиферромагнетиком, это не мешает в раскрытии потенциала уже имеющихся композиций α -Fe₂O₃/rGO в качестве газовых сенсоров [13] электрохимических сенсоров [14], фильтров для очистки воды, фотокатализаторов [15], катодного материала для литий-ионных батарей [4] или анодного материала для натрий-ионных батарей [16] и прочие [17].

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию оптических и магнитно-оптиче-

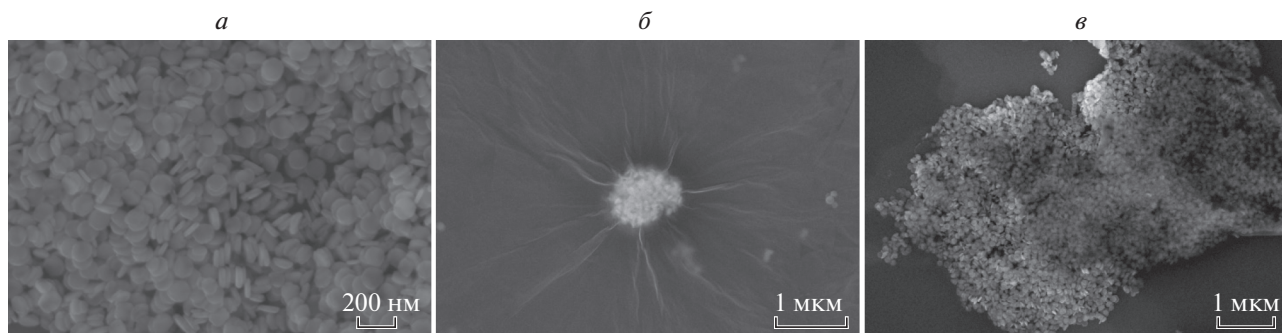


Рис. 1. СЭМ изображения нанодисков α - Fe_2O_3 (а), композита α - Fe_2O_3 -rGO (образец 1) (б), композита α - Fe_2O_3 -rGO (образец 2) (в).

ских свойств наноструктур α - Fe_2O_3 /rGO, и получению информации о возможной природе магнитных свойств, как составных частей композита, так и системы в целом. Для анализа свойств использовались методы абсорбционной спектроскопии, рамановского комбинационного рассеяния, магнитного кругового дихроизма и сканирующей электронной микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение гексагональных пластин α - Fe_2O_3

Подробный синтез гексагональных пластин α - Fe_2O_3 описан в [18]. Порошок $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.28 г) и ацетата натрия (0.79 г) растворяли в этаноле (10.0 мл) и воде (0.7 мл) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После приобретения раствором красного цвета, смесь герметично закрыли в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при 180°C на 12 ч. После, охлажденный до комнатной температуры образец промывали дистиллированной водой и этанолом несколько раз.

Получение гибридной структуры α - Fe_2O_3 -rGO

Синтез гибридной структуры α - Fe_2O_3 -rGO проводили методом мокрого смешения, аналогично [19]. Для синтеза образца 1 использовали заранее растворенный в поли-натрий 4-стиролсульфонате порошок восстановленного оксида графена (Aldrich, Германия) с концентрацией 10 мг/мл, в массовом соотношении к нанопластинам оксида железа 1 : 1. 40 мг нанопластин α - Fe_2O_3 , растворенных в 10 мл этанола, интенсивно перемешивали с 4 мл rGO при 60°C в течение 3 ч.

При синтезе образца 2 был изменен объем растворителя и способ подготовки прекурсора. Смесь 20 мг нанопластин α - Fe_2O_3 , растворенных в 1 мл этанола, и 20 мг порошка rGO (Aldrich, Германия) интенсивно перемешивали при 60°C в течение 3 ч.

Охлажденные до комнатной температуры и промытые несколько раз водой образцы хранили в этаноле при комнатной температуре.

Характеризация образцов

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin (Zeiss, Oberkochen, Germany) был использован для визуализации размеров и формы образцов. Спектры оптического поглощения в спектральном диапазоне 300–800 нм измерены на спектрофотометре Shimadzu UV3600. Спектральные зависимости магнитного кругового дихроизма (МКД) измерялись с использованием модуляции поляризации светового луча в интервале 450–1000 нм, точность измерения угла поворота ± 0.2 мин, МКД $\pm 10^{-5}$. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль светового луча, нормально поверхности образца. Точность измерения поля ± 20 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные гексагональные пластины α - Fe_2O_3 представляют собой наночастицы со средним диаметром 107 нм, толщиной ~ 26 нм с узким распределением по размерам (рис. 1а). Из рис. 1б, 1в видно, что при синтезе гибридных структур α - Fe_2O_3 -rGO покрытие графеном неоднородное (зонное), толщину которого трудно оценить данным методом, но в обоих случаях полупрозрачные листы графена хорошо различимы. При этом образец 1 образует полноценную структуру “ядро–оболочка”, где в качестве “ядра” участвует несколько сотен наночастиц гематита рис. 1б.

Наличие оксида графена в полученных образцах подтверждают пики D и G в спектрах рамановского/комбинационного рассеяния типичные для углеродных структур (рис. 2а). Сильный пик D около 1345 – 1360 cm^{-1} обусловлен шепчущей модой атомов углерода в дефектных кольцах C_6 , а G-пик около 1580 – 1610 cm^{-1} связан с растя-

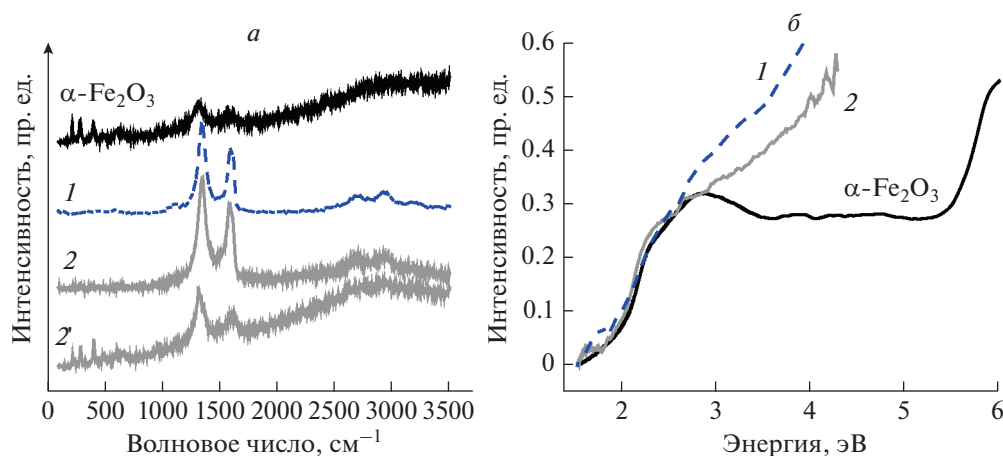


Рис. 2. Оптические спектры комбинационного рассеяния (а) и поглощения (б) нанодисков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образца 1 (кривые 1) и образца 2 (кривые 2 и 2').

жением связи sp^2 углеродных пар. Интенсивный 2D пик, возникший в образцах при $2665\text{--}2720\text{ см}^{-1}$, соответствует обертоны D пика [20, 21]. Также обнаружены переходы характерные для гематита: $223, 244, 293, 407, 612, 1324\text{ см}^{-1}$. Сигнал при 656 см^{-1} свидетельствует о некотором наличии в образцах вюстита FeO. Яркие выраженные пики на 973 и 1628 см^{-1} относятся к растворителям. Наличие на рис. 2а двух спектров для образца 2 показывает неоднородность присутствия оксида графена на нанопластинках, то есть встречаются области с пренебрежимо малым сигналом от графена, и соответственно в одной точке графен лег, в другой его нет.

На рис. 2б приведены спектры оптического поглощения. Видно, что нанопластинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладают характерными для этой фазы полосами

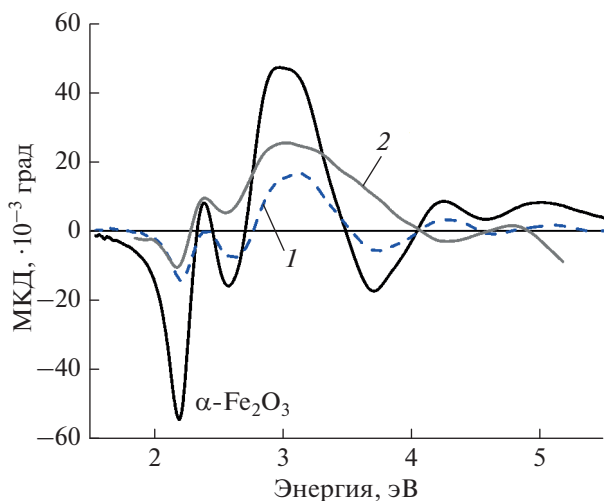


Рис. 3. Спектры МКД нанодисков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре, измеренные в поле 1.5 Тл.

поглощения, и по форме спектр совпадает со спектром коэффициента поглощения монокристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приведенного в [22]. Спектры поглощения образцов 1 и 2, в отличие от исходного “ядра”, продолжают демонстрировать рост величины поглощения в коротковолновой области спектра, скорее всего обусловленный потерей прозрачности от присутствия оксида графена. Вблизи 1.9 эВ (образец 1) и 1.6 эВ (образец 2) появляются дополнительные полосы, отсутствующие у исходных дисков, обусловленные наличием графена.

На рис. 3 приведен спектр МКД исходных пластинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и образцов 1 и 2 при комнатной температуре. Спектр нанопластинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подобен спектрам МКД, который наблюдался на наночастицах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [22], в экваториальном эффекте Керра массивного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при отражении от плоскости [111] в [23] и др. и является неоспоримым подтверждением состава нанопластинок – чистой фазы оксида железа – гематита. Характерной чертой гематита в спектрах МКД являются s-образный переход при 2.1–2.5 эВ. Стоит отметить, что хотя спектр МКД гематита и является узнаваемым, соотношение его особенностей с определенными электронными переходами до сих пор не однозначно и интерпретация спектров является не простой задачей, привлекающей внимание многих исследователей, использующих различные подходы для ее решения [22, 24–26]. Перекрывающиеся вклады многих переходов делают интерпретацию спектров оксидов железа неоднозначной.

Поскольку МКД наблюдается в области поглощения и, как правило, в нем отсутствует вклад немагнитной компоненты среды, то по изменению спектра МКД возможно проследить различные изменения в магнитном состоянии. Спектры МКД гематита и образца 1 (рис. 3) практически по-

вторяют друг друга по форме, значительно снижается величина сигнала и наблюдается незначительное относительное перераспределение интенсивности полос. Спектр же образца 2 отличается от первых двух случаев, показывая сильное влияние графена на магнитное состояние, а соответственно на электронные переходы. Традиционно определенные типы переходов соотносятся с определенными интервалами энергий и изменения в МКД спектре в случае образца 2 показывают сильное влияние оксида графена на переходы с переносом заряда (3.1–4.96 эВ) и не затрагивает парные возбуждения (2.07–3.1 эВ) и более слабые переходы, обусловленные расщеплением в кристаллическом поле (1.39–2.07 эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены структурные, оптические и магнитооптические исследования свойств гибридных структур α -Fe₂O₃/rGO, синтезированных методом “мокрого смешивания”. Показано, что наночастицы гематита с относительно однородным распределением по размерам могут быть инкапсулированы в слоях графена. При этом способ подготовки прекурсора при синтезе играет ключевую роль как на формирование “среды обитания” нанодисков α -Fe₂O₃, так и на магнитооптические свойства гибридных структур α -Fe₂O₃/rGO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов С.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 19; Glazov S.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 1. P. 12.
2. Шестериков А.В., Прохоров А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 413; Shesterikov A.V., Prokhorov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 319.
3. Yazyev O.V. // Rep. Prog. Phys. 2010. V. 73. No. 5. Art. No. 056501.
4. Chen D., Quan H., Liang J. and Guo L. // Nanoscale. 2013. V. 5. No. 20. P. 9684.
5. Sarkar S.K., Raul K.K., Pradhan S.S. et al. // Physics E. Low-dimens. Syst. Nanostruct. 2014. V. 64. P. 78.
6. Kim S-W., Kim H-K., Lee K. et al. // Carbon. 2019. V.142. P. 373.
7. Кочервинский В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 184; Kochervinskii V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 144.
8. Rajaura R.S., Sharma V., Ronin R.S. et al. // Mater. Res. Exp. 2017. V. 4. No. 2. Art. No. 025401.
9. Lunin A.V., Lizunova A.A., Mochalova E.N. et al. // Molecules. 2020. V. 25. No. 8. P. 1984.
10. Guo C.Y., Xia F.Y., Wang Z. et al. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 631. P. 183.
11. Sharma P., Dhiman S., Kumari S. et al. // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. No. 9. Art. No. 095072.
12. Panikar A.S., Pan S.L., Gupta A // Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 245. Art. No. 438-COLL.
13. Guo L.L., Kou X.Y., Ding M.D. et al. // Sens. Actuators B. Chem. 2017. V. 244. P. 233.
14. Mathew G., Dey P., Das R. et al. // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 115. P. 53.
15. Satheesh M., Paloly A.R., Sagar C. K. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 2018. V. 215. No. 2. Art. No. 1700705.
16. Modafferi V., Triolo C., Fiore M. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 8. P. 1588.
17. Lawal A.T. // Biosens. Bioelectron. 2019. V. 141. Art. No. 111384.
18. Chen L., Yang X.F., Chen J.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. No. 18. P. 8411.
19. Mufida R.Y., Kusumawati D.H. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1491. Art. No. 012059.
20. Lyubutin I.S., Baskakov A.O., Starchikov S.S. et al. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 219. P. 411.
21. Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А., Щеголихин А.Н. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 74.
22. Ivantsov R., Ivanova O., Zharkov S. et al. // JMMM. 2020. V. 498. Art. No. 166208.
23. Krinchik G.S., Khrebtov A.P., Askochenskii A.A., Zubov V.E. // ZhETF. 1973. V. 17. No. 9. P. 466.
24. FontijnW.F.J., Zaag P.J., Feiner L.F. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 5100.
25. Piccinin S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 2957.
26. Pisarev R.V., Moskvina A.S., Kalashnikova A.M., Rasising Th. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. Art. No. 235128.

Synthesis, magnetic and magneto-optical properties antiferromagnetic α -Fe₂O₃-rGO nanodisks

A. V. Kurilova^{a,*}, A. E. Sokolov^b, A. L. Sukhachev^b, O. S. Ivanova^b, K. V. Bogdanov^a,
M. A. Baranov^a, A. Yu. Dubavik^a

^a National Research University ITMO, Saint-Petersburg, Russia

^b Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia

*e-mail: list.ru-00@inbox.ru

The creation and complex study of the properties of hybrid structures α -Fe₂O₃/rGO, synthesized by the method of “wet mixing” is described. It is shown that hematite nanoparticles with a relatively uniform size distribution can be encapsulated in graphene layers; the precursor preparation method plays a key role in the formation of the magneto-optical properties of α -Fe₂O₃/rGO hybrid structures.