

## ЭПР радиационно-индуцированных парамагнитных центров в аэрогеле

Г. В. Мамин<sup>1)</sup>, А. А. Родионов, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, Н. Малдерс<sup>+2)</sup>

Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

<sup>+</sup> University of Delaware, Newark, DE, USA

Поступила в редакцию 9 июня 2008 г.

С помощью метода ЭПР изучены образцы аэрогеля на основе оксида кремния, подвергнутые рентгеновскому облучению при комнатной температуре. Установлено возникновение трех типов парамагнитных центров: парамагнитные центры с  $g$ -фактором 2.0035, центры, обусловленные наличием протонов в глобулах  $\text{SiO}_2$ , и центры в адсорбированной пленке на поверхности аэрогеля. При рекомбинации этих центров обнаружены быстрый ( $T_{\text{fast}}=30$  часов) и медленный ( $T_{\text{slow}}=70$  дней) процессы.

PACS: 83.80.Lz, 87.64.Ee, 87.64.kh

**Введение.** Аэрогель представляет из себя твердое, почти прозрачное вещество с чрезвычайно малой плотностью. Его получают методом “золь-гель” из геля, который состоит из воды и небольших сфер (3–5 нм [1]) аморфного  $\text{SiO}_2$ , удаляя жидкость в ее сверхкритической фазе [2]. Часто для уменьшения необходимых давлений и температур воду замещают на метанол, поэтому в приготовленном аэрогеле, кроме ОН групп от воды, можно также ожидать появления  $\text{CH}_3$  групп [3]. После удаления жидкости сферы  $\text{SiO}_2$  соединяются в цепочки (нити), образующие пространственную сетку. Между цепочками сфер  $\text{SiO}_2$  остается пустое пространство, объем которого может достигать 99% к общему объему образца. Расстояние между нитями составляет  $\sim 50$  нм [1]. Это позволяет использовать аэрогель при фундаментальных исследованиях поведения квантовых жидкостей в присутствии примесей, вносящих контролируемый беспорядок [4–8]. Наличие пространственной сетки из нитей изменяет свойства квантовых жидкостей подобно тому, как появляется пространственное расслоение на жидкую и приповерхностную твердую фазу  $^4\text{He}$  за счет влияния стенок пор в высокопористых стеклах [9]. Нити аэрогеля, кроме непосредственного влияния цепочек и пор аэрогеля, также модифицируют влияние внешнего магнитного поля на свойства жидкого  $^3\text{He}$ , приводя к весьма отличной от объемной жидкости фазовой диаграмме [10–12]. Так, например, относительно небольшое поле 0.6 Тл, полностью подавляет  $B$ -фазу жидкого  $^3\text{He}$ , и вместо нее возникает фаза  $A_1$ . Наличие в достаточной концент-

рации парамагнитных центров в нитях аэрогеля также должно существенным образом влиять на фазовую диаграмму жидкого  $^3\text{He}$  в аэрогеле, так как парамагнитный центр со спином, равным 1/2, создает вокруг себя магнитное поле напряженностью в 0.6 Тл на расстоянии около 0.3 нм, и приповерхностная фаза (порядка 30 монослоев) должна изменить фазовое состояние. Кроме того, такие парамагнитные центры (при их контролируемых концентрациях, расположениях и значениях магнитного момента) могут быть использованы как зонды, для контроля свойств приповерхностного  $^3\text{He}$  методом ДЭЯР.

Для получения парамагнитных центров в аэрогелях может использоваться, к примеру, УФ облучение [13] или облучение рентгеновскими лучами [14]. Но в работах [13, 14] образцы облучались при 77 К, и после этого не нагревались выше этой температуры. Эти результаты не могут быть использованы при подготовке экспериментов в системах аэрогель – гелий-3, так как образец аэрогеля находится при комнатной температуре несколько дней. Поэтому основной целью работы являлось получение парамагнитных центров в аэрогеле, индуцированных рентгеновским излучением при комнатной температуре, и определение их времени жизни.

**Используемое оборудование и образцы.** Для облучения образцов использовалась рентгеновская установка УРС-55 (антикатод Мо,  $U = 55$  кВ,  $I = 16$  мА), доза получаемого аэрогелем облучения составляла примерно  $10^6$  рентген·ч. После облучения образец помещался в кварцевую ампулу, которая герметизировалась парафином, во избежание проникновения паров воды. Для ЭПР измерений использовался стандартный ЭПР спектрометр X-диапазона ESP-300

<sup>1)</sup> e-mail: george.mamin@ksu.ru

<sup>2)</sup> N. Mulders.

(фирма Bruker). Чувствительность ЭПР спектрометра не хуже  $10^{12}$  спин/Гс. Для определения концентрации парамагнитных спектров использовался образец СаО, допированный ионами  $Mn^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{14}$ ).

Были исследованы два типа аэрогеля – с 0.98 и 0.95 отношением объема пустот к объему образца (в дальнейшем аэрогель 98 и аэрогель 95). Аэрогель 95 приготавливался с защитной пленкой на поверхности, придающей ему гидрофильные свойства. При необходимости эта пленка могла быть удалена отжигом при  $500^\circ\text{C}$  в вакууме.

**Экспериментальные результаты.** Все образцы аэрогеля перед облучением проверялись на наличие парамагнитных центров в них. Только в одном из исследованных образцов наблюдалась слабая линия ЭПР неизвестной природы, соответствующая концентрации примерно  $8 \cdot 10^{-5}$  парамагнитных центров в пересчете на 1 молекулу  $SiO_2$  (в дальнейшем будем обозначать концентрацию как мол.%). Во всех остальных изученных образцах аэрогеля до облучения спектр ЭПР не наблюдался.

После облучения в отожженных образцах в спектрах ЭПР наблюдалась одна узкая линия ( $\Delta H_{p-p} = 0.15$  мТл) со слабой асимметрией, центр которой соответствовал  $g = 2.0035$  (рис.1). Обозначим эту

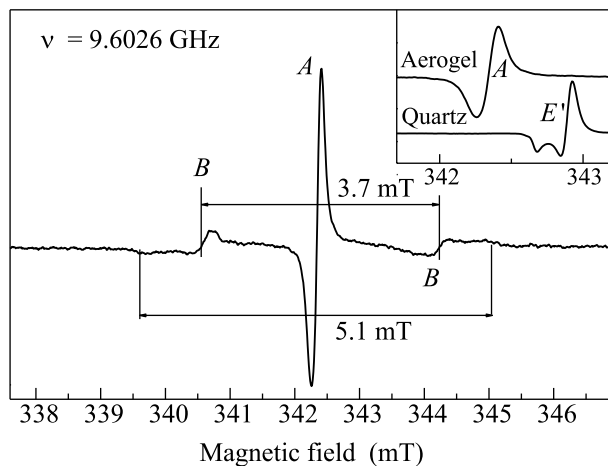


Рис.1. ЭПР спектр отожженного образца аэрогеля 98 (масса образца 2.35 мг) после 2 ч облучения рентгеновскими лучами. Суммарная концентрация парамагнитных центров составила  $2 \cdot 10^{-3}$  мол.%. Стрелками на рисунке показано суперсверхтонкое расщепление. На вставке приведена A-компонента спектра в сравнении со спектром радиационных дефектов в аморфном кварце

компоненту спектра как A. Также симметрично ей можно было наблюдать две неоднородно уширенных линии с характерными расщеплениями 3.7 и 5.1 мТл

(рис.1), эти компоненты спектра ЭПР обозначим как B. Неоднородное уширение компоненты B, по всей видимости, вызвано анизотропией константы суперсверхтонкой структуры этого типа центров.

Кроме того, в образцах аэрогеля с неотожженной защитной пленкой, кроме линий A и B, также можно обнаружить более широкую ( $\Delta H_{p-p} = 2.1$  мТл) линию с  $g = 2.01$ , которую в дальнейшем обозначим как C. Подобный спектр ЭПР в аэрогеле (рис.2), подвергнутом воздействию ультрафиолетового и рентгеновского облучений, наблюдался и ранее [13, 14].

Для всех трех компонент спектра была измерена температурная зависимость интенсивностей линий ЭПР (рис.3). Обычно интенсивность линий спектра

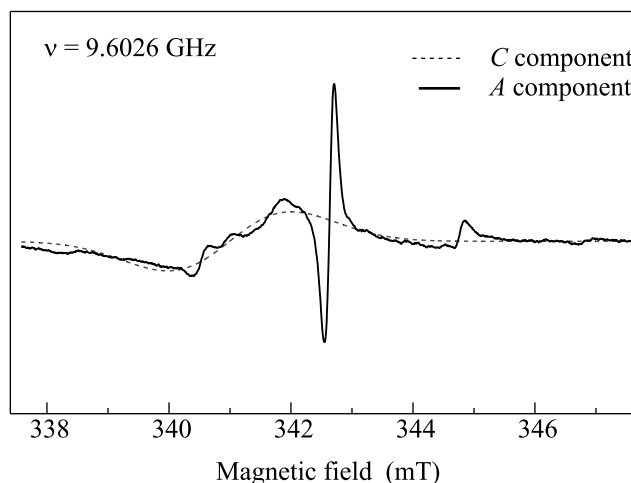


Рис.2. ЭПР спектр образца аэрогеля 95 (масса образца 14 мг) без термической обработки после 2 ч облучения рентгеновскими лучами. Штриховой линией показана C-компонента спектра ЭПР. Концентрация центров типа A  $1 \cdot 10^{-3}$  мол.%, центров типа C  $1.5 \cdot 10^{-3}$  мол.%

ра ЭПР радикалов при понижении температуры при постоянной СВЧ мощности, главным образом, определяется двумя процессами. Во-первых, это увеличение разности заселенности электронных уровней. В этом случае интенсивность линии подчиняется закону Кюри ( $1/T$ ), такую зависимость можно увидеть для компоненты C во всем диапазоне, а также для компоненты B в диапазоне температур 50–300 К (сплошные линии). При температурах ниже 50 К интенсивность компоненты B резко уменьшается из-за второго процесса – насыщения линии ЭПР. Этот эффект связан с уменьшением скорости продольной релаксации парамагнитных центров с понижением температуры, что приводит к эффекту насыщения сигнала ЭПР и, как следствие, уменьшению интенсивности сигнала ЭПР. Однако такой эффект наблюдается

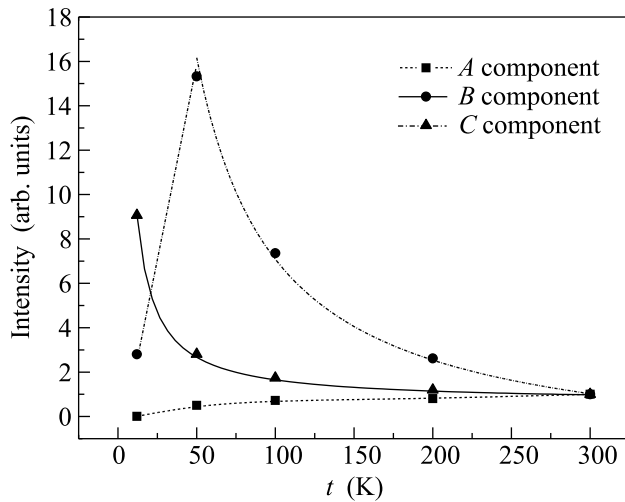


Рис.3. Температурная зависимость интегральных интенсивностей линий ЭПР, нормированных к 1 при  $T = 300$  К, для трех типов центров в аэрогеле 95. Сплошными линиями показана зависимость  $1/T$ , пунктирными линиями – уменьшение интенсивности из-за эффекта насыщения

для компоненты  $A$  во всем исследованном температурном диапазоне.

Количество парамагнитных центров в зависимости от времени облучения образцов определялось путем сравнения интегральных интенсивностей компонент спектра ЭПР аэрогеля и интенсивности спектра ЭПР калиброванного образца  $\text{CaO:Mn}^{2+}$ . Таким образом можно было определить количество парамагнитных центров, соответствующих компонентам  $A$ ,  $B$  и  $C$  спектра, в дальнейшем мы также будем различать их как парамагнитные центры типов  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

При малых дозах облучения число центров растет пропорционально дозе облучения. Однако при дальнейшем облучении рост количества парамагнитных центров замедляется (рис.4). Следует отметить, что изменения количества центров типов  $A$  и  $B$  хорошо коррелируют между собой, а замедление роста количества центров типа  $C$  происходит более медленно. Полученные из аппроксимации концентрации парамагнитных центров зависимостью  $C = C_0(1 - \exp(-t/T_{irr}))$ , характерные времена облучения  $T_{irr}$  равны  $150 \pm 30$  мин для парамагнитных центров  $A$  и  $B$  и 230 мин для типа  $C$ . Максимальная концентрация парамагнитных ( $C_0$ ) центров типов  $A$  и  $B$  равна 0.01 мол. % и 0.2 мол. % для центров типа  $C$ .

Распад парамагнитных центров изучался в течение двух месяцев. Все это время образцы хранились при комнатной температуре. Как можно видеть из рис.5, в распаде центров  $A$  и  $C$  можно выделить

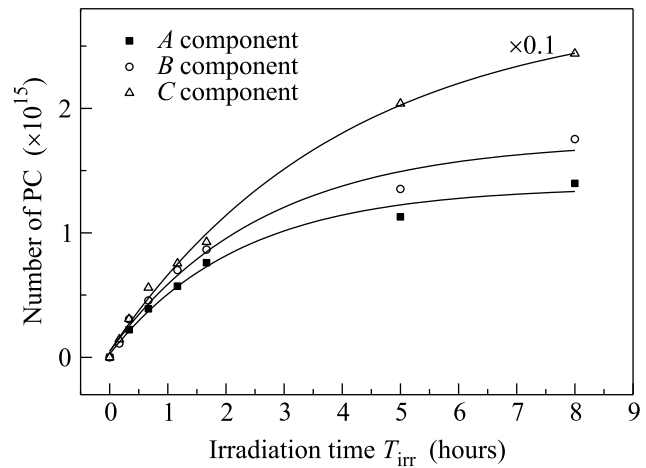


Рис.4. Количество парамагнитных центров в аэрогеле 95 в зависимости от времени облучения

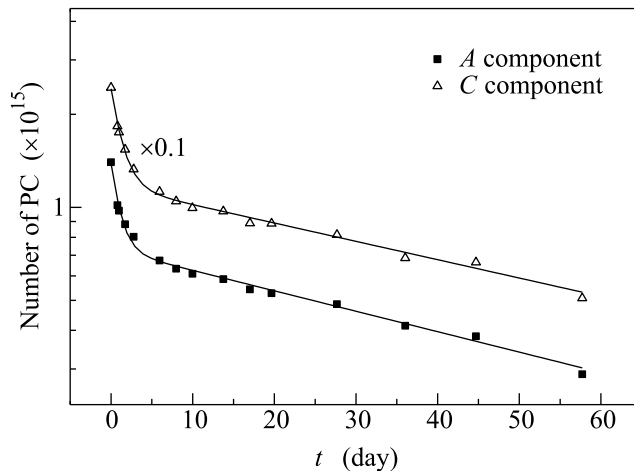


Рис.5. Эволюция интенсивности сигнала ЭПР, связанная с рекомбинацией парамагнитных центров в аэрогеле 95

два участка рекомбинации – быстрый ( $T_{fast} = 30$  ч) и медленный ( $T_{slow} = 70$  дн). На быстром участке концентрация парамагнитных центров уменьшается в два раза за трое суток, после чего концентрация парамагнитных центров изменяется более медленно.

Было изучено влияние на рекомбинацию парамагнитных центров отжига образцов аэрогеля. Отжиг производился в течение 10 мин при температурах  $100\text{--}500$  °С с одновременной откачкой образца до давления  $P = 0.02$  мбар, после чего образец быстро охлаждался до комнатной температуры и измерялся спектр ЭПР. Как видно из рис.6, наиболее быстро распадаются центры типа  $C$ . Также проводился отжиг необлученного образца аэрогеля при  $500$  °С в течение 10 мин, после чего образец был подвергнут рентгеновскому облучению. Измеренный спектр ЭПР не

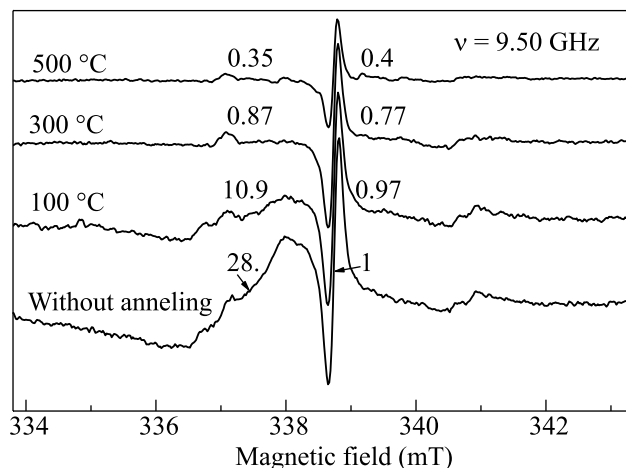


Рис.6. Влияние температурной обработки на спектры ЭПР в аэрогеле (масса образца 1 мг). Цифрами показаны относительные интегральные интенсивности  $C$  (слева) и  $A$  (справа) компонент спектра ЭПР

содержал линий компонент спектра и соответствовал спектру с  $T = 500\text{ °C}$  на рис.6 с соответствующей скорректированной в 2.5 раза интенсивностью. Если отожженный образец выдержать несколько дней на воздухе, то после облучения вновь появляются центры  $C$ -типа.

Исходя из измеренных характерных времен распада парамагнитных центров при разных температурах, была оценена энергия потенциального барьера для центров  $C$ -типа. Ее значение в диапазоне  $150\text{--}500\text{ °C}$  составляет  $900 \pm 200\text{ К}$ . Для центров  $A$  и  $B$  энергия потенциального барьера более высокая –  $2450 \pm 100\text{ К}$ .

**Обсуждение** Таким образом в аэрогеле, подвергнутом рентгеновскому облучению, возможно существование трех различных типов парамагнитных центров. Центры  $A$  и  $B$  обычно относят к радикалам  $\text{CH}_2$  типа [13, 14], которые возникают при замещении воды метиловым спиртом в процессе приготовления аэрогеля.

Для случая радикала  $\text{CH}_2$  возможны две модели парамагнитного центра.

1) Центр с локализацией электрона на углероде и, соответственно, равными расстояниями до ядер протонов. В этом случае суперсверхтонкая структура спектра соответствует взаимодействию с двумя одинаковыми ядрами. В спектре наблюдаются три линии с интенсивностями “1-2-1”, и компоненты  $A$  и  $B$  спектра ЭПР принадлежат одному и тому же парамагнитному центру.

2) Центр с локализацией электрона вблизи одного протона. Суперсверхтонкая структура обяза-

на взаимодействию с одним ядром, спектр содержит две одинаковые линии, симметрично расположенные относительно  $g$ -фактора центра, то есть компонента  $B$  спектра ЭПР обязана суперсверхтонкому взаимодействию с протоном, а компонента  $A$  принадлежит спектру от другого парамагнитного центра с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору парамагнитного центра типа  $B$ .

Рассмотрим обе модели парамагнитного центра типа  $B$ . Сравним интегральную интенсивность центральной линии (компонента  $A$ ) и интегральную интенсивность одной неоднородно уширенной линии компоненты  $B$ . Для образца аэрогеля 98 (рис.1) эти интенсивности соотносятся как 1.8:1. В случае первой модели это соотношение должно быть 2:1. Это означает, что компонента  $A$  спектра должна полностью принадлежать к радикалам  $\text{CH}_2$  типа, и других радикалов с  $g$ -фактором 2.0035 не существует. Тогда компоненты  $A$  и  $B$  принадлежат одному и тому же парамагнитному центру и должны изменять свои спектроскопические характеристики одинаковым образом при изменении температуры. Также отметим, что интенсивность  $A$  компоненты недостаточна для этой модели.

В случае же второй модели существует два типа парамагнитных центров, которым принадлежат  $A$  и  $B$  компоненты спектра ЭПР. В этом случае поведение  $A$  и  $B$  компонент не обязательно должно быть одинаковым с изменением температуры, так как окружение двух разных центров также может отличаться.

Как можно видеть из рис.3, температурные зависимости скорости продольной релаксации для  $A$  и  $B$  компонент спектра ЭПР существенно различаются, и они не могут быть обусловлены одним типом центра. Поэтому мы считаем, что возможна только вторая модель  $A$  и  $B$  компонент спектра ЭПР, с двумя различными типами  $A$  и  $B$  парамагнитных центров.

Какого рода может быть природа этих типов парамагнитных центров? Основой аэрогеля являются связанные между собой глобулы кварца размером порядка 5 нм. Центры типа  $B$  появляются в процессе получения глобул  $\text{SiO}_2$  из-за захвата глобулами образующихся в химической реакции молекул воды, благодаря захвату молекул метилового спирта при приготовлении аэрогеля или же при захвате последним паров воды из воздуха. Для исследования возможности данного механизма нами в дальнейшем планируется приготовление аэрогеля с использованием для одной серии образцов дейтерированной воды, а для другой – дейтерированного метилового спирта. По измененной константе суперсверхтонкой структуры и спектрам ДЭЯР можно будет определить, в каком из

процессов в глобулах аэрогеля образуются дефектные центры  $B$  типа. Также планируется изучить аэрогель методом ЯМР высокого разрешения, что покажет наличие или отсутствие  $\text{CH}_2$  групп в аэрогеле.

Центры типа  $A$  не имеют близких расположенных ядер водорода и могут быть обязаны хорошо известным вакансиям кислорода в аморфном кварце [15]. На вставке рис.1 приведено сравнение  $A$  компоненты спектра ЭПР в аэрогеле и измеренный нами спектр ЭПР аморфного кварца. Оба образца получили одинаковую дозу рентгеновского излучения. Концентрация парамагнитных центров типа  $A$  в аэрогеле и  $E'$  центров в кварце были примерно одинаковы ( $2 \cdot 10^{-3}$  мол.% в аэрогеле и  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.% в кварце), что указывает на примерно одинаковую концентрацию дефектов в этих веществах.

Однако как можно видеть из рис.1, спектроскопические характеристики этих парамагнитных центров сильно отличаются. Во-первых, отличаются  $g$ -факторы, в аэрогеле  $g = 2.0035$ , что близко к  $g$ -фактору свободного электрона, а  $g$ -фактора  $E'$  центра в кварце немного меньше –  $g_z = 2.0003$ ,  $g_x = 2.0018$ . Во-вторых, анизотропия спектра ЭПР в кварце значительно (примерно в 50 раз) сильнее, чем в аэрогеле. Это показывает, что наблюдаемые парамагнитные центры типа  $A$  в аэрогеле нельзя напрямую соотносить с вакансиями кислорода. По всей видимости, они могут быть косвенно связаны с примесями протонов в глобулах  $\text{SiO}_2$ , так как их концентрация растет с дозой облучения примерно одинаковым образом (рис.4). Характерное время  $T_{irr}$  для этих типов центров также одинаково и намного меньше времени рекомбинации. Это показывает, что максимальная концентрация  $C_0$ , по всей видимости, связана именно с концентрацией дефектов в глобулах, аналогично концентрации радиационных дефектов в кварце [16], и не связана с процессами рекомбинации радиационно-индуцированных центров во время облучения.

Для отжига центров типов  $A$  и  $B$  необходимы более высокие температуры, чем для парамагнитных центров типа  $C$ . Наши эксперименты показали, что наличие  $C$  компоненты спектра ЭПР напрямую связано с наличием адсорбированной пленки на поверхности аэрогеля. Этот тип центров исчезает вместе с поверхностной пленкой при отжиге в вакууме и появляется по мере адсорбирования поверхностью аэрогеля молекул воды или кислорода из воздуха.  $g$ -фактор и ширина линии близки к параметрам спектра ЭПР “peroxy” центров в облученном аморфном кварце [15]. Поэтому эти центры, по всей видимости, обязаны

внедрению атомов кислорода из атмосферы или защитной пленки в поверхностный слой молекул  $\text{SiO}_2$ .

**Закключение.** В аэрогеле, подвергнутом облучению рентгеновскими лучами при комнатной температуре, наблюдались три основных типа парамагнитных центров: парамагнитные центры с  $g$ -фактором 2.0035, центры, обусловленные наличием протонов в глобулах  $\text{SiO}_2$ , и центры в адсорбированной пленке на поверхности аэрогеля. Обнаруженные “долгоживущие” радиационно-индуцированные центры позволят изучать свойства жидкого гелия-3 (нормального и сверхтекучего) в аэрогеле в зависимости от концентрации наведенных парамагнитных центров без смены образца.

Работа выполнена при государственной поддержке научных исследований, проводимых ведущими научными школами Российской Федерации (НШ # 2808.2008.2) и Федерального центра коллективного пользования физико-химических измерений при КГУ. Авторы благодарны В.В. Дмитриеву за постоянный интерес к работе.

1. Golov, J. V. Porto, D. A. Geller, and N. Mulders, *Physica B* **280**, 134 (2000).
2. S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **34**, 52 (1932); **39**, 79 (1935).
3. S. Henning and L. Svensson, *Physica Scripta* **23**, 697 (1981).
4. H. R. Glyde, F. Albergamo, R. T. Azuah et al., *The European Physical J. E* **12**, 63 (2003).
5. I. A. Fomin, *JETP* **98**, 974 (2004).
6. G. E. Volovik, *JETP Letters* **84**, 455 (2006).
7. A. Osawa, H. Kato, T. Mimori et al., *JLTP* **150**, 499 (2008).
8. K. Matsumoto, H. Tsuboya, K. Yoshino et al., *JLTP* **148**, 615 (2007).
9. M. Rossi, D. E. Galli, and L. Reatto, *JLTP* **146**, 95 (2007).
10. D. I. Bradley, S. N. Fisher, A. M. Guenault et al, *JLTP* **150**, 445 (2008).
11. J. M. Parpia, A. D. Fefferman, J. V. Porto et al., *JLTP* **150**, 482 (2008).
12. R. Kado, H. Nakagawa, K. Obara et al., *JLTP* **150**, 472 (2008).
13. H. Saito and T. Hyodo, *Phys. Rev. B* **60**, 11070 (1999).
14. By. V. Kazansky, G. B. Pariisky, and V. V. Voevodsky, *Discuss. Faraday Soc.* **31**, 203 (1961).
15. M. Ikea, *New Application of Electron Spin Resonance*, World Scientific Publishing, 1993.
16. О. И. Щербина, А. Б. Брик, *ФТТ* **40**, 651 (1998).