Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 9, с. 714 – 717

ЭПР-исследование упорядоченного аэрогеля на основе Al_2O_3

Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, А. А. Родионов[1)], М. С. Тагиров

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 5 августа 2015 г.
После переработки 29 сентября 2015 г.

Образцы ориентированного аэрогеля на основе оксида алюминия изучены методами стационарного и импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Обнаружены как минимум два типа парамагнитных центров, взаимодействующих с ядрами Al на поверхности аэрогеля. Их спектры характеризуются, соответственно, наличием и отсутствием суперсверхтонкой структуры в спектрах ЭПР. Рентгеновское облучение при комнатной температуре ведет к образованию дополнительных долгоживущих парамагнитных центров второго типа. Получены характерные времена их распада для "быстрого" и "медленного" процессов. Обнаружено взаимодействие индуцированных парамагнитных центров с протонами, расположенными на поверхности аэрогеля.

DOI: 10.7868/S0370274X15210122

Введение. В качестве объекта исследования нами выбран аэрогель оксида алюминия (γ-Al_2O_3). Использование оксида алюминия (в особенности γ-Al_2O_3) в качестве катализаторов широко распространено благодаря уникальным структурным свойствам и сравнительной дешевизне материала [1]. Известно, что пористая структура аэрогеля обеспечивает гигантскую удельную площадь поверхности (до $1000\,\text{м}^2/\text{г}$), что при исследовании поверхности является несомненным плюсом. Особенностью исследуемого материала является упорядоченная структура аэрогеля, т.е. ориентация волокон аэрогеля имеет выделенное направление. Сильная анизотропия аэрогелей открывает новые возможности исследования конденсированных сред, заполняющих такие аэрогели. Большое число работ посвящено исследованию свойств системы ^{3}He–аэрогель. Нити аэрогелей в этом случае выступают в роли протяженных примесей, которые способны оказать влияние на свойства фаз сверхтекучего ^{3}He [2–4]. Установлено, что в сверхтекучем ^{3}He в упорядоченном аэрогеле параметр порядка сверхтекучих фаз существенно изменяется по сравнению со случаем объемного ^{3}He. В частности, здесь наблюдаются полярная фаза, анизотропия спиновой диффузии, присутствие в полярной фазе полуквантовых вихрей [5–8]. Наличие парамагнитных центров на поверхности упорядоченного аэрогеля может существенным образом повлиять на фазовую диаграмму жидкого ^{3}He, так как парамагнитный центр со спином $1/2$ создает вокруг себя магнитное поле напряженностью 0.6 Тл на расстоянии около 0.3 нм и ^{3}He вблизи поверхности может изменить фазовое состояние.

Ранее уже проводились исследования свойств и природы индуцированных парамагнитных центров на поверхности изотропного аэрогеля на основе диоксида кремния [9, 10]. Важным отличием данной работы является изначальное присутствие парамагнитных центров в аэрогеле на основе оксида алюминия, не подвергнутом внешнему воздействию, в частности рентгеновскому облучению.

Среди прочих селективных методов изучения парамагнитных центров хорошо зарекомендовали себя методики электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) [11, 12]. Одновременно воздействуя на поверхность оксида алюминия, к примеру, гамма-излучением [13], облучением ультрафиолетом [14], добавлением спиновых меток [15], можно получить дополнительную информацию о структуре поверхностных парамагнитных центров. Сравнение результатов, полученных в образцах двух разных типов аэрогелей, а также оценка влияния анизотропии аэрогеля интересны с точки зрения установления природы поверхностных парамагнитных центров в аэрогеле на основе оксида алюминия.

Материалы и методы. Упорядоченным аэрогелем называют такой аэрогель, ориентация "нитей" которого имеет выделенное направление. Нами методом ЭПР исследовались образцы упорядоченного аэрогеля на основе γ-Al_2O_3, произведенные ANF Technologe Ltd (Таллин, Эстония). Подробные исследования микроструктуры образцов, их удельной площади поверхности и механических свойств приведе-

[1)] e-mail: Alexander.Rodionov@kpfu.ru

Таблица 1. Параметры аппроксимации спектра ЭПР

Компоненты спектра	g-фактор	ΔB, мТл	A, МГц	Вес. коэфф. до облучения	Вес. коэфф. после облучения
2 Al	2.0023	0.72	32.5	0.22	0.07
S1	2.0065	6.4	–	0.78	0.93

ны в работе [16]. Укажем, что плотность данных образцов аэрогеля 87 мг/см^3, диаметр нитей 8 нм, расстояние между нитями порядка 50–80 нм.

Исследования методом ЭПР с применением стационарных методик проводились на спектрометре X-диапазона Bruker ESP-300. Эксперименты с применением импульсных методик осуществлялись на спектрометре Bruker Elexsys 580 в X- и W-диапазонах (9.4 и 94.0 ГГц соответственно). При этом спектры поглощения ЭПР регистрировались по методике детектирования амплитуды электронного спинового эха с помощью двухимпульсной последовательности Хана ($\pi/2 \leftarrow 200$ нс$\rightarrow \pi$, длительность $\pi/2$ импульса 16 нс), спектры ДЭЯР – с использованием импульсной последовательности Мимса ($\pi/2 \leftarrow \leftarrow 200$ нс $\rightarrow \pi/2 \leftarrow T$, π(РЧ) $\rightarrow \pi/2$, длительность $\pi/2$-импульса 16 нс, длительность π(РЧ)-импульса 16 мкс) [17]. Исследования при низких температурах (15–50 K) проводились с использованием гелиевого проточного криостата. Рентгеновское облучение образцов осуществлялось с помощью установки УРС-55 (антикатод W, $U = 55$ кВ, $I = 16$ мА) при комнатной температуре. Доза облучения, полученная каждым образцом, составляла порядка 10 кГр.

Результаты. Непосредственно перед облучением образцов упорядоченного аэрогеля были проведены исследования на предмет наличия в них парамагнитных центров. При исследовании спектров ЭПР в области низких температур (15–30 K) удалось зафиксировать сигнал в области g-фактора 2. Концентрация парамагнитных центров составила около $2 \cdot 10^{16}$ спин/г. По аналогии с работой [18], в которой исследовалась химически модифицированная поверхность γ-Al_2O_3, данный сигнал описывается суперпозицией двух компонент спектра (рис. 1). Первая компонента (обозначим ее как 2Al) состоит из 11 эквидистантно расположенных линий, что является характерным признаком присутствия суперсверхтонкого взаимодействия, т.е. взаимодействия парамагнитного центра с окружающими его ядрами, обладающими ненулевым ядерным магнитным моментом. В случае взаимодействия с одним ядром Al возможно расщепление одиночной линии ЭПР на 6 компонент (ядерный спин ^{27}Al ($I = 5/2$) со 100-процентной распро-

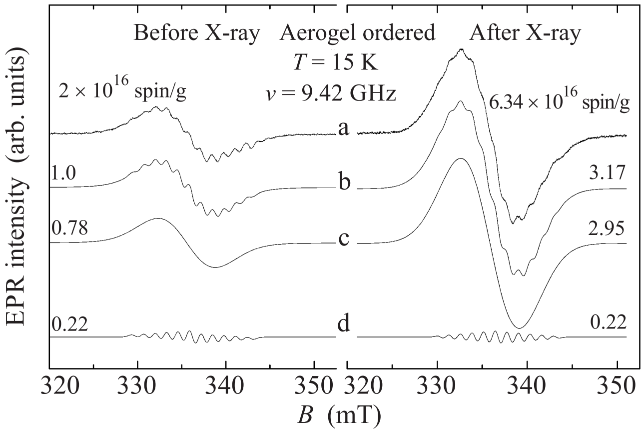

Рис. 1. Экспериментальные спектры ЭПР упорядоченного аэрогеля до и после рентгеновского облучения *1* и их аппроксимация: *2* – суперпозиция компонент 2Al и S1, *3* – компонента S1, *4* – компонента 2Al. Цифры рядом с кривыми – относительные интенсивности линий, нормированные на интенсивности спектра до облучения ($T = 15$ K, $\nu = 9.42$ ГГц)

страненностью). При взаимодействии с двумя ядрами ^{27}Al в частном случае, когда эти ядра эквивалентны, возможно расщепление спектра на 11 компонент. В общем случае, если константы сверхтонкого взаимодействия сильно различны, возможно расщепление спектра на 36 (6×6) компонент. В нашем случае для компоненты 2Al реализуется второй вариант, а именно взаимодействие с двумя эквивалентными ядрами ^{27}Al.

Вторая компонента спектра (обозначим ее как S1) представлена симметричной широкой линией. Линия имеет преимущественно гауссову форму, что указывает на неоднородный механизм уширения. Параметры аппроксимации обоих типов компонент спектра приведены в табл. 1. Анализ угловой зависимости спектра ЭПР показал, что анизотропия волокон аэрогеля относительно приложенного внешнего магнитного поля практически не влияет на форму спектра ЭПР, т.е. он остается изотропным.

Важным результатом является тот факт, что в чистом аэрогеле на основе диоксида алюминия не удалось зафиксировать какие-либо другие сигналы ЭПР, соизмеримые по интенсивности с линиями 2Al и S1. Это позволяет утверждать, что в данных образцах отсутствуют парамагнитные центры на основе ионов Fe^{3+} и Cr^{3+}, содержание которых в виде примеси характерно для оксида алюминия [19, 20].

В результате рентгеновского облучения при комнатной температуре интенсивность спектра возрастает в три раза за счет увеличения амплитуды компоненты S1. Формы линий компонент S1 и 2Al при этом не изменяются. Можно утверждать, что в результате облучения образуются долгоживущие парамагнитные центры, линия поглощения ЭПР которых описывается параметрами линии S1.

Было исследовано время жизни индуцированных парамагнитных центров, дающих вклад в компоненту S1. Их распад изучался в течение месяца. Все это время образцы хранились при комнатной температуре. Как видно из рис. 2, в распаде парамагнитных центров можно выделить два участка рекомбинации: быстрый ($T_{\text{fast}} = 14 \pm 1$ ч) и медленный ($T_{\text{slow}} = 52 \pm 2$ дн). На быстром участке концентрация парамагнитных центров уменьшается на треть за трое суток, после чего изменяется более медленно. Схожая временная зависимость интенсивности индуцированных парамагнитных центров наблюдалась нами ранее в изотропном аэрогеле диоксида кремния, однако с другими характерными величинами распада ($T_{\text{fast}} = 30 \pm 1$ ч, $T_{\text{slow}} = 70 \pm 2$ дн) [9].

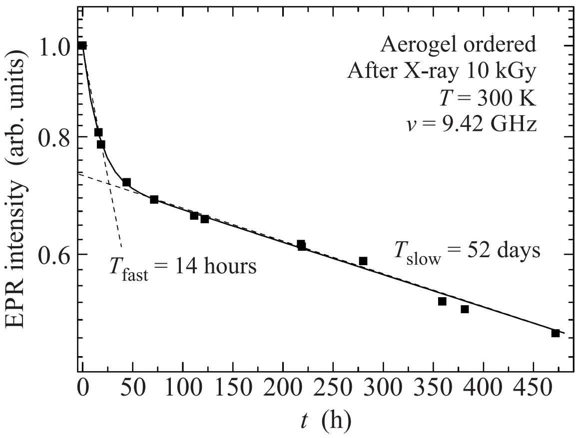

Рис. 2. Эволюция интенсивности сигнала ЭПР, связанная с распадом парамагнитных центров ($T = 300$ K, $\nu = 9.42$ ГГц)

Спектры ДЭЯР W-диапазона облученных образцов аэрогеля были исследованы при температурах ниже 50 K. При значениях магнитных полей, соответствующих линии поглощения компоненты S1, в спектрах ДЭЯР были зафиксированы линии поглощения на ларморовских частотах, отвечающих ядрам ^{27}Al (37.2 МГц) и ^{1}H (142.58 МГц) (рис. 3). Ширина одиночной линии, соответствующей ларморовской частоте поглощения ядер ^{1}H, составляет 90 кГц. Учитывая, что основной вклад в ширину линии вносит диполь-дипольное взаимодействие ($\sim 1/r^3$, где r – расстояние между диполями), мы оценили расстояние между парамагнитным центром и протоном. Оно составило более 1 нм. Взаимодействие парамагнитного центра с протонами на таком расстоянии указывает на то, что они расположены на поверхности аэрогеля. Например, они могут принадлежать OH-группам, осажденным на поверхности аэрогеля. При этом протон не может принадлежать монослою воды, который может быть осажден на поверхности аэрогеля, поскольку в таком случае наблюдалась бы более сложная картина спектра ДЭЯР.

Заключение. В отличие от аэрогеля на основе диоксида кремния, в котором без воздействия рентгеновского облучения не было зафиксировано наличия парамагнитных центров, в ориентированном аэрогеле на основе оксида алюминия впервые обнаружено как минимум два типа парамагнитных центров. Спектр ЭПР первого типа центров ($g = 2.0023$) характеризуется суперсверхтонким расщеплением на 11 компонент, отвечающим взаимодействию с двумя эквивалентными ядрами ^{27}Al. Константа взаимодействия составляет 32.5 МГц. Спектр второго типа центров ($g = 2.0065$) состоит из одиночной неоднородно уширенной линии. Рентгеновское облучение при комнатной температуре ведет к резкому увеличению числа долгоживущих парамагнитных центров второго типа. Получены характерные времена их распада для “быстрого” ($T_{\text{fast}} = 14 \pm 1$ ч) и “медленного” ($T_{\text{slow}} = 52 \pm 2$ дн) процессов. Анализ низкотемпературных спектров ДЭЯР облученных образцов позволил установить, что парамагнитные центры второго типа также испытывают взаимодействие с соседними ядрами алюминия. В свою очередь, узкий пик поглощения (~ 90 кГц) на ларморовской частоте ^{1}H указывает на наличие слабого взаимодействия индуцированных парамагнитных центров с протонами на поверхности аэрогеля, удаленными от парамагнитного центра на расстояние ≥ 1 нм.

Авторы благодарны В.В. Дмитриеву за постоянный интерес к данной работе. Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

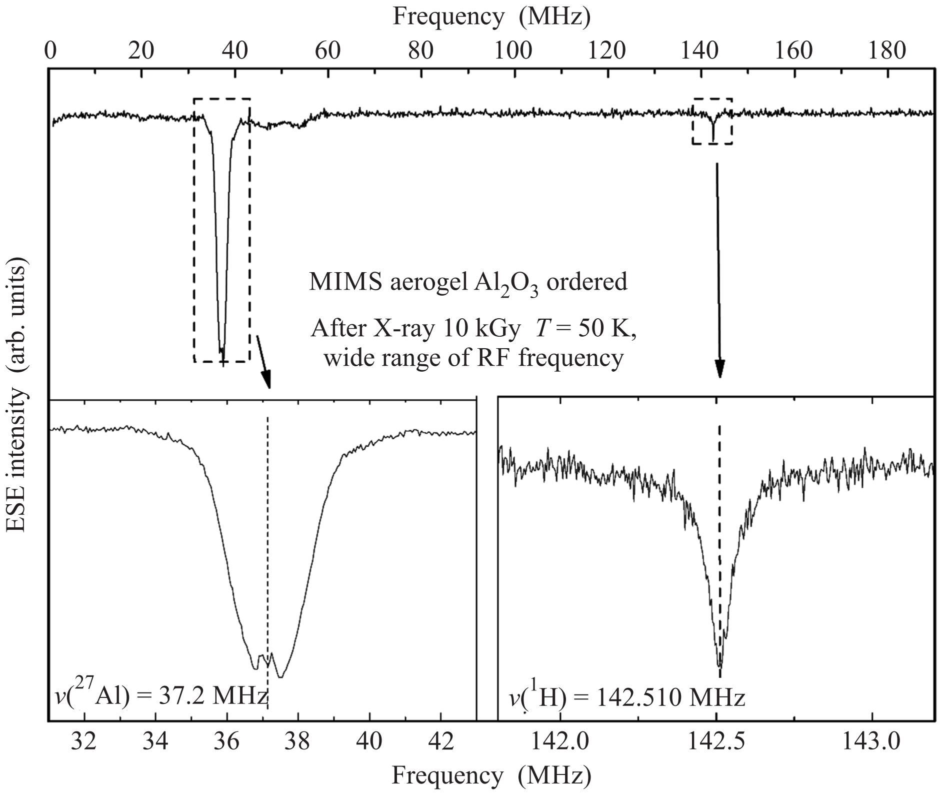

Рис. 3. Спектр ДЭЯР упорядоченного аэрогеля после рентгеновского облучения в W-диапазоне, детектированный по методике Mims; $g = 2.0022$; $T = 50$ K. Линии на частоте 142.51 МГц соответствуют ядрам ^{1}H, на частоте 37.2 МГц – ядрам ^{27}Al при величине магнитной индукции $B = 3348.7$ мТл

1. M. Trueba and S. P. Trassati, Eur. J. Inorg. Chem. **17**, 3393 (2005).
2. J. V. Porto and J. M. Parpia, Phys. Rev. Lett. **74**, 4667 (1995).
3. D. T. Sprague, T. M. Haard, J. B. Kycia, M. R. Rand, Y. Lee, P. J. Hamot, and W. P. Halperin, Phys. Rev. Lett. **75**, 661 (1995).
4. J. Elbs, Yu. M. Bunkov, E. Collin, H. Godfrin, and G. E. Volovik, Phys. Rev. Lett. **100**, 215304 (2008).
5. V. V. Dmitriev, A. A. Senin, A. A. Soldatov, E. V. Surovtsev, and A. N. Yudin, JETP **119**, 1088 (2014).
6. R. Sh. Askhadullin, V. V. Dmitriev, D. A. Krasnikhin, P. N. Martynov, L. A. Melnikovsky, A. A. Osipov, A. A. Senin, and A. N. Yudin, J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 012002 (2012).
7. V. V. Dmitriev, A. A. Senin, A. A. Soldatov, and A. N. Yudin, arXiv:1507.04275 [cond-mat.supr-con].
8. S. Autti, V. V. Dmitriev, V. B. Eltsov, J. Makinen, G. E. Volovik, A. N. Yudin, and V. V. Zavjalov, arXiv:1508.02197 [cond-mat.other].
9. G. V. Mamin, A. A. Rodionov, M. S. Tagirov, D. A. Tayurskii, and N. Mulders, JETP Lett. **88**, 244 (2008).
10. Г. В. Мамин, А. А. Родионов, М. С. Тагиров, Н. Малдерс, Ученые записки Казанского университета **162**, 255 (2010).
11. S. Van Doorslaer and D. M. Murphy, Top. Curr. Chem. **321**, 1 (2012).
12. A. Dinse, T. Wolfram, C. Carrero, R. Schlogl, R. Schomacker, and K.-P. Dinse, J. Phys. Chem. C **117**, 16921 (2013).
13. S. Y. La, R. H. Bartram, and R. T. Cox, J. Phys. Chem. Sol. **34**, 1079 (1973).
14. T. Ishizaka, S. Tero-Kubota, and Y. Kurokawa, J. Phys. Chem. Sol. **64**, 801 (2003).
15. E. V. Lunina, G. L. Markaryan, A. V. Fionov, R. I. Samoilova, A. V. Astashkin, and M. T. Zdravkova, Appl. Magn. Res. **2**, 675 (1991).
16. V. E. Asadchikov, R. Sh. Askhadullin, V. V. Volkov, V. V. Dmitriev, N. K. Kitaeva, P. N. Martynov, A. A. Osipov, A. A. Senin, A. A. Soldatov, D. I. Chekrygina, and A. N. Yudin, JETP Lett. **101**, 556 (2015).
17. W. B. Mims, Proc. Roy. Soc. London A **283**, 452 (1965).
18. I. N. Mukhambetov, A. A. Lamberov, B. V. Yavkin, M. R. Gafurov, G. V. Mamin, and S. B. Orlinskii, J. Phys. Chem. C **118**, 14998 (2014).
19. D. A. Schwartz, E. D. Walter, S. J. McIlwain, V. N. Krymov, and D. J. Singel, Appl. Magn. Res. **16**, 223 (1999).
20. G. Scholz, R. Stoesser, J. Klein, G. Silly, J. Y. Buzare, Y. Laligant, and B. Ziemer, J. Phys.: Cond. Mat. **14**, 2101 (2002).