

УДК 673.635;538.975

## ЭПР В МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ МАГНИЯ

Ю. И. Таланов, В. А. Жижарев,  
Ф. Г. Черкасов

Стационарным и импульсным методами ЭПР исследована система малых частиц магния в матрице замороженного углекислого газа. Наличие парамагнетизма магниевых частиц объясняется их понижацией. Положительно заряженные частицы обладают большим, зависящим от размеров сдвигом  $g$ -фактора. Наблюдаемый спектр ЭПР является суперпозицией большого числа линий, ширина которых определяется разбросом локальных полей, создаваемых ядрами.

Физические свойства малых металлических частиц (ММЧ) являются предметом интенсивных исследований в последнее время [1, 2]. Наибольший интерес представляют частицы, в которых среднее расстояние  $\delta$  между уровнями дискретного спектра электронов превышает характерные энергетические параметры эксперимента (условие квантового размерного эффекта, КРЭ). Весьма информативными в изучении ММЧ являются методы магнитного резонанса [2]. Недавно [3] для исследования металлических частиц был применен метод электронного спинового эха (ЭСЭ), позволивший непосредственно наблюдать замораживание спиной решеточной релаксации в условиях КРЭ и получить обширную информацию об энергетической структуре частиц и их взаимодействиях с окружением.

Одной из наиболее интересных является система малых частиц магния. Поскольку магний — двухвалентный элемент, все частицы должны содержать по два электрона на верхнем заселенном уровне. (Такие частицы называются «четными»). При низких температурах ( $kT < \delta$ ) парамагнитная восприимчивость четных частиц стремится к нулю [4], и сигнал ЭПР не должен наблюдаться. Однако резонансное поглощение в частицах Mg удается наблюдать [5-9], причем в ряде работ [7, 8] сообщается, что интегральная интенсивность сигналов, соответствующая парамагнитной восприимчивости, возрастает с понижением температуры по закону Кюри, что не согласуется с ожидаемой «четностью» частиц.

Кроме того, в системе малых частиц Mg был установлен [6] интересный физический факт — аномально большой, зависящий от размера частиц сдвиг  $g$ -фактора  $\Delta g$  ( $\Delta g = g - g_0$ ,  $g_0 = 2.0023$  —  $g$ -фактор свободного электрона). Однако предлагаемая в [6] интерпретация наблюдаемого спектра ЭПР находится в противоречии с данными других работ, например [7].

В настоящей работе предпринята попытка понять природу и структуру сигналов ЭПР в системе малых частиц Mg с привлечением метода электронного спинового эха.

## 1. Методика эксперимента

Образцы готовились методом совместного осаждения металлических частиц и материала матрицы на подложку, охлаждаемую жидким азотом. Частицы формировались в процессе испарения металлического Mg в атмосфере инертного газа (Ne или Ar) при давлении около 1 мм рт. ст. Раз-

меры частиц регулировались изменением давления газа и скорости испарения металла. Матрицей служил замороженный углекислый газ  $\text{CO}_2$ , предварительно подвергнутый очистке. Перед измерениями образцы нагревались до 190 К и выдерживались при этой температуре в течение 5—15 минут в атмосфере гелия. Распределение частиц по размерам в образцах менялось в зависимости от условий приготовления и термообработки. Все образцы имели довольно большой разброс размеров, причем максимальный размер был порядка 200 Å.

Хранение образцов и процедуры перемещения осуществлялись в жидком азоте, который предохранял их от взаимодействия с воздухом и от разрушения матрицы. (Замороженный углекислый газ возгоняется при температуре 194 К). Во время измерений образцы находились либо в жидком гелии, либо в потоке гелия при температурах от 2 до 120 К.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре «BER-418s» в 3-сантиметровом диапазоне длин волн. Для того чтобы исключить искажение формы линии и ошибки в определении интегральной интенсивности сигналов из-за насыщения, использовался метод записи спектров ЭПР по изменению амплитуды первичного эха при протяжке постоянного магнитного поля. Раздвижка зондирующих импульсов задавалась минимальной и фиксировалась. Этот метод позволяет получить низкие средние мощности СВЧ поля в резонаторе во время измерений за счет использования малой частоты повторения импульсов. Измерения ЭСЭ проводились на релаксометре с рабочей частотой 9.4 ГГц и временным разрешением  $5 \cdot 10^{-7}$  с, длительность импульсов  $6 \cdot 10^{-8}$  с.

## 2. Результаты и обсуждение

1. Сигналы стационарного ЭПР представляют собой узкую резонансную линию (ширина  $\Delta H = 5-8$  Гс,  $g = 2.005$ ) с широким низкополевым крылом (рис. 1, а). Самая удаленная точка широкого крыла в спектрах ЭПР некоторых образцов отстоит на расстоянии 110 Гс от узкого сигнала, что соответствует  $g = 2.07$ .

Форма сигналов практически совпадает с видом спектров, полученных в [6], но его поведение с изменением условий наблюдения противоречит утверждениям, содержащимся в этой работе. Авторы работы [6] утверждают, что положение низкополевого крыла не зависит от размеров частиц, а его интенсивность — от температуры. Это привело их к выводу, что низкополевая часть сигнала ЭПР относится к массивному металлическому магнию. Узкий же сигнал, положение которого относительно низкополевого изменялось, связывался с малыми частицами. Его  $g$ -фактор с увеличением среднего диаметра частиц изменялся от 2.004 до 2.03. Нами были проведены измерения с использованием сигнала от металлического Li в качестве реперной метки магнитного поля. Они показали, что положение узкого сигнала не зависит от изменения среднего размера частиц (условий приготовления образцов), а во время как форма низкополевого крыла существенно при этом меняется. В имено, при увеличении среднего диаметра крыло уменьшается, а в пределе очень крупных частиц Mg вообще исчезает.

Корректное определение температурной зависимости интегральной интенсивности сигналов от ММЧ в стационарных измерениях ЭПР провести чрезвычайно сложно из-за значительных эффектов насыщения. Поэтому нами использовался метод регистрации спектра ЭПР по сигналам спинового эха. Записанный таким способом спектр (рис. 1, б) хорошо согласуется со стационарными измерениями. Этот факт однозначно свидетельствует о том, что резонансные сигналы, наблюдаемые в исследуемых образцах, не могут быть связаны с массивным магнием, в котором время спиновой релаксации  $T_1 \approx 10^{-10}$  с. Интегральные интенсивности и узкого сигнала, и широкого крыла обнаруживают существенную Кюри-подобную зависимость от температуры (рис. 2).

Существенно отметить изменения, происходящие в образцах со временем и под действием термообработки. При длительном хранении образцов

в жидком азоте сигналы ЭПР и ЭСЭ постепенно уменьшаются, и приблизительно через 15 дней наблюдается только очень слабый узкий сигнал. После термообработки, описанной выше, спектр ЭПР вновь приобретает вид, приведенный на рис. 1. Интенсивность узкого сигнала возрастает на порядок. Возникающее после термообработки широкое крыло имеет интегральную интенсивность, примерно равную интенсивности узкого сигнала.

2. Описанные выше особенности ЭПР-сигналов в системе малых частиц Mg можно понять следующим образом. Двухвалентный магний, как уже отмечалось, должен образовывать «четные» частицы. Поэтому наличие большой парамагнитной восприимчивости, наблюдаемой вплоть до низких температур, и ее характерная температурная зависимость приводят к выводу, что сигналы обусловлены ионизованными частицами магния. Как показывает рассмотрение коллективных эффектов в системе ММЧ,

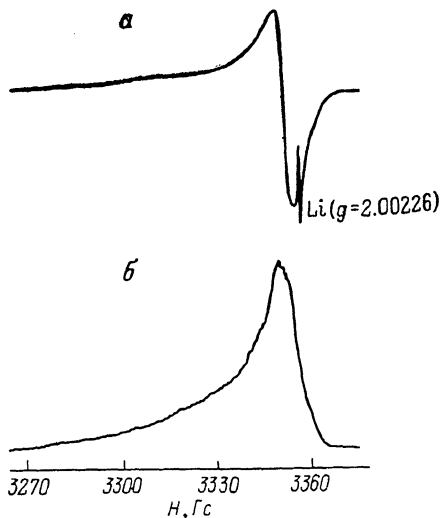


Рис. 1. Спектры ЭПР образца с частицами Mg.

а — спектр, записанный на стационарном спектрометре; б — спектр, записанный на релаксометре.  $T=4.2$  К.

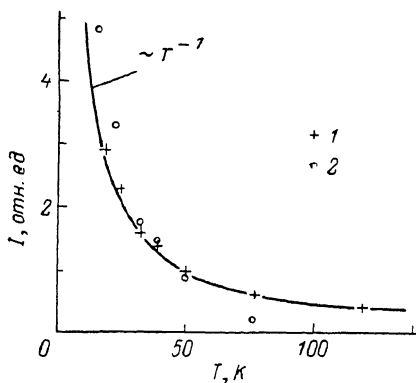


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности узкого (1) и широкого (2) сигналов ЭПР.

погруженных в матрицу [10, 11], стремление системы к выравниванию химических потенциалов отдельных частиц должно приводить к их взаимному заряджению. Таким образом, в образце устанавливается равновесное соответствующее данной температуре содержание ионизованных частиц, дающих вклад в парамагнитное поглощение: положительно заряженных, отдавших электрон, и отрицательных, захвативших его.

Захваченный нейтральной частицей электрон удерживается вблизи ее поверхности взаимодействием с зарядом-изображением. Этот электрон слабо чувствует размер и энергетическую структуру частицы, и его  $g$ -фактор должен быть близок к  $g_0$ . Поэтому можно связать узкий, не меняющий своего положения сигнал ЭПР с отрицательно заряженными частицами.

Иная ситуация складывается в положительно заряженной частице. Неспаренный электрон, определяющий парамагнитное поглощение, находится на одном из уровней дискретного спектра. Уровни спектра сферической частицы, первоначально сильно вырожденные по проекциям орбитального момента  $l_z$ , в кристаллическом поле ионного остова расщепляются, образуя систему синглетных орбитальных состояний («замораживание» орбитального момента).  $g$ -фактор электронов в таких состояниях был бы равен  $g_0$ . Однако спин-орбитальное взаимодействие смешивает их так, что в новых состояниях возникают ненулевые диагональные матрич-

ные элементы  $l_z$ . Это приводит к появлению сдвига  $g$ -фактора электронов. В массивном металле спин-орбитальное взаимодействие определяется потенциалом кристаллической решетки. В малой частице, где отношение поверхность/объем достаточно велико, дополнительный вклад в спин-орбитальное взаимодействие вносит градиент потенциала вблизи поверхности. В заряженной частице наличие нескомпенсированного заряда ионного остова изменяет потенциальный рельеф границы металла и увеличивает поверхностный вклад в спин-орбитальное взаимодействие. Влияние поверхности на сдвиг  $g$ -фактора возрастает с уменьшением диаметра частиц и может превысить вклад кристаллического поля. На основании при-

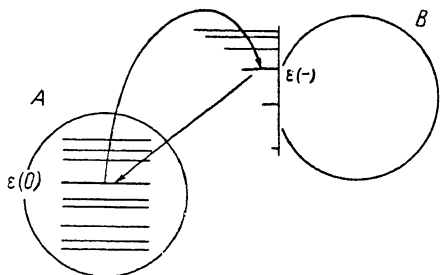


Рис. 3. Схема энергетических переходов при образовании заряженных частиц и их рекомбинации.

веденных аргументов мы полагаем, что широкий низкополевой сигнал является суперпозицией сигналов от положительно заряженных частиц разного размера.

Характер изменения формы сигналов ЭПР с изменением распределения размеров свидетельствует об увеличении сдвига  $\Delta g$  с уменьшением  $d$ . Количественно зависимость сдвига  $g$ -фактора от размеров можно определить, используя системы с узким распределением частиц вблизи определен-

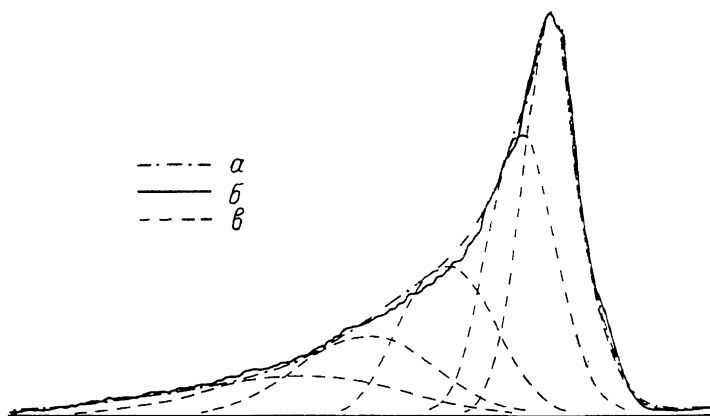


Рис. 4. Сравнение спектра ЭПР, рассчитанного по формуле (5).

$a$  — со спектром, записанным на релаксметре ( $b$ );  $v$  — отдельные компоненты спектра без весовых коэффициентов.

ного размера  $d = d_{cp}$ , когда на широком крыле сигнала ЭПР возникает соответствующий этому размеру максимум. Величины расстояния от возникающего максимума до узкого сигнала при различных значениях  $d_{cp}$  могут быть восстановлены по данным работы [6]. В соответствии с предлагаемой в настоящей статье интерпретацией сигналов ЭПР это приводит к зависимости сдвига  $g$ -фактора электронов в положительных частицах магния вида

$$\Delta g \approx \frac{0.5}{d}, \quad (1)$$

где  $d$  — диаметр частиц, измеряемый в ангстремах. Таким образом, в противоречии с выводами работы [6] с увеличением размера сдвиг  $g$ -фактора малых частиц уменьшается.

3. Процессы «старения» образцов и восстановления сигналов после термообработки можно представить следующим образом (рис. 3). В ре-

зультате термической активации один из электронов нейтральной частицы  $A$  приобретает энергию, достаточную, чтобы покинуть частицу. Встретив на своем пути другую нейтральную частицу  $B$ , электрон «прилипает» к ней, локализуясь в состоянии с энергией  $\epsilon(-) > \epsilon(0)$  ( $\epsilon(0)$  — энергия электрона на верхнем заселенном уровне нейтральной частицы). Процессы рекомбинации (переход электрона с отрицательно заряженной частицы на положительную) определяются как термической активацией, так и не зависящим от температуры туннелированием электрона через потенциальный барьер, разделяющий частицы  $A$  и  $B$ . Динамическое равновесие между процессами ионизации и рекомбинации устанавливается через несколько минут после начала термообработки. (Увеличение продолжительности термообработки не приводит к увеличению амплитуды сигналов). Закаленный из этого состояния образец имеет большие сигналы ЭПР от положительных и отрицательных частиц. Старение образца происходит при его хранении при низкой температуре (77 К), когда преобладают туннельные переходы  $\epsilon(-) \rightarrow \epsilon(0)$ , приводящие к нейтрализации частиц и уменьшению сигналов ЭПР. Равновесное для этой температуры количество заряженных частиц довольно мало, поэтому измерения ЭПР, проведенные после длительного хранения, обнаруживают только слабый узкий сигнал отрицательных частиц. Сигнал положительно заряженных частиц не наблюдается вследствие большой ширины.

4. Как уже отмечалось, спектр ЭПР частиц Mg представляет собой суперпозицию узкого сигнала отрицательных частиц с  $g = 2.005$  и множества линий положительно заряженных частиц, у которых величина резонансного поля зависит от размера  $d$ . На рис. 4 показан спектр, записанный с помощью метода спинового эха для одного из образцов. Если исключить из рассмотрения сигнал отрицательных частиц, нетрудно заметить, что высокополевая часть спектра (около  $g=2.0$ ) составлена из более узких линий, а с увеличением сдвига вниз по полю и соответственно с уменьшением размеров частиц ширина линий возрастает. На рис. 4 отдельные сигналы, составляющие общий спектр, показаны схематически штриховыми линиями.

В системе малых металлических частиц всегда велики эффекты неоднородного уширения линий ЭПР. Наиболее существенный, по нашим оценкам, вклад в ширину линии дает сверхтонкое взаимодействие электронов с конечным числом ядер частицы, суммарный магнитный момент которых меняется от частицы к частице [12, 13]. В этом случае резонансная линия имеет гауссову форму с шириной [13]

$$\Delta H_{\Gamma} = \frac{8\pi}{3} \langle |U_0|^2 \rangle_F \gamma_n t^2 \sqrt{D \langle I_z \rangle}.$$

Здесь  $\gamma_n$  — ядерное гироманнитное отношение,  $\langle |U_0|^2 \rangle_F$  — плотность фермиевских электронов на ядре,  $D \langle I_z \rangle$  — дисперсия средних значений  $z$ -компоненты спина ядра,  $\langle I_z \rangle = (1/N) \sum_{i=1}^N I_{zi}$ . В случае отсутствия корреляции величин  $I_{zi}$  для разных ядер имеем

$$D \langle I_z \rangle = \frac{1}{N} D(I_z^2),$$

где  $N$  — число ядер в частице, обладающих магнитным моментом;  $D(I_z^2)$  — дисперсия спина одного ядра, равная

$$D(I_z^2) = \frac{1}{2I+1} \sum_{k=1}^{2I+1} (I_z^k)^2,$$

где  $I_z^k$  —  $k$ -я проекция спина ядра на направление магнитного поля. Величину  $\langle |U_0|^2 \rangle_F$  можно оценить из сдвига Найта

$$K = \frac{8\pi}{3} \langle |U_0|^2 \rangle_F \chi_e V_a.$$

$\chi_e$  — парамагнитная восприимчивость электронов,  $V_a$  — объем, приходящийся на один атом. Тогда

$$\Delta H_{\Gamma} = 2 \frac{K \hbar \gamma_n}{\chi_e V_a} \left( \frac{D(I_z^2)}{N} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

В магнии лишь 10% ядер обладают магнитным моментом,  $I = 5/2$ . Поэтому  $N = 0.1 C_a V$ ,  $C_a$  — атомная концентрация,  $V = \pi d^3/6$  — объем частицы. Для спина  $5/2$   $D(I_z^2) = 70/24 \approx 3$ . Тогда получим

$$\Delta H_{\Gamma} \approx 7.4 \cdot 10^3 d^{-3/2}. \quad (3)$$

Например, частицы Mg диаметром 40 Å имеют  $\Delta H_{\Gamma} \approx 30$  Гс.

Для моделирования резонансной кривой на ЭВМ необходимо знать распределение частиц по размерам. Обычно считается, что размеры частиц, получаемых испарением металла в инертную атмосферу, распределены по логарифмически нормальному закону [14]

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left\{ -\frac{(\ln d - \ln \bar{d})^2}{2(\ln \sigma)^2} \right\}. \quad (4)$$

Здесь  $\bar{d}$  соответствует максимуму распределения, а  $\sigma$  определяет его ширину. Амплитуда  $Y(H_0)$  сигнала ЭПР положительно заряженных частиц получается в результате суммирования линий гауссовой формы, ширина и положение которых определяются размером (формулы (1) и (3)), с учетом распределения (4)

$$Y(H_0) = \int_0^{\infty} \frac{f(x)}{\Delta H_{\Gamma}(x)} \exp \left\{ -0.69 \left( \frac{2(H_0 - H_p(x))}{\Delta H_{\Gamma}(x)} \right)^2 \right\} dx, \quad (5)$$

$$H_p(x) = \frac{\hbar \omega}{(g_0 + \Delta g(x)) \mu_B}.$$

Интегрирование в (5) ведется по размерам частиц,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\omega$  — рабочая частота спектрометра,  $f(x)/\Delta H_{\Gamma}(x)$  — относительная амплитуда сигнала от частиц диаметром  $x$ . Для одного из образцов результат машинного расчета по формуле (5) сигнала от положительных частиц с последующим добавлением узкого сигнала отрицательных приведен на рис. 4 штрихпунктирной линией (параметры распределения по размерам:  $\sigma = 1.4$ ,  $\bar{d} = 35$  Å). Рассчитанная кривая удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Таким образом в настоящей работе с помощью электронного спинового эха детально проанализирован спектр парамагнитного поглощения системы малых частиц магния. Предположение об ионизации частиц позволило объяснить природу и основные свойства наблюдаемых сигналов и расшифровать спектр ЭПР.

Авторы благодарны И. А. Гарифуллину, Р. Г. Мустафину, Г. Г. Халиуллину за полезное обсуждение работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [2] Halperin W. P. Rev. Mod. Phys., 1986, vol. 58, N 3, p. 533—606.
- [3] Жижарев В. А., Староверов А. П., Таланов Ю. И., Черкасов Ф. Г., Чернов С. Ф. ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1706—1712.
- [4] Denton R., Muhlshlegel B., Scalapino D. J. Phys. Rev. B, 1973, vol. 7, N 8, p. 3589—3607.
- [5] Millet J. L., Borel J. P. Surf. Sci., 1981, vol. 106, N 1—3, p. 403—407.
- [6] Millet J. L., Borel J. P. Sol. St. Commun., 1982, vol. 43, N 3, p. 217—220.
- [7] Sako S., Kimura K. J. Phys. Soc. Japan, 1984, vol. 53, N 4, p. 1495—1503.
- [8] Kimura K., Vandow S., Sako S. Surf. Sci., 1985, vol. 156, N 2, p. 883—887.
- [9] Таланов Ю. И., Черкасов Ф. Г., Чернов С. Ф., Харахашьян Э. Г. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 7, с. 337—338.

- [10] Григорьева Л. К., Лидоренко Н. С., Нагаев Э. Л., Чижиж С. П. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 6, с. 290—292.
- [11] Van Staveren M. P. J., Brom H. B., de Jongh L. J. Phys. Rev. B, 1987, vol. 35, N 14, p. 7749—7751.
- [12] Gordon D. A. Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, N 9, p. 3738—3747.
- [13] Berthoult A., Bedere S., Matricon J. J. Phys. Chem. Sol., 1977, vol. 38, N 8, p. 913—917.
- [14] Granquist C. G., Buhrman R. A. J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, N 5, p. 2200—2219.

Казанский физико-технический  
институт КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
20 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
18 ноября 1987 г.