

## ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ТУННЕЛИРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ СПИНОВОМ РЕЗОНАНСЕ МАЛЫХ ЧАСТИЦ КАЛИЯ

Ф.Г.Черкасов, А.Я.Витол, М.Ф.Галаяудинов

В измерениях электронного спинового резонанса (ЭСР) малых частиц калия обнаружены эффекты размерного квантования энергетического спектра электронов и несвойственная таким частицам зависимость ширины резонансной линии от температуры, которая объясняется наличием туннелирования электронов между частицами.

Электронный энергетический спектр в достаточно малых металлических частицах характеризуется дискретной структурой <sup>1</sup>. Проявление дискретности электронных уровней энергии в различных магнитных явлениях до последнего времени исследовалось в системах с не взаимодействующими между собой (электронейтральными <sup>1</sup>) частицами металла (например, <sup>2</sup>). В настоящей работе сообщаются результаты наблюдения и исследования ЭСР и магнитной восприимчивости в малых частицах калия, из которых следует, что значительное влияние на резонансные свойства металла, наряду с дискретностью электронных уровней, оказывают туннельные переходы электронов от частицы к частице (после их термического возбуждения).

Изучение ЭСР проводилось на частоте 9,4 ГГц в интервале температур 1,6 – 400 К. Частицы металлического калия были получены внутри кристаллов КВт с помощью твердофазного электролиза (с последующим тепловым отжигом и закалкой в жидком азоте). Подобное электролитическое (либо аддитивное) окрашивание кристаллов при 400 – 500° С приводило к возникновению F-центров, которые по достижении определенной концентрации ( $\gtrsim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) превращались в процессе отжига в коллоидные частицы металла диаметром меньше 50 Å <sup>3, 4</sup>. Следует отметить, что за время проведения ЭСР-измерений (6 – 8 часов) образцы сохраняли высокую стабильность.

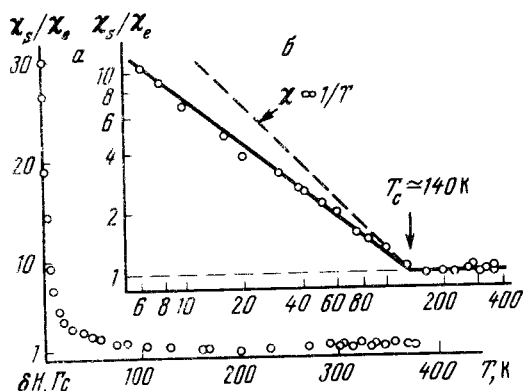


Рис. 1. Зависимость относительной величины магнитной восприимчивости  $\chi_s/\chi_e$  в малых частицах калия от температуры в линейных (а) и логарифмических (б) координатах

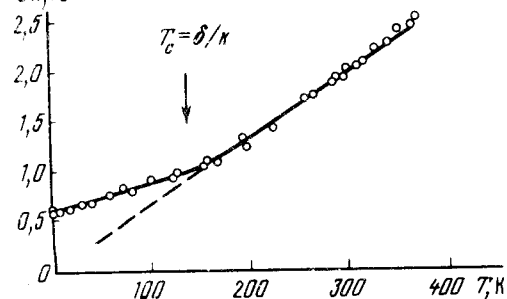


Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии ЭСР в частицах калия диаметром 32 Å

Магнитная восприимчивость  $\chi_s$ , пропорциональная интегральной интенсивности сигнала ЭСР при разных температурах, приведена на рис. 1 в относительных величинах  $\chi_s/\chi_e \sim f(T)$ , где  $\chi_e$  – ее температурно-независимое значение. Из рис. 1 а, б видно, что при низких температу-

рах наблюдается кюри-подобная зависимость восприимчивости  $\chi \sim T^{-\alpha}$ , где  $\alpha = 0,75$ . Такое поведение  $\chi(T)$  качественно согласуется с теоретическими предсказаниями <sup>1, 2</sup> о влиянии дискретности электронных уровней на парамагнетизм частиц с нечетным числом электронов. Наблюдаемое отклонение от закона Кюри  $\chi \sim T^{-1}$  (рис. 1б) не удается удовлетворительно описать в рамках теории <sup>1, 2, 5</sup>, учитывающей дискретную структуру уровней и эффект спин-орбитальной связи на  $\chi(T)$  в частицах. Эта особенность в  $\chi(T)$  связана, на наш взгляд, с существованием дополнительного эффективного взаимодействия в системе (см. ниже анализ данных по ширине линии ЭСР). На рис. 1б также видно, что переход к температурно-независимой восприимчивости Паули происходит при  $T_c = 140$  К. Согласно <sup>2, 5</sup> в этой точке  $kT = \delta$ , где  $\delta$  — среднее расстояние между электронными уровнями в частицах. Используя соотношение <sup>1</sup>  $\delta = 4E_F/3N$ , где  $E_F$  — энергия Ферми, находим для данного образца с  $\delta = 0,012$  эВ число электронов в частице  $N = 235$ , что соответствует среднему диаметру частиц  $d = 32$  Å.

Температурная зависимость ширины линии  $\delta H(T)$  для того же образца показана на рис. 2. Вывод о влиянии размерного квантования электронных уровней в частицах на  $\delta H$  можно сделать уже из сравнения приведенных на рисунке данных с результатами измерений ЭСР в массивном калии (в котором, например, при 77 и 300 К ширина линии равна 30 и 125 Гс, соответственно <sup>6</sup>). Из теории <sup>1, 2, 7</sup> следует, что в частицах с дискретной структурой уровней спиновая релаксация электронов будет заморожена <sup>8</sup>, в результате чего ожидается очень незначительная температурно-независимая ширина линии ЭСР. Однако, во многих работах <sup>2</sup> показано, что наблюдаемая линия ЭСР в малых частицах является неоднородно-уширенной, в основном, за счет механизма сверхтонкого взаимодействия электронов с ядерными спинами <sup>9</sup>.

Для частиц калия диаметром 30 — 40 Å сверхтонкое уширение составит 6 — 9 Гс <sup>9</sup> (см., также данные эксперимента <sup>4</sup>), что на порядок превышает измеренную в наших частицах ( $d = 32$  Å) остаточную ширину линии  $\delta H = 0,6$  Гс при низких температурах (см. рис. 2). Отсутствие сверхтонкого уширения резонанса в наших образцах может быть обусловлено достаточно сильным обменным взаимодействием между спинами электронов в различных частицах. Подобная экспериментальная ситуация была предсказана в работе <sup>10</sup> с помощью простой туннельной модели, которая удовлетворительно описывает сужение линии ЭСР. Эта модель, однако, не объясняет линейной зависимости  $\delta H(T)$  при высоких температурах (см. рис. 2). Для описания  $\delta H(T)$  не удастся использовать недавно предложенные в <sup>11</sup> механизмы (фононный и поверхностный) спиновой релаксации электронов в малых частицах, поскольку в отсутствие обмена они будут маскироваться сверхтонким уширением <sup>9</sup>.

Наиболее подходящим к нашему случаю является, по-видимому, механизм термоактивированного туннелирования <sup>12, 13</sup>, в котором носители заряда сначала термически возбуждаются над электростатическим потенциальным барьером  $E_c$ , а затем туннелируют от одной нейтральной частицы к другой. Энергия активации <sup>13</sup>  $E_c \cong e^2/Kd$  для частиц с  $d \cong 32$  Å и  $s \cong 20$  Å составляет  $\sim 600$  К; здесь  $K = \epsilon(1 + d/2s)$ ,  $s$  — расстояние между частицами, рассчитанное из модели <sup>10</sup>,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная, равная  $\approx 5$  для КВг. Условия для термического возбуждения электронов над  $E_c$  соответствуют температурам 650 — 700 К, при которых были получены частицы калия в КВг. Далее предполагается наличие в образце двух спиновых подсистем из делокализованных (туннелирующих)  $e$ - и локализованных  $s$ -электронов, между которыми происходит обменное взаимодействие с переворотом спинов. Поведение ЭСР в этом случае будет зависеть от того, реализуется ли совместный резонанс  $e$ - и  $s$ -электронов (режим "узкого горла" <sup>14, 15</sup>) или нет. В нашем эксперименте этот режим может иметь место, поскольку измеренный сдвиг  $g$ -фактора отличается на величину  $\sim 10^{-4}$  от значения для свободного электрона  $g_0$ , следовательно  $g = g_s \cong g_0$ . Если перекачка радиочастотной энергии фононам матрицы (через  $e$ -электроны) происходит со скоростью  $T_{eL}^{-1}$ , причем  $T_{eL}^{-1} \geq T_{sL}^{-1}$ , где  $T_{sL}^{-1}$  — скорость спин-решеточной релаксации в одной частице, а скорость релаксации  $e$ -электронов за счет обмена с  $s$ -электронами  $T_{es}^{-1} > T_{eL}^{-1}$ , тогда наблюдаемую ширину линии можно записать

как  $\delta H \sim T_{es}^{-1}$ . С учетом уравнения баланса  $T_{se}/T_{es} = \chi_s/\chi_e$ , получим

$$\delta H \propto \frac{1}{T_{se}} \frac{\chi_s}{\chi_e}, \quad (1)$$

где  $T_{se}^{-1} = \frac{4\pi}{\hbar} (\rho J)^2 kT$  — "корринговская" скорость релаксации  $s$ -электронов за счет обменного взаимодействия с  $e$ -электронами <sup>15</sup>,  $\rho$  — плотность состояний на поверхности Ферми,  $J/\hbar$  — обменная энергия. С помощью (1) и при значениях  $\rho = 33,2 \text{ эВ}^{-1}$  (из модели свободных электронов) и  $J = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ эВ}$  была описана наблюдаемая в частицах калия зависимость  $\delta H(T)$  (сплошная линия на рис. 2). Значения  $\chi_s/\chi_e$  использовались из рис. 1а.

Авторы признательны Г.Б.Тейтельбауму и Г.Г.Халиуллину за полезные обсуждения.

#### Литература

1. Kubo R. J. Phys. Soc. Jpn., 1962, 17, 975.
2. Halperin W.P. Rev. Mod. Phys., 1986, 58, 533; Морохов Н.Д., Петин В.И. и др. УФН, 1981, 133, 653.
3. Seitz F. Rev. Mod. Phys., 1954, 26, 7.
4. Hughes A.E., Jain S.C. Adv. in Phys., 1979, 28, 717.
5. Sone J. J. Phys. Soc. Jpn., 1977, 42, 1457.
6. Walsh W.M. et al. Phys. Rev. B., 1966, 142, 414.
7. Kawabata A. J. Phys. Soc. Jpn., 1970, 29, 902.
8. Таланов Ю.И., Черкасов Ф.Г. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 43, 337.
9. Gordon D.A. Phys. Rev. B., 1976, 13, 3738.
10. Kawabata A. J. Phys. (Paris) Colloq., 1977, 38, с. 2.
11. Халиуллин Г.Г., Хусаинов М.Г. ЖЭТФ, 1988, 94, 163.
12. Neugebauer C.A., Webb M.B. J. Appl. Phys., 1962, 33, 74.
13. Abeles B. et al. Adv. in Phys., 1975, 24, 407.
14. Финкельштейн А.М. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 407.
15. Barnes S.E. Adv. in Phys., 1981, 30, 801.

Физико-технический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
25 ноября 1988 г.