

# Résonance paramagnétique des électrons de conduction de petites particules de lithium

Autor(en): **Borel, J.-P. / Borel-Narbel, C. / Monot, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **47 (1974)**

Heft 5

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114579>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Résonance paramagnétique des électrons de conduction de petites particules de Lithium

par J.-P. Borel, C. Borel-Narbel et R. Monot

Laboratoire de physique expérimentale, Ecole polytechnique fédérale, Lausanne (Suisse)

(9. V. 74)

*Résumé.* La résonance paramagnétique des électrons de conduction a été observée sur des particules de Li dont la taille était comprise entre 7 Å et 15 Å. Ces particules dispersées dans une matrice de CO<sub>2</sub> ont été étudiées à différentes fréquences à basse température (77°K à 20°K). On trouve que le temps de relaxation  $T_1$  est considérablement plus long que pour des particules de tailles plus grandes, ce qui est interprété comme un effet de taille quantique. La largeur de raie subit un élargissement hétérogène attribué à l'environnement des électrons dans la région superficielle.

## Introduction

Pour des particules métalliques très petites, la séparation des niveaux d'énergie des électrons de conduction devient assez importante pour que le métal ait des propriétés différentes du solide volumique correspondant. Ce phénomène que l'on peut appeler 'effet de taille quantique' se manifeste par exemple lorsqu'on étudie la résonance paramagnétique des électrons de conduction, ce qui est l'objet du présent travail. On possède peu de données expérimentales sur les états énergétiques des électrons dans des petites particules. Fröhlich [1] a utilisé l'équation  $E_n = (\hbar^2 \pi^2 n^2) / (2m^* L)$  qui caractérise des électrons de masse effective  $m^*$  dans un cube de dimension  $L$ . Kubo [2] suppose une distribution des niveaux électroniques obéissant à une loi de Poisson avec une distance moyenne entre deux niveaux voisins égale à  $\delta = 1/[D(\epsilon_F)]$  où  $D(\epsilon_F)$  est la densité d'états à la surface de Fermi. Denton, Mülschlegel et Scalapino [3] comparent la distribution stochastique introduite par Kubo avec les ensembles: orthogonal, symplectique et unitaire dont l'utilisation est justifiée selon les cas pour des raisons de symétrie. Par des mesures de susceptibilité magnétique statique faites sur des petites particules d'indium, Meier et Wyder [4, 5] ont montré que les résultats expérimentaux concordent mieux avec des calculs basés sur un modèle d'électrons libres dans une sphère parfaite qu'avec les résultats obtenus par le modèle de Kubo. Quelle que soit la distribution exacte des niveaux d'énergie, on peut s'attendre à des modifications importantes de la relaxation paramagnétique lorsque la séparation  $\delta$  entre niveaux électroniques devient importante. Dans ce cas, il est difficile d'imaginer un processus de relaxation direct conservant l'énergie. Holland [6] a écrit une condition qui exprime la difficulté pour un processus à un phonon de conserver l'énergie. D'après cette relation, si le nombre de cellules unitaires  $n$  dans le petit cristal obéit à l'inégalité

$$n \lesssim \frac{V_F}{\pi s} \quad (\text{où } V_F \text{ est la vitesse de Fermi et } s \text{ est la vitesse du son)}$$

la relaxation par processus électrons-phonons est bloquée. Cela conduit à des valeurs de  $n$  d'une centaine de mailles. Kawabata [7] a donné deux conditions pour le blocage de la relaxation. Ces conditions qui sont valables lorsqu'il existe un couplage spin-orbite sont les suivantes

$$\delta \gg \hbar\omega_Z$$

$$\delta \gg \frac{\hbar}{\tau}$$

où  $\hbar\omega_Z$  est l'énergie Zeeman et  $\tau$  est un temps de relaxation exprimé sensiblement par la relation  $1/\tau \sim (\Delta g^2 V_F)/a$  ( $a$  est le diamètre de la particule et  $\Delta g$  est le glissement du facteur  $g$  produit par le couplage spin-orbite). Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier des particules de lithium à cause de la très faible valeur de  $\Delta g$  de ce métal. Ainsi la seconde condition n'est pas limitative et l'on peut s'attendre à observer un effet de taille pour des particules de diamètre assez grand (de l'ordre de 1000 Å déjà pour des champs de quelques milliers de gauss).

### Méthode Expérimentale

Pour préparer les petites particules métalliques nous avons utilisé du lithium à 99,9% dont la largeur de raie de résonance paramagnétique était de 0,3 G, pour des échantillons volumiques.

Le lithium était évaporé dans une nacelle de tantale dans un vide poussé conventionnel. Le jet atomique de Li était condensé sur une surface de pyrex refroidie à la température de l'azote liquide. Simultanément, un jet de CO<sub>2</sub> était déposé de manière

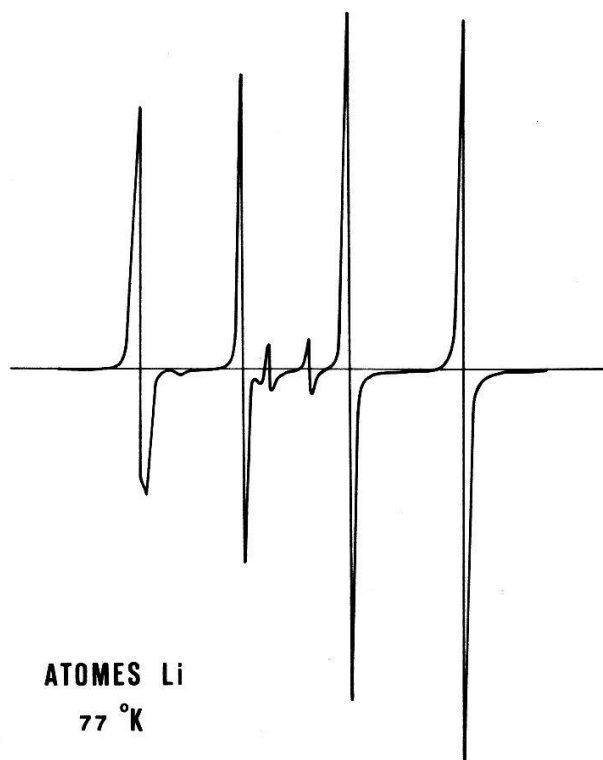


Figure 1  
Spectre de résonance paramagnétique électronique d'atomes de Li dans une matrice de CO<sub>2</sub>. Température de formation et d'observation 77°K.

à obtenir une dispersion atomique de Li dans une matrice de  $\text{CO}_2$ . Cette circonstance est établie par la figure 1 qui représente le spectre de résonance paramagnétique des atomes de Li dans une matrice de  $\text{CO}_2$ . La mesure a été faite à 460 MHz à la température de 77°K. On remarque sur cet enregistrement les quatre raies de structure hyperfine du  $\text{Li}^7$  et deux des trois raies de structure hyperfine du  $\text{Li}^6$  (la troisième est confondue avec l'une des raies du  $\text{Li}^7$ ). Pour obtenir des petites particules de lithium, l'échantillon était soumis à un recuit pendant une dizaine d'heures. Par diffusion, il se produit alors des agrégats qui croissent avec la température de recuit.

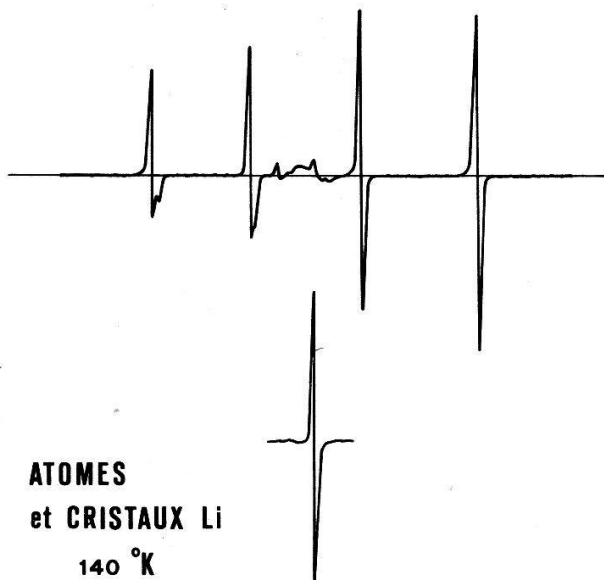


Figure 2

Spectre de résonance paramagnétique électronique de l'échantillon de la figure 1 recuit à 140°K. Observation à 77°K.

Vers 140°K l'intensité des raies de résonance électronique des atomes diminue et l'on observe l'apparition d'un signal dont la largeur est environ de 2,5 gauss<sup>1</sup>) et dont la valeur de  $g$  est voisine de celle de l'électron libre (figure 2). Entre 150°K et 160°K le spectre atomique disparaît; il reste alors un signal unique que nous attribuons aux petits cristaux de lithium (figure 3). La dimension des particules était déterminée de la manière suivante. On mesurait le nombre de centres paramagnétiques et la masse totale de Li contenue dans l'échantillon. On calculait ensuite le nombre d'atomes par particule en faisant l'hypothèse qu'il y avait dans l'échantillon autant de particules comportant un nombre pair d'électrons que de particules impaires, chaque particule impaire constituant un centre paramagnétique. A partir de ce nombre, nous avons défini un diamètre ' $a$ ' par l'équation

$$a = \sqrt{\frac{3nM}{\pi\rho N}}$$

où  $n$  est le nombre d'atomes par particule,  $\rho$  la masse spécifique du métal et  $M$  sa masse atomique. A titre de vérification, quelques observations au microscope électronique ont été faites sur des particules de Li et de Na formées dans du  $\text{CO}_2$ . Après

<sup>1</sup>) Dans ce texte nous indiquons la largeur de raie mesurée entre les pointes de la dérivée du signal d'absorption.

évaporation de la matrice, les particules métalliques réagissent avec les gaz résiduels contenus dans le microscope électronique et se transforment en un composé alcalin que l'on peut identifier par diffraction. La mesure du diamètre de ces particules et la connaissance de leur composition permet de calculer la dimension initiale des petits cristaux de lithium. On trouve des valeurs qui sont en accord avec celles qui sont déterminées par pesée. Pour l'étude de la résonance paramagnétique nous avons utilisé un spectrographe 'Varian' en bande X (9300 MHz) et un spectrographe à 460 MHz utilisant une cavité cylindrique coaxiale résonant selon un mode TEM demi onde. La cavité était maintenue à la température de 77°K par un bain d'azote liquide.

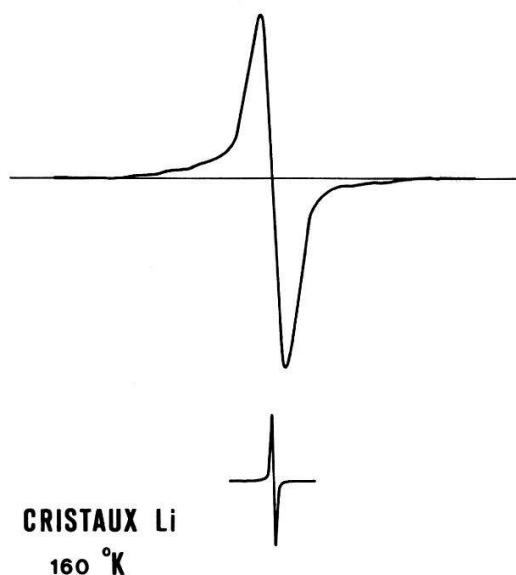


Figure 3

Spectre de résonance paramagnétique électronique de l'échantillon de la figure 1 recuit à 160°K. Observation à 77°K.

Une circulation d'hélium gazeux à basse température permettait de descendre jusqu'à 20°K environ. Des observations ont été tentées à plus basse fréquence au moyen d'un spectrographe autodyne fonctionnant dans la bande des 20–30 MHz. Exceptionnellement des mesures ont été faites à 150 MHz dans une cavité cylindrique.

## Résultats

Nous avons étudié 14 échantillons préparés de manière à avoir des cristaux dont le diamètre était compris entre 7 Å et 18 Å. Pour tous ces échantillons la largeur de raie mesurée à 460 MHz et à la température de 77°K était comprise entre 2,5 et 4,8 G. Nous avons constaté que la largeur de raie dépend fortement de la fréquence. Par exemple, pour un échantillon contenant des cristaux de 7 Å de diamètre, on a observé les largeurs de raies suivantes à 77°K.

Tableau I

$f_z$	30 MHz	150 MHz	460 MHz	Bande X (9300 MHz)
$\Delta H_{pp}$	Pas de signal	3,3 G	2,7 G	15,6 G

On remarque qu'il y a entre 460 MHz et 9300 MHz un important élargissement. A très basse fréquence on n'observe pas de signal bien que la sensibilité de l'appareil soit largement suffisante. Dans l'expérience décrite ici, on avait trouvé des conditions de recuit telles qu'il subsistait une petite composante du spectre atomique. A la fréquence de 30 MHz, seule la composante atomique était observable. Cette constatation pourrait suggérer que la largeur de raie des petits cristaux était comparable alors au champ continu  $H_0$  qui est de l'ordre de 11 G. Par la méthode de saturation, nous avons déterminé la valeur du produit  $T_1 T_2$  ce qui nous a permis de calculer le temps de relaxation longitudinal  $T_1$ . La valeur du temps de relaxation  $T_2$  était déduite de l'équation

$$T_2 = \frac{2H_0}{\sqrt{3}\omega_z \Delta H_{pp}}$$

qui suppose une raie de forme Lorentzienne. ( $H_0$  est le champ statique,  $\omega_z = 2\pi f_z$  où  $f_z$  est la fréquence de résonance,  $\Delta H_{pp}$  est la largeur de raie.)

On obtient des résultats qui sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau II

Diamètre ( $a$ )	$\Delta H_{pp}$	$T_2$ déduit de $\Delta H_{pp}$	$T_1$ déduit de la courbe de saturation et de $T_2$
7 Å	2,5 G	$2,6 \cdot 10^{-8}$ sec	$4 \cdot 10^{-6}$ sec
12 Å	2,6 G	$2,5 \cdot 10^{-8}$ sec	$4 \cdot 10^{-6}$ sec
15 Å	3,9 G	$1,6 \cdot 10^{-8}$ sec	$2,8 \cdot 10^{-7}$ sec

Température 77°K, fréquence  $f_z = 460$  MHz.

L'échantillon de 15 Å du tableau II a été étudié en dessous de 77°K. En abaissant la température on remarque une augmentation de  $T_1$  alors que la largeur de raie reste pratiquement inchangée.

A 20°K le rapport  $T_1/T_2$  du temps de relaxation longitudinal au temps de relaxation transversal est trop défavorable et il n'est plus possible d'observer le signal. Compte tenu de la sensibilité de l'appareil, on peut penser que dans ces conditions  $T_1$  est probablement supérieur à  $10^{-4}$  sec. La figure 4 représente les courbes de saturation des trois échantillons du tableau II à 77°K et de l'un de ces échantillons à 40°K.

On a reporté sur ce diagramme le logarithme de l'intensité du signal mesurée de pointe à pointe de la dérivée d'absorption en fonction de l'atténuation de la puissance haute fréquence en db.

Les courbes de la figure 4 ont une allure qui suggèrent une saturation inhomogène [8, 9]. Ce fait est conforme aux résultats du tableau I concernant la largeur de raie. On est probablement dans la situation discutée par Holland [6] pour des particules de très petite dimension. Dans le cas de particules assez petites pour que le nombre d'atomes de la région superficielle devienne comparable au nombre d'atomes dans le volume, Holland avait prévu un élargissement de la raie de résonance indépendant de la température et éventuellement un glissement de facteur  $g$  provenant du fait que les électrons sont dans différents environnements. S'il en est ainsi, la largeur des raies de base est certainement plus faible que la largeur apparente du signal résultant et les valeurs de  $T_2$  du tableau I ne correspondent pas exactement au temps de relaxation

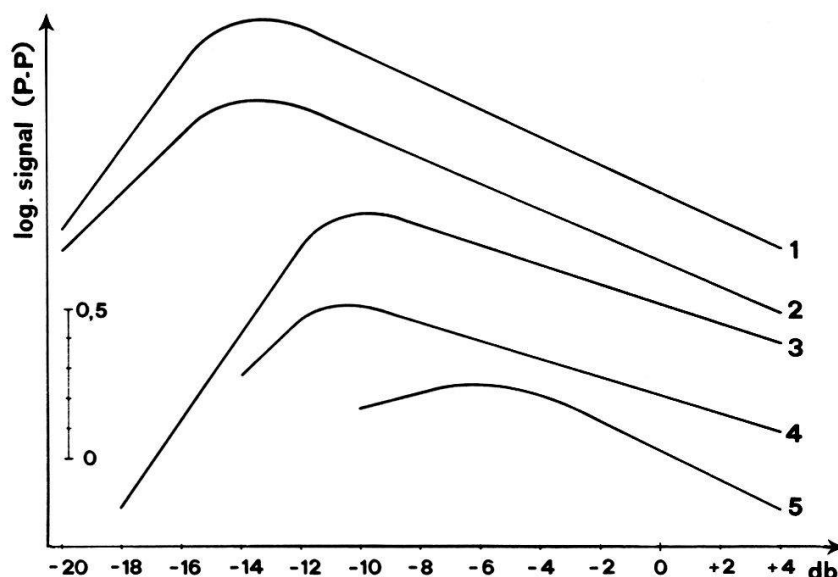


Figure 4

Courbes de saturation en fonction de la puissance HF en db. 1) Référence (Picrylaminocarbazile). 2) Particules de 15 Å à 77°K. 3) Particules de 12 Å à 77°K. 4) Particules de 7 Å à 77°K. 5) Particules de 12 Å à 40°K.

d'un 'paquet de spin' (spins placés dans un même environnement). Pour l'échantillon de 7 Å du tableau II par exemple, la largeur de raie obéit entre 460 MHz et 9300 MHz à l'équation

$$\Delta H_{pp} = 1,99 + 3,210^{-3} H_0 \quad (\text{Champs en gauss})$$

Si l'on admet qu'il n'y a pas de distribution des 'paquets de spins' en champ nul (pas d'élargissement homogène dû à une interaction dipolaire par exemple), on trouve pour les temps de relaxations  $T_2$  et  $T_1$  les valeurs suivantes

$$T_2 = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ sec} \quad \text{sensiblement constant entre } 77^\circ\text{K et } 20^\circ\text{K}$$

$$T_1 = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ sec} \quad \text{à } 77^\circ\text{K et } T_1 \cong 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ sec à } 40^\circ\text{K}$$

D'autre part on a constaté que le facteur  $g$  avait des valeurs comprises dans le domaine

$$2,008 \pm 0,001 \geq g \geq 2,0017 \pm 0,001$$

Il ne semblait pas exister de relation entre la valeur de  $g$  et la taille moyenne des particules. Remarquons que dans nos expériences il y avait nécessairement une distribution des tailles des particules autour de la valeur moyenne. Ce fait complique l'interprétation des résultats et singulièrement le dépouillement des diagrammes de saturation.

## Discussion

Nos résultats sont à comparer à ceux de Gen et Petinov [9], de Saiki et al. [10] et de Mme Taupin [11].

Gen et Petinov [9] observent une augmentation de la largeur de raie de résonance paramagnétique de particules de Lithium lorsque la taille des particules diminue entre

3000 Å et 1300 Å. Cette augmentation de largeur de raie s'explique aisément par la relaxation de surface qui devient importante lorsque le libre parcours moyen des électrons est comparable au diamètre des particules. Le résultat de Gen et Petinov est confirmé par les mesures de Saiki et al. [10] qui trouvent en outre que la raie de résonance paramagnétique se rétrécit fortement lorsque le diamètre des particules diminue entre 1300 Å et 100 Å. Ce phénomène est interprété par les auteurs comme un effet de taille quantique. Les mesures ayant été faites en bande X il faut remarquer que l'égalité  $\delta = \hbar\omega_z$  est satisfaite pour des tailles de l'ordre de 200 Å.

L'interprétation de Saiki et al. est raisonnable, néanmoins il eut été utile de répéter la mesure à des fréquences différentes. Nos travaux prolongent ceux des auteurs cités dans le domaine des faibles tailles:  $7 \text{ \AA} \leq a \leq 18 \text{ \AA}$ . On remarque les faits suivants:

- 1) La largeur de raie est passablement plus grande en bande X dans le domaine de 7 à 18 Å qu'au voisinage de 100 Å. Par contre la largeur de raie en champ nul est sensiblement la même dans nos expériences que dans celles de Saiki et al. pour des particules de l'ordre de 100 Å.
- 2) Le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  pour des particules de 7 à 18 Å dépend de la température, sa valeur est nettement supérieure aux temps de relaxation mesurés par Saiki et al. Des travaux de Saiki et al. et de nos résultats on peut déduire que l'effet de taille quantique se manifeste sur la valeur de  $T_1$  et sur la largeur de raie jusqu'à une taille de 500 Å environ. En dessous de cette dimension on observe encore l'effet de taille quantique jusqu'à des diamètres très petits (de l'ordre de 7 Å) sur la valeur du temps de relaxation transversal  $T_1$ . La largeur de raie est alors affectée d'un élargissement dû probablement au fait que le nombre d'atomes de lithium dans la région superficielle des particules est comparable au nombre d'atomes dans le volume. Cela se traduit au moins par un élargissement hétérogène de la raie de résonance. Le comportement de  $T_1$  peut être rapproché des observations de Mme Taupin [11] qui a mis en évidence dans du LiF irradié une raie de résonance qui se décompose en plusieurs raies étroites caractérisées par des facteurs  $g$  variables. Mme Taupin attribue ces raies aux particules de lithium (amas globulaires). Il n'est évidemment pas possible de faire une comparaison quantitative entre les mesures de Mme Taupin et les nôtres puisque le milieu dans lequel sont dispersées les particules de lithium est très différent dans les deux expériences ( $\text{CO}_2$  et LiF). Néanmoins, il y a une ressemblance qualitative entre ces résultats. On peut conclure qu'il existe pour des particules de lithium entre 1000 Å environ et 7 Å un effet de taille qui peut s'expliquer par la séparation des niveaux d'énergie des électrons de conduction. Pour des très petites particules l'effet ne se manifeste que sur la valeur de  $T_1$ , la raie de résonance paramagnétique étant élargie par le fait que les électrons dans la région superficielle n'ont pas le même environnement que les électrons dans le volume.

## Remerciements

Nous remercions M. A. Châtelain pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui et M. J.-L. Millet qui a construit le spectrographe à 30 MHz et exécuté les mesures sur cet appareil.



## REFERENCES

- [1] H. FRÖHLICH, *Physica* **4**, 406 (1937).
- [2] R. KUBO, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 975 (1962).
- [3] R. DENTON, B. MÜHLSCHLEGEL et D. J. SCALAPINO, *Phys. Rev. B* **7**, 3589 (1972).
- [4] F. MEIER et P. WYDER, *Phys. Rev. Letters* **20**, 181 (1972).
- [5] F. A. MEIER, Thèse, Université de Nimègue (Small Particles and Boundary Conditions) (1973).
- [6] B. W. HOLLAND, *Colloque Ampère XIV*, 468 (North Holland 1967).
- [7] A. KAWABATA, *J. Phys. Soc. Japan* **29**, 902 (1970).
- [8] T. G. CASTNER, *Phys. Rev.* **115**, 1506 (1959).
- [9] M. YA. GEN et V. PETINOV, *Sov. Phys. JETP* **21**, 19 (1965).
- [10] K. SAIKI, T. FUJITA, Y. SHIMIZU, S. SAKOH et N. WADA, *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 447 (1972).
- [11] C. TAUPIN et J. CHAVOLIN, *Colloque Ampère XIV* (North Holland 1967).