

УДК 538.9

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ В КРИСТАЛЛЕ BaF_2 : ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭПР

© 2024 г. В. А. Уланов^{1, 2, *}, И. В. Яцык¹, Р. Б. Зарипов¹, Р. Р. Зайнуллин²,
В. А. Голенищев-Кутузов²

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук» Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия

*E-mail: ulvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

В ионных кристаллах BaF_2 со структурой флюорита синтезированы примесные парамагнитные комплексы $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, представляющие собой стабильный ассоциат трехвалентного иона никеля с междуузельным ионом фтора F_{int} . Изучение молекулярной структуры синтезированных комплексов выполнено методом электронного парамагнитного резонанса на частотах 9.39 и 34.25 ГГц в диапазоне температур от 5 до 250 К. Показано, что в исследуемом комплексе ион $\text{Ni}^{3+}(3d^7, ^4F, S = 3/2)$ замещает катион решетки Ba^{2+} , но, под влиянием F_{int} в соседнем междуузлии октаэдрического типа, смещается в его сторону из центра занятого им координационного куба. Под действием кристаллического поля тетрагональной симметрии электронные спиновые уровни комплекса расщепляются на два крамерсовых дублета, из которых основным оказался дублет $|\pm 1/2\rangle$. Энергетический интервал между дублетами примерно равен 114 ГГц. В спектрах ЭПР наблюдается суперсверхтонкая структура, обусловленная взаимодействиями электронного спинового момента иона никеля с ядрами девяти лигандных ионов фтора. Определены параметры этих взаимодействий.

Ключевые слова: ЭПР, фтористый барий, ион Ni^{3+} , парамагнитный комплекс $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, расщепление в нулевом магнитном поле, суперсверхтонкое взаимодействие

DOI: 10.31857/S0367676524120115, **EDN:** EWJGPK

ВВЕДЕНИЕ

Наш интерес к кристаллам структурной группы флюорита как к кристаллам-матрицам для синтеза сложных парамагнитных центров обусловлен тем, что эти кристаллы обладают широкой полосой прозрачности, химической инертностью ко многим агрессивным средам и достаточно высокой механической прочностью [1]. Некоторые свойства этих кристаллов являются редкими, и их использование может привести к получению материалов с новыми свойствами. Наиболее важными, на наш взгляд, являются две особенности кристаллов этого типа — восьмикратная кубическая координация катионов решетки и наличие “октаэдрических” пустот в их кристаллической структуре [2].

Первая особенность приводит к проблемам додирования этих кристаллов примесями переходных металлов, для которых двухвалентное состояние при

кубической координации является неестественным. Конечно, при некоторых условиях удается внедрить такую примесь в кристалл, но в большинстве случаев при этом реализуется неизовалентное замещение базового катиона. В результате внесенный в кристалл избыточный заряд стимулирует образование в решетке дефектов структуры, привносящих в кристаллическую решетку избыточный заряд противоположного знака. Вторая особенность приводит к необычным процессам кореллированной ионной диффузии собственных и примесных ионов в объеме кристалла при повышенных температурах (к так называемой «суперионной проводимости» [3, 4]).

В работе [5] было установлено, что наиболее ярко это свойство проявляется в кристалле BaF_2 . Позже было показано, что в этом кристалле при достаточно высоких температурах коэффициенты диффузии некоторых примесных ионов оказываются высокими, и еще

в твердой фазе кристалла эти ионы могут приближаться друг к другу и вступать в реакции с образованием сложных стабильных многоядерных структур. Было предположено, что этот кристалл может быть использован для твердофазного синтеза сложных примесных структур без существенного ухудшения его оптических и механических характеристик. Поскольку кристаллы группы флюорита часто используются в качестве диэлектрических подложек в различных приборных структурах наноэлектроники [6, 7], реализация такой возможности позволит создавать приборы, работающие на новых физических принципах.

Целями настоящей работы являлись проверка возможностей синтеза в кристалле BaF_2 новых центров никеля и последующее изучение их молекулярной структуры и магнитных свойств. Вследствие того, что ядра ионов фтора в кристалле BaF_2 обладают достаточно большим ядерным магнитным моментом, в качестве метода изучения структур и магнитных свойств образующихся центров никеля был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе в качестве кристалла-матрицы был использован образец кристалла BaF_2 , выращенного методом Бриджмена в графитовом тигле из химически чистого реактива. Никель был введен в выбранный объем беспримесного кристалла методом диффузии с поверхности [3] при малых температурных градиентах в объеме кристалла-матрицы. Последующий рентгенографический анализ полученных кристаллов $\text{BaF}_2 : \text{Ni}$ не обнаружил в их объемах частиц чужеродных фаз. Исследования приготовленных образцов проводились методом ЭПР при температурах 5–250 К в X -диапазоне на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker) и в Q -диапазоне на спектрометре Elexsys E580 (Bruker), оснащенном криостатом CF935. В обоих случаях температура контролировалась с помощью температурного контроллера ITC503 (Oxford Instruments). Образец приклеивался на кварцевый стержень, который устанавливался в гониометр.

В приготовленных образцах были обнаружены спектры ЭПР центров двух типов. Спектры ЭПР центров первого типа были намного более интенсивными и содержали сложную суперсверхтонкую структуру (ССТС). Центры второго типа были представлены двумя малоинтенсивными бесструктурными линиями, угловые зависимости которых указывали на то, что эти центры имеют целочисленный спиновый момент. Вероятнее всего, центрами второго типа являются ионы Ni^{2+} в позициях катионов решетки. Основное внимание в данной работе было сосредоточено на центрах первого типа.

Спектры ЭПР центров первого типа оказались достаточно хорошо разрешенными в главных ориентациях внешнего постоянного магнитного поля \vec{H}

относительно кристаллографических осей образца $\langle 001 \rangle$. Однако, это разрешение быстро ухудшалось по мере отклонения \vec{H}_0 от этих направлений. Угловые зависимости в спектрах ЭПР центров первого типа указывали на тетрагональную симметрию их магнитных свойств. Параллельно ориентированные центры характеризовались эффективным g -фактором $g_{\text{eff}} = 2.3840 \pm 0.0005$. Перпендикулярно ориентированным центрам соответствовал $g_{\perp\text{eff}} = 4.380 \pm 0.005$. Спектры ЭПР, зарегистрированные в главных ориентациях, и их графические интерпретации представлены на рис. 1–3.

На рис. 1 представлен высокополевой фрагмент полного спектра ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2 : \text{Ni}$, регистрируемый при $T = 20$ К на частоте 9389.6 ± 0.2 МГц в любой из трех главных ориентаций $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Очевидно, что за этот фрагмент спектра ответственен ансамбль парамагнитных комплексов никеля, для которых направление внешнего магнитного поля совпало с их тетрагональной осью симметрии (C_{4v}).

Здесь оказалось возможным разбить наблюдающую группу линий на две одинаковые подгруппы. Спектральный интервал между центрами каждой из подгрупп равен $\delta_7 = 3.63 \pm 0.1$ мТл. Обе эти подгруппы состоят из девяти линий с относительными интенсивностями, приблизительно соответствующими ряду 1:8:28:56:70:56:28:8:1. Такие соотношения между интенсивностями линий ЭПР обычно реализуются, если ядра восьми лигандных ионов с $I = 1/2$ при данном направлении внешнего магнитного поля оказываются магнитно-эквивалентными. Спектральные интервалы между линиями в каждой из двух подгрупп равны $\delta_8 = 1.16 \pm 0.1$ мТл. Наличие в рассматриваемом спектре расщепления δ_7 свидетельствует

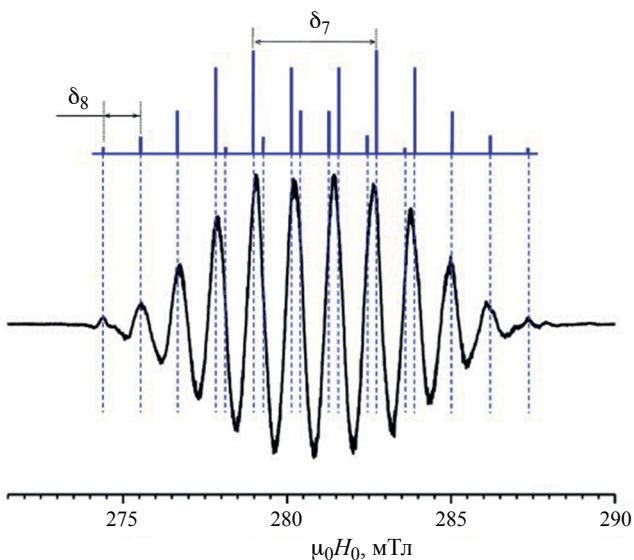


Рис. 1. Вторая производная спектра ЭПР параллельно ориентированных центров первого типа в кристалле $\text{BaF}_2 : \text{Ni} (H_0 \parallel \langle 110 \rangle, T = 20$ К).

о присутствии в составе примесного комплекса девяточного иона никеля, занимающего позицию, необычную для данного кристалла (т. е., междуузельную позицию октаэдрического типа). Центру всей группы линий соответствует $H_0 = 281.41 \pm 0.04$ мТл.

На рис. 2 представлен низкополевой фрагмент спектра ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2:\text{Ni}$, регистрируемый при $T = 20$ К на частоте 9389.4 ± 0.2 МГц в ориентациях $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Этот фрагмент спектра представляет перпендикулярно ориентированные центры.

Здесь наблюдаются четыре подгруппы линий (*A*, *B*, *C* и *D*). Подгруппа *A* представлена пятью парами линий с относительными интенсивностями $1:4:6:4:1$, что указывает на взаимодействие электронного спинового момента исследуемых комплексов с четырьмя магнитно-эквивалентными ядрами с $I = 1/2$ (спектральное расщепление $\delta_5 = 2.63 \pm 0.04$ мТл) и еще с одним таким ядром, не эквивалентным предыдущим (спектральное расщепление $\delta_1 = 1.05 \pm 0.04$ мТл). Как показывает графическое построение, каждая пара линий только что рассмотренной пятерки дополнительно расщепляется ($\delta_5 = 2.07 \pm 0.04$ мТл) на пять пар линий с относительными интенсивностями $1:4:6:4:1$, свидетельствуя о взаимодействии с магнитно-эквивалентными ядрами еще одной четверки лигандных ионов с $I = 1/2$ (подгруппы линий *B*, *C* и *D*). Центру всей группы линий соответствует $H_0 = 153.01 \pm 0.02$ мТл.

На рис. 3 представлен низкополевой фрагмент спектра ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2:\text{Ni}$, регистрируемый при $T = 20$ К на частоте 9389.5 ± 0.2 МГц в ориентациях $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$. Он также соответствует центрам, тетрагональная ось симметрии

которых перпендикулярна вектору внешнего магнитного поля \vec{H}_0 .

В этом спектре наблюдается группа, представленная тремя парами линий (группа *A*), спектральный интервал между которыми $\delta_2 = 3.55 \pm 0.04$ мТл. Очевидно, что за появление линий этой группы ответственны два магнитно-эквивалентных ядра с $I = 1/2$ и еще одно ядро с таким же спиновым моментом. ССТВ с последним характеризуется расщеплением $\delta_1 = 1.05 \pm 0.04$ мТл. Графические построения на рис. 4, показывают, что каждая пара линий группы *A* подвержена дальнейшему расщеплению $\delta_3 = 2.62 \pm 0.04$ мТл, в результате чего появились две группы дополнительных линий (*B* и *C*) с относительными интенсивностями $1:2:1$, что свидетельствует о присутствии в составе комплекса еще двух магнитно-эквивалентных ядер с $I = 1/2$. Наличие в спектре дополнительных двух групп линий (*D* и *E*) обусловлено, по-видимому, четырьмя магнитно-эквивалентными ядрами с $I = 1/2$, ССТВ с которыми характеризуется спектральным расщеплением $\delta_4 = 1.07 \pm 0.04$ мТл.

Вид наблюдавшихся спектров указывает на то, что эффективное значение электронного спинового момента исследуемых центров равно $1/2$.

Качественный анализ условий получения и структуры спектров ЭПР наблюдаемых парамагнитных центров приводит к выводу о том, что эти центры возникли в результате замещения базового катиона решетки Ba^{2+} ионом никеля с полуцелым электронным спиновым моментом S . Предположение о $\text{Ni}^+(3d^9, ^2D)$ можно исключить, поскольку центры, образованные таким ионом были исследованы методом ЭПР в работах [8–10], где наблюдались спектры ЭПР с совершенно другими характеристиками.

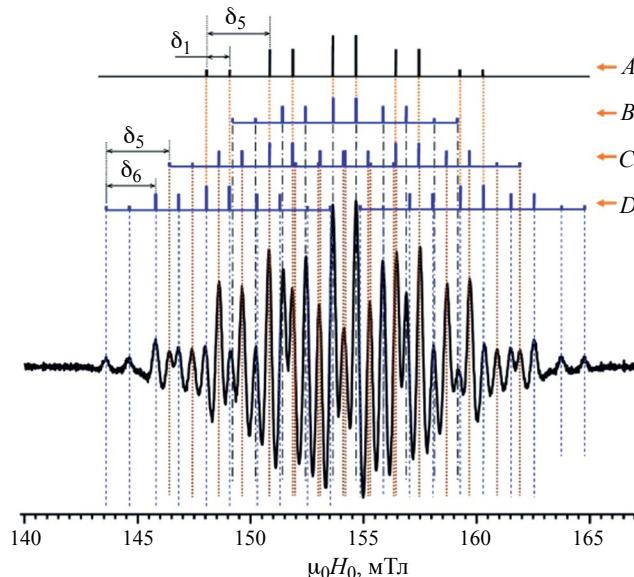


Рис. 2. Вторая производная спектра ЭПР перпендикулярно ориентированных центров первого типа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Ni}(\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle, T = 20$ К).

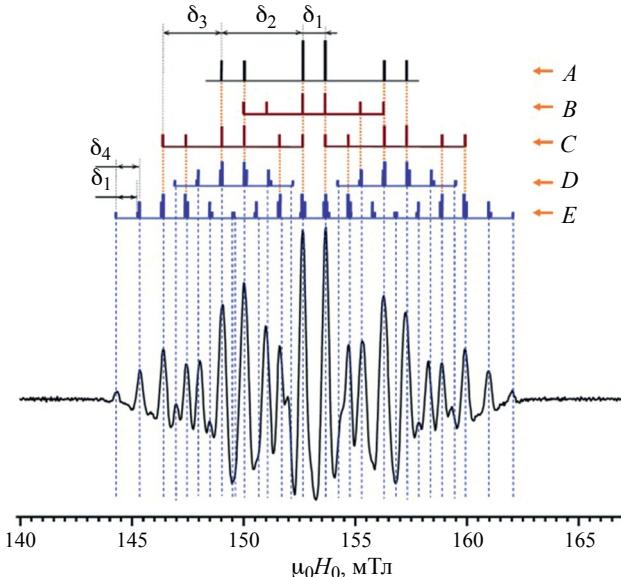


Рис. 3. Вторая производная спектра ЭПР перпендикулярно ориентированных центров первого типа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Ni}(\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle, T = 20$ К).

Поэтому описанные выше спектры ЭПР уверенно можно приписать парамагнитным центрам иона Ni^{3+} , ассоциированного с междуузельным ионом фтора. Как оказалось, последний расположен в центре соседней незанятой ячейки фторовской подрешетки (в междуузлии октаэдрического типа). Таким образом, исследуемым центрам соответствует структурная формула $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(C_{4v})$. Наличие в кристаллической решетке междуузельных ионов $\text{F}^{-}_{\text{int}}$ обусловлено тем, что процесс внедрения примесей никеля в исследуемые образцы осуществлялся в атмосфере инертного газа, содержащего фтор. А тот факт, что в исследуемых образцах присутствовали в основном центры $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(C_{4v})$, говорит об энергетической выгодности их образования.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые комплексы трехвалентного никеля должны характеризоваться электронным спиновым моментом $S = 3/2$. Но в экспериментах, выполненных методом ЭПР, даже в Q -диапазоне не было зафиксировано электронных резонансных переходов между спиновыми дублетами $M_S = \pm 3/2$ и $M_S = \pm 1/2$. Наблюдались лишь переходы между состояниями спинового дублета $M_S = \pm 1/2$. Угловые зависимости положений центров тяжести спектров ЭПР различно ориентированных комплексов соответствовали тетрагональной симметрии кристаллического поля, действующего на каждый примесный ион никеля $\text{Ni}^{3+}(3d^7, ^4F)$. Суперсверхтонкая структура (ССТС) наблюдаемых спектров ЭПР явно указывала на наличие двух групп магнитных ядер, каждая из которых состояла из четырех структурно эквивалентных ядер с $I = 1/2$. Кроме того, несомненным являлось присутствие в составе исследуемых комплексов еще одного ядра с $I = 1/2$. Суперсверхтонкое взаимодействие (ССТВ) с последним характеризуется осевой симметрией. Таким образом, экспериментальные спектры явно указывали на то, что исследуемым комплексам можно приписать структурную формулу $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(C_{4v})$, где F_{int} соответствует междуузельному фтору с осевой симметрией ССТВ. Очевидно, что магнитные свойства таких комплексов могут быть описаны спиновым гамильтонианом (СГ)

представленным в системе координат XYZ (где, например, $X \parallel [001]$, $Y \parallel [110]$ и $Z \parallel [1-10]$). В гамильтониане (1) представлены, в порядке следования: 1) взаимодействие электронного спинового момента иона Ni^{3+} с кристаллическим полем (реализуется с участием спин-орбитального взаимодействия и обычно обозначается как H_{ZFS}); 2) электронное зеемановское взаимодействие с постоянным внешним магнитным полем (ЭЗВ, в формулах обозначим как H_{eZ}); 3) суперсверхтонкие взаимодействия электронного спинового момента комплекса с каждым из девяти ядер ионов $\text{F}^{(i)}$ (ССТВ, обозначим как H_{SHFI} , i нумерует ядра ионов фтора); 4) взаимодействия магнитных моментов ядер ионов $\text{F}^{(i)}$ с внешним постоянным магнитным полем (ЯЗВ, в дальнейшем в формулах будет обозначаться как H_{nZ}).

Описанные выше экспериментальные факты приводят к модели исследуемого комплекса, представленной на рис. 4. Эта модель учитывает то, что взаимодействия с двумя четверками структурно эквивалентных ядер характеризуются различными наборами спектральных характеристик. Это, по-видимому, должно свидетельствовать о смещении иона-комплексообразователя из центра координационного куба параллельно оси тетрагональной симметрии комплекса. Остается проблема — как определить, с ядром какого иона фтора связано то или иное спектральное расщепление в наблюдаемых спектрах ЭПР.

Здесь можно исходить из того, что положительно заряженный ион никеля вероятнее всего смещается в сторону междуузельного иона фтора F_9 , имеющего отрицательный заряд. Поэтому можно полагать, что ядра группы ионов F_5-F_8 взаимодействуют с электронным спиновым моментом комплекса сильнее, чем ядра группы F_1-F_4 . Предположим, что во взаимодействиях никеля с ближайшими к нему ионами фтора (например, с ионом фтора F_8) основной вклад в энергию связи имеет σ -связь. В таком случае параллельная компонента тензора ССТВ с этим лигандом должна быть больше, чем перпендикулярная. Следовательно, в перпендикулярной ориентации $H_0 \parallel X_1$ (см. рис. 4) ион фтора F_4 отвечает за меньшее расщепление между линиями ЛСТС, чем ион фтора F_8 . Из набора расщеплений в перпендикулярном спектре $H_0 \parallel X_1 \{\delta_1, \delta_2, \delta_3, \text{ и } \delta_4\}$ не может быть сомнений относительно δ_1 (рис. 3). Поскольку таким же интервалом разделены пары соседних линий одинаковой

$$\begin{aligned}
 H_S = & B_2^0 O_2^0 + \beta_e (H_x; H_y; H_z) \cdot \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} + \\
 & + \sum_{i=1}^9 \left\{ (S_x; S_y; S_z) \cdot \begin{pmatrix} A_{xx}^{F(i)} & A_{xy}^{F(i)} & A_{xz}^{F(i)} \\ A_{yx}^{F(i)} & A_{yy}^{F(i)} & A_{yz}^{F(i)} \\ A_{zx}^{F(i)} & A_{zy}^{F(i)} & A_{zz}^{F(i)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_x^{F(i)} \\ I_y^{F(i)} \\ I_z^{F(i)} \end{pmatrix} - g_n \beta_n (H_x; H_y; H_z) \begin{pmatrix} I_x^{F(i)} \\ I_y^{F(i)} \\ I_z^{F(i)} \end{pmatrix} \right\}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

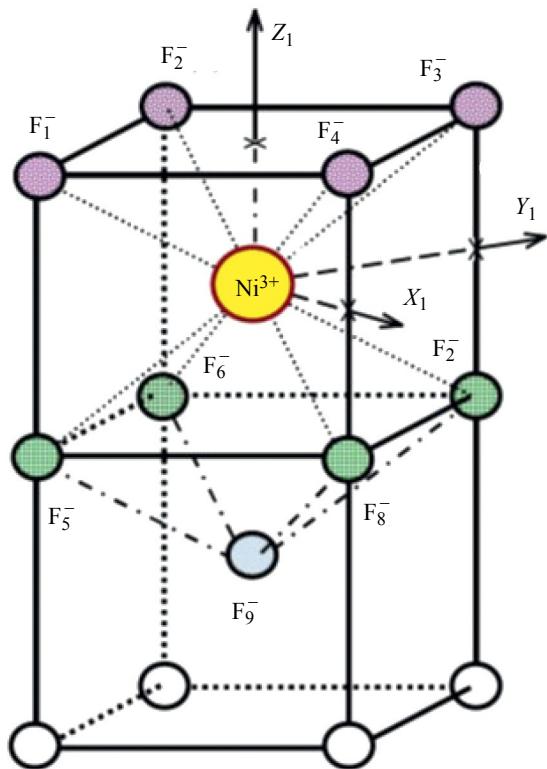


Рис. 4. Модель молекулярной структуры парамагнитного комплекса $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ в кристалле BaF_2 .

интенсивности в перпендикулярных спектрах обоих ориентаций (рис. 2 и 3), то очевидно, что за спектральные расщепления величиной δ_1 ответственен междуузельный ион фтора F_9 . Следует учесть, что в перпендикулярной ориентации $H_0 \parallel X_1$ оси связи иона Ni^{3+} с ионами фтора F_6 и F_8 должны быть под минимальными углами к направлению внешнего магнитного поля H_0 (заметно меньшими 35° из-за предполагаемого смещения иона никеля в направлении междуузельного иона фтора F_9). Поэтому ионы F_6 и F_8 можно характеризовать максимальным спектральным расщеплением $\delta_2 = 3.55$ мТл. Что касается ионов F_5 и F_7 , то в перпендикулярной ориентации $H_0 \parallel X_1$ внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости симметрии ЛСТВ с ядрами этих ионов. Поэтому ионы F_5 и F_7 , вероятнее всего, должны характеризоваться наименьшей величиной наблюдаемых расщеплений ($\delta_4 = 1.07$ мТл). Неожиданным в рассматриваемом спектре ЭПР является то, что здесь наблюдаются группы линий с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1, между которыми реализовался интервал $\delta_4 = 1.07$ мТл. Обычно такие группы возникают в том случае, когда при некотором направлении внешнего магнитного поля четыре лиганда с $I = 1/2$ оказываются магнитно-эквивалентными. В данном случае магнитная эквивалентность может быть только случайной. Поэтому расщепление величиной $\delta_4 = 1.07$ мТл следует приписать не только

ионам F_5 и F_7 , но также и ионам F_1 и F_3 , у которых плоскости симметрии ЛСТВ перпендикулярны направлению внешнего магнитного поля. Поскольку сказанное выше представляется оправданным, то расщепление $\delta_3 = 1.42$ мТл (F_4) следует приписать ядрам ионов F_2 и F_4 .

Поскольку из приведенного выше графического анализа экспериментальных спектров ЭПР следует, что $H_{\text{ZFS}} \gg H_{\text{ez}} \gg H_{\text{SHFI}} \approx H_{\text{nZ}}$, то при вычислении параметров СГ исследуемых комплексов была использована теория возмущений. Соотношения $H_{\text{ZFS}} \gg H_{\text{ez}} \gg H_{\text{SHFI}} \approx H_{\text{nZ}}$ позволили выполнить вычисления в два этапа. На первом этапе были проведены расчеты только в пространстве электронных переменных. Т.е., рассматривался укороченный спиновый гамильтониан $H_{\text{S}}^{\text{sh}} (i=1,2,3)$, включающий в себя только H_{ZFS} и H_{ez} и представленный в трех системах координат: СК(1), СК(2) и СК(3). Направления осей СК(1) относительно рассматриваемой модели комплекса представлены на рис. 4. Ось Z_2 системы СК(2) перпендикулярна оси тетрагональной симметрии комплекса (C_{4v}), но параллельна одной из осей C_4 кристалла. Ось Z_3 системы СК(3) перпендикулярна оси комплекса C_{4v} , но параллельна одной из осей C_2 кристалла.

Целью анализа гамильтониана $H_{\text{S}}^{\text{sh}}(i)$ являлось вычисление энергий электронных спиновых уровней различно ориентированных комплексов, определение параметров взаимодействий H_{ZFS} и H_{ez} и вычисление значений элементов матриц операторов $S_{x,i}$, $S_{y,i}$ и $S_{z,i}$ в базисе собственных функций $H_{\text{S}}^{\text{sh}}(i)$. При этом были использованы резонансные значения внешнего постоянного магнитного поля, полученные в X - и Q -диапазонах и соответствующие центрам тяжести спектров ЭПР трех групп различно ориентированных комплексов $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$. Для двух микроволновых частот ($f_1 = 9389.6$ МГц и $f_2 = 34247$ МГц) эти величины здесь обозначены как H_{res1} и H_{res2} . Очевидно, что для параллельно ориентированных комплексов ($\text{C}_{4v} \parallel H_0$, СК(1)) собственными функциями гамильтониана,

$$H_{\text{S}}^{\text{sh}} = B_2^0 O_2^0 + \beta_{\text{e}} g_{\parallel} S_{z1} H_0, \quad (2)$$

являются собственные функции оператора S_{z1} . Экспериментально установлено, что для такой ориентации $H_{\text{res1}} = 261.4$ мТл и $H_{\text{res2}} = 1026.3$ мТл. Эти величины, соответствуют одному и тому же значению эффективного g -фактора $g_{\text{eff}} = 2.3840$, причем $g_{\parallel} = g_{\text{eff}}$. Независимость величины g_{eff} от диапазона используемых частот указывает на то, что по спектрам ЭПР параллельно ориентированных комплексов определить параметр расщепления в нулевом магнитном поле (B_0^0) невозможно.

При решении этой проблемы более информативным оказывается анализ экспериментальных фактов, полученных из спектров ЭПР перпендикулярно ориентированных комплексов, для которых $\text{C}4v \perp H_0 \parallel$

$<100>$ или $C4v \perp H_0 \parallel <110>$. Поскольку в первом случае спектр перпендикулярных комплексов зарегистрирован при направлении поля \vec{H}_0 параллельно оси симметрии кристалла C_4 , а во втором случае параллельно оси симметрии C_2 , для краткости изложения назовем эти ориентации C_4 и C_2 , соответственно. В этих ориентациях четыре собственных значения гамильтониана

$$H_S^{\text{sh}} = B_2^0 \left(-\frac{1}{2} O_2^0 + \frac{3}{2} O_2^2 \right) + \beta_e g_{\perp} S_{z,i} H_0 \quad (3)$$

зависят от параметров B_2^0 и g_{\perp} значительно более сложным образом (отметим, что здесь $i = 2$ соответствует системе координат $CK(2)$, а $i = 3 - CK(3)$). Аналитические выражения для собственных значений $CG(3)$ находятся из двух секулярных уравнений второго порядка. В результате получаются энергии состояний двух электронных спиновых дублетов, $|\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 1/2\rangle$. Нижним является дублет $|\pm 1/2\rangle$, о чем говорит наблюдавшееся в настоящей работе монотонное убывание интенсивностей линий ЭПР с возрастанием температуры. Найдено, что энергии верхнего спинового дублета определяются равенствами:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{(I)} &= \frac{(+h_{eZ}) + \sqrt{(6B_2^0 - h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= \frac{h_{eZ}}{2} + \frac{(6B_2^0 - h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 - h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_1^I, \\ \varepsilon_1^{(II)} &= \frac{(-h_{eZ}) + \sqrt{(6B_2^0 + h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= -\frac{h_{eZ}}{2} + \frac{(6B_2^0 + h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 + h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_1^{II}. \end{aligned} \quad (4)$$

Им соответствуют собственные функции:

$$\begin{aligned} \Phi_1^I &= \left\{ \frac{c_1^{(I)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_2^{(I)}}{2} \right\} |+3/2\rangle + \\ &+ \left\{ \frac{\sqrt{3} c_1^{(I)}}{2} - \frac{c_2^{(I)}}{2} \right\} |-1/2\rangle; \\ \Phi_1^{II} &= \left\{ \frac{\sqrt{3} c_1^{(II)}}{2} - \frac{c_2^{(II)}}{2} \right\} |+1/2\rangle + \\ &+ \left\{ \frac{c_1^{(II)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_2^{(II)}}{2} \right\} |-3/2\rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Энергии нижнего спинового дублета определяются равенствами:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{(I)} &= \frac{(+h_{eZ}) - \sqrt{(6B_2^0 - h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= \frac{h_{eZ}}{2} - \frac{(6B_2^0 - h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 - h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_2^I, \\ \varepsilon_2^{(II)} &= \frac{(-h_{eZ}) - \sqrt{(6B_2^0 + h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= -\frac{h_{eZ}}{2} - \frac{(6B_2^0 + h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 + h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_2^{II}. \end{aligned} \quad (6)$$

Им соответствуют собственные функции:

$$\begin{aligned} \Phi_2^I &= \left\{ -\frac{c_2^{(I)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_1^{(I)}}{2} \right\} |+3/2\rangle - \\ &- \left\{ \frac{\sqrt{3} c_2^{(I)}}{2} + \frac{c_1^{(I)}}{2} \right\} |-1/2\rangle; \\ \Phi_2^{II} &= -\left\{ \frac{\sqrt{3} c_2^{(II)}}{2} + \frac{c_1^{(II)}}{2} \right\} |+1/2\rangle + \\ &+ \left\{ -\frac{c_2^{(II)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_1^{(II)}}{2} \right\} |-3/2\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

В выражениях (4) – (7) использованы обозначения: h_{eZ} – энергия электронного зеемановского взаимодействия; $c_1 c_2$ – коэффициенты разложения собственных функций гамильтониана (3) по собственным функциям оператора S_{z1} при $h_{eZ} = 0$.

Экспериментально показано, что в X - и Q -диапазонах эффективное значение g -фактора в перпендикулярных ориентациях исследуемого комплекса оказывается различным, но эти значения отличаются мало: $g_{\text{eff}} = 4.385$ при $f_{\text{mw}} = 9389.6$ МГц; $g_{\text{eff}} = 4.375$ при $f_{\text{mw}} = 34247$ МГц. Однако, наблюдаемая зависимость g_{eff} от величины постоянного внешнего магнитного поля явно говорит о влиянии верхнего электронного спинового дублета $|\pm 3/2\rangle$ на зеемановское расщепление нижнего спинового дублета $|\pm 1/2\rangle$. С другой стороны, эта зависимость g_{eff} от h_{eZ} оказалась слабой, что свидетельствует о большом энергетическом интервале между дублетами $|\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 1/2\rangle$.

Величина параметра начального расщепления электронных спиновых уровней энергии (B_2^0) и истинное значение g -фактора для перпендикулярной ориентации комплекса (g_{\perp}) были определены из уравнений $(\varepsilon_2^{(I)} - \varepsilon_2^{(II)}) = f_{\text{mw}}$, записанных для двух экспериментальных значений частоты микроволнового поля в резонаторе ($f_{\text{mw1}} = 9389.6$ МГц и $f_{\text{mw2}} = 34247$ МГц) и соответствующих им резонансных значений внешнего магнитного поля ($H_{\text{res1}} = 153.01$ мТл и $H_{\text{res2}} = 559.41$ мТл). Оказалось, что в $B_2^0 = 19000 \pm 4000$ МГц и $g_{\perp} = 2.187 \pm 0.002$. При

этом точность определения указанных параметров связана с неучтеными величинами второго порядка теории возмущений. При наблюдаемых ширинах линий ЭПР такую точность можно считать достаточной.

Следующим шагом теоретического анализа результатов эксперимента является расчет параметров CCTB, каковыми являются величины элементов тензоров CCTB, $A^{F(i)}$ (см. (1)). Поскольку не рассмотренные еще операторы CCTB и ЯЗВ, H_{SHFI} и H_{nZ} , являются величинами одного порядка малости, при расчете параметров CCTB эти операторы должны быть учтены одновременно. Учет соотношений $H_{\text{ZFS}} \gg H_{\text{eZ}} \gg H_{\text{SHFI}} \approx H_{\text{nZ}}$ в расчетах параметров CCTB с лигандными ионами $F_1 - F_9$ позволяет считать взаимодействия ядерных магнитных моментов через электронную спиновую плотность незначительными и рассматривать CCTB с ядром каждого из этих лигандов независимо от других ядер. Поэтому в главных ориентациях парамагнитного комплекса относительно внешнего магнитного поля из каждой группы магнитно эквивалентных ядер можно рассматривать лишь одно ядро, считая, что CCTB с остальными ядрами этой группы характеризуется такой же энергией. Именно такой подход был использован в настоящих расчетах.

Относительно небольшие величины энергий CCTB и ЯЗВ позволяют выполнять расчет с точностью первого порядка теории возмущений, рассматривая CCTB и ЯЗВ только в базисе электронных спиновых функций нижнего крамерсовского дублета, $\{\Phi_2^I, \Phi_2^{II}\}$. В качестве ядерных базисных функций будут использованы собственные функции оператора $I_z^{F(i)}$, представленного в соответствующей системе координат. Таким образом, базисом представления операторов CCTB и ЯЗВ можно считать четыре функции — $|\Phi_2^I\rangle |m_I = \pm 1/2\rangle$ и $|\Phi_2^{II}\rangle |m_I = \pm 1/2\rangle$. Тот факт, что ось квантования рассматриваемого ядерного магнитного момента в каждой из главных ориентаций направлена относительно оси симметрии комплекса различным образом, учитывается соответствующей трансформацией формы тензоров CCTB.

Вид тензоров $A^{F(i)}$ для каждого лигандного иона фтора $F(i = 1 - 9)$ различен в зависимости от выбранной системы координат. Но для каждой группы структурно эквивалентных фторов должен быть минимальный набор независимых параметров CCTB, определяющих компоненты тензоров $A^{F(i)}$ данной группы. В исследуемом комплексе $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-} (C_{4v})$ восемь лигандных ионов фтора лежат в плоскостях симметрии комплекса. Следовательно, CCTB с каждым из этих лигандов должно характеризоваться пятью независимыми параметрами, $A_1 - A_5$. Но в ЭПР удается определить только симметричную часть тензора CCTB, поэтому можно говорить о четырех параметрах $A_1 - A_4$. Поскольку каждая из двух групп структурно эквивалентных лигандов должна характеризоваться различными наборами параметров $A_1 - A_4$, то в дальнейшем параметры

CCTB, относящиеся к группе ионов $(F_1 - F_4)$, будут снабжены верхним индексом « a », а параметры группы ионов $(F_5 - F_8)$ — верхним индексом « b ». Ион F_9 , расположенный на оси симметрии комплекса C_{4v} , поэтому ему должен соответствовать диагональный тензор с компонентами A_{\parallel} и A_{\perp} .

В нулевом порядке теории возмущений энергии электронно-ядерных состояний выбираются равными собственным значениям оператора H_S^{sh} . Как отмечено выше, в качестве базисных функций выбираются собственные функции этого оператора, относящиеся только к нижнему электронному спиновому дублету, Φ_2^I и Φ_2^{II} . В указанном базисе строится матрица оператора $H_{\text{SI}} = H_{\text{SHFI}} + H_{\text{nZ}}$. В первом порядке ТВ матричными элементами этого оператора между состояниями электронного спинового дублета можно пренебречь. Таким образом, остается проблема диагонализации двух матриц второго порядка, одна из которых представлена в базисе функций $|\Phi_2^I\rangle |m_I = \pm 1/2\rangle$, а базисом другой матрицы являются функции $|\Phi_2^{II}\rangle |m_I = \pm 1/2\rangle$. Результатом решения этой проблемы явились следующие значения параметров CCTB с лигандами $F_1 - F_8$:

$$\begin{aligned} A_1^a &= -81 \pm 2 \text{ МГц}; A_2^a = 32 \pm 2 \text{ МГц}; \\ A_3^a &= 38.7 \text{ МГц}; |A_4^a| = 5 \pm 2 \text{ МГц}. \\ A_1^b &= -108 \pm 2 \text{ МГц}; A_2^b = 33 \pm 2 \text{ МГц}; \\ A_3^b &= 39 \pm 2 \text{ МГц}; |A_4^b| = 17 \pm 2 \text{ МГц}. \end{aligned}$$

Параметры CCTB с междуузельным ионом F_9 : $A_{\parallel} = 121 \pm 5 \text{ МГц}$; $|A_{\perp}| = 32 \pm 1 \text{ МГц}$.

Следует отметить, что в температурном диапазоне 5–250 К изменения в величинах указанных выше параметров не превышали 0.8 %. Было установлено, что интенсивности линий спектров ЭПР исследуемых парамагнитных комплексов с повышением температуры уменьшаются и при $T = 180 \text{ К}$ лишь незначительно превышают уровень шумов.

Данное исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00402, <https://rscf.ru/project/23-22-00402/>. ЭПР-измерения выполнены с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayes W. Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational and defect properties. Oxford: Clarendon Press, 1974. 414 p.
2. Gehlhoff W., Ulrich W. // Phys. Stat. Sol. B. 1980. V. 102. P. 11.

3. Dorenbos P. Mechanism of ionic transport in rare earth doped alkaline earth fluorides. Druk: Krips Repro Meppel, 1988. 168 p.
4. Boyce J.B., Huberman B.A. // Phys. Reports. 1979. V. 51. P. 189.
5. Уланов В.А., Зарипов М.М., Фазлижанов И.И. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 9. С. 1596; Ulanov V.A., Zaripov M.M., Fazlizhanov I.I. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 9. P. 1655.
6. Зиновьев В.А., Зиновьева А.Ф., Володин В.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 9. С. 608; Zinov'yev V.A., Zinov'yeva A.F., Volodin V.A. et al. // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 9. P. 628.
7. Маслов А.Ю., Прошина О.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 896; Maslov A.Yu., Proshina O.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 786.
8. Alonso P.J., Casas-Gonzalez J., Alcal R., den Hartog H.W. // Radiat. Eff. 1983. V. 73. P. 215.
9. Alonso P.J., Casas Gonzalez J., den Hartog H.W., Alcala R.A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 2722.
10. Alonso P.J., Casas Gonzalez J., den Hartog H.W., Alcala R.A. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1983. V. 16. P. 3593.
11. Mabbs F.E., Collison D. Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds. Elsevier Science Publishers, 1992. 1326 p.
12. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 672 с.

Structure and magnetic properties of impurity complexes $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ in the BaF_2 crystal: EPR study data

V.A. Ulanov^{1,2,*}, I.V. Yatsyk¹, R.B. Zaripov¹, R.R. Zainullin², V.A. Golenishchev-Kutuzov²

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia

²Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: ulvlad@inbox.ru

Impurity paramagnetic complexes $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, which are a stable associate of a trivalent nickel ion with an interstitial fluorine ion $\text{F}^{-\text{int}}$, have been synthesized in a fluorite structure BaF_2 ionic crystals. The molecular structure of the synthesized complexes was studied by the method of electron paramagnetic resonance at frequencies of 9.39 and 34.25 GHz in the temperature range from 5 to 250 K. It is shown that in the studied complex, the Ni^{3+} ion ($3d^7$, 4F , $S = 3/2$) replaced the lattice cation Ba^{2+} , but, under the influence of $\text{F}^{-\text{int}}$ in the neighboring internode of the octahedral type, shifted towards it from the center of the coordination cube occupied by it. Under the influence of the tetragonal symmetry crystal field, the electron spin levels of the complex split into two Kramers doublets $|\pm 1/2\rangle$, of which the doublet turned out to be the main one. The energy interval between doublets is approximately 114 GHz. A super-superfine structure is observed in the EPR spectra due to the interactions of the electron spin moment of the nickel ion with the nuclei of nine ligand fluorine ions. The parameters of these interactions are defined.

Keywords: EPR, barium fluoride, Ni^{3+} ion, paramagnetic complex $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, zero field splitting, superhyperfine interaction.