

УДК 538.9

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИМЕСНЫХ ДИМЕРОВ $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ В ИОННОМ КРИСТАЛЛЕ $\text{BaF}_2:\text{Cu}$

© 2023 г. Р. Б. Зарипов^{1, *}, В. А. Уланов^{1, 2}, Р. И. Калимуллин²

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: rb.zaripov@knc.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

В синтезированных кристаллах BaF_2 с примесными ионами меди образуются димеры $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ с антиферромагнитной связью между спинами ионов меди. Изучение молекулярной структуры синтезированных димеров выполнено методом электронного парамагнитного резонанса на частотах 9.3 и 34.2 ГГц в диапазоне температур от 5 до 150 К. Показано, что ионы $^{63}\text{Cu}^{3+}$ и $^{63}\text{Cu}^{2+}$ заместили соседние катионы Ba^{2+} в решетке, образовав димер, с осью связи параллельной одной из кристаллографических осей $\langle 110 \rangle$. Установлено, что между ионами меди в синтезированном димере действует обменное взаимодействие антиферромагнитного типа и что его основным спиновым состоянием является дублет со спином $S = 1/2$. Определены параметры электронного зеемановского взаимодействия, часть параметров сверхтонкого и квадрупольного взаимодействия ионов $^{63}\text{Cu}^{3+}$ и $^{63}\text{Cu}^{2+}$, а также часть параметров лигандного сверхтонкого взаимодействия с двумя эквивалентными ионами F^- .

DOI: 10.31857/S0367676523703052, EDN: QKCQAV

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл фтористого бария (BaF_2) относится к группе флюорита. В решетке кристаллов этой группы каждый катион (Ba^{2+}) окружен восемью анионами (F^-), расположенными на вершинах правильного куба. В свою очередь, координационными многогранниками анионов являются правильные тетраэдры. При легировании кристаллов группы флюорита ионы примесного металла внедряются в катионные позиции и оказываются в кубическом кристаллическом поле. В таком поле основные орбитальные состояния большинства ионов переходных металлов оказываются вырожденными, вследствие чего в образовавшемся кубическом комплексе d -иона обычно реализуется эффект Яна–Теллера [1], статическим проявлением которого является деформация координационного куба примесного иона.

Известно (см., например, [2]), что вид ян-теллеровских искажений координационных кубов примесных ян-теллеровских d^9 -ионов в кристаллах группы флюорита зависит от величины $\eta =$

$$= \frac{4(r_{\text{imp}} + r_{\text{an}})}{\sqrt{3}a_0},$$
 где a_0 определяет размер координационного куба, а r_{imp} и r_{an} – ионный радиус примесного d^9 -иона и решеточного аниона F^- . При $\eta = 0.83$ высока вероятность образования в кристалле парамагнитного комплекса типа $([\text{MeF}_2 \text{F}_6]^{6-}, D_{3d})$, характеризующегося тригональной симметрией молекулярной структуры. При $0.79 < \eta < 0.83$ образуются орторомбические комплексы типа $([\text{MeF}_4 \text{F}_4]^{6-}, D_{2h})$, а при $\eta < 0.79$ – комплексы нецентрального примесного d^9 -иона, $([\text{MeF}_4 \text{F}_4]^{6-}, C_{4v})$. В частности, легирование кристалла BaF_2 медью привело к замещению катиона Ba^{2+} ионом $\text{Cu}^{2+}(3d^9, {}^2D, S = 1/2)$ и образованию парамагнитного комплекса $[\text{CuF}_4\text{F}_4](\text{C}_{4v})$ со значительным электрическим дипольным моментом [3]. Оказалось, что наличие дипольного момента связано со смещением иона Cu^{2+} из позиции замещенного им катиона Ba^{2+} параллельно кристаллографической оси $\langle 001 \rangle$ примерно на расстояние $\delta \approx 0.1$ нм. Естественно, что при этом лиганды примесного иона сместились в новые равновесные положения.

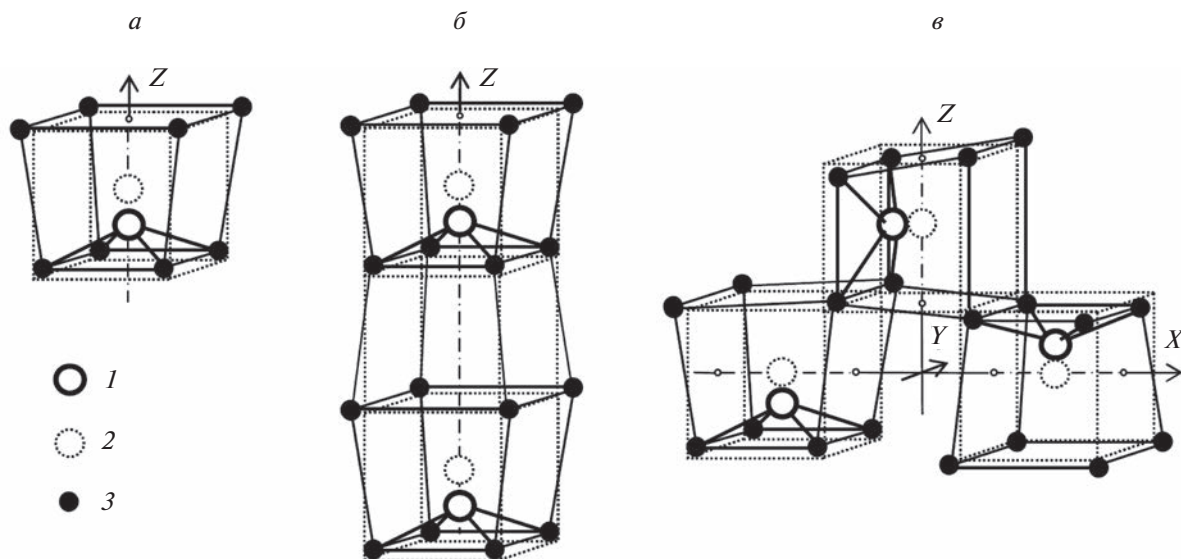


Рис. 1. Модели молекулярных структур примесных мономеров (а), димеров (б) и тримеров (в) меди в кристалле $\text{BaF}_2\text{:Cu}$.

В работах [2–4] было выяснено, что в кристалле BaF_2 при достаточно высоких температурах коэффициенты диффузии примесных ионов оказываются высокими и еще в твердой фазе кристалла эти ионы могут приближаться друг к другу. В такой ситуации между ними может возникнуть взаимодействие через поле ян-теллеровских деформаций. В тех случаях, когда такое взаимодействие характеризуется отрицательной энергией, примесные комплексы могут вступать друг с другом в реакции с образованием сложных стабильных многоядерных структур. Наиболее удачными оказались эксперименты с легированием кристаллов фтористого бария примесными ионами меди. Было обнаружено, что кроме парамагнитных комплексов одиночных примесных ионов Cu^{2+} (мономеров), в кристаллах возникают также парамагнитные комплексы, образованные связанными обменными взаимодействиями двумя и тремя ионами Cu^{2+} (димеры и тримеры меди). Модели молекулярных структур этих комплексов представлены на рис. 1.

На рис. 1 окружности, обозначенные цифрой 1, определяют положения примесных ионов Cu^{2+} , замещивших катион решетки Ba^{2+} . Положения этих катионов до замещения показаны пунктирными окружностями (обозначены цифрой 2), а их координационные кубы до момента замещения нарисованы пунктирными линиями. Смещение иона Cu^{2+} из позиции замещенного им катиона Ba^{2+} является следствием эффекта Яна–Теллера. В результате такого перемещения иона Cu^{2+} в нецентральное положение, ближайшие к нему восемь ионов F^- релаксируют в новые равновесные

положения (показаны черными кружками, обозначенными цифрой 3). Химические связи каждого из ионов Cu^{2+} с ближайшими к ним четырьмя ионами фтора, проявившиеся в лигандной сверхтонкой структуре спектров ЭПР, утрированно показаны отрезками прямых линий. На рис. 1 видно, что фрагментами образовавшихся димеров и тримеров являются мономеры меди, $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(\text{C}_{4v})$, которые также присутствуют в исследуемых кристаллах $\text{BaF}_2\text{:Cu}$.

Установлено, что, в зависимости от концентрации примеси и условий синтеза, относительная концентрация димеров или тримеров меди в легированном кристалле может превышать концентрацию мономеров двухвалентной меди [2–4]. Эти факты свидетельствуют о том, что синтез рассматриваемых многоядерных примесных кластеров происходит в твердой фазе и их стабильность определяется наличием эффективного взаимодействия между примесными комплексами $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(\text{C}_{4v})$ даже при высоких температурах. Таким образом, являясь суперионным проводником [5], кристалл фтористого бария может быть использован в качестве среды для твердофазного синтеза многоядерных парамагнитных кластеров ян-теллеровских ионов, обладающих сложной системой электронно-ядерных уровней энергии.

Целями настоящей работы являлись проверка возможностей синтеза в кристалле BaF_2 кластеров меди с иной молекулярной структурой 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

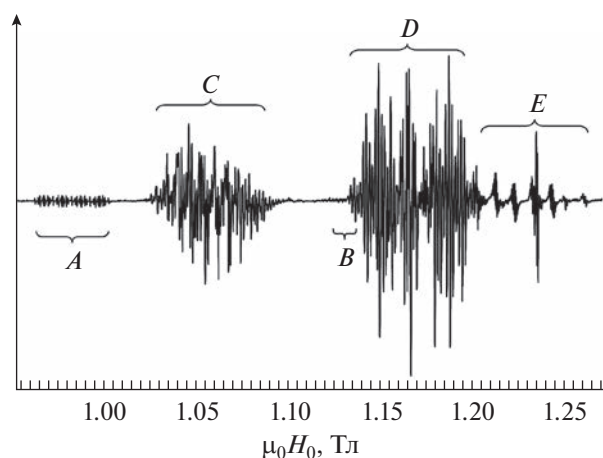


Рис. 2. Спектр ЭПР образца $\text{BaF}_2\text{:Cu}$, зарегистрированный в ориентации $\overline{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ ($T = 80 \text{ K}$, $f_{mw} = 34135 \text{ МГц}$).

качестве наиболее эффективного метода изучения структур и магнитных свойств образующихся продуктов реакций между примесными парамагнитными ионами меди в объеме этого кристалла рассматривался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Именно этот метод был выбран в качестве основного в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе в качестве кристалла-матрицы был использован кусок кристалла BaF_2 , выращенного методом Бриджмена в графитовом тигле из химически чистого реактива. Медь (изотоп ^{63}Cu) была введена в объем выбранного образца методом диффузии с поверхности [5]. В отличие от [3] в данном случае процесс внедрения меди в кристалл BaF_2 производился в условиях малых температурных градиентов в объеме кристалла-матрицы. Рентгенографический анализ не обнаружил в объеме полученных кристаллов $\text{BaF}_2\text{:Cu}$ включений чужеродных фаз. Исследования приготовленных образцов проводились методом ЭПР на спектрометре Elexsys E580 (Bruker). Спектрометр оснащен коммерческими резонаторами ER4118MD5-W1 (X-диапазон частот) и ER5106QTW (Q-диапазон частот), которые помещались в криостат CF935. Температура контролировалась с помощью температурного контроллера ITC 503 (Oxford). Образец приклеивался на кварцевый стрежень, который устанавливался в гониометр. В работе использовался программируемый одноосный гониометр ER218PG1 (Bruker) с разрешением 0.125° и рабочим диапазоном 360° .

На рис. 2 представлен спектр ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2\text{:}^{63}\text{Cu}$, зарегистрированный при $T = 80 \text{ K}$, на частоте 34135 МГц в ори-

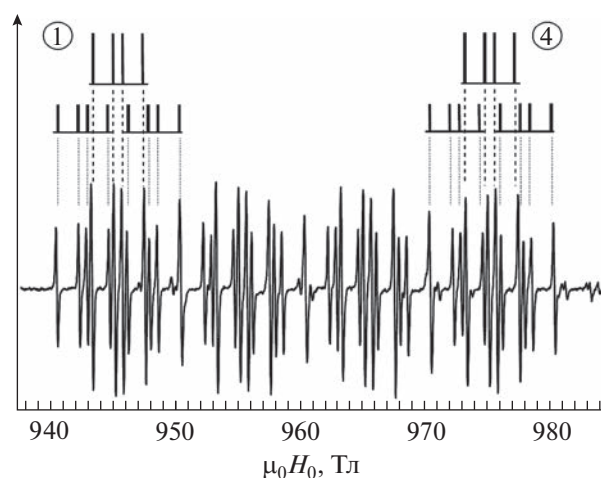


Рис. 3. Спектр ЭПР новых двухядерных комплексов меди в кристалле $\text{BaF}_2\text{:Cu}$, зарегистрированный в ориентации $\overline{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ ($T = 80 \text{ K}$, $f_{mw} = 34135 \text{ МГц}$).

ентации $\overline{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$. На зарегистрированном спектре видны, как минимум, пять групп линий (A–E), из которых группа C соответствует наложенным друг на друга линиям спектров ЭПР мономеров и димеров меди, ориентированных своими тетрагональными осями параллельно внешнему магнитному полю H_0 . Их свойства описаны в работе [3]. Группа D соответствует этим же примесным комплексам, но ориентированным перпендикулярно H_0 . Группа E связана с примесными центрами Mn^{2+} , которые были введены в кристалл в качестве пробных зондов. Новые комплексы примесной меди проявили себя группами линий A и B. Фрагмент спектра ЭПР, обозначенный на рис. 2 буквой A, показан отдельно на рис. 3.

Кроме линий спектра ЭПР на рис. 3 приведена диаграмма, которая указывает на наличие групп линий, связанных с двухядерным парамагнитным комплексом меди. Видно, что спектр в целом представлен четырьмя эквидистантно расположенными группами линий (1–4). Число групп линий явно указывает на присутствие в кристалле ядра меди (ядро ^{63}Cu № 1, $I_{\text{Cu}} = 3/2$). Каждая из этих групп состоит из трех подгрупп линий, одинаковых по структуре, но относительные интенсивности линий этих подгрупп соответствуют соотношению 1 : 2 : 1. Данные подгруппы состоят из четырех линий равной интенсивности, что свидетельствует о наличии в обнаруженном комплексе второго ядра меди (№ 2). Что касается соотношения интенсивностей линий подгрупп, 1 : 2 : 1, этот факт указывает на присутствие в комплексе двух эквивалентных ионов фтора (^{19}F , $I_{\text{F}} = 1/2$), с которыми два иона меди взаимодействуют по механизму лигандного сверхтонкого взаимодействия.

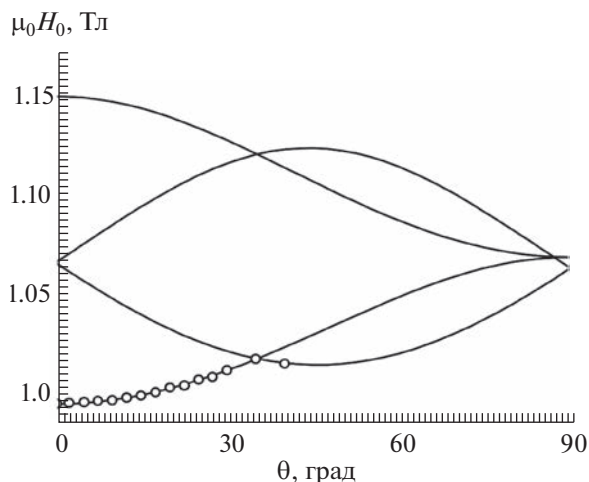


Рис. 4. Угловая зависимость положения центра группы линий *A*, построенная по данным изучения спектров ЭПР в *Q*-диапазоне ($f_{mw} = 34193$ МГц) при $T = 80$ К.

Таковую же подробную расшифровку для группы линий *B* провести не получилось, поскольку эти относительно слабые линии оказались наложенными на значительно более интенсивные линии от мономеров и димеров меди. Однако принадлежность этой группы к обнаруженным новым комплексам меди была установлена из данных изучения угловой зависимости положений линий группы *A*. Эти зависимости были получены по данным ЭПР в *X*- и *Q*-диапазонах частот. Совместный анализ этих данных позволил преодолеть проблемы, связанные с наложениями друг на друга линий ЭПР четырех различных парамагнитных центров, присутствующих в исследуемом кристалле. Угловая зависимость положения центра группы линий *A*, построенная по данным изучения спектров ЭПР в *Q*-диапазоне, представлена на рис. 4. На этом рисунке ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ соответствует угол $\theta = 0^\circ$, а ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ — угол $\theta = 90^\circ$. Видно, что последовательностью вращений в различных кристаллографических плоскостях центр группы линий *A* (рис. 2) можно совместить с центром группы *B* ($H_0 = 1150.4$ мТл). Угловая зависимость на рис. 4 соответствует вращению вектора $\vec{H}_0$ в кристаллографической плоскости (110) . Экспериментальные точки представлены кружочками, сплошные линии соответствуют расчету.

Исходным пунктом для расчета явился экспериментальный факт, что эффективный *g*-фактор для линий группы *A* имеет одно и то же значение как в *X*- так и в *Q*-диапазоне. Это явно говорит о том, что линии этой группы соответствуют резонансным переходам между состояниями крамеровского дублета. Поскольку эти линии наблюдаются и при температуре 5 К, то, очевидно, этот

дублет является основным. Следует отметить, что линии ЭПР рассматриваемого комплекса уверенно наблюдаются в интервале температур 5–150 К. При этом параметры наблюдаемых сверхтонких и суперсверхтонких взаимодействий практически остаются неизменными (в пределах точности измерений).

Расчет спектральных характеристик исследуемого парамагнитного комплекса был проведен со спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида:

$$H_S = \beta_e (SgH_0) + \sum_{i=1}^2 [(Sa^{(i)}I^{\text{Cu}(i)}) + (I^{\text{Cu}(i)}Q^{(i)}I^{\text{Cu}(i)}) - g_n^{\text{Cu}(i)}\beta_n(I^{\text{Cu}(i)}H_0) + \sum_{j=1}^2 [(SA^{(j)}I^{\text{F}(j)}) - g_n^{\text{F}(j)}\beta_n(I^{\text{F}(j)}H_0)], \quad (1)$$

где *S* — оператор эффективного спинового момента комплекса; $I^{\text{Cu}(i)}$ — оператор спинового момента *i*-го ядра ^{63}Cu ($I^{\text{Cu}} = 3/2$); $I^{\text{F}(j)}$ — оператор спинового момента *j*-го ядра ^{19}F ($I^{\text{F}} = 1/2$); *g* — тензор электронного зеемановского взаимодействия (ЭЗВ); g_n^{Cu} — ядерный *g*-фактор меди (предполагается, что ядерное зеемановское взаимодействие (ЯЗВ) изотропно и эта величина одинакова для обоих ионов меди); g^{F} — ядерный *g*-фактор фтора; $a^{(i)}$ — тензор сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с *i*-ым ядром меди; $Q^{(i)}$ — тензор квадрупольного взаимодействия (КВ) *i*-го ядра меди; $A^{(j)}$ — тензор лигандного сверхтонкого взаимодействия с *j*-ым ядром фтора; β_n — ядерный магнетон Бора.

СГ(1) представлен в системе координат $X \parallel \langle 110 \rangle$, $Y \parallel \langle -110 \rangle$ и $Z \parallel \langle 001 \rangle$. Учитывая орторомбическую симметрию магнитных свойств комплекса, установленную по угловой зависимости на рис. 4, указанные в СГ(1) тензора взаимодействия имеют следующий вид:

$$g = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}; \quad a^{(i)} = \begin{pmatrix} a_x^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & a_y^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & a_z^{(i)} \end{pmatrix}; \quad (2)$$

$$Q^{(i)} = \begin{pmatrix} Q_x^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & Q_y^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & Q_z^{(i)} \end{pmatrix}; \quad A^{(j)} = \begin{pmatrix} A_{xx}^{(j)} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy}^{(j)} & A_{yz}^{(j)} \\ 0 & A_{zy}^{(j)} & A_{zz}^{(j)} \end{pmatrix}.$$

В тензорах КВ следует учесть равенства $Q_z^{(i)} = -(Q_x^{(i)} + Q_y^{(i)})$. Для симметрий не ниже орторомбической в литературе (см., например [6, 7]) чаще используют другие параметры КВ:

$$B_2^0 = -(1/2)(Q_x + Q_y); \quad B_2^2 = (1/2)(Q_x + Q_y). \quad (3)$$

В результате расчетов были получены следующие значения параметров тензоров взаимодействия:

$$g_x = 2.4806 \pm 0.005; \quad g_y = 2.291 \pm 0.005;$$

$$g_z = 2.12 \pm 0.02; \quad a_x^{\text{Cu}(1)} = 345 \pm 2 \text{ МГц};$$

$$a_x^{\text{Cu}(2)} = 61 \pm 2 \text{ МГц}; \quad B_2^0(2) \approx 1 \text{ МГц};$$

$$B_2^0(2) \approx 3 \text{ МГц}; \quad A_{xx}^{\text{F}(1)} = A_{xx}^{\text{F}(2)} = 99 \text{ МГц}.$$

Параметры КВ ядра $^{63}\text{Cu}(1)$, $B_2^0(1)$ и $B_2^2(1)$, определить не удалось из-за наложения относительно слабых линий ЭПР исследуемого комплекса с интенсивными линиями ортогональных мономеров и димеров меди. Но эквидистантность четырех групп линий на рис. 3 говорит об осевой симметрии тензора $Q^{(1)}$, т.е. $B_2^2(1) \approx 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим три экспериментальных факта, которые позволяют определить валентные состояния ионов меди в исследуемых комплексах и их молекулярную структуру: 1) основному состоянию комплексов соответствует спиновый дублет с эффективным спиновым моментом $S = 1/2$; 2) магнитные свойства комплекса характеризуются орторомбической симметрией; 3) комплекс образован двумя ионами меди так, что ось симметрии оказывается параллельной одному из кристаллографических направлений (110). Эти факты позволяют говорить о том, что наиболее вероятными кандидатами являются два вида димеров — $[\text{Cu}^{2+}(3d^9) - \text{Cu}^{+}(3d^{10})]$ и $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$. Причем в обоих случаях ионы меди оказались в объемах соседних координационных кубов катионов Ba^{2+} , имеющих общее ребро. В случае димера $[\text{Cu}^{2+}(3d^9) - \text{Cu}^{+}(3d^{10})]$ СТВ с ядром иона Cu^{+} не может быть таким большим, чтобы его можно было обнаружить методом ЭПР. Но в случае димера $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$ СТВ с ядрами обоих ионов меди в принципе может оказаться наблюдаемым методом ЭПР.

Если считать, что исследуемый комплекс представляет собой димер $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$, то можно объяснить и другие экспериментальные факты, установленные в данной работе. Во-первых, ион Cu^{2+} в координационном кубе является ян-теллеровским и статическим проявлением эффекта Яна–Теллера может быть растяжение или сжатие этого куба вдоль оси C_2 . При этом d_{yz} — орбиталь неспаренного электрона оболочки Cu^{2+} окажется основной и обеспечит некоторую долю ковалентной связи с двумя ионами фтора, расположенными на концах общего ребра координационных многогранников ионов димера, Cu^{2+} и Cu^{3+} . Во-вторых, в кристаллическом поле коор-

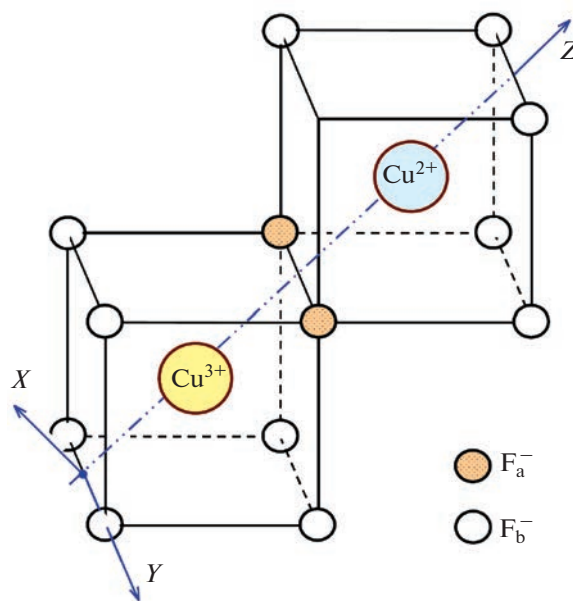


Рис. 5. Модель молекулярной структуры парамагнитного кластера, образованного в кристалле BaF_2 двумя примесными ионами Cu^{2+} и Cu^{3+} .

динационного куба из восьми ионов фтора основной 3F -терм Cu^{3+} расщепится так, что основным окажется орбитальный триплет G_4 . Следовательно, ион Cu^{3+} в позиции катиона решетки также является ян-теллеровским и способен вызвать искажение симметрии своего координационного куба. Кроме того, искажение этого куба стимулируется соседним ионом Cu^{2+} . В-третьих, в случае димера $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$ основное спиновое состояние с $S = 1/2$ может реализоваться при антиферромагнитном характере обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} и Cu^{3+} . Но, согласно правилу Гуденафа–Канамори [8, 9], такой обмен возможен только при образовании канала переноса электрона между взаимодействующими ионами. Выше было отмечено, что основная орбиталь иона Cu^{2+} , d_{yz} , удовлетворяет такому требованию. Что касается иона Cu^{3+} , то известно [1], что из орбитальных состояний его 3F -терма можно построить три линейные комбинации, соответствующие низкосимметричному набору и обладающие необходимыми свойствами симметрии для создания канала антиферромагнитного обмена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящего исследования демонстрируют, что возможности использования фтористого бария в качестве базового материала для получения различных твердых растворов с требуемыми химическими, механи-

ческими и оптическими характеристиками [10] могут быть расширены. В объеме монокристаллического фтористого бария нам удалось синтезировать новые стабильные двух-ядерные примесные комплексы меди без существенного ухудшения его прозрачности. Наиболее вероятной моделью молекулярной структуры исследуемого парамагнитного комплекса является модель, показанная на рис. 5. В представленной структуре два иона фтора, обозначенные как F_a^- , обеспечивают антиферромагнитную обменную связь, поскольку при перекрывании орбиталей ионов меди с орбиталями заполненной электронной p -оболочки каждого из ионов F_a^- , электронные спиновые моменты ионов меди будут стремиться принять противоположные направления (в соответствии с принципом Паули). Поскольку экспериментальные факты, полученные в данной работе, не позволяют утверждать, что развитая модель полностью соответствует действительности, исследования будут продолжены с использованием дополнительных экспериментальных методов. В частности, планируется использование спектрометров ЭПР с более высокой рабочей частотой и методом двойного электронно-ядерного резонанса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 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. Bersuker I.B. Electronic structure and properties of transition metal compounds. Introduction to the theory. N.Y.: Wiley, 1996.
2. Ulanov V.A., Krupski M., Hoffmann S.K., Zaripov M.M. // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 15. No. 3. P. 1081.
3. Hoffmann S.K., Goslar J., Lijewski S., Ulanov V.A. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. Art. No. 124705.
4. 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.
5. Dorenbos P. Mechanism of ionic transport in rare earth doped alkaline earth fluorides. Druk: Krips Repro Meppel, 1988.
6. Mabbs F.E., Collison D. Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds. Elsevier Science Publishers, 1992.
7. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972.
8. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 350.
9. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 2.
10. Ашуров М.Х., Нуриддинов И., Бойбобоева С.Т. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 3. С. 341; Ashurov M.K., Nuriddinov I., Boiboboeva S.T. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 3. P. 318.

Electron paramagnetic resonance $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ impurity dimers in $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ ionic crystal

R. B. Zaripov^a, V. A. Ulanov^{a, b, *}, R. I. Kalimullin^b

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

^bKazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: rb.zaripov@knc.ru

Impurity dimers $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ with an antiferromagnetic bond between copper ions have been synthesized in BaF_2 crystals. The study of the molecular structure of the synthesized dimers was carried out by the electron paramagnetic resonance at frequencies of 9.3 and 34.2 GHz in the temperature range from 5 to 150 K. It was shown that the $^{63}\text{Cu}^{3+}$ and $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ions replaced the neighboring cations of the Ba^{2+} lattice, forming a dimer with a parallel bond axis of one of the $\langle 110 \rangle$ crystallographic axes. It has been found that the coupling between copper ions has an antiferromagnetic exchange interaction and that its repeated inverse state is a doublet, $S = 1/2$. There were determined parameters of Zeeman interaction, part of the parameters of the hyperfine and quadrupole interaction of $^{63}\text{Cu}^{3+}$ and $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ions, as well as part of the parameters of the ligand hyperfine interaction with two equivalent F^- ions.

Keywords: EPR, barium fluoride, copper dimer $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}]$, antiferromagnetic exchange, Jahn–Teller effect