

УДК 538.9

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ ПАР ИОНОВ $[Fe^+ - Fe^{2+}]$ В КРИСТАЛЛЕ $BaF_2:Fe$

© 2024 г. Р. Б. Зарипов¹, В. А. Уланов^{1,2,*}, Р. Р. Зайнуллин², 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 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

Методом ЭПР продолжено исследование обменно-связанных пар ионов $[Fe^+ - Fe^{2+}]$, обнаруженных ранее в облученных рентгеновскими лучами кристаллах $BaF_2:Fe$. Установлено, что основному состоянию исследуемых пар соответствует электронный спиновый мультиплет $S = 7/2$, расщепленный анизотропной частью обменного взаимодействия и кристаллическим полем так, что основным оказался крамерсовский дублет $|\pm 1/2\rangle$. Обнаружено, что энергетический интервал до следующего спинового дублета $|\pm 3/2\rangle$ примерно соответствует 125 ГГц. Обнаружено, что ближайшими лигандами ионов железа в обменно-связанных парах $[Fe^+ - Fe^{2+}]$ являются восемь ионов фтора, регистрируемых в спектрах ЭПР как структурно эквивалентные. Определены параметры суперсверхтонкого взаимодействия с магнитными моментами ядер этих лигандных ионов. Показано, что наблюдаемые экспериментальные факты явно указывают на то, что обмен между ионами железа в исследуемых парах реализуется в основном по механизму двойного обмена Зенера.

Ключевые слова: ЭПР, фтористый барий, примесь железа, обменно-связанная пара $[Fe^+ - Fe^{2+}]$, двойной обмен, суперсверхтонкое взаимодействие

DOI: 10.31857/S0367676524120101, **EDN:** EWJINZ

ВВЕДЕНИЕ

«Радиационные» примесные центры железа с суммарным спиновым моментом $S = 7/2$, появляющиеся в результате рентгеновского облучения в примесных кристаллах $BaF_2:Fe$ ($c_{Fe} 0.002$ ат. %), впервые были обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в работе [1]. Большое полуцелое значение электронного спинового момента обнаруженных центров оказалось для авторов [1] поводом для предположения о том, что эти парамагнитные центры представляют собой пары ионов железа в различных валентных состояниях ($+1$ и $+2$). При этом в спектрах ЭПР авторы [1] наблюдали суперсверхтонкую структуру (ССТС), обязанную своим появлением суперсверхтонкому взаимодействию суммарного электронного спинового момента пары ионов железа с ядерными магнитными моментами восьми лигандных ионов фтора ($I_F = 1/2$). Поскольку в основной ориентации монокристаллического образца относительно внешнего магнитного поля, $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$, в спектрах ЭПР наблюдалась

ССТС с восемью магнитно-эквивалентными ядрами лигандных ионов фтора, авторы предложили модель, где обоим ионам железа в обнаруженной паре приписывались одинаковые дробные валентные состояния $+1.5$. Вопрос о механизме обменного взаимодействия, наблюдавшиеся параметры ССТС и расщепления спиновых уровней энергии в работе [1] не рассматривались.

Очевидно, что экспериментальные факты, изложенные в работе [1] говорят о том, что в указанных выше парах реализовалось обменное взаимодействие зенеровского типа [2]. Такое обменное взаимодействие возникает, например, в мanganитах между ионами $Mn^{3+}(3d^3)$ и $Mn^{4+}(3d^4)$ с участием промежуточного иона $O^{2-}(2p^6)$ [3]. Оно названо двойным обменом, поскольку, кроме обычных прямого и суперобменного взаимодействий между ионами в одинаковых валентных состояниях (Mn^{4+} и Mn^{4+}), здесь происходит обмен между этими же ионами «лишним» электроном. Согласно модели Зенера, процесс переноса электрона с иона Mn^{3+} на ион Mn^{4+} начинается с переноса электрона с 2p-оболочки иона

кислорода в 3d-оболочку иона Mn^{4+} . Затем образовавшаяся дырка в оболочке иона O^{2-} заполняется путем переноса электрона с 3d-оболочки иона Mn^{3+} . В зависимости от того, выгодно или нет принимать лишний электрон иону Mn^{4+} в соответствии с правилом Хунда, реализуется двойной обмен ферромагнитного типа (первый случай) или антиферромагнитного типа (второй случай). В своей модели Зенер рассматривал первый случай, соответствующий сильному обменному взаимодействию между электронами 3d⁴ оболочки иона Mn^{3+} . Эта модель двойного обмена получила дальнейшее развитие в большом количестве последующих работ, посвященных данной проблеме (например [4–8]), где были разработаны теоретические подходы и представлены экспериментальные факты, позволяющие описывать такие эффекты как колоссальное магнитоопротивление, критическая зависимость типа магнитной фазы и других свойств материала от концентрации решеточных диамагнитных дефектов, от геометрии связей между ионами смешанной валентности и от природы промежуточных анионов.

Поскольку в большинстве исследованных систем, демонстрирующих эффекты двойного обменного взаимодействия, ядра промежуточных диамагнитных лигандных ионов не имеют магнитного момента, то в этих системах экспериментальная информация о геометрии связей получается опосредованным путем и оказывается не всегда убедительной. Очевидно, что подробные сведения о геометрии связей между ионами смешанной валентности могут быть получены при наличии у промежуточных лигандов ядерного магнитного момента. В этих случаях методы магнитного резонанса (ЭПР, ДЭЯР, ЯМР) оказываются наиболее эффективными экспериментальными методами. В этом отношении пары $[Fe^+ - Fe^{2+}]$, обнаруженные авторами работы [1] в кристаллах $BaF_2:Fe$, являются удобными и интересными объектами изучения геометрии цепочек двойного обмена по двум причинам, по крайней мере. Во-первых, здесь лигандами ионов железа являются ионы фтора с большой величиной ядерного магнитного момента, что привело к наблюдаемости СТСС даже в спектрах ЭПР. Во-вторых, здесь реализуется новая геометрия цепочки для двойного обмена, причем появляется возможность обнаружения и прямого обменного взаимодействия, поскольку непосредственно на оси пары нет промежуточных ионов фтора. Следует отметить также, что наш интерес к таким необычным центрам в ионных кристаллах структурной группы флюорита (CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) связан с тем, что эти кристаллы широко используются в качестве подложек [9] при изготовлении новыхnanoструктурных приборов полупроводниковой электроники. В ряде исследований последних лет показано (см., например, [10]), что ионная подложка может быть использована не только для обеспечения требуемой геометрии структуры, но и может быть оптическим интерфейсом.

В настоящей статье представляются результаты изучения тонкой и ССТС спектров ЭПР «радиационных» пар ионов железа смешанной валентности. Для демонстрации стабильности примесной структуры, которая в результате облучения рентгеновскими лучами превращается в достаточно стабильную обменно-связанную пару $[Fe^+ - Fe^{2+}]$, в качестве образцов для настоящего исследования были взяты кристаллы $BaF_2:Fe$, выращенные и протестированные авторами работы [1]. Здесь представляются также доводы в пользу предположения о зенеровском механизме обмена между ионами $Fe^+ - Fe^{2+}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы $BaF_2:Fe$ были выращены в 1995 году методом Бриджмена в графитовых тиглях в атмосфере гелия, содержащего примесь фтора. Примесь входила в виде мелкодисперсного порошка металла. Градиент температуры в области фронта кристаллизации составлял 10 град/мм. Монокристаллические образцы $BaF_2:Fe$ хранились в сухой атмосфере при комнатной температуре. Ранее методом ЭПР было установлено, что после рентгеновского облучения исследуемые сигналы практически исчезали примерно после 6 месяцев хранения. Поэтому перед описываемыми ниже экспериментами они снова были облучены при комнатной температуре в течение 20 мин от рентгеновской трубки с вольфрамовым катодом при напряжении на аноде 30 кВ в токе 20 мА.

Исследования облученных образцов выполнены здесь методом ЭПР в X- и Q-диапазонах в основном при температуре 80 К, но для оценки температурных зависимостей интенсивностей линий ЭПР и параметров изучаемых взаимодействий некоторые из спектров регистрировались также при температурах 10, 60 и 150 К. Было установлено, что до рентгеновского облучения в образцах $BaF_2:Fe$ наблюдаются спектры ЭПР центров одиночных ионов Fe^{3+} , характеризующихся ромбической симметрией магнитных свойств и изученных ранее в работе [11]. Обнаружены также сложные спектры ЭПР неизвестных центров с целочисленным спиновым моментом и с тетрагональной симметрией магнитных свойств, которые наблюдаются при температурах ниже 77 К. Предполагается, что они принадлежат парным центрам $[Fe^+ - Fe^{2+}]$. Их изучение мы планируем провести позже.

После облучения образцов рентгеновскими лучами кроме указанных выше, появляются спектры ЭПР радиационных центров, характерные для магнитных резонансных переходов между состояниями электронного спинового дублета $|\pm 1/2\rangle$. В главных ориентациях исследуемого монокристаллического образца ($\vec{H}_0 \parallel <100>$, $\vec{H}_0 \parallel <110>$ и $\vec{H}_0 \parallel <001>$) наблюдаются спектры ЭПР в виде компактных групп линий, которые представляют собой разрешенную

ССТС. Это разрешение быстро исчезает по мере отклонения вектора внешнего магнитного поля (\vec{H}_0) от главных направлений. В ориентациях $\vec{H}_0 \parallel <100>$ и $\vec{H}_0 \parallel <110>$ наблюдаются группы линий, характеризуемые максимальным значением эффективного g -фактора, а в ориентации $\vec{H}_0 \parallel <001>$ наблюдается группа линий с минимальным значением g -фактора. В дальнейшем те центры, для которых эффективный g -фактор принимает минимальное значение, будут называться параллельно ориентированными. В соответствии этому определению перпендикулярно ориентированными центрами будут называться те, у которых значение эффективного g -фактора оказывается максимальным.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР ансамбля перпендикулярно ориентированных радиационных центров в облученном монокристаллическом образце $\text{BaF}_2:\text{Fe}$. Они зарегистрированы в X и Q диапазонах при направлении внешнего постоянного магнитного поля $\vec{H}_0 \parallel <100>$ и температуре 80 К.

Спектр под номером 1 на рис. 1 зарегистрирован в Q -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 34250.1$ МГц), ему соответствует верхняя шкала внешнего магнитного поля). Спектр под номером 2 зарегистрирован в X -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 9732.5$ МГц, нижняя шкала). Как видно из рисунка, по внешнему виду оба спектра практически одинаковые, хотя энергии ядерного зеемановского взаимодействия (ЯЗВ) в X и Q диапазонах отличаются (3.31 и 11.87 МГц, соответственно). Схожесть очертаний спектров на различных частотах

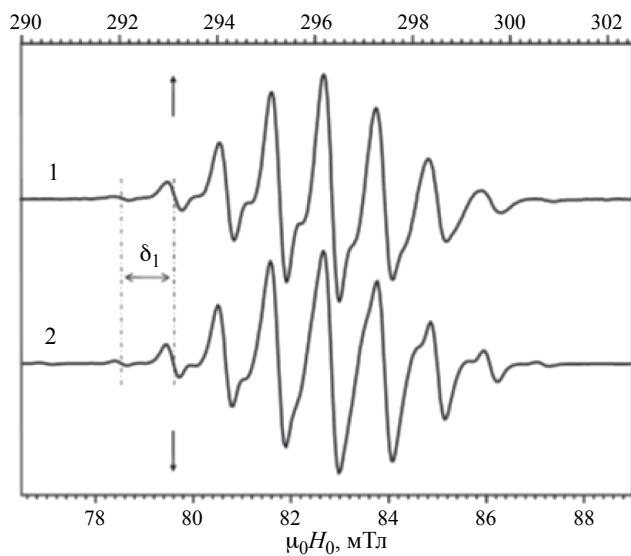


Рис. 1. Спектры ЭПР перпендикулярно ориентированных радиационных обменно-связанных пар ионов железа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ в ориентации $\vec{H}_0 \parallel <100>$ (δ_1 — спектральное расщепление, обусловленное ССТВ с каждым из восьми магнитно эквивалентных ядер лигандных ионов фтора; цифры 1 и 2 соответствуют частотам ЭПР $f_{\text{mw},1} = 9732.5$ МГц и $f_{\text{mw},2} = 34250.1$ МГц; $T = 80$ К).

обычно говорит о малой величине энергии ЯЗВ по сравнению с энергией суперсверхтонкого взаимодействия. Оказывается, что значение эффективного g -фактора перпендикулярно ориентированных центров зависит от величины внешнего магнитного поля (и, соответственно от частоты f_{mw}). На частоте $f_{\text{mw},1} = 9732.5$ МГц $g_{\text{eff},\perp} = 8.3976$ и $H_{\text{res},\perp} = 82.84$ мТл. В том же образце на частоте $f_{\text{mw},2} = 34250.1$ МГц $g_{\text{eff},\perp} = 8.2586$ и $H_{\text{res},\perp} = 346.04$ мТл. На рис. 1 можно также заметить, что в обоих спектрах относительные интенсивности линий примерно соответствуют ряду соотношений 1:8:28:56:70:56:28:8:1, что указывает на присутствие в составе исследуемого радиационного центра восьми магнитно-эквивалентных ионов фтора с ядерными спиновыми моментами $I = 1/2$. Спектральный интервал между этими линиями обозначен символом δ_1 и равен 1.08 мТл.

На рис. 2 представлен спектр ЭПР ансамбля перпендикулярно ориентированных радиационных центров, зарегистрированный в X -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 9732.5$ МГц; $T = 80$ К) при направлении внешнего постоянного магнитного поля $\vec{H}_0 \parallel <110>$. В верхней части рис. 2 представлена также диаграмма, обозначающая положения и относительные интенсивности линий данного спектра. Показано, что представленный здесь спектр можно рассматривать как наложение пяти групп из пяти линий

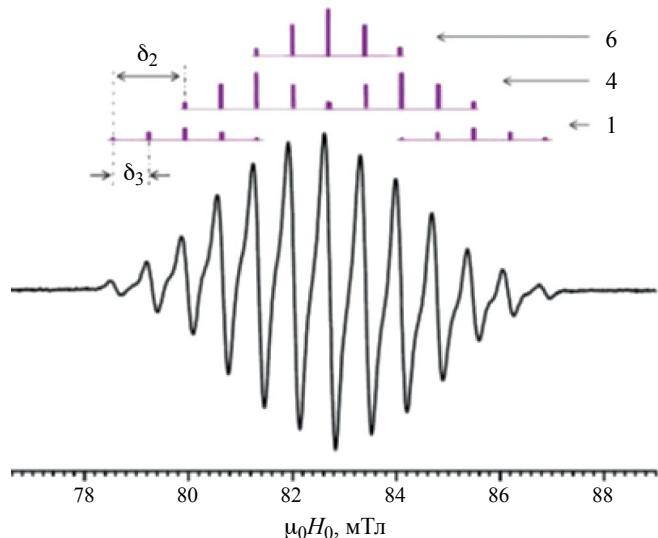


Рис. 2. Спектр ЭПР перпендикулярно ориентированных радиационных обменно-связанных пар ионов железа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ в ориентации $\vec{H}_0 \parallel <100>$ (δ_1 и δ_2 — спектральные расщепления, обусловленные ССТВ с каждым из двух квартетов магнитно эквивалентных ядер лигандных ионов фтора, соответственно; в верхней части рисунка показаны диаграммы, облегчающие расшифровку данного спектра и построенные в соответствии с алгоритмом из [12]; цифры 1, 4 и 6 соответствуют последовательности рассмотрения расщеплений; резонансная частота $f_{\text{mw}} = 9732.5$ МГц).

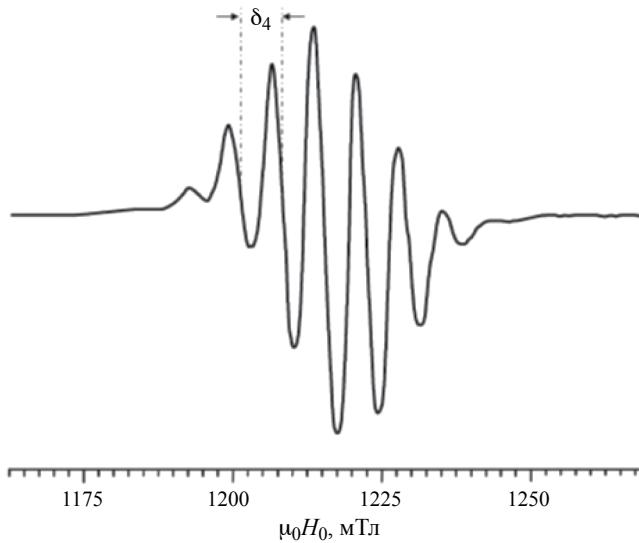


Рис. 3. Спектр ЭПР параллельно ориентированных радиационных обменно-связанных пар ионов железа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ (зарегистрирован на частоте $f_{\text{mw}} = 34250.1$ МГц при температуре $T = 80$ К) и при направлении внешнего постоянного магнитного поля $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Относительные интенсивности наблюдаемой на рис. 3 группы из 9 линий примерно соответствуют ряду соотношений 1:8:28:56:70:56:28:8:1, что тоже говорит о наличии в составе исследуемого радиационного центра восьми магнитно-эквивалентных ионов фтора с ядерными спиновыми моментами $I = 1/2$. Спектральный интервал между этими линиями обозначен символом δ_4 и равен 0.70 мТл. Эффективный g -фактор $g_{\text{eff}} = 2.0095$ (от величины внешнего магнитного поля практически не зависит).

с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1. Символом δ_2 обозначен спектральный интервал между центральными линиями каждой группы ($\delta_2 = 1.44$ мТл),

а символом δ_3 — интервал между линиями в каждой группе ($\delta_3 = 0.71$ мТл). Диаграмма ясно показывает [12], что в указанной ориентации наблюдаются две группы по четыре магнитно-эквивалентных ядер с $I = 1/2$. Практически точно такая же картина наблюдается в данной ориентации и в Q -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 342501$ МГц).

На рис. 3 представлен спектр ЭПР ансамбля параллельно ориентированных радиационных центров, зарегистрированный в Q -диапазоне на частоте $f_{\text{mw}} = 34250.1$ МГц при температуре $T = 80$ К и при направлении внешнего постоянного магнитного поля $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Относительные интенсивности наблюдаемой на рис. 3 группы из 9 линий примерно соответствуют ряду соотношений 1:8:28:56:70:56:28:8:1, что тоже говорит о наличии в составе исследуемого радиационного центра восьми магнитно-эквивалентных ионов фтора с ядерными спиновыми моментами $I = 1/2$. Спектральный интервал между этими линиями обозначен символом δ_4 и равен 0.70 мТл. Эффективный g -фактор $g_{\text{eff}} = 2.0095$ (от величины внешнего магнитного поля практически не зависит).

Угловые зависимости положений центров тяжести спектров ЭПР трех ансамблей магнитно-эквивалентных радиационных центров, определенные в X и Q -диапазонах при температуре 80 К, представлены на рис. 4. При регистрации этих зависимостей образец вращался вокруг кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$, в то время как вектор напряженности внешнего магнитного поля \vec{H}_0 оставался перпендикулярным

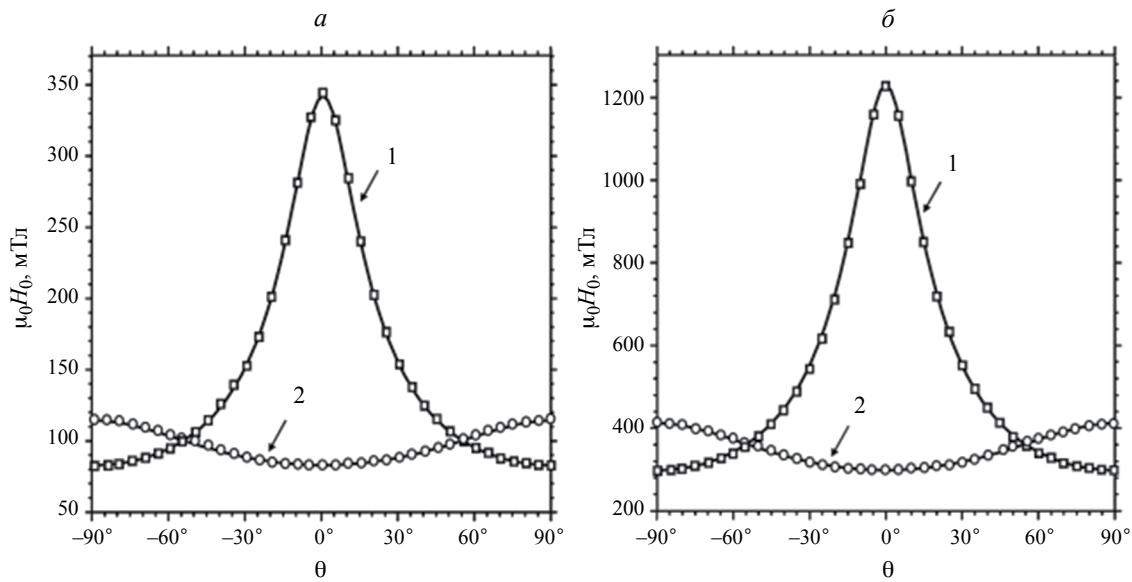


Рис. 4. Угловые зависимости положений центров тяжести спектров ЭПР трех ансамблей структурно-эквивалентных радиационных обменно-связанных пар ионов железа, зарегистрированные в X - (а) и Q - (б) диапазонах при температуре 80 К и соответствующие вращению образца вокруг кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$ (при этом вектор напряженности внешнего магнитного поля \vec{H}_0 оставался перпендикулярным оси вращения и при $\theta = 0^\circ$ оказывался параллельным оси $\langle 001 \rangle$; кривая под номером 1 определяет положения спектров ЭПР двух ансамблей пар, остающихся при вращении магнитно-эквивалентными, а кривая 2 соответствует третьему ансамблю пар, у которых тетрагональная ось симметрии при $\theta = 0^\circ$ оказывается параллельной вектору \vec{H}_0).

этой оси вращения. Угол между кристаллографической осью $\langle 001 \rangle$ и направлением внешнего магнитного поля H_0 обозначен символом θ . Кривые под номером 2 соответствуют ансамблю радиационных центров, которые при угле $\theta = 0^\circ$ оказываются ориентированными параллельно направлению внешнего магнитного поля. Кривая 1 соответствует остальным двум ансамблям, ориентированным в кристалле иначе. Квадратики и кружочки соответствуют резонансным значениям постоянного внешнего магнитного поля, а линии — теоретическим значениям, вычисленным в соответствии с алгоритмом, представленным ниже. Видно, что теоретические значения очень хорошо совпадают с экспериментальными (несмотря на то, что расщепления в нулевом магнитном поле описывались только оператором $B_2^0 O_2^0$).

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ЗЕЕМАНОВСКОГО И СУПЕРСВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В процессе настоящего расчета была использована геометрическая модель исследуемого радиационного центра (рис. 5), предложенная авторами работы [1]. Эта модель представляет исследуемый центр как

статическую систему и в явном виде не учитывает периодических изменений состояний ионов железа и положений лигандных ионов фтора. Однако в случаях, когда период этих изменений на несколько порядков короче, чем период микроволнового электромагнитного поля в резонаторе спектрометра ЭПР, использование такой модели представляется полезным. В данном случае, как будет показано ниже, такая модель позволяет описать наблюдаемые экспериментальные факты.

На рис. 5 отдельно приведены две системы координат, которые оказались необходимыми для представления операторов спинового гамильтонiana и тензоров суперсверхтонкого взаимодействия на различных этапах расчетов. Представленная на рис. 5 геометрическая модель учитывает наблюдаемую эквивалентность восьми лигандов и суммарный спиновый момент исследуемого центра, $S = 7/2$. То есть, она формально рассматривает валентность 1.5, предполагая, что «лишний» электрон перескаивает с одного иона на другой с очень высокой частотой. На временных интервалах, соответствующих частоте ЭПР, это орбитальное движение усредняется. В результате в эксперименте мы наблюдаем именно такую модель. Здесь следует

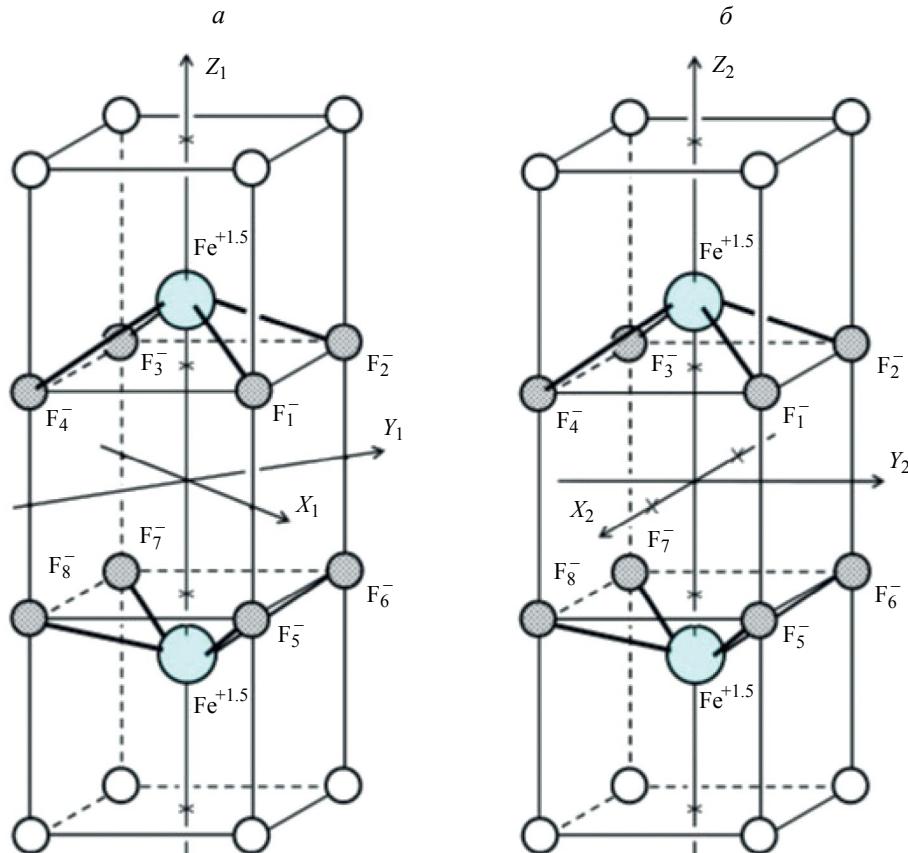


Рис. 5. Упрощенная геометрическая модель молекулярной структуры обменно-связанной пары примесных ионов железа в кристалле BaF_2 и направления осей двух декартовых систем координат, удобных для выполнения расчетов параметров ССТС.

отметить, что в спектрах ЭПР, зарегистрированных на частотах 9732 и 34250 МГц, мы не обнаружили никаких изменений, связанных с такими изменениями состояний ионов железа в исследуемом радиационном центре. Это свидетельствует о том, что частота переходов ионов железа из одного валентного состояния в другое не меньше, чем на два порядка превышает частоту 34250 МГц.

В данной работе использован феноменологический подход, где на каждом этапе анализа спектров ЭПР наблюдаемые величины более высокого порядка будут рассматриваться как результат усреднения по времени. Спиновый гамильтониан (СГ) исследуемой пары в системе координат $X_1Y_1Z_1$ можно записать в следующем виде:

$$H_S(1) = B_2^0 O_2^0 + \beta_e (H_{x1}; H_{y1}; H_{z1}) \cdot \begin{pmatrix} g_\perp & 0 & 0 \\ 0 & g_\perp & 0 \\ 0 & 0 & g_\parallel \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{x1} \\ S_{y1} \\ S_{z1} \end{pmatrix} + \\ + \sum_{i=1}^8 \left[\begin{pmatrix} S_{x1}; S_{y1}; S_{z1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{x1x1}^{F(i)} & A_{x1y1}^{F(i)} & A_{x1z1}^{F(i)} \\ A_{y1x1}^{F(i)} & A_{y1y1}^{F(i)} & A_{y1z1}^{F(i)} \\ A_{z1x1}^{F(i)} & A_{z1y1}^{F(i)} & A_{z1z1}^{F(i)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_{x1}^{F(i)} \\ I_{y1}^{F(i)} \\ I_{z1}^{F(i)} \end{pmatrix} - \right. \\ \left. - g_n \beta_n (H_{x1}; H_{y1}; H_{z1}) \begin{pmatrix} I_{x1}^{F(i)} \\ I_{y1}^{F(i)} \\ I_{z1}^{F(i)} \end{pmatrix} \right]. \quad (1)$$

В СГ (1) представлены операторы (в порядке следования): 1) взаимодействие электронного спинового момента пары, $S = 7/2$, 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 пары с каждым из восьми ядер ионов $F^{(i)}$ (ССТВ, обозначим как H_{SHFI} , i нумерует ядра ионов фотона); 4) взаимодействия магнитных моментов ядер ионов $F^{(i)}$ с внешним постоянным магнитным полем (ЯЗВ, в дальнейшем в формулах будет обозначаться как H_{nZ}). Цифра 1 в нижних индексах указывает на систему координат $X_1Y_1Z_1$ (см. рис. 5a).

Учитывая наблюданную структурную эквивалентность лигандных ионов $F_1^- - F_8^-$, представим тензоры суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) с ядрами ионов F_1^- и F_5^- в следующем виде:

$$A_{X_1Y_1Z_1}^{F(1)} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & A_4 \\ 0 & A_2 & 0 \\ A_4 & 0 & A_3 \end{pmatrix};$$

$$A_{X_1Y_1Z_1}^{F(5)} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & -A_4 \\ 0 & A_2 & 0 \\ -A_4 & 0 & A_3 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Представления остальных шести тензоров ССТВ могут быть получены путем соответствующих вращений осей исходной системы координат, $X_1Y_1Z_1$. Антисимметричные компоненты тензоров здесь не указаны, поскольку в методе ЭПР они не проявляются [12].

Учитывая соотношения между включенными в гамильтониан (1) взаимодействиями, $H_{ZFS} \gg H_{eZ} \gg H_{SHFI} \sim H_{nZ}$, расчет параметров СГ ($B_2^0, g_\parallel, g_\perp, A_1 \div A_4$) выполним методом теории возмущений. Этот метод предусматривает использование процедуры многоэтапного усреднения переменных. В данном случае сначала рассматриваются только взаимодействия, определяемые электронными спиновыми переменными. Для этого рассмотрим ту часть гамильтониана (1), которая содержит только электронные спиновые переменные:

$$H_{eZ} = H_{ZFS} + H_{eZ}. \quad (3)$$

Матрицу СГ (3) представим на восьми собственных функциях оператора S_{z1} . В общем случае эта матрица имеет недиагональную форму. Поэтому собственные функции СГ (3) можно найти только путем численной диагонализации его матрицы. Обозначим эти функции как $|M_S^{(3)}(\vec{H}_0)\rangle$, где верхний индекс «(3)» будет указывать на то, что данная функция относится к группе собственных функций гамильтониана (3). Очевидно, что в базисе функций $|M_S^{(3)}\rangle$ матрица H_{es} будет диагональной, причем его МЭ будут соответствовать энергиям электронных состояний, $\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}$. Параметрами гамильтониана (3) в рассматриваемом случае являются B_2^0, g_\parallel и g_\perp . Их можно определить по резонансным значениям внешнего магнитного поля, определенным в X и Q диапазонах для ансамблей параллельно и перпендикулярно ориентированных пар железа рассматриваемого типа. Для этого находятся матрицы компонент электронного спинового момента: S_{x1}, S_{y1} и S_{z1} . Экспериментальные факты, описанные выше, указывают на то, что наблюдаемые переходы происходят между состояниями основного крамерсовского дублета $|M_S^{(3)} = \pm 1.2\rangle$, причем энергетические интервалы до вышележащих крамерсовских дублетов намного превышают величину зеемановского расщепления уровней дублета $|M_S^{(3)} = \pm 1.2\rangle$ даже в Q -диапазоне. Это дает возможность выполнения расчетов величин параметров B_2^0, g_\parallel и g_\perp в первом порядке теории возмущений, оставаясь в базисе функций $|M_S^{(3)} = \pm 1.2\rangle$. В частности, для перпендикулярных пар железа $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ гамильтониан H_{es} имеет вид (в данной работе энергия представляется в частотных единицах):

$$H_{eS} = H_{ZFS} + H_{eZ} = B_2^0 O_2^0 + (\beta_e / h) g_\perp H_{0res} S_{x1}. \quad (3a)$$

В этой ориентации экспериментальное резонансное значение внешнего магнитного поля на частоте $f_{mw} = 9732.5$ МГц оказалось равным $H_{0res,X} = 82.42$ мТл, в то время как на частоте $f_{mw} = 34250$ МГц оно получилось равным $H_{0res,Q} = 296.46$ мТл. Эти равенства оказались справедливыми при $g_\perp = 2.1025 \pm 0.0005$ и $B_2^0 = 20700 \pm 500$ МГц.

В параллельной ориентации, где

$$H_{eS} = B_2^0 O_2^0 + (\beta_e / h) g_\parallel H_{0res} S_{z1}, \quad (3b)$$

энергии состояний нижнего крамерсовского дублета зависят от величины внешнего магнитного поля практически линейно. Здесь величина параметра B_2^0 не влияет на эту линейную зависимость. Поэтому параметр g_\parallel можно определить по резонансному значению внешнего магнитного поля, измеренному на одной частоте. В частности, на частоте $f_{mw} = 9732.5$ МГц получено равенство $H_{0res,X} = 346.04$ мТл, откуда найдено $g_\parallel = 2.0095 \pm 0.001$.

Далее, соответственно алгоритму расчетов методом теории возмущений, можно одновременно учесть суперсверхтонкое взаимодействие (CCTB, H_{SHFI}) и ядерное зеемановское взаимодействие (ЯЗВ, H_{nZ}). Поскольку имеем соотношение $H_{ZFS} \gg H_{eZ} \gg H_{SHFI} \approx H_{nZ}$, то взаимодействием ядерных магнитных моментов через электронную спиновую плотность можно пренебречь. Следовательно, мы можем анализировать CCTB и ЯЗВ с каждым отдельно взятым ядром лигандного иона $F^-(i)$, независимо от взаимодействий с ядрами других лигандов. Такое взаимодействие описывается гамильтонианом:

$$H_{nS}^{F(i)} = H_{SHFI}^{F(i)} + H_{nZ}^{F(i)} \quad (i = 1, \dots, 8), \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} H_{SHFI}^{F(i)} &= S_{x1} A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ &+ S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)} + S_{y1} A_{y1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{y1} A_{y1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ &+ S_{y1} A_{y1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)} + S_{z1} A_{z1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{z1} A_{z1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ &+ S_{z1} A_{z1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)}; \end{aligned} \quad (5)$$

$$H_{nZ}^{F(i)} = g_n \beta_n (H_{x1} I_{x1}^{F(i)} + H_{y1} I_{y1}^{F(i)} + H_{z1} I_{z1}^{F(i)}) \quad (6)$$

(напомним, что в выражениях (4) и (5) цифра «1» в нижних индексах указывает на систему координат $X_1 Y_1 Z_1$).

При расчете параметров CCTB потребуются величины элементов матриц операторов S_{x1} , S_{y1} и S_{z1} , представленных на собственных функциях гамильтониана H_{eS} . Рассматривая на этом этапе лишь взаимодействия с отдельно взятым ядром лигандного иона $F^-(i)$, в качестве базиса можно использовать

всевозможные произведения собственных функций гамильтониана H_{eS} , $|M_S^{(3)}(\vec{H}_0)\rangle$, и собственных функций оператора ядерного спинового момента $I_{z1}^{F(i)}$ выбранного иона $F^-(i)$, $|m_I^{F(i)}\rangle$. Поскольку под влиянием H_{ZFS} энергетические интервалы между электронными спиновыми дублетами $|M_S^{(2)} = \pm 7/2\rangle$, $|M_S^{(2)} = \pm 5/2\rangle$, $|M_S^{(2)} = \pm 3/2\rangle$ и $|M_S^{(2)} = \pm 1/2\rangle$ оказались достаточно большими по сравнению с зеемановскими расщеплениями этих дублетов, для представления операторов (5) и (6) используем ограниченный базис из четырех функций:

$$\begin{aligned} |M_S^{(2)} = +1/2\rangle |m_I^{F(i)} = +1/2\rangle, \\ |M_S^{(2)} = +1/2\rangle |m_I^{F(i)} = -1/2\rangle, \\ |M_S^{(2)} = -1/2\rangle |m_I^{F(i)} = +1/2\rangle, \\ |M_S^{(2)} = -1/2\rangle |m_I^{F(i)} = -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь следует отметить, что в настоящей работе разрешенная CCTC наблюдалась лишь в главных ориентациях исследуемого образца относительно внешнего магнитного поля. Поэтому имеет смысл выполнять расчет параметров CCTB, используя только величины расщеплений между линиями CCTC в этих главных ориентациях.

Найдем решения уравнений резонанса отдельно для каждой главной ориентации, где наблюдалась разрешенная CCTC. Начнем с перпендикулярной ориентации ($\vec{H}_0 \parallel X_1$), где в пределах основного крамерсовского дублета матрица оператора S_{x1} оказывается диагональной. Но матрицы S_{y1} и S_{z1} не имеют диагональных матричных элементов. Их матричные элементы связывают состояния $|M_S^{(3)} = +1/2\rangle$ и $|M_S^{(3)} = -1/2\rangle$, которые в магнитном поле резонансного значения разделены большим энергетическим интервалом ($\Delta E = f_{mw}$). По этой причине члены оператора $H_{SHFI}^{F(i)}$, в которых присутствуют S_{y1} и S_{z1} , могут рассматриваться как возмущения второго порядка. Здесь ими можно пренебречь. Возмущение первого порядка представлено гамильтонианом

$$\begin{aligned} H_{SHFI}^{F(i)} &= S_{x1} A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ &+ S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)} - g_n \beta_n H_{0,res} I_{x1}^{F(i)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Как отмечено выше, этот оператор, в соответствии с теорией возмущений, действует на электронные спиновые состояния нижнего крамерсовского дублета. Энергии этих состояний ($\epsilon_{eZ}^+, \epsilon_{eZ}^-$) были вычислены при определении параметра g_\perp . Были вычислены также ненулевые элементы матрицы оператора S_{x1} , представленного на собственных функциях этих состояний. Для краткости обозначим эти матричные элементы:

$$\begin{aligned} \left\langle M_S^{(3)} = +1/2 \middle| S_{x1} \middle| M_S^{(3)} = +1/2 \right\rangle &\equiv \langle S_{x1} \rangle^+, \\ \left\langle M_S^{(3)} = -1/2 \middle| S_{x1} \middle| M_S^{(3)} = -1/2 \right\rangle &\equiv \langle S_{x1} \rangle^-. \end{aligned}$$

Поскольку эти два матричных элемента ($\langle S_{x1} \rangle^+$ и $\langle S_{x1} \rangle^-$) отличаются как по величине, так и по знаку, то на каждом электронном уровне необходимо рассматривать свой «ядерный» оператор:

$$\begin{aligned} H_{\text{SHFI}}^{F(i)}(M_S^{(3)} = +1/2) &= \epsilon_{eZ}^+ + \langle S_{x1} \rangle^+ [A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + \\ &+ S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)}] - g_n \beta_n H_{0,\text{res}} I_{x1}^{F(i)}, \\ H_{\text{SHFI}}^{F(i)}(M_S^{(3)} = -1/2) &= \epsilon_{eZ}^- + \langle S_{x1} \rangle^- [A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + \\ &+ S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)}] - g_n \beta_n H_{0,\text{res}} I_{x1}^{F(i)}. \quad (9) \end{aligned}$$

Матрицы «ядерных» операторов (9) для каждого отдельно взятого лиганда $F^{(i)}$ представляются в базисе собственных функций оператора $I_{z1}^{F(i)}$. Строятся секулярные уравнения и находятся равенства, связывающие соответствующую величину спектрального расщепления с параметрами CCTC с рассматриваемым лигандом. В частности, экспериментальные факты, полученные в рассматриваемой перпендикулярной ориентации ($\vec{H}_0 \parallel X_1$) в Q -диапазоне ($H_{\text{res},Q} = 296.46$ мТл) могут быть описаны с помощью двух уравнений:

$$\begin{aligned} \delta_2 \rightarrow 166.3 &= \sqrt{(1.3636 A_4)^2 + 4 \cdot (0.6818 A_1 - 0.5 h_{nZ})^2} + \\ &+ \sqrt{(2.4245 A_4)^2 + 4 \cdot (1.2122 A_1 + 0.5 h_{nZ})^2}, \\ \delta_3 \rightarrow 82 \text{ MHz} &= 3.6892 \cdot A_2, \quad (10) \end{aligned}$$

где энергия ядерного зеемановского взаимодействия $h_{nZ} = 11.87$ МГц.

Анализ CCTC спектра ЭПР в перпендикулярной ориентации ($\vec{H}_0 \parallel X_2$) в Q -диапазоне ($H_{\text{res},Q} = 296.46$ мТл) приводит к уравнению:

$$\begin{aligned} \delta_1 \rightarrow 124.5 &= \sqrt{[1.3636 \cdot (\sqrt{2}/2) A_4]^2 + 4 \cdot [(0.6818/2)(A_1 + A_2) - 0.5 h_{nZ}]^2} + \\ &+ \sqrt{[2.4245 \cdot (\sqrt{2}/2) A_4]^2 + 4 \cdot [(1.2122/2)(A_1 + A_2) + 0.5 h_{nZ}]^2} + 4 \cdot [(0.6818/2)(A_1 - A_2)]^2, \quad (11) \end{aligned}$$

где $h_{nZ} = 11.87$ МГц.

Анализ CCTC спектра ЭПР в параллельной ориентации ($\vec{H}_0 \parallel Z_1$) в Q -диапазоне ($H_{\text{res},Q} = 1215.3$ мТл) приводит к уравнению для «разрешенных» переходов:

$$\begin{aligned} \delta_4 \rightarrow 19.69 &= \sqrt{(0.5 A_3 - h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25 A_4)^2} + \\ &+ \sqrt{(0.5 A_3 + h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25 A_4)^2}, \quad (12a) \end{aligned}$$

или к уравнению для «запрещенных» переходов:

$$\begin{aligned} \delta_4 \rightarrow 19.69 &= \sqrt{(0.5 A_3 - h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25 A_4)^2} - \\ &- \sqrt{(0.5 A_3 + h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25 A_4)^2}, \quad (12b) \end{aligned}$$

где $h_{nZ} = 48.68$ МГц.

Уравнения {(10), (11), (12a)} или {(10), (11), (12b)} должны быть совместными и должны позволить определение параметров CCTC наблюдаемых спектров ЭПР с точностью первого порядка теории возмущений. Решения этих уравнений оказались следующими (в МГц):

$$A_1 = 104; A_2 = 222; A_3 = 212; A_4 = 432.$$

Причем совместными оказались уравнения группы {(10), (11), (12b)}. Таким образом установлено, что в спектре ЭПР, представленном на рис. 3 присутствуют только так называемые «запрещенные» линии.

Измерения, выполненные при температурах 10, 60, 80 и 150 К, заметных изменений в величинах указанных выше параметров не показали. Было лишь установлено, что интенсивности линий спектров ЭПР исследуемых пар с повышением температуры монотонно уменьшаются и при $T = 150$ К лишь незначительно превышают уровень шумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные выше спектры ЭПР появились в образце $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ после рентгеновского облучения. Угловые зависимости положений центров групп линий, зарегистрированные при поворотах исследуемого монокристаллического образца $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ вокруг его осей симметрии говорят о присутствии в образце трех ансамблей различно ориентированных парамагнитных центров тетрагональной симметрии. Значение эффективного g -фактора параллельно ориентированных центров лишь незначительно превышает значение g -фактора свободного электрона,

причем в X и Q диапазонах g -фактор параллельно ориентированных центров имеет одно и то же значение. Однако значения эффективного g -фактора для перпендикулярно ориентированных центров, регистрируемые в X и Q диапазонах, оказались необычно большими и зависящими от величины внешнего постоянного магнитного поля. Последнее указывает на то, что исследуемые центры характеризуются большим полуцелым спиновым моментом, причем их спиновые состояния расщеплены на ряд крамерсовских дублетов. Энергетические

интервалы между этими дублетами примерно равны $6B_2^0 \approx 125$ ГГц. Наблюдаемые спектры ЭПР связаны с резонансными переходами между состояниями крамерсовского дублета $|\pm 1/2\rangle$, который является основным. Последнее следует из того факта, что интенсивности наблюдаемых линий ЭПР монотонно уменьшаются по мере повышения температуры в диапазоне от 10 до 150 К. Предположение о паре ионов железа с полуцелым суммарным электронным спиновым моментом $S = 7/2$ означает, что ионы железа в этой паре находятся в различных валентных состояниях — «+1» и «+2». Но такая статическая модель не объясняет наличие в паре восьми структурно эквивалентных лигандных ионов фтора. Нам кажется, что замеченные противоречия между некоторыми из экспериментальных фактов исчезнут, если рассматривать динамическую модель исследуемой пары. Мы предполагаем, что ионы железа быстро обмениваются валентными состояниями путем переноса одного из внешних электронов с одного иона на другой. Во временной шкале, соответствующей периоду электромагнитной волны в резонаторе спектрометра ЭПР, нет возможности определить валентность каждого из ионов пары. Вероятно, что перенос электрона с иона на ион также быстро меняет ядерную конфигурацию центра. При этом в среднем по времени ядра каждого из восьми лигандных ионов фтора как бы оказываются структурно эквивалентными. Для доказательства такой динамической модели требуются исследования оптических спектров образцов $\text{BaF}_2:\text{Fe}$. Выполнение таких исследований мы планируем в будущем.

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. Житейцев Е.Р., Уланов В.А., Зарипов М.М., Жеглов Е.П. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 7. С. 1212; Zhiteitsev E.R., Ulanov V.A., Zaripov M.M., Zheglov E.P. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. P. 1254.
2. Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403.
3. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 121; Izumov Yu.A., Skryabin Yu.N. // Phys. Usp. 2001. V. 44. No. 2. P. 109.
4. Anderson P.W., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. No. 2. P. 675.
5. Belinskii M.I., Gamurar V.Ya., Tsukerblat B.S. // Phys. Stat. Sol. B. 1986. V. 135. P. 189.
6. Банников В.В., Митрофанов В.Я. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 8. С. 1474; Bannikov V.V., Mitrofanov V.Ya. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 8. P. 1532.
7. Dong Sh., Yunoki S., Zhang X. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. Art. No. 035118.
8. Peng Xu, Guo Yu., Yin Q. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 5242.
9. Зиновьев В.А., Зиновьев А.Ф., Володин В.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 9. С. 608; Zinovyev V.A., Zinov'yeva A.F., Volodin V.A. et al. // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 9. P. 608.
10. 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.
11. Житейцев Е.Р., Уланов В.А., Зарипов М.М., Жеглов Е.П. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 10. С. 1779; Zhiteitsev E.R., Ulanov V.A., Zaripov M.M., Zheglov E.P. // Phys. Solid State. 2006. V. 48. No. 10. P. 1887.
12. Weil J.A., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2007. 664 p.

Electron paramagnetic resonance of exchange-coupled $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ pairs in $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ crystal

R. B. Zaripov¹, V. A. Ulanov^{1,2,*}, R. R. Zainullin², R. I. Kalimullin²

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

The study of exchange-coupled $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ pairs found by authors of the work [1] in X-ray irradiated $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ crystals is continued by the EPR method. It is confirmed that the electron spin multiplet $S = 7/2$ corresponds to the basic state of the studied pairs, split by the anisotropic part of the exchange interaction and the crystal field so that the Kramers doublet turned out to be the ground one. It was found that

the energy interval to the next spin doublet corresponds approximately to 125 GHz. It was found that the nearest ligands of iron ions in an exchange-coupled pair $[Fe^+ - Fe^{2+}]$ are eight fluorine ions registered in the EPR spectra as structurally equivalent. The parameters of the superhyperfine interaction with the magnetic moments of the nuclei of these ligand ions have been determined. It is shown that the observed experimental facts clearly indicate that the exchange between iron ions in the studied pairs is realized mainly by the mechanism of double Zener exchange.

Keywords: EPR, barium fluoride, exchange-coupled pair $[Fe^+ - Fe^{2+}]$, double exchange, superhyperfine interaction.