

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<sup>1, \*</sup>, В. А. Уланов<sup>1, 2</sup>, Р. И. Калимуллин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский 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

<sup>2</sup>Федеральное 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  $\text{BaF}_2$  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  $\text{Ba}^{2+}$  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  $\text{F}^-$ .

DOI: 10.31857/S0367676523703052, EDN: QKCQAV

### ВВЕДЕНИЕ

Кристалл фтористого бария ( $\text{BaF}_2$ ) относится к группе флюорита. В решетке кристаллов этой группы каждый катион ( $\text{Ba}^{2+}$ ) окружен восемью анионами ( $\text{F}^-$ ), 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  $d^9$ -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  $r_{\text{imp}}$  и  $r_{\text{an}}$  – ионный радиус примесного  $d^9$ -иона и решеточного аниона  $\text{F}^-$ . 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  $\text{BaF}_2$  медью привело к замещению катиона  $\text{Ba}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  из позиции замещенного им катиона  $\text{Ba}^{2+}$  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.

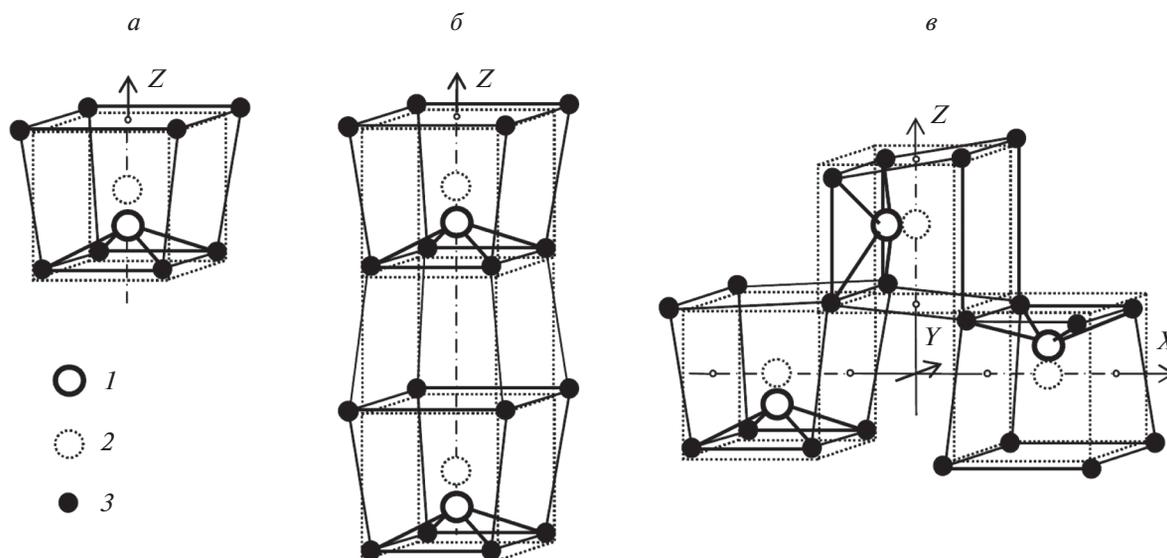


Рис. 1. Модели молекулярных структур примесных мономеров (а), димеров (б) и тримеров (в) меди в кристалле  $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ .

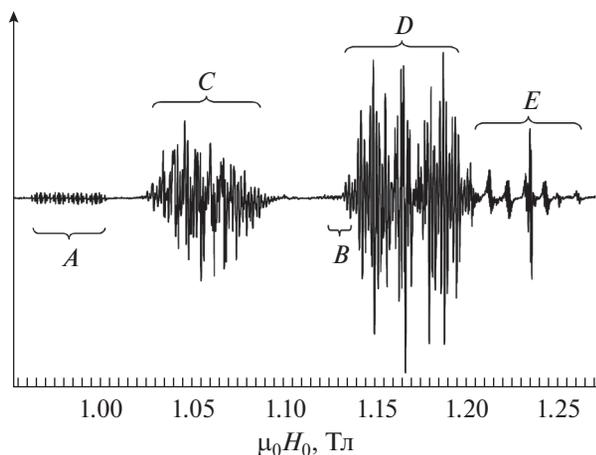
В работах [2–4] было выяснено, что в кристалле  $\text{BaF}_2$  при достаточно высоких температурах коэффициенты диффузии примесных ионов оказываются высокими и еще в твердой фазе кристалла эти ионы могут приближаться друг к другу. В такой ситуации между ними может возникнуть взаимодействие через поле 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  $\text{Cu}^{2+}$  (мономеров), в кристаллах возникают также парамагнитные комплексы, образованные связанными обменными взаимодействиями двумя и тремя ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (димеры и тримеры меди). Модели молекулярных структур этих комплексов представлены на рис. 1.

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

положения (показаны черными кружками, обозначенными цифрой 3). Химические связи каждого из ионов  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{BaF}_2$  кластеров меди с иной молекулярной структурой и последующее изучение их молекулярной структуры и магнитных свойств. Вследствие того, что ядра ионов фтора в кристалле  $\text{BaF}_2$  обладают достаточно большим ядерным магнитным моментом, в



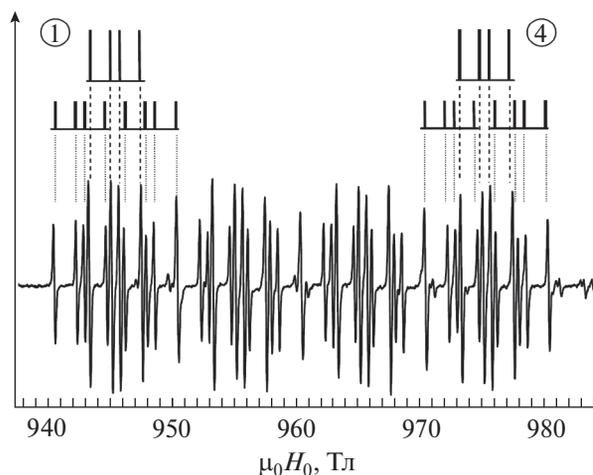
**Рис. 2.** Спектр ЭПР образца BaF<sub>2</sub>:Cu, зарегистрированный в ориентации  $\overline{H_0} \parallel \langle 110 \rangle$  ( $T = 80$  К,  $f_{mw} = 34135$  МГц).

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<sub>2</sub>, выращенного методом Бриджмена в графитовом тигле из химически чистого реактива. Медь (изотоп <sup>63</sup>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<sub>2</sub> производился в условиях малых температурных градиентов в объеме кристалла-матрицы. Рентгенографический анализ не обнаружил в объеме полученных кристаллов BaF<sub>2</sub>: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 BaF<sub>2</sub>:<sup>63</sup>Cu, зарегистрированный при  $T = 80$  К, на частоте 34135 МГц в ори-



**Рис. 3.** Спектр ЭПР новых двухядерных комплексов меди в кристалле BaF<sub>2</sub>:Cu, зарегистрированный в ориентации  $\overline{H_0} \parallel \langle 110 \rangle$  ( $T = 80$  К,  $f_{mw} = 34135$  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<sup>2+</sup>, 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 <sup>63</sup>Cu № 1,  $I_{Cu} = 3/2$ ). 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 (<sup>19</sup>F,  $I_F = 1/2$ ), с которыми два иона меди взаимодействуют по механизму лигандного сверхтонкого взаимодействия.

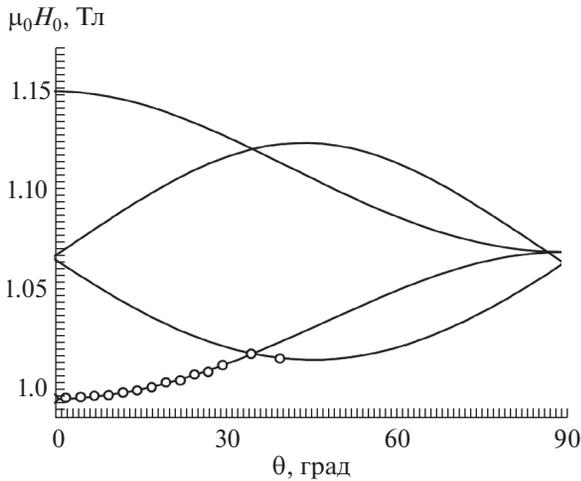


Рис. 4. Угловая зависимость положения центра группы линий *A*, построенная по данным изучения спектров ЭПР в *Q*-диапазоне ( $f_{mw} = 34193$  МГц) при  $T = 80$  К.

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  $\overline{H_0} \parallel \langle 110 \rangle$  соответствует угол  $\theta = 0^\circ$ , а ориентации  $\overline{H_0} \parallel \langle 001 \rangle$  — 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  $\overline{H_0}$  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 кramerсовского 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:

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

где *S* — оператор эффективного спинового момента комплекса;  $I^{\text{Cu}(i)}$  — оператор спинового момента *i*-го ядра  $^{63}\text{Cu}$  ( $I^{\text{Cu}} = 3/2$ );  $I^{\text{F}(i)}$  — оператор спинового момента *j*-го ядра  $^{19}\text{F}$  ( $I^{\text{F}} = 1/2$ ); *g* — тензор электронного зеемановского взаимодействия (ЭЗВ);  $g_n^{\text{Cu}}$  — ядерный *g*-фактор меди (предполагается, что ядерное зеемановское взаимодействие (ЯЗВ) изотропно и эта величина одинакова для обоих ионов меди);  $g^{\text{F}}$  — 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;  $\beta_n$  — 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:

$$\begin{aligned}
 g = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}; \quad a^{(i)} = \begin{pmatrix} a_x^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & a_y^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & a_z^{(i)} \end{pmatrix}; \\
 Q^{(i)} = \begin{pmatrix} Q_x^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & Q_y^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & Q_z^{(i)} \end{pmatrix}; \quad A^{(j)} = \begin{pmatrix} A_{xx}^{(j)} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy}^{(j)} & A_{yz}^{(j)} \\ 0 & A_{zy}^{(j)} & A_{zz}^{(j)} \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \quad (2)$$

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 взаимодействий:

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

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

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

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

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 позволят 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  $\text{Ba}^{2+}$ , имеющих общее ребро. В случае димера  $[\text{Cu}^{2+}(3d^9) - \text{Cu}^+(3d^{10})]$  СТВ с ядром иона  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  окажется основной и обеспечит некоторую долю ковалентной связи с двумя ионами фтора, расположенными на концах общего ребра координационных многогранников ионов димера,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$ . Во-вторых, в кристаллическом поле коор-

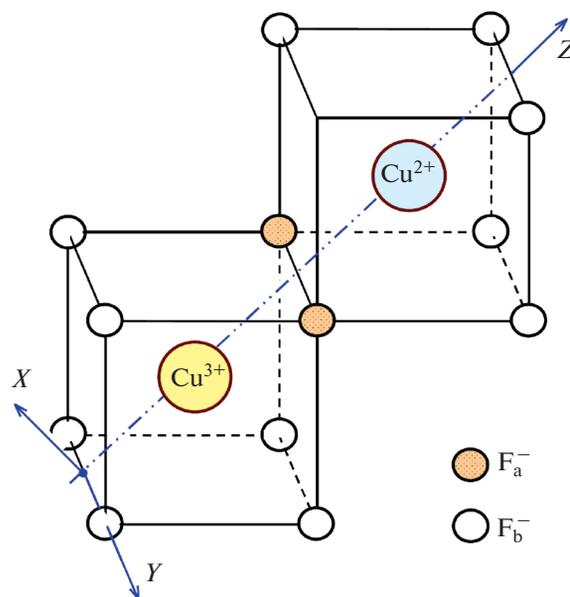


Рис. 5. Модель молекулярной структуры парамагнитного кластера, образованного в кристалле  $\text{BaF}_2$  двумя примесными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$ .

динационного куба из восьми ионов фтора основной  $^3F$ -терм  $\text{Cu}^{3+}$  расщепится так, что основным окажется орбитальный триплет  $\Gamma_4$ . Следовательно, ион  $\text{Cu}^{3+}$  в позиции катиона решетки также является ян-теллеровским и способен вызвать искажение симметрии своего координационного куба. Кроме того, искажение этого куба стимулируется соседним ионом  $\text{Cu}^{2+}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $d_{yz}$ , удовлетворяет такому требованию. Что касается иона  $\text{Cu}^{3+}$ , 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 данная 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. *Ашууров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т.* // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 3. С. 341; *Ashurov M.K., Nuritdinov I., Boiboboeva S.T.* // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 3. P. 318.

## Electron paramagnetic resonance $[Cu^{3+}-Cu^{2+}](C_{2v})$ impurity dimers in $BaF_2:Cu$ ionic crystal

R. B. Zaripov<sup>a</sup>, V. A. Ulanov<sup>a, b, \*</sup>, R. I. Kalimullin<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia

<sup>b</sup>Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

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

Impurity dimers  $[Cu^{3+}-Cu^{2+}](C_{2v})$  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  $^{63}Cu^{3+}$  and  $^{63}Cu^{2+}$  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  $^{63}Cu^{3+}$  and  $^{63}Cu^{2+}$  ions, as well as part of the parameters of the ligand hyperfine interaction with two equivalent  $F^-$  ions.

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