

УДК 538.9

## СТРУКТУРА И ПАРАМЕТРЫ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРАХ Nb<sup>4+</sup> В КРИСТАЛЛЕ ВаF<sub>2</sub>: ДАННЫЕ ЭПР

© 2022 г. В. А. Уланов<sup>1, 2</sup>, Р. Б. Зарипов<sup>2</sup>, Р. Р. Зайнуллин<sup>1</sup>, Р. И. Калимуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

<sup>2</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

\*E-mail: ulvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

В кристаллах ВаF<sub>2</sub>, допированных ниобием, методом ЭПР на частоте  $f = 34196$  МГц при температурах 25 и 300 К изучены структуры и магнитные характеристики парамагнитных центров двух типов, образованных ионами Nb<sup>4+</sup> ( $4d^1$ ,  $S = 1/2$ ) в позициях катионов Ва<sup>2+</sup>. В центрах Nb<sup>4+</sup>(I) наблюдается эффект Яна–Теллера на основном орбитальном дублете  $E_g \otimes e_g$ , вызывающий сильное тетрагональное искажение координационного куба, и дополнительное слабое орторомбическое искажение, обязанное эффекту Яна–Теллера на возбужденном дублете  $E \otimes b_1$ . Центры Nb<sup>4+</sup>(II) представляют собой осевые ассоциаты из иона Nb<sup>4+</sup>, замещающего катион Ва<sup>2+</sup>, и двух междоузельных ионов  $F_{int1}^-$  и  $F_{int2}^-$ . В образовавшихся ассоциатах ион Nb<sup>4+</sup> смещается в сторону одного из междоузельных ионов фтора. Определены значения параметров зеемановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий в обнаруженных центрах. Обсуждается их молекулярная структура.

DOI: 10.31857/S0367676522120286

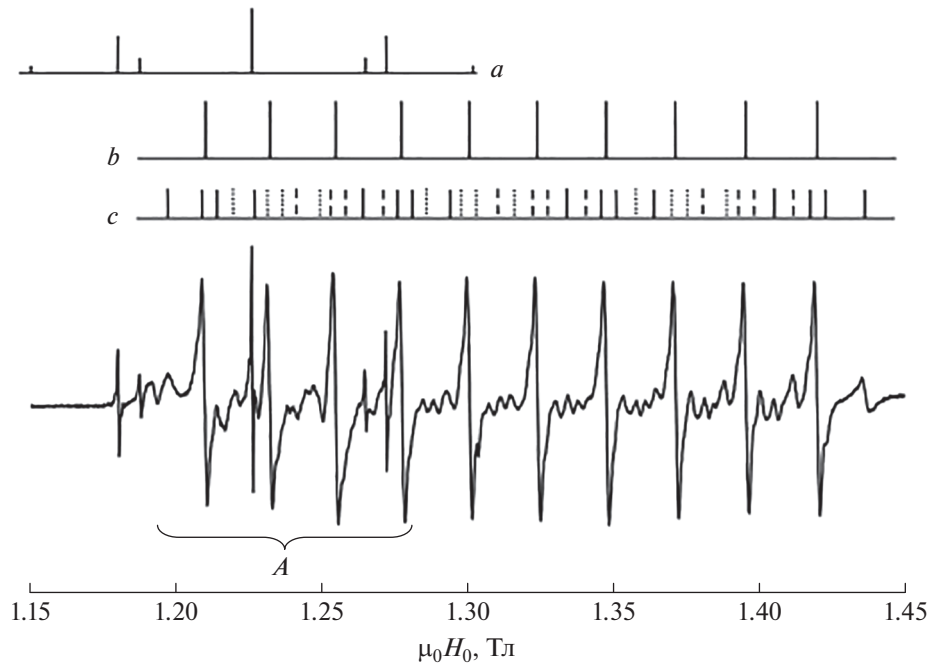
### ВВЕДЕНИЕ

Кристалл ВаF<sub>2</sub> относится к структурной группе флюорита [1]. В его кристаллической структуре каждый катион Ва<sup>2+</sup> окружен восемью анионами F<sup>-</sup>, образующими координационный куб катиона. При этом каждый анион располагается в центре координационного тетраэдра, образуемого четырьмя катионами Ва<sup>2+</sup>. Поскольку число анионов в кристаллах типа флюорита в два раза больше числа катионов, то в кубической анионной подрешетке такого кристалла только половина элементарных кубов содержит в своем центре катион. В литературе незаполненные кубы анионной подрешетки иногда называют октаэдрическими пустотами или междоузлиями.

При допировании кристаллов группы флюорита элементами переходных металлов последние в виде ионов обычно встраиваются в катионные позиции и оказываются в кубическом кристаллическом поле. В таком поле основные орбитальные состояния большинства ионов переходных металлов оказываются вырожденными, поэтому в образовавшемся примесном комплексе реали-

зуется эффект Яна–Теллера. Статическими проявлениями эффекта Яна–Теллера являются смещения ядер примесного комплекса в новые равновесные положения и понижение симметрии исходной равновесной ядерной конфигурации. Динамическими проявлениями эффекта Яна–Теллера являются взаимная зависимость электронного и ядерного движений в примесном комплексе и туннельные переходы комплекса между ямами основного листа его адиабатического потенциала.

Кристалл ВаF<sub>2</sub> имеет широкую полосу оптической прозрачности и используется в качестве материала для изготовления приборов квантовой электроники. Кроме того, этот кристалл очень хорошо раскалывается в кристаллографических плоскостях (111), что позволяет изготавливать из него чистые поверхности для напыления нанослоев металлов и полупроводников с целью их использования в различных приборах наноэлектроники и спинтроники. Интересным с практической точки зрения является и то, что данный кристалл при высоких температурах обладает так называемой “суперионной” проводимостью [2].



**Рис. 1.** Спектр ЭПР образца  $\text{BaF}_2:\text{Nb}$  в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  и диаграммы, указывающие на положения резонансных линий ЭПР центров  $\text{Gd}^{3+}$  (a) и центров  $\text{Nb}^{4+}$  (I) (b) и  $\text{Nb}^{4+}$  (II) (c):  $T = 300 \text{ K}$ ;  $f = 34\,196 \text{ МГц}$ .

Это свойство связано с высокими скоростями скореллированной диффузии ионов решетки с одновременным “залечиванием” возникающих при этом точечных дефектов решетки. Поскольку кроме собственных ионов решетки в диффузионном процессе могут участвовать также и примесные ионы, объем кристалла фтористого бария является удобной средой для синтеза примесных многоядерных кластеров. Если примесный ион в решетке  $\text{BaF}_2$  является ян-теллеровским, то взаимодействие диффундирующих ионов через поле фононов может стимулировать образование сложных примесных кластеров с термически стабильной структурой [3].

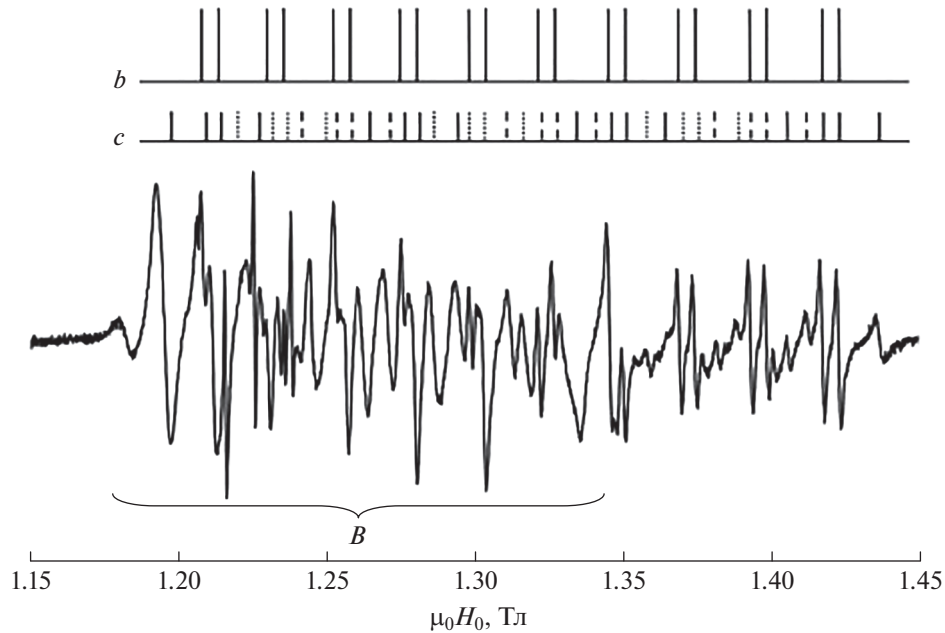
Целью настоящей работы явилось изучение возможностей синтеза в кристалле  $\text{BaF}_2$  ян-теллеровских кластеров ниобия и определение структуры и магнитных характеристик синтезированных кластеров. Ниобий был выбран в качестве базового элемента синтезируемого кластера, поскольку ранее методом ЭПР было установлено [4], что этот элемент внедряется в кристалл  $\text{BaF}_2$  в катионную позицию. В результате он оказывается в этой позиции в состоянии  $\text{Nb}^{4+}(4d^1, {}^2D, S = 1/2)$ , т.е. оказывается ионом ян-теллеровского типа [5]. Однако в такой ситуации избыточный заряд ниобия требует зарядовой компенсации. Поэтому в решетке кристалла должны образоваться заряженные дефекты. В качестве таковых было решено использовать избыточные ионы  $\text{F}^-$ , для чего синтез кластеров проводился в атмосфере

гелия, содержащего некоторое количество фтора. Ниобий внедрялся в кристалл с поверхности беспримесной монокристаллической заготовки  $\text{BaF}_2$ , нагретой до температуры  $T \sim (T_{\text{пл}} - 15^\circ \text{C})$ . В объем монокристаллической заготовки также внедрялось небольшое количество ионов  $\text{Gd}^{3+}$  для контроля ориентации исследуемого образца относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования приготовленных образцов проводились методом ЭПР на спектрометре Elexus 580 (Bruker). Контроль температуры исследуемого образца в диапазоне 5–300 К осуществлялся криостатной системой CF 935 (Oxford). На рис. 1 и 2 представлены спектры ЭПР кристаллического образца  $\text{BaF}_2$ , допированного ниобием ( $\sim 0.1 \text{ ат. \%}$ ) и небольшим количеством гадолиния ( $\sim 0.01 \text{ ат. \%}$ ). Эти спектры зарегистрированы при  $T = 300 \text{ K}$ , на частоте 34196 МГц в ориентациях  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  (рис. 1) и  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  (рис. 2).

На рис. 1 и 2 выше экспериментальных спектров ЭПР приведены диаграммы, указывающие положения резонансных линий, соответствующих спектрам ЭПР зондовых центров  $\text{Gd}^{3+}$  и центров  $\text{Nb}^{4+}$  двух типов ( $\text{Nb}^{4+}$  (I) и  $\text{Nb}^{4+}$  (II)). Участки спектров, обозначенные на рис. 1 буквой A и на рис. 2 буквой B, содержит наложенные друг на



**Рис. 2.** Спектр ЭПР образца  $\text{BaF}_2:\text{Nb}$  в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  и диаграммы, указывающие на положения резонансных линий ЭПР центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  (b) и  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  (c):  $T = 300 \text{ K}$ ;  $f = 34196 \text{ МГц}$ .

друга линии спектров ЭПР центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  и  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$ , ориентированных относительно постоянного внешнего магнитного  $\vec{H}_0$  в соответствии с кубической симметрией кристалла-матрицы  $\text{BaF}_2$  (магнитно-неэквивалентных центров). Правее этих участков все линии принадлежат только спектрам ЭПР центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  и  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$ , ориентированных так, что оси  $z$  их локальных систем координат оказались перпендикулярными вектору  $\vec{H}_0$ . Диаграммы (b) и (c) соответствуют именно этим центрам.

На рис. 3 приведен вид спектров этого же образца  $\text{BaF}_2:\text{Nb}$  при температуре  $25 \text{ K}$ . Верхний спектр зарегистрирован в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ , а нижний – в ориентации  $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ . На этом рисунке видно, что в тех местах, которые на рис. 1 и 2 были обозначены буквами *A* и *B*, наблюдаются группы очень узких линий шириной  $\sim 1.5 \text{ Гс}$ . Эти линии соответствуют суперсверхтонкой структуре (ССТС) спектров ЭПР тех центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$ , у которых оси  $Z$  их локальных систем координат ориентированы параллельно внешнему магнитному полю  $\vec{H}_0$  (нижний спектр) или под углом  $45^\circ$  (верхний спектр). К сожалению, угловые зависимости положений этих узких линий построить не удалось. Однако угловые зависимости положений линий, представленных на рис. 1 и 2 диаграммами (b) были построены. Также были построены угловые зависимости положений линий спектров

ЭПР центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$ , где каждая компонента сверхтонкой структуры (СТС) была расщеплена на 4 линии равной интенсивности, представляющие ССТС. Положения этих линий в главных ориентациях представлены на рис. 1 и 2 диаграммами (c).

Наблюдаемые угловые зависимости положений линий спектров ЭПР центров ( $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  и  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$ ) хорошо описываются спиновым гамма-тонием (СГ) следующего вида:

$$H_S = \beta_e H_0 \cdot g \cdot S + (S \cdot A^{\text{Nb}} \cdot I^{\text{Nb}} - g_n^{\text{Nb}} \beta_n H_0 \cdot I^{\text{Nb}}) + \sum_i [S \cdot A^{F(i)} \cdot I^{F(i)} - g_n^F \beta_n H_0 \cdot I^{F(i)}], \quad (1)$$

где первый член описывает электронное зеемановское взаимодействие спинового момента центра  $\text{Nb}^{4+}$  ( $S^{\text{Nb}} = 1/2$ ) с постоянным внешним магнитным полем  $\vec{H}_0$ , второй член – сверхтонкое взаимодействие электронного спинового момента центра с магнитным моментом ядра ниобия ( $I^{\text{Nb}} = 9/2$ ) и взаимодействие магнитного момента ядра ниобия с внешним магнитным полем (ядерное зеемановское взаимодействие), третий член – суперсверхтонкое взаимодействие (ССТВ) электронного спинового момента центра ниобия с ядерными спиновыми моментами ближайших к ниобию ионов фтора (пронумерованных индексом  $i$ ), а также зеемановские взаимодействия с ядрами этих ионов ( $I^F = 1/2$ ). СГ (1) представлен в

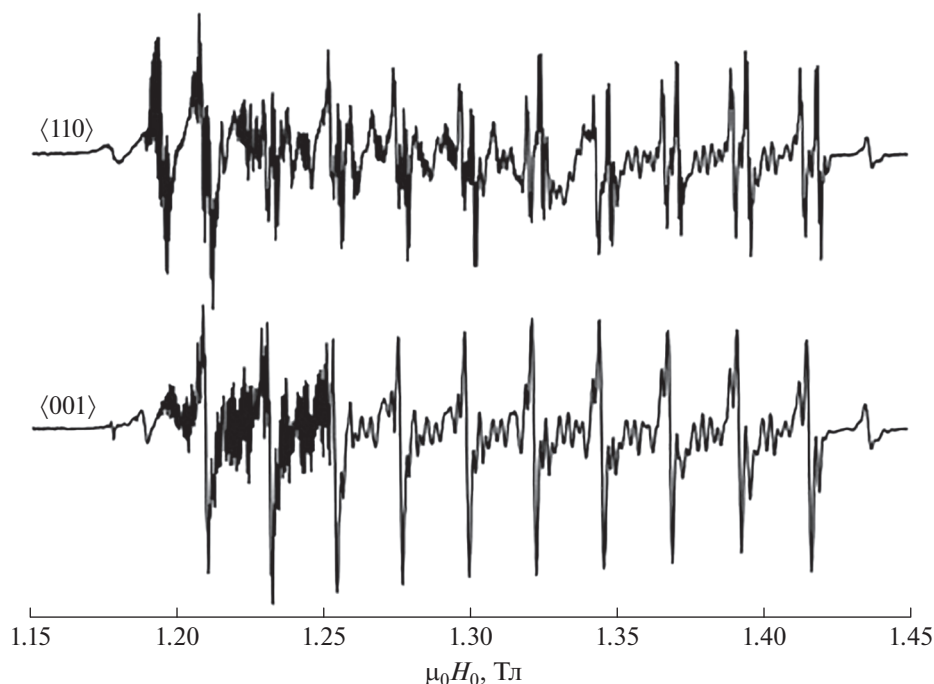


Рис. 3. Спектры ЭПР образца  $\text{BaF}_2:\text{Nb}$ , зарегистрированные при  $T = 25 \text{ К}$  и  $f = 34196 \text{ МГц}$ .

локальных системах координат, связанных с магнитными осями каждого из магнитно-неэквивалентных центров. Оси  $z$  этих локальных систем направлены вдоль одной из кристаллографических осей  $\langle 001 \rangle$ , а оси  $x$  и  $y$  вдоль кристаллографических осей  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 1-10 \rangle$ , соответственно.

Следует отметить, что линии ССТС центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  оказались спектрально неразрешимыми, поэтому определить параметры соответствующих им тензоров  $A^{F(i)}$  не удалось. Однако в спектрах ЭПР центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  присутствовали хорошо разрешенные линии ССТС с двумя междуузельными ионами фтора ( $F_{\text{int}1}^-$  и  $F_{\text{int}2}^-$ ), расположенными в октаэдрических пустотах вдоль оси тетрагональной симметрии этих центров (вдоль оси  $z$  их локальных систем координат). Параметры  $A^{F(1)}$  и  $A^{F(2)}$  оказались различными, что свидетельствует о смещении иона  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  из центра координационного куба по направлению оси  $z$  локальной системы координат.

В результате изучения угловых зависимостей положений резонансных линий спектров ЭПР центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  и  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  были определены наиболее важные параметры их спиновых гамильтонианов. Они представлены в табл. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, указывают на то, что симметрия магнитных свойств центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  является орторомбической, хотя две компоненты тензора  $\mathbf{g}$  ( $g_x$  и  $g_y$ ) мало отличаются друг от друга, а компоненты тензора  $\mathbf{A}^{\text{Nb}}$  ( $A_x^{\text{Nb}}$  и  $A_y^{\text{Nb}}$ ) оказались практически одинаковыми (в пределах точности эксперимента). Поскольку сверхтонкие компоненты спектра ЭПР этих центров практически не расщеплены на суперсверхтонкие компоненты (есть только намеки на наличие таких компонент), то здесь можно говорить о нелокальной компенсации заряда. Поэтому объяснить орторомбичность магнитных свойств центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  присутствием в ближайшем окружении ниобия междуузельных ионов фторов не удастся. Учитывая то, что при почти одинаковых величинах  $x$ - и  $y$ -компонент тензоров  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  величины их  $z$ -компонент заметно больше первых, можно говорить о двухстадийном процессе понижения симметрии центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$ . Будучи в центре координационного куба замещенного катиона  $\text{Ba}^{2+}$ , пятикратно вырожденный орбитальный терм  ${}^2D$  свободного иона  $\text{Nb}^{4+}$  расщепляется так, что нижним оказывается орбитальный дублет  $E_g(d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2})$ . В таких условиях обычно реализуется эффект Яна–Теллера  $E \otimes e$ . В случае электронной конфигурации  $4d^1$  можно

Таблица 1. Параметры спиновых гамильтонианов центров Nb<sup>4+</sup>(I) и Nb<sup>4+</sup>(II)

Параметры СГ (1)		Центры Nb <sup>4+</sup> (I)		Центры Nb <sup>4+</sup> (II)	
		<i>T</i> = 25 К	<i>T</i> = 300 К	<i>T</i> = 25 К	<i>T</i> = 300 К
<b>g</b>	<i>g<sub>z</sub></i>	1.997 ± 0.001	1.998 ± 0.001	1.998 ± 0.001	1.999 ± 0.001
	<i>g<sub>x</sub></i>	1.865 ± 0.001	1.862 ± 0.001	1.862 ± 0.001	1.859 ± 0.001
	<i>g<sub>y</sub></i>	1.858 ± 0.001	1.854 ± 0.001	1.862 ± 0.001	1.859 ± 0.001
<b>A<sup>Nb</sup>, МГц</b>	<i>A<sub>z</sub><sup>Nb</sup></i>	158 ± 10	147 ± 10	164 ± 10	166 ± 10
	<i>A<sub>x</sub><sup>Nb</sup></i>	595 ± 5	606 ± 5	604 ± 5	611 ± 5
	<i>A<sub>y</sub><sup>Nb</sup></i>	595 ± 5	606 ± 5	604 ± 5	611 ± 5
<b>A<sup>F(1)</sup>, МГц</b>	<i>A<sub>z</sub><sup>F(1)</sup></i>	—	—	207 ± 10	172 ± 10
	<i>A<sub>x</sub><sup>F(1)</sup></i>	—	—	539 ± 5	447 ± 5
	<i>A<sub>y</sub><sup>F(1)</sup></i>	—	—	539 ± 5	447 ± 5
<b>A<sup>F(2)</sup>, МГц</b>	<i>A<sub>z</sub><sup>F(2)</sup></i>	—	—	152 ± 10	126 ± 10
	<i>A<sub>x</sub><sup>F(2)</sup></i>	—	—	396 ± 5	327 ± 5
	<i>A<sub>y</sub><sup>F(2)</sup></i>	—	—	396 ± 5	327 ± 5

ожидать сильного эффекта  $E \otimes e$ , совмещенного с псевдоэффектом Яна–Теллера с участием возбужденных конфигураций. Это может привести к сильному тетрагональному искажению координационного куба и к смещению иона Nb<sup>4+</sup> в нецентральное положение тетрагонального вида. В новых условиях основной дублет  $E_g$  расщепится на два синглета  $A_1$  и  $B_1$ , а возбужденный триплет  $T_{2g}$  расщепится на синглет  $B_2$  и дублет  $E$ . Если последний окажется достаточно близко к основному синглету ( $A_1$  или  $B_1$ ), то его расщепление может оказаться энергетически выгодным. Однако наблюдать эффект такого расщепления методом ЭПР на основном орбитальном синглете можно только тогда, когда время жизни иона Nb<sup>4+</sup> в состояниях расщепленного дублета  $E$  окажется намного больше периода электромагнитной волны в резонаторе спектрометра ( $\tau \gg 10^{-11}$  с).

Что касается центров Nb<sup>4+</sup>(II), их тетрагональная симметрия объясняется присутствием в ближайшем окружении двух междоузельных ионов  $F_{int1}^-$  и  $F_{int2}^-$ , локализованных симметрично с двух сторон от иона Nb<sup>4+</sup> в ближайших октаэдрических междоузлиях. Однако данные ЭПР свидетельствуют о том, что наборы параметров ССТВ с каждым из этих междоузельных ионов заметно

различаются. Следовательно ион Nb<sup>4+</sup> в этих центрах оказался ближе к одному из  $F_{int1}^-$  или  $F_{int2}^-$ . Возможной причиной смещения иона Nb<sup>4+</sup> в нецентральное положение является вибронное смешивание основной электронной конфигурации с возбужденными конфигурациями [5].

Рассмотрим вопрос об электронной структуре центров Nb<sup>4+</sup>(I) и Nb<sup>4+</sup>(II). Поскольку определенные нами значения компонент  $g$ -тензоров двух обнаруженных центров Nb<sup>4+</sup>( $4d^1$ ) не сильно отличаются от величины  $g$ -фактора свободного электрона (2.0023), то есть основания утверждать, что основные орбитальные состояния этих центров являются орбитальными синглетами, расположенными на диаграмме уровней энергии далеко внизу от четырех возбужденных орбитальных уровней. Чтобы определить, какая орбитальная функция иона Nb<sup>4+</sup> является основной в электронной структуре исследуемых центров Nb<sup>4+</sup>(I) и Nb<sup>4+</sup>(II), рассмотрим приближенные выражения для компонент  $g$ -тензоров [6] в трех наиболее вероятных случаях. При этом, из-за отсутствия подробной информации о лигандных взаимодействиях в исследуемых центрах, в этих выражениях рассмотрим лишь вклады функций иона Nb<sup>2+</sup> в соответствующие молекулярные орбитали (МО). Весовые коэффициенты орбиталей  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,

$d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  в МО обозначим, соответственно,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . Кроме того, будем рассматривать только константу спин-орбитального взаимодействия  $4d^1$ -электрона без учета влияния кристаллического поля и орбитальной редукции (т.е. возьмем  $\xi_d \approx 750 \text{ см}^{-1}$  [7]).

1. Основное орбитальное состояние  $d_{x^2-y^2}$ :

$$\begin{aligned} g_z &= 2.0023 - 8\alpha^2\beta^2\xi_d/\Delta_{xy}; \\ g_x &= 2.0023 - 2\alpha^2\gamma_2^2\xi_d/\Delta_{xz}; \\ g_y &= 2.0023 - 2\alpha^2\gamma_1^2\xi_d/\Delta_{yz}. \end{aligned} \quad (2)$$

2. Основное орбитальное состояние  $d_{xy}$ :

$$\begin{aligned} g_z &= 2.0023 - 8\alpha^2\beta^2\xi_d/\Delta_{x^2-y^2}; \\ g_x &= 2.0023 - 2\beta^2\gamma_2^2\xi_d/\Delta_{xz}; \\ g_y &= 2.0023 - 2\beta^2\gamma_1^2\xi_d/\Delta_{yz}. \end{aligned} \quad (3)$$

3. Основное орбитальное состояние  $d_{3z^2-y^2}$ :

$$\begin{aligned} g_z &= 2.0023; \quad g_x = 2.0023 - 6\delta^2\gamma_2^2\xi_d/\Delta_{xz}; \\ g_y &= 2.0023 - 2\delta^2\gamma_1^2\xi_d/\Delta_{yz}. \end{aligned} \quad (4)$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важными экспериментальными фактами данного исследования являются следующие: а) наличие суперсверхтонкой структуры (ССТС) в спектрах ЭПР центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$ , в то время как в спектрах центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  ССТС не наблюдается; б) параллельные компоненты тензоров суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) в центре  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  намного меньше перпендикулярных компонент; в) параллельные компоненты  $g$ -тензоров центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  и  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  больше величин перпендикулярных компонент.

Из факта (а) следует, что энергетические диаграммы центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  и  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  должны качественно отличаться друг от друга. Факт (б) указывает на то, что ион  $\text{Nb}^{4+}$  в центре  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  связан с двумя осевыми междоузельными ионами фтора  $F_{\text{int}1}^-$  и  $F_{\text{int}2}^-$  в основном  $\pi$ -связями, и, следовательно, орбитальное состояние  $d_{3z^2-r^2}$  не является основным для этого центра. Неравенство соответствующих компонент тензоров ССТВ с  $F_{\text{int}1}^-$  и  $F_{\text{int}2}^-$  говорит об отсутствии центра симметрии в центре  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$ .

Из факта (в) следует, что для обоих исследуемых центров наиболее предпочтительным явилось бы предположение о том, что их основному орбитальному состоянию удовлетворяет функция  $d_{3z^2-r^2}$ . Однако, как сказано выше, для центра  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  это предположение не подходит. Для

центра  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  функция  $d_{3z^2-r^2}$  вполне может оказаться основной, тем более что по указанным выше причинам энергетическая диаграмма этого центра должна качественно отличаться от энергетической диаграммы центра  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$ . Это отличие должно заключаться в принадлежности функций основных состояний этих центров к различным классам симметрии.

Считая в качестве основного орбитального уровня центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{I})$  уровень  $d_{3z^2-r^2}$  и положив  $\delta \approx \gamma_1 \approx \gamma_2 \approx 1$ , находим оценочные величины энергетических интервалов до возбужденных уровней  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  при температуре 25 К:  $\Delta_{xz} \approx 33000 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_{yz} \approx 31500 \text{ см}^{-1}$ . Расположение уровней  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{xy}$  по полученным данным определить невозможно.

Исходя из оценочных расчетов, выполненных на базе точечной модели кристаллического поля, наиболее вероятной функцией основного состояния центров  $\text{Nb}^{4+}(\text{II})$  является  $d_{x^2-y^2}$ . В этом случае мы получаем, что уровень  $d_{xy}$  находится значительно выше орбитального дублета  $E(d_{xz}, d_{yz})$ , удаленного от основного уровня  $d_{x^2-y^2}$  примерно на  $10000 \text{ см}^{-1}$  (напомним, что речь идет о порядках величин). Как следует из расчетов по точечной модели кристаллического поля, такая диаграмма может реализоваться только при смещении иона  $\text{Nb}^{4+}$  из центра координационного куба в одном из кристаллографических направлений  $\langle 001 \rangle$ . При этом он будет удаляться от междоузельного иона  $F_{\text{int}1}^-$ , но приближаться к  $F_{\text{int}2}^-$ . Измеренные параметры ССТВ именно это и демонстрируют.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayes W. Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational and defect properties. Oxford: Clarendon Press, 1974. 414 p.
2. Dorenbos P. Mechanism of ionic transport in rare earth doped alkaline earth fluorides. Druk: Krips Repro Meppel. 1988. 169 p.
3. Уланов В.А., Зарипов М.М., Фазлижанов И.И. Аномалии в магнитных свойствах кластеров примесной меди в кристаллах фтористого бария // ФТТ. 2005. Т. 47. № 9. С. 1596.
4. Zhitetsev E.R., Zaripov R.B., Ulanov V.A. // Book of Abstracts of Intern. Conf. "Modern Development of Magnetic Resonance". (Kazan, 2016). P. 186.
5. Bersuker I.B. Electronic structure and properties of transition metal compounds/ Introduction to the theory. N.Y.: Wiley, 1996.
6. Mabbs F.E., Collison D. Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds. Elsevier Science Publishers, 1992. 1326 p.
7. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 672 с.

## Structure and parameters of magnetic interactions in $\text{Nb}^{4+}$ impurity centers in the $\text{BaF}_2$ crystal: EPR data

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

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

<sup>b</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia

\*e-mail: ulvlad@inbox.ru

The structures and magnetic characteristics of two types of paramagnetic centers formed by  $\text{Nb}^{4+}$  ions ( $4d^1$ ,  $S = 1/2$ ) at the positions of  $\text{Ba}^{2+}$  cations were studied in  $\text{BaF}_2$  crystals doped with niobium by EPR at a frequency 34196 MHz at temperatures of 25 and 300 K. In the  $\text{Nb}^{4+}$ (I) centers, the Jan-Teller effect was realized on the main orbital doublet  $E_g \otimes e_g$ , which caused a strong tetragonal distortion of the coordination cube, and an additional weak orthorhombic distortion due to the Jan-Teller effect on the resulting excited doublet,  $E \otimes b_1$ . The  $\text{Nb}^{4+}$ (II) centers are axial associates of the  $\text{Nb}^{4+}$  ion, which has replaced the  $\text{Ba}^{2+}$  cation, and two interstitial ions  $F_{\text{int}1}^-$  and  $F_{\text{int}2}^-$ . In the resulting associates, the  $\text{Nb}^{4+}$  ion was displaced towards one of these interstitial fluorine ions. The values of the parameters of the Zeeman, hyperfine and superfine interactions in the detected centers are obtained. Their molecular structure is discussed.