05,18

Влияние легирования европием на магнитные свойства 3D топологического полуметалла Cd₃As₂ по данным ЭСР

© Ю.В. Горюнов¹, А.Н. Натепров²

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань. Россия

Кишинев, Молдавия

E-mail: gorjunov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 2 мая 2017 г.)

Экспериментально изучено влияние слабого легирования P3M на магнитные и транспортные свойства 3D топологического полуметалла Cd_3As_2 . При легировании европием происходит изменение знака магнетосопротивления с положительного на отрицательный. Первые измерения электронного спинового резонанса и магнитной восприимчивости показали, что в образце имеются два типа магнитных ионов Eu^{2+} , которые, располагаясь на позициях ионов кадмия и тетраэдрических вакансий, образуют соответственно ферромагнитную и антиферромагнитную фазы. Данные факты рассматриваются как свидетельства мелкомасштабного фазового расслоения и перехода дираковского полуметалла в вейлевский под влиянием магнитных примесей.

Авторы выражают благодарности проекту РФФИ № 18-02-00918а и профессору Э. Арушанову за внимание и полезные обсуждения.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45290.147

1. Введение

Второе открытие α -Cd₃As₂ в качестве 3D топологического полуметалла [1,2], представляемого как объемный аналог графена, как и второе открытие соединений с колоссальным магнетосопротивлением (MR), вызвало к нему новый всплеск интереса. Зона проводимости и валентная зона арсенида кадмия имеют линейный закон дисперсии и соприкасаются друг с другом в 3D зоне Бриллюэна в конечном числе точек, называемых дираковскими узлами. При наличии обратимости времени и инверсионной симметрии дираковские узлы дважды вырождены. Нарушение какой-либо симметрии из названных приводит к расщеплению дираковского узла на два вейлевских узла, либо разделенных энергетическим интервалом, либо разнесенных в импульсном пространстве [3]. Таким образом, наличие магнитного поля либо магнитных примесей в дираковском полуметалле (DSM) трансформирует его в вейлевский полуметалл (WSM) и приводит к ряду необычных явлений, в том числе к спиральному упорядочению спинов или отрицательному MR. В этом контексте совершенно естественно задаться вопросом: как ведут себя магнитные примеси в матрице с таким линейным законом дисперсии? В случае параболического закона дисперсии для свободных электронов в металлах теория косвенного обменного взаимодействия (РККИ-взаимодействия) локализованных магнитных моментов (LM) через эти электроны зоны проводимости [4] была построена в 1954 г. В дальнейшем она была расширена на носители тока для валентной зоны [5]. Основной результат теории относительно дальнодействующий и осциллирующий в пространстве характер РККИ-взаимодействия. Позднее были обнаружены аналогичные дальнодействующие

неосциллирующие механизмы в сверхпроводниках [6,7] на длине его когерентности ($\sim 10^2 \, \mathrm{\AA}$), в сильно парамагнитных металлах (Pd или Ni₃Sn) [8], в кондо-изоляторах (SmB₆) [9] за счет поляризации зонных электронов или остова матрицы. Теория РККИ-взаимодействия в 3D топологических DSM и WSM построена недавно в работах [10–12]. Ранее РККИ-взаимодействие LM в графене было теоретически рассмотрено в работе [13]. Таким образом, экспериментальное изучение поведения LM в топологических полуметаллах представляется очень актуальной задачей, которую в какой-то мере пытается решать наше исследование поведения магнитных примесей Eu и Yb в 3D топологическом полуметалле Cd₃As₂. Его первым результатам, касающимся ЭСР на Eu^{2+} , и посвящено наше сообщение. Анонсируя результаты измерений MR, заметим о влиянии на тип его полевой зависимости (линейный или нелинейный) небольшого количества Еи или Үb, что указывает на поспешность выводов о линейном характере полевой зависимости MR в "чистом" арсениде кадмия.

2. Эксперимент

Легированные европием слитки Cd_3As_2 были синтезированы при 1023 К путем прямой реакции составляющих элементов: Сd чистотой 99.999%, As 99.9999%, Eu 99.99%, помещенных в отпаянные кварцевые ампулы. Бинарные фазовые диаграммы указывают, что при температурах вдвое меньших происходит растворение европия в жидком кадмии или мышьяке. Согласно работе [14], образование в этой системе соединения Eu_3As_2 , наиболее тугоплавкого и опасного для процесса

² Институт прикладной физики Молдавской АН,

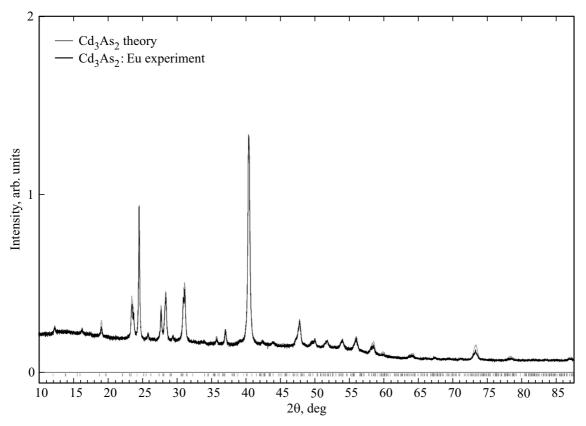


Рис. 1. Экспериментальные (темная линия) и расчетные (светлая линия) данные рентгеновской дифракции на порошке Cd₃As₂.

внедрения европия в Cd_3As_2 , идет только при температурах выше 1270 К. Кристаллическую стехиометрию проверяли с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа (EDX) и рентгеновской порошковой дифракции (PXRD). Электрические свойства характеризовались стандартным четырехзондовым методом в температурном интервале $12-400\,\mathrm{K}$ и магнитных полях до $1.5\,\mathrm{T}$. Магнитную восприимчивость измеряли с помощью коммерческого СКВИД-магнитометра. Эксперименты по поглощению СВЧ излучения проводили на стандартном модуляционном ЭПР спектрометре "Брукер" в X-диапазоне ($9.3\,\mathrm{GHz}$).

3. Результаты эксперимента

3.1. Структура и состав образцов. Полученные данные PXRD подтверждают идентичность синтезированных чистых и легированных соединений низкотемпературной тетрагональной модификации $\mathrm{Cd}_3\mathrm{As}_2$ [2] с пространственной группой симметрии $I4_1cd$ и параметрами решетки $a=12.654(5),\ c=25.465(3)$ Å. Для чистого $\mathrm{Cd}_3\mathrm{As}_2\ a=12.6539$ Å, c=25.4586 Å. Какихлибо других дополнительных фаз и соединений обнаружено не было. Как видно на рис. 1, экспериментальные и расчетные данные по PXRD практически совпадают. В то же время данные EDX указывают на некоторый дефицит по мышьяку. Также замечено неоднородное

по слитку распределение примеси европия в пределах 0-1.5 at.% при исходном составе по компонентам $Cd_{2.95}Eu_{0.05}As_2$. Данная неоднородность, очевидно, обусловлена различием растворимости европия в жидкой и кристаллической фазах, которое связано с различием размеров ионов Eu^{2+} и Cd^{2+} .

3.2. Электросопротивление. Измерения *MR* чистого и легированных образцов показали влияние легирования на характер этих зависимостей: для чистого образца и образца, легированного иттербием, при комнатной температуре наблюдалось значительное положительное $MR = (R_{(H=1.6\,\mathrm{T})} - R_{(H=0)})/R_{(H=0)}$ соответственно 0.468 и 0.26, тогда как для образца, легированного европием, наблюдалось значительное отрицательное MR = -0.213. Его электросопротивление имело металлический характер с $R_{300\,\mathrm{K}}/R_{12\,\mathrm{K}}=18$ с едва заметными особенностями в диапазоне 180-280 К (рис. 2). Измерения удельного сопротивления дали не зависящие от температуры концентрации электронов $n_e = 2.2 \cdot 10^{19} \, \mathrm{cm}^{-3}$ против $n_e = 6 \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$ для чистого образца. Отсюда средние размеры областей, занимаемых отдельными электронами проводимости в легированном и чистом образцах соответственно 44 и 146 Å, или объем, приходящийся на 1 электрон, $4.55 \cdot 10^{-20}$ и $1.66 \cdot 10^{-18}$ cm³. Объем элементарной ячейки $\alpha = \mathrm{Cd}_{3-x}\mathrm{Eu}_x\mathrm{As}_2$ составляет $3.9 \cdot 10^{-21} \, \text{cm}^3$. Учитывая, что элементарная ячейка содержит 160 атомов, а формульная единица 5 атомов и, полагая, что один ион европия дает в зону проводимости

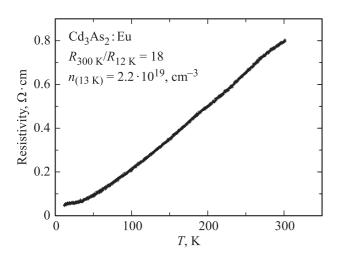


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления Cd_3As_2 , легированного европием.

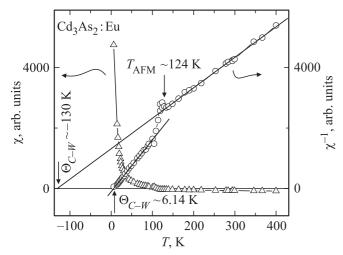


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости Cd_3As_2 , легированного европием.

1 электрон, получаем уровень легирования ~ 0.26 at.%, что соответствует $x \sim 0.013$ в $Cd_{3-x}Eu_xAs_2$.

Однако на самом деле при замещении иона Cd^{2+} ионом Eu^{2+} электроны должны уходить в валентную зону. Так что электрон в зону проводимости может поступать от иона Eu^{3+} , который с большей вероятностью может образовываться в тетраэдрических вакансиях.

3.3. Магнитная восприимчивость. При высоких температурах легированный европием образец диамагнитен. При понижении температуры ниже 110 К парамагнитный вклад доминирует и быстро возрастает. Прямое построение зависимости в координатах "обратная восприимчивость—температура" не дает физически понятного результата. Однако, полагая, что диамагнетизм и парамагнетизм образца обусловлены различными электронными системами, мы можем вычесть не зависящий от температуры диамагнитный вклад. При таком подходе легко удается подобрать величину диамагнитного вклада так, что остающаяся величина в названных

координатах дает идеальные линейные зависимости во всем диапазоне температур (рис. 3). При температурах выше 130 К вклад от LM соответствует классическому антиферромагнетику (АФМ) с температурой Кюри—Вейса $\Theta_{CW} = -130 \, \text{K}$, который упорядочивается при $T_{AFM} = 124 \, \mathrm{K}$. Ниже температуры 110 K образец ведет себя как классический ферромагнетик (ФМ) с $\Theta_{CW} = 6.14 \, \text{K}$. Четкие линейные зависимости в обоих диапазонах температур указывают на то, что они относятся к одной и той же системе локализованных магнитных моментов, в которой просто происходит изменение константы Кюри-Вейса. В ином случае обе линейные зависимости при такой процедуре получиться не могут. Константа Кюри-Вейса ниже 124 К уменьшается в 1.7 раза. Упомянутый выше диамагнитный вклад составил величину $\chi_D \approx -2.65 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, что очень близко к диамагнитной восприимчивости висмута $\chi_{\text{Bi}} = -2.84 \cdot 10^{-4} \, \text{emu/mol} \, [15,16]$. Парамагнитный вклад при $T \approx 300\,\mathrm{K}$ $\chi_p \approx 1.33\cdot 10^{-4}\,\mathrm{emu/mol}$. Сравнивая это значение с магнитной восприимчивостью парамагнитного EuCl₂ ($\chi_{EuCl_2} = 2.65 \cdot 10^{-2}$ emu/mol) [15,16] в тех же условиях, получаем оценку концентрации европия в образце $Cd_{3-x}Eu_xAs_2$ как x = 0.005 (0.1 at.% Eu). Из полевой зависимости намагниченности, имеющей два уровня насыщения, можем оценить соотношение магнитных фаз. При температуре 2.0 К магнитным полем 1T выстраивается 8/9 долей всех LM, остающаяся 1/9 доля выстраивается полем 1.7 Т. Это означает, что в случае поликристалла (для отдельных кристаллитов при переходе в $A\Phi M$ -состояние χ^{\perp} не изменяется с температурой, а χ^{\parallel} спадает до нуля) доля АФМ-фазы из намагниченности насыщения получается $\sim 1/5$, т.е. количества магнитных моментов Eu²⁺, составляющих фазы, соотносятся как 4:1.

3.4. Электронный спиновый резонанс. В экспериментах по поглощению СВЧ излучения X-диапазона (9.3 GHz) мы измерили электронный спиновый резонанс (ЭСР) на Eu^{2+} и полевую зависимость

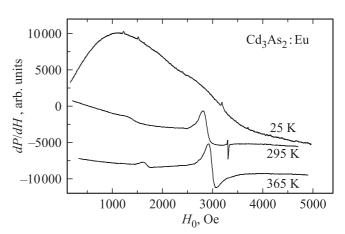


Рис. 4. Виды спектров ЭСР ионов Eu^{2+} в Cd_3As_2 . При понижении температуры производная поля поверхностного импеданса (магнетосопротивления) увеличивается, а ЭСР-сигналы исчезают.

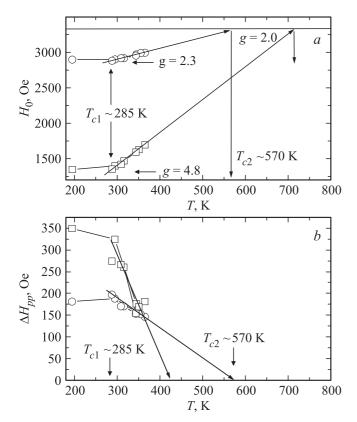


Рис. 5. *а.* Температурные зависимости положения резонансных линий в ЭСР на $\mathrm{Eu^{2+}}$. Длинные стрелки показывают температуры, при которых резонансные линии могли бы достигнуть позиции с g-фактором 2.0. Для основной линии (кружки) стрелки показывают температуру, при которой начинается линейная зависимость (T_{c1}) и при которой резонансные линии могли бы достичь позиции с g-фактором 2.0 (T_{c2}). D. Температурные зависимости пиковой ширины резонансных линий в ЭСР на Eu^{2+} в Cd_3As_2 . Для основной линии (кружки) стрелки показывают температуру, при которой начинается линейная зависимость (T_{c1}) и при которой резонансные линии могли бы достичь позиции с g-фактором 2.0 (T_{c2}). Значения T_{c1} и T_{c2} , полученные по температурным зависимостям положения основной линии и ее ширины, практически совпадают.

микроволнового поверхностного импеданса (MSI) в чистых и легированных образцах. Измерения проводили в интервале температур $10-370\,\mathrm{K}$ и магнитных полей $0-1\,\mathrm{T}$. Образцы в виде порошка и взвеси в парафине использовали с целью уменьшения влияния скин-слоя на интенсивность сигнала. В качестве контрольных образцов в эксперименте использовали порошки соединений европия с другими кристаллическими структурами $\mathrm{EuCd}_2\mathrm{As}_2$ и $\mathrm{EuFe}_2\mathrm{As}_2$. Для чистого $\mathrm{Cd}_3\mathrm{As}_2$ и образца, легированного Yb, в исследованном диапазоне температур сигналов ЭСР не обнаружено.

При температурах заметно выше 300 К спектр ЭСР образца, легированного Еu, состоит из двух почти симметричных резонансных линий (рис. 4) с *g*-факторами вблизи 2.2 и 4.4, ширина и положение которых в первом приближении линейно зависят от температуры

(рис. 5, a и b). При температурах ниже $T_{c1}=285\,\mathrm{K}$ обе линии прекращают изменение своего положения. Ниже $200\,\mathrm{K}$ резонансные линии катастрофически искажаются и становятся практически не наблюдаемыми. При низких температурах проявлялась очень сильная нелинейность полевой зависимости MSI, явно указывающая на нелинейность по полю MR образца (рис. 4, кривая при $25\,\mathrm{K}$). При расплавлении и затвердевании парафина в магнитном поле образец приобретал текстуру, и наблюдалась небольшая ($\sim 70\,\mathrm{Oe}$) анизотропия положения резонансной линии. Это свидетельствует о влиянии кристаллического поля на g-фактор иона Eu^{2+} и о сильной анизотропии магнитной восприимчивости легированных образцов $\mathrm{Cd}_3\mathrm{As}_2$ при высоких температурах.

4. Обсуждение

Ионы редкоземельных металлов Eu^{2+} и Gd^{3+} , имеющие конфигурацию $4f^7$, также как и ионы переходных металлов, имеющие конфигурацию $3d^5$, находятся в S-состоянии, и полный орбитальный момент их электронов равен нулю. Поэтому магнитное состояние данных ионов традиционно считается чисто спиновым состоянием с д-фактором, равным д-фактору свободного электрона -2.0023 и практически не подверженным влиянию орбитальных степеней свободы, связанных со свободными носителями заряда — электронами или дырками. По этой же причине электрическое поле лигандов, которое зависит от расстояния до них, не должно было бы расщеплять основные уровни этих ионов. На самом же деле, как было обнаружено в экспериментах и объяснено в теории, небольшие расщепления существуют [17–22]. Небольшое расщепление ($\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ базовой величины) имеет место даже для кубической симметрии кристалла, не говоря о симметриях более низкого порядка — тетрагональной или тригональной. Таким образом, на магнитное состояние иона Eu²⁺ влияют орбитальные степени свободы и в рядовых случаях, и тем более можно ожидать усиление этого влияния в случае обменного взаимодействия LM со свободными носителями заряда, спины которых в случае дираковских квазичастиц жестко связаны с их орбитальным движением. Ион Eu³⁺ не обладает магнитным моментом и в ЭСР непосредственно не проявляется. Однако заметные отклонения g-фактора иона Eu^{2+} , как правило, вызываются состоянием с промежуточной валентностью либо сильными обменными взаимодействиями. Мы полагаем, что на этой основе полученные в эксперименте значения *g*-факторов и их температурное поведение в дальнейшем могут быть рассчитаны в рамках предлагаемого здесь сценария.

Для арсенида кадмия [23–25] характерны полиморфные превращения, происходящие по следующей схеме: α -Cd₃As₂ (503 K) \rightarrow α' -Cd₃As₂ (738 K) \rightarrow α'' -Cd₃As₂ (868 K) \rightarrow β -Cd₃As₂. Рентгенографически установлено [23–25], что α -Cd₃As₂ имеет тетрагональную объемоцентрированную решетку (α = 12.656, α = 25.634 Å;

573 K), α'' -Cd₃As₂ — тетрагональную примитивную ($a=8.994,\ c=12.656\ \text{Å};\ 293\ \text{K}$), β -Cd₃As₂ — кубическую гранецентрированную ($a=6.38\ \text{Å};\ 923\ \text{K}$). Изменение положения оси четвертого порядка при превращении $\alpha'\to\alpha''$ выражается в более значительном уменьшении размеров элементарной ячейки, чем при превращении $\alpha\to\alpha'$ [26,27]. В работах [28,29] показано, что образование твердых растворов Cd в α -Cd₃As₂ происходит путем заполнения мест в тетраэдрических вакансиях кристаллической решетки. Растворимость кадмия достигает 0.5 at.% при 773 K и < 0.1 at.% при 298 K. Заметной растворимости мышьяка в α -Cd₃As₂ в данных работах обнаружено не было.

Очевидно, что некоторый избыток растворенного в образце $Cd_{3+x}As_2$ кадмия в EDX будет эффективно приводить к соответствующему дефициту по мышьяку: Cd_3As_{2-y} . Факт обнаруженного дефицита по мышьяку подтверждает размещение $0.1{-}0.5$ at.% ионов Cd^{2+} в тетраэдрических вакансиях кристаллической решетки и, следовательно, возможность их замещения ионами Eu^{2+} при кристаллизации из расплава.

Таким образом, размещение ионов Eu^{2+} возможно на месте "штатной" позиции иона Cd^{2+} и в тетраэдрических вакансиях, что в любом случае нарушает инверсионную симметрию и инициирует переход DSM—WSM.

Следует учесть в дальнейшем, что растворимость кадмия и европия в α -Cd₃As₂ уменьшается с понижением температуры, и это должно способствовать образованию включений обогащенной европием другой фазы. Однако на этот процесс накладываются диффузионные ограничения, и более вероятным является уход ионов Eu²⁺ из более тесных тетраэдрических вакансий на позиции ионов Cd²⁺. Т.е. при пониженных температурах ион Cd²⁺ из штатной позиции вытесняется в ближайшую тетраэдрическую вакансию, а на его место встает ион Eu²⁺ из другой вакансии, что является предпосылкой к кристаллографическому упорядочению ионов европия.

Что касается упомянутого при обсуждении концентрации электронов перехода $Eu^{2+}-Eu^{3+}$, то нередко он происходит не в полной мере, и ион европия оказывается в состоянии с промежуточной валентностью, которое индицируется по соответствующему изменению g-фактора, обнаруженному ранее [19,20].

Учитывая сделанные замечания, перейдем к обсуждению результатов измерения ЭСР. Как видно на рис. 5, температурное поведение положения и ширины резонансных линий своей линейностью напоминает поведение таковых при наличии сильного корринговского вклада. Однако для обычных металлов этот температурный коэффициент имеет противоположный знак, т.е. резонансная линия с повышением температуры уширяется, и условия наблюдения резонанса ухудшаются. При температуре $T_{c1}=285\,\mathrm{K}$ обе линии прекращают изменение своего положения, уширение их замедляется, что свидетельствует о прекращении действия факторов, обусловливающих сдвиг и уширение резонансных линий при высоких температурах, и вступлении в действие

других факторов. Темп сдвига основной линии ($g \sim 2.2$) с изменением температуры составляет 1.4 Ое/К. Та же величина для слабой дополнительной линии $(g \sim 4.4)$ составляет 4.6 Ое/К. Темпы уменьшения пиковой ширины линий с повышением температуры составляют соответственно 0.8 и 2.6 Ое/К. Т.е. соотношение темпов сдвига линий ЭСР или темпов их уширения примерно одинаково, ~ 3.3, так же как соотношение темпов сдвига и уширения для каждой линии также примерно одинаковое — 1.8. Совершенно подобное поведение двух резонансных линий однозначно указывает, что их общий источник — ионы Eu²⁺. Также не имеется и иных оснований не относить дополнительную линию к иону европия Eu²⁺. В образце отсутствуют примеси кроме европия, сигнал от которых было бы возможно наблюдать при столь высоких температурах. Рентгеновские исследования показали структурную однофазность. Единственное концентрированное по европию соединение, которое могло бы образоваться за счет неоднородного распределения европия, — EuCd₂As₂ — нами исследовано, и параметры его спектра никак не могут подойти к наблюдаемым. Таким образом, низкополевую линию мы можем отнести только к иону европия и только к исследуемому соединению Сd₃As₂. Из измерений интегральных интенсивностей спектров ЭСР примерно одинаковых количеств порошков Cd_{3-x}Eu_xAs₂ и EuCd₂As₂ в одинаковых условиях содержание европия Eu^{2+} оценивается как 0.11-0.22 at.% в измеренном образце $Cd_{3-x}Eu_xAs_2$, (т.е. $x \sim 0.005-0.01$). Соотношение интегральных интенсивностей основной и дополнительной резонансных линий в $Cd_{3-x}Eu_xAs_2$ 4.4:1. Таким образом, на дополнительную линию мы можем отнести 0.02-0.03 at.% Eu²⁺, что, вообще говоря, соответствует приведенным выше литературным данным [28,29] о равновесной доле ионов металла, попадающих в тетраэдрические вакансии. Сравнивая уровни легирования, оцененные из значений магнитной восприимчивости, величины концентрации электронов с оцененными из ЭСР, а также соотношение магнитных фаз, оцененное из измерений магнитной восприимчивости, намагниченности насыщения и ЭСР, заключаем, что данные оценки в пределах погрешности совпадают.

Если допустить, что локализованные магнитные моменты, относящиеся к дополнительной линии ЭСР $(g \sim 4.4)$, при 124 K выстраиваются против остальных локализованных моментов, относящихся к основной линии ЭСР ($g \sim 2.2$), то из соотношения их интенсивностей (1:4.4) следует изменение константы Кюри-Вейса в 1.6 раза. Это вполне соответствует определенному из измерений магнитной восприимчивости измерению этой константы в 1.7 раза. Таким образом, имеются все основания полагать, что дополнительная линия ЭСР, наблюдаемая при высоких температурах, относится к ионам европия, находящимся в тетраэдрических вакансиях и упорядочивающимся при низких температурах противоположно внешнему полю. Косвенное обменное взаимодействие между ионами Eu²⁺, расположенными в "штатных" позициях на месте ионов Cd^{2+} , имеет ΦM характер (рис. 2). Таким образом, в арсениде кадмия, легированном европием, имеются области, электроны в которых поляризуются магнитными ионами в тетраэдрических вакансиях антиферромагнитным образом, и области, поляризуемые ферромагнитным образом ионами Eu^{2+} , находящимися на "штатных" позициях ионов Cd²⁺. Т. е. в результате размещения магнитных примесей в двух, вообще говоря, локально подобных позициях происходит пространственное расщепление электронного спектра, и арсенид кадмия приобретает свойства вейлевского металла. В то же время чередование областей с различными типами (АФМ и ФМ) взаимодействий указывает на то, что имеет место сценарий мелкомасштабного фазового расслоения [30], используемый для объяснения отрицательного колоссального магнетосопротивления.

Вопрос о природе ФМ упорядочения LM ионов Eu^{2+} рассмотрен в ранее упомянутой теоретической работе [11]. Согласно этим данным, РККИ взаимодействие при значительном расстоянии R между магнитными ионами и равенстве констант J и λ обменных взаимодействий на узлах и между ними сводится к простому выражению (1), отражающему дальнедействующую осциллирующую природу этого взаимодействия

$$H_{\rm RKKY}^D \approx \frac{J^2 \varepsilon_{\rm F}^2 \cos(2\xi_{\rm F})}{4\pi^3 v_{\rm F}^3 R^3} \, \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \tag{1}$$

При $\xi_F = \varepsilon_F R/\nu_F = 0$, где ε_F , ν_F , R — соответственно энергия Ферми, скорость Ферми и расстояние между LM, РККИ взаимодействие между LM в DSM становится неосциллирующим и ферромагнитным в соответствии с выражением (2).

$$H_{\text{RKKY}}^{D} = \frac{-\left(3J^{2} - 2\lambda^{2}\right)}{8\pi^{3}v_{\text{E}}R^{5}}\mathbf{S}_{1} \cdot \mathbf{S}_{2}.$$
 (2)

Оценка средних расстояний между ионами Eu²⁺ в $\mathrm{Cd}_{3-x}\mathrm{Eu}_x\mathrm{As}_2$ для x=0.005 дает величину $\sim 39\,\mathrm{\AA}$ для ионов в позициях замещения (x' = 0.004) и 62 Å для ионов в позициях внедрения (тетраэдрических вакансиях) (x'' = 0.001), что также близко к размеру области, приходящейся на один электрон (44 Å). Т. е. можно констатировать, что взаимодействие между LM простирается на большие расстояния и имеет ферромагнитный знак для ионов Eu^{2+} в позициях ионов Cd^{2+} . Упорядочение ионов Eu²⁺ в тетраэдрических вакансиях также может рассматриваться как ферромагнитное относительно друг друга. Наличие двух взаимопроникающих ФМ систем с двумя различными д-факторами и с противоположной намагниченностью ставит под удар довольно правдоподобную версию с РККИ-взаимодействием и выносит на первый план версию о расщеплении дираковских узлов на вейлевские узлы и разнесении их по энергии [3], в результате которого LM Eu²⁺, размещенные в позициях с различной степенью нарушения инверсивной симметрии, приобретают в магнитном поле различные энергии и ориентируются в нем в соответствии с этой энергией.

5. Заключение

При легировании 3D топологического полуметалла α-Cd₃As₂ ионами европия обнаружено, что уже при комнатной температуре магнетосопротивление арсенида кадмия меняет знак и становится отрицательным. Измерения магнитной восприимчивости показали, что в образце наблюдаются две магнитные фазы. В измерениях электронного спинового резонанса установлено, что эти фазы связаны с двумя типами ионов Eu^{2+} , которые были идентифицированы как ионы, находящиеся в тетраэдрических вакансиях кристаллической решетки, и ионы, замещающие ионы Cd^{2+} на "штатных" позициях. Эти ионы Eu²⁺ при понижении температуры упорядочиваются относительно внешнего магнитного поля ферромагнитным образом, тогда как магнитные ионы Eu²⁺ в тетраэдрических вакансиях упорядочиваются против внешнего магнитного поля. Данное обстоятельство, как и изменение характера магнетосопротивления, по всей видимости, свидетельствует о том, что под влиянием магнитных примесей дираковский полуметалл α-Cd₃As₂ становится вейлевским, причем имеет место расщепление узлов по энергии. Из этого следует, что при возникновении вейлевских узлов в электронном спектре 3D топологического полуметалла Cd₃As₂ получается, что, если удастся разместить магнитные ионы только в тетраэдрических вакансиях (удалив магнитные ионы из позиций ионов Cd^{2+}), то получим ферромагнетик, намагничивающийся против поля. Данный феномен может быть также связан с различием механизмов легирования в позициях замещения и внедрения.

Список литературы

- S.M. Young, S. Zaheer, J.C.Y. Theo, C.L. Kane, E.J. Mele. Phys. Rev. Lett. 108, 140405 (2012).
- [2] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, R.J. Cava. Phys. Rev. Lett. 113, 027603 (2014)
- [3] M.M. Vazifeh, M. Franz. Phys. Rev. Lett. 111, 027201 (2013).
- [4] M.A. Ruderman, C. Kittel. Phys. Rev. 96, 99 (1954).
- [5] N. Bloembergen, T.J. Rowland. Phys. Rev. 97, 1679 (1955).
- [6] B.I. Kochelaev, L.R. Tagirov, M.G. Khusainov. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 76, 578 (1979). [Sov. Phys. JETP 49, 291 (1979).]
- [7] G.G. Khaliullin, B.I. Kochelaev. Phys. Lett. A 106, 318 (1984).
- [8] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. УФН 126, 233 (1978).
- [9] T.S. Altshuler, Yu.V. Goryunov, M.S. Bresler. Phys. Rev. 73, 235210 (2006).
- [10] Hao-Ran Chang, Jianhui Zhou, Shi-Xiong Wang, Wen-Yu Shan, Di Xiao. arXiv: 1509.04741 v 1 [Cond-mat. mes-hall] 15 Sep 2015.
- [11] Hao-Ran Chang, Jianhui Zhou, Shi-Xiong Wang, Wen-Yu Shan, Di Xiao. Phys. Rev. B **92**, 241103(R) (2015).
- [12] Jin-Hua Sun, Dong-Hui Xu, Fu-Chun Zhang, Yi Zhou. Phys. Rev. B 92, 195124 (2015).
- [13] E. Kogan. Graphene 2, 8 (2013).
- [14] F. Hulliger, O. Vogt. Solid State Commun. 8, 771 (1970).
- [15] Tables de constantes et données numériques, 7. Constantes sélectionnées. Diamagnétisme et paramagnétisme / par G. Foëx. Masson, Paris (1957) 318 p.

- [16] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [17] А.М. Леушин. ФТТ 5, 12, 3373 (1963).
- [18] B.G. Wybourne. Phys. Rev. 148, 317 (1966).
- [19] G. Michels, M. Roepke, T. Niemöller, M. Chefki, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, E. Holland-Moritz, W. Schlabitz, C. Huhnt, B. Büchner. J. Phys.: Condens. Matter 8, 4055 (1996).
- [20] V. Kataev, G. Khaliullin, G. Michels, C. Huhnt, E. Holland-Moritz, W. Schlabitz, A. Mewis. J. Magn. Magn. Mater. 137, 1–2, 157 (1994).
- [21] Г.Н. Нейло, О.Т. Антоняк, А.Д. Прохоров. ФТТ, **43**, *4*, 627 (2001).
- [22] K.S. Nemkovski, D.P. Kozlenko, P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, E.S. Clementyev, A.S. Ivanov, S. Rols, B. Klobes, R.P. Hermann, A.V. Gribanov. Phys. Rev. B 94, 195101 (2016).
- [23] Г.Б. Бокий. ДАН СССР 195, 603 (1970).
- [24] A. Pietraszko, K. Lukaszewicz. Acta Cryst. B. 25, 988 (1969).
- [25] G.A. Steigmann, J. Goodyear. Acta Cryst. B, 24, 1062 (1968).
- [26] А.Д. Изотов, В.П. Саныгин, В.Ф. Пономарев, Кристаллография **23**, *4*, 764 (1978).
- [27] А.Д. Изотов, В.П. Саныгин. Неорг. материалы 18, 4, 680 (1982).
- [28] В.Б. Лазарев, Н.П. Лужная, С.Ф. Маренкин. Неорг. хим. 17, 11, 3082 (1972).
- [29] К.К. Палкина, В.Г. Кузнецов, В.Б. Лазарев. Неорг. хим. 20, 8, 226 (1975).
- [30] K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov, A.O. Sboychakov. Phys. Rev. Lett. 95, 267210 (2005).