

01.05.08,18

Резонансное косвенное обменное взаимодействие между локализованными спиновыми состояниями в 3D дираковском полуметалле

© Ю.В. Горюнов

ФИЦ „Казанский научный центр РАН“,
Казань, Россия

E-mail: gorjunov@kfti.knc.ru

Поступила в Редакцию 9 августа 2023 г.

В окончательной редакции 8 октября 2023 г.

Принята к публикации 9 октября 2023 г.

Рассматривается вопрос об обменном взаимодействии локализованных спиновых состояний примесей Eu в дираковском полуметалле α - Cd_3As_2 через донорные электроны, происходящие от этих примесей. Находясь в состоянии химического сжатия, двухвалентный ион европия склонен, отдавая электрон в зону проводимости, переходить в трехвалентное состояние с меньшим ионным радиусом. Однако европий находится в немагнитном трехвалентном состоянии лишь небольшую часть времени. Это приводит к небольшому уменьшению его эффективного локального магнитного момента и увеличению g -фактора вследствие взаимодействия с дираковскими электронами. Изменение степени химического сжатия с изменением температуры объясняет ранее наблюдаемые температурные зависимости g -фактора и ширины линий ЭПР для примесных ионов Eu^{2+} ($g \sim 2.2$ и $g \sim 4.4$). Все вместе это указывает на наличие селективного по кристаллографической позиции косвенного обменного взаимодействия через донорные электроны проводимости между локализованными спинами ионов Eu^{2+} .

Ключевые слова: магнитный резонанс, дираковские полуметаллы, магнитные примеси, обменное взаимодействие.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56538.178

1. Введение

С тех пор, как возникло понимание механизмов [1] образования атомных локализованных магнитных моментов в твердых телах, возникла и проблема механизмов косвенных обменных взаимодействий между этими магнитными моментами [2–6]. Наиболее известным из таких взаимодействий является взаимодействие РККИ. На характер и дальное действие этого взаимодействия основное влияние оказывает спектр возбуждений в электронной системе носителей тока. Так, например, хорошо известны эффекты, вызываемые этими особенностями в сверхпроводниках и сильно парамагнитных металлах. С этой точки зрения большой интерес вызывает поведение магнитных примесей в дираковских топологических материалах. Из топологической защищенности зонных состояний, имеющих линейный спектр электронных возбуждений, проистекает такая особенность рассеяния зонных электронов на примесях, как подавление обратного рассеяния. Это может внести определенные изменения в характер косвенного обменного взаимодействия примесных локализованных спиновых состояний через зонные электроны. Например, в [7] показано, что в РККИ-взаимодействии в дираковском полуметалле появляется не осциллирующая часть, аналогично таковой в сверхпроводниках, но ферромагнитного знака. Исследования ЭПР [8] поведения примесей европия в дираковском топологическом полуметалле α - Cd_3As_2

показали, что, скорее всего, преобладает ферромагнитный тип связи между магнитными примесями. Но в то же время это исследование указало на некоторые проблемы. Рассмотрены факты, указывающие на существование механизма, связанного с испусканием и поглощением донорных электронов примесями Eu^{2+} . Легирование Eu^{2+} меняет знак магнетосопротивления Cd_3As_2 [8]. Это может свидетельствовать о присутствии мелкомасштабного фазового расслоения. Действительно, в ЭПР наблюдаются две линии с существенно разными g -факторами и абсолютно одинаковым поведением ширины и положения этих резонансных линий. Установлено, что эти линии относятся к магнитным моментам европия, расположенным, соответственно, в позициях замещения ионов кадмия и междоузельных позициях в решетке антифлюоритового [9] типа. Таким образом, получается, что ионы европия, с одной стороны, хаотично располагаются в указанных выше кристаллографических позициях, а с другой стороны, образуют магнитные фазы, идентифицируемые в магнитной восприимчивости и линиях ЭПР с существенно различающимися и аномально большими g -факторами. Нам необходимо разрешить возникающие в этой связи вопросы: Если нормальное значение g -фактора чисто спинового состояния Eu^{2+} равно 2.0, то какова природа наблюдаемых в [8] линий ЭПР с g -факторами вблизи 2.2 и 4.4 и чем объясняются их сильные температурные зависимости?

2. Обсуждение

2.1. Дефицит донорных электронов при легировании α -Cd₃As₂ европием

α -Cd₃As₂ — это низкотемпературная тетрагональная модификация Cd₃As₂ [9,10] с пространственной группой симметрии I4₁cd и параметрами решетки $a = 12.654(5) \text{ \AA}$, $c = 25.465(3) \text{ \AA}$ (при легировании Eu [8]). Кристаллическая ячейка состоит из 16-ти искаженных кристаллических субъядер антифлюоритового типа размером около 6.33 \AA , с Cd в тетраэдрической координации и упорядоченными вакансиями Cd. В каждом cm^3 α -Cd₃As₂ содержится $2.564 \cdot 10^{20}$ кристаллических ячеек. Каждая ячейка содержит 160 атомов, в том числе 96 ионов Cd²⁺ и 64 иона As³⁻ в стехиометрических позициях. Кроме того, тетраэдрические вакансии кристаллической ячейки формально могут содержать до 0.16 ионов Cd²⁺ или примесных ионов Eu²⁺. Те, примерно 6 „лишних“ атомов кадмия на ячейку. Однако электроны от этих ионов кадмия не попадают в зону проводимости, так как их концентрация на 2 порядка превышает измеренную в [8] концентрацию электронов проводимости в чистом образце. Для уровня легирования 0.1–0.2 at.% Eu

$$\begin{aligned} n &= 160 \cdot (0.001 \dots 0.002) \cdot 2.564 \cdot 10^{20} \\ &= (4.1 \dots 8.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \end{aligned}$$

что близко к концентрации, измеренной в [8] $n_e = 2.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, но указывает на значительный дефицит донорных электронов. Отсюда можно сделать вывод, что валентные электроны иона Eu²⁺, как и Cd²⁺, входят в валентную зону, а электроны, связанные с частичным переходом иона Eu²⁺ в Eu³⁺, являются источником электронов в зоне проводимости. Однако, энергии удаления второго и третьего электронов Eu из кристалла составляют 11.25 и 24.7 eV соответственно. Те же величины для Cd составляют 16.908 и 36.48 eV. Эта энергия может быть компенсирована за счет энергии напряжений решетки при переходе Eu²⁺ в Eu³⁺, которые различны для позиций замещения и внедрения.

2.2. Сравнительная оценка энергии напряжений в кристаллической решетке, вызванных ионами Eu²⁺ и Eu³⁺

Упругая энергия, возникающая при размещении иона Eu²⁺ в тетраэдрической координационной позиции иона Cd²⁺ или в тетраэдрической вакансии, может быть оценена из следующих формальных соображений с использованием данных работы [11] по параметрам потенциала Ленарда–Джонса:

$$U(r) = U_0 [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (1)$$

с учетом отличия температуры плавления и ионных радиусов Cd₃As₂. Равновесные состояния в соответствую-

ющих положениях определяются энергетическим параметром $U_0 \sim 4\epsilon \sim 0.416 \text{ eV}$ (в обозначениях [11]) и формальным межионным расстоянием (геометрическим параметром σ , определяемом, как минимум U_0 в формуле для потенциала Ленарда–Джонса), равно сумме ионных радиусов ионов Cd²⁺ и As³⁻ ($\sigma = 0.99 + 1.91 = 2.9 \text{ \AA}$) в случае замещения иона кадмия внутри тетраэдра из ионов As³⁻. Таким образом, исходные равновесные молекулярные структуры представляют собой: 1) тетраэдр из ионов As³⁻ с находящимся внутри ионом Cd²⁺ и 2) такой же тетраэдр из тех же ионов As³⁻ без внутреннего иона Cd²⁺. При внедрении иона Eu²⁺ будем считать, что расстояния между окружающими ионами практически не изменяются, а геометрический параметр, определяющий положение минимума потенциала, становится равным сумме радиусов уже ионов Eu²⁺ и As³⁻ ($\sigma = 1.47 + 1.91 = 3.38 \text{ \AA}$) или ионов Eu³⁺ и As³⁻ ($\sigma = 0.97 + 1.91 = 2.88 \text{ \AA}$). То есть замена Cd²⁺ на Eu³⁺ почти эквивалентна, а замена Cd²⁺ на Eu²⁺ переводит ионную систему в положение, соответствующее сильному отталкиванию. Для позиции замещения избыточная энергия отталкивания четырех ионов As³⁻ составит 6.285 eV. Аналогичный расчет проводим для позиции внедрения. Полагая, что энергетический параметр ϵ одинаков для всех связей в описываемой молекулярной структуре, находим, что уменьшение геометрического параметра связей внутреннего иона приводит к разгрузке связей этого иона с ионами As³⁻ и такой же нагрузке на сжатие связей между ионами As³⁻. Длину \tilde{a} ребер тетраэдра и длину R внутренних связей с этим ионом ионов As³⁻ можно оценить, исходя из размера иона As³⁻, $\tilde{a} = 1.91 + 1.91 = 3.82 \text{ \AA}$ и размера ребра антифлюоритной субъядерки кристаллической решетки $a = 6.33 \text{ \AA}$. В последнем случае (оценка по постоянной решетки) получаем, что расстояние от вакансии Cd до иона As составляет $R'' = 2.74 \text{ \AA}$. Из этого значения и геометрического параметра σ в (1), равно сумме радиусов ионов Eu²⁺ и As³⁻ 3.38 \AA , получаем избыточную энергию отталкивания в междоузлии $U(r) = 14.8 \text{ eV}$. Реальная картина, конечно, несколько сложнее и прорисовывается, например, такими нюансами, как нецентральное расположение иона металла в тетраэдре из ионов As³⁻ и искажение самого тетраэдра, приводящие к различным значениям длин внутренних связей с ионами As³⁻. Однако, эти значения, представленные в работе [10], близки к значению, указанному выше.

Совершенно очевидно, что смещение окружающих тетраэдр атомов происходит и избыточная энергия локализуется в очень малой области. Если вести расчет с учетом смещений удаленных на большие расстояния атомов, то очевидно, что смещение атомов (ионов) в первой координационной сфере приведет к разгрузке напряженности этих связей, передаче напряжений, как положительного, так и отрицательного характера в следующие координационные сферы. Оба характера напряжений, однако, содержат положительную избыточную энергию. Так что, полагая неподвижными ионы в

первой координационной сфере, мы не учитываем эту избыточную энергию, но за счет увеличения напряжения в ближайших связях мы увеличиваем, содержащуюся в них избыточную энергию. Т.е. такой подход для оценки избыточной энергии при внедрении иона Eu^{2+} не может сильно исказить значение рассчитываемой избыточной энергии. Это также поддерживает другой подход к таким оценкам. А именно: замещение иона кадмия на двух или трехвалентный ион европия сводится к добавлению сферического слоя электронной плотности. Естественно, этот слой вытесняет во вне ранее находящуюся в этом месте электронную плотность. И эта вытесняемая электронная плотность не может иметь объем заметно отличающийся от добавленной плотности. Так, что уже в следующей координационной сфере толщина слоя избыточной электронной плотности будет на порядок меньше исходного. Также на порядок меньше будут смещения атомов, вызываемые этой вытесненной электронной плотностью. Напряжения на сжатие, описываемые первым членом потенциала Ленарда–Джонса, уменьшатся на 12 порядков. Таким образом, опасения, что учет напряжений только в непосредственных связях внедренного иона при неизменности положения ионов в окружении занижит оценку избыточной энергии, беспочвенны. Аналогичные значения $U(r)$ для иона Eu^{3+} составляют: -0.065 eV (вместо 6.285 eV для Eu^{2+}), 0.78 eV (14.8 eV для Eu^{2+}). В последнем случае такое же значение для использованных значений радиуса иона Cd^{2+} оказывается равным 0.95 eV . Это означает, что ион Eu^{3+} „просаживает“ кристаллическую решетку в обеих позициях и иону европия в любом случае энергетически невыгодно находиться в трехвалентном состоянии.

Предполагая, что валентные электроны Cd определяют дно зоны проводимости, находим, что для переноса третьего электрона европия на этот уровень требуется энергия около $24.7 - 16.908 \approx 7.792 \text{ eV}$. Эта энергия несколько превышает энергию решетки, выделяющуюся при изменении валентного состояния иона европия в положении замещения, и значительно меньше, чем в позиции внедрения. В связи с этим времена жизни ионов Eu в магнитном двухвалентном состоянии и их эффективные намагниченности в этих положениях существенно различаются. Электрон, испускаемый магнитным ионом Eu^{2+} в соответствующей позиции, в силу законов сохранения передает энергию и угловой момент иону Eu^{3+} , находящемуся в такой же кристаллографической позиции, и, будучи принятым им, восстанавливает магнитное состояние образовавшегося иона Eu^{2+} . Таким образом, происходит резонансное обменное взаимодействие между ионами Eu^{2+} , находящимися в одних и тех же кристаллографических позициях, в условиях подавления обратного рассеяния эмитируемых электронов и более эффективного сохранения их спиновых состояний, полученных при эмиссии. Резонансные условия определяются энергией и модой колебаний кристаллической решетки, сопровождающих изменения валентного состояния иона европия в соответствующей кристаллографической позиции.

2.3. Влияние дираковских электронов на g -фактор ионов Eu^{2+}

Предполагая, что значение g -фактора иона Eu^{2+} является результатом взаимодействия с магнитными моментами носителей тока, и используя результаты [12] для эффективного g -фактора в случае двух взаимодействующих электронных систем, получаем

$$g_{\text{eff}} = (g_1 S_1 + g_2 S_2) / (S_1 + S_2), \quad (2)$$

$$g_{\text{eff}} = g_{\text{Eu}} \cdot [1 - \mu^* (g_e / g_{\text{Eu}})] / (1 - \mu^*),$$

где $\mu^* = [\mu_{\text{Eu}} - \mu_0] / \mu_{\text{Eu}}$.

Для $g_e = 16$, $g_{\text{Eu}} = 2$, 0 в зависимости от степени уменьшения μ_{Eu} / μ_0 магнитного момента иона Eu^{2+} по причине эпизодического перехода в немагнитное состояние Eu^{3+} получаем следующие эффективные g -факторы

$$\text{для } \mu_{\text{Eu}} / \mu_0 = 0.99 \quad g_{\text{eff}} = 2.154;$$

$$\text{для } \mu_{\text{Eu}} / \mu_0 = 0.98 \quad g_{\text{eff}} = 2.28;$$

$$\text{для } \mu_{\text{Eu}} / \mu_0 = 0.85 \quad g_{\text{eff}} = 4.2.$$

Степень уменьшения μ_{Eu} / μ_0 магнитного момента иона Eu^{2+} различна для разных положений в кристаллической решетке и определяет резонансные условия эмиссии электрона на одном узле при переходе Eu^{2+} в Eu^{3+} и его поглощения на другом узле при переходе от Eu^{3+} к Eu^{2+} . Как следует из сказанного выше, если ион Eu находится в состоянии Eu^{3+} 15% времени в позиции внедрения и 2% времени для позиции замещения, то это объясняет наблюдаемые значения g -факторов. Изменение степени химического сжатия с изменением температуры объясняет наблюдаемые в [8] температурные зависимости g -фактора и ширины линии ЭПР, т.е. значения g -факторов ($g \sim 2.2$ и $g \sim 4.4$) примесных ионов Eu^{2+} , и, тем самым, мы из этих значений можем определить значение g -фактора электронов проводимости, как $g_e \sim 16$, которое оказывается близким к полученному в других экспериментах [13]. Из температурного поведения линий ЭПР видно, что соответствующие им два спиновых ансамбля упорядочиваются при разных температурах. Это указывает на существование селективного по кристаллографической позиции косвенного обменного [14,15] взаимодействия спинов Eu^{2+} через донорные электроны проводимости. При этом родительские электроны матрицы составляют незначительную долю от донорных электронов, а донорные электроны, происходящие из позиций внедрения имеют большее влияние, т.к. в этих позициях ион европия проводит в состоянии Eu^{3+} большее время. Соответственно этот резонансный канал обменного взаимодействия имеет большую обменную энергию [15] и, как следствие, большую температуру Кюри–Вейса: $\sim 130 \text{ K}$ против $\sim 6 \text{ K}$ для ионов в позиции замещения [8].

Последнее исключает возможное объяснение величин g -факторов за счет образования обменносвязанных пар или кластеров ионов европия, поскольку в этом случае, вследствие малой средней концентрации примесных ионов европия и электронов проводимости, классическое РККИ взаимодействие кластеров должно было бы происходить на еще больших расстояниях, исключая простое объяснение сужения резонансных линий с повышением температуры и линейных температурных зависимостей параметров ЭПР для каждого ансамбля спинов.

3. Заключение

Выше изложенное раскрывает механизм селективного косвенного обменного взаимодействия магнитных примесей и спиновой диффузии в подсистемах с одинаковыми спиновыми состояниями. Селективность взаимодействия заключается в том, что примеси, находящиеся в узлах кристаллической решетки, обладающих одинаковой локальной симметрией и определяемой ею степенью химического сжатия магнитного примесного иона, селективно взаимодействуют друг с другом. Это может означать, что мы имеем дело с новым типом дальнедействующих косвенных обменных взаимодействий магнитных ионов в топологических полуметаллах. РККИ взаимодействие магнитных примесей (локализованных спинов) возможно только при наличии „свободно“ перемещающихся спинов носителей (электроны, дырки) тока. Нет носителей — нет РККИ. В чистом полуметалле таких носителей очень мало. При легировании такие носители появляются. Однако, валентные s -электроны примесей также идут в валентную зону и в зону проводимости практически не поступают. Для того, чтобы в зоне проводимости появился свободный электрон, который бы оживил РККИ взаимодействие, этот электрон нужно поднять с глубинных уровней в зону проводимости. На это нужна энергия. И эта энергия никак с РККИ взаимодействием не связана, она значительно больше всего, что может дать РККИ. Откуда взяться такой энергии? Предположение о том, что это может быть избыточная энергия кристаллической решетки, подтверждается сделанными простейшими оценками.

Является естественным вопрос о реализации описанного сценария для других магнитных примесей. Наиболее близким аналогом мог бы быть ион Mn^{2+} , находящийся также как и Eu^{2+} , в чисто спиновом состоянии и не имеющий магнитного момента в трехвалентном состоянии. Однако ион марганца имеет размер меньше размера иона кадмия, и потому сценарий, связанный с сильным химическим сжатием иона, не реализуется. Более того, величина его g -фактора в точности равная g -фактору свободного электрона, указывает на отсутствие электронного сдвига Найта и, соответственно, на нулевую плотность s -электронов в позициях замещения. Учитывая, что для позиций внедрения наблюдается

небольшой электронный сдвиг Найта сигнала от Mn^{2+} , можно говорить о неоднородном распределении плотности электронов проводимости и возможности мелко-масштабного фазового расслоения, рассматриваемого в работе [16].

Отсутствие химического сжатия также имеет место для других ионов группы железа. Для основных примесных ионов Fe^{2+} и Cr^{2+} на частоте 9 GHz ЭПР не наблюдается. Однако, наблюдаются слабые сигналы ЭПР от ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} и это свидетельствует о том, что в образце имеется некоторое количество донорных электронов, возникающих вследствие перехода основного двухвалентного иона в трехвалентное состояние. В случае легирования железом, как и в случае легирования марганцем, наблюдается g -фактор, практически равный g -фактору свободного электрона, и ожидать реализации сценария с резонансным косвенным обменным взаимодействием не приходится. В случае легирования хромом можно ожидать более сложный и разнообразный характер взаимодействий между примесными ионами. Ион хрома имеет не нулевой орбитальный момент и является ян-теллеровским ионом, т.е. ионом, способным изменять симметрию и характер связей в ближайшем окружении и, соответственно, участвовать в обменных взаимодействиях, в которых примесный ион оказывает непосредственное влияние на конфигурацию ближайшего окружения [17].

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Развитие физических принципов квантовых оптических и спиновых технологий, спинтроники сверхпроводящих и магнитных топологических систем“. Руководитель А.А. Калачев. Номер регистрации в ЕГИСУ 122011800133-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [2] M.A. Ruderman, C. Kittel. Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [3] N. Bloembergen, T.J. Rowland. Phys. Rev. **97**, 1679 (1955).
- [4] I.Ya. Korenblit, E.F. Shender. Phys.-Usp. **21**, 832 (1978).
- [5] G.G. Khaliullin, B.I. Kochelaev. Phys. Lett. A **106**, 318 (1984).
- [6] T.S. Altshuler, Yu.V. Goryunov, M.S. Bresler. Phys. Rev. **73**, 235210 (2006).
- [7] Hao-Ran Chang, Jianhui Zhou, Shi-Xiong Wang, Wen-Yu Shan, Di Xiao. Phys. Rev. B **92**, 241103(R) (2015).
- [8] Yu.V. Goryunov, A.N. Nateprov. Phys. Solid State **60**, 68 (2018).
- [9] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, R.J. Cava. Phys. Rev. Lett. **113**, 027603 (2014).
- [10] Mazhar N. Ali, Q. Gibson, S. Jeon, B.B. Zhou, A. Yazdani, R.J. Cava. Inorg. Chem. **53**, 4062 (2014).

- [11] C.Y. Maghfiroh, A. Arkundato, Misto, W. Maulina. *J. Phys. Conf. Ser.* **1491**, 012022 (2020).
- [12] R.K. Wangsness. *Phys. Rev.* **91**, 1085 (1953).
- [13] J. Feng, Yu. Pang, D. Wu, Zh. Wang, H. Weng, J. Li, X. Dai, Zh. Fang, Yo. Shi, L. Lu. *Phys. Rev. B* **92**, 081306(R) (2015).
- [14] I.V. Rozhansky, I.V. Krainov, N.S. Averkiev, B.A. Aronzon, A.B. Davydov, K.I. Kugel, V. Tripathi, E. Lahderanta. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 252402 (2015).
- [15] 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. Griбанov. *Phys. Rev. B* **94**, 195101 (2016).
- [16] A.O. Sboychakov, K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov. *Phys. Rev. B* **76**, 195113 (2007).
- [17] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *УФН* **136**, 621 (1982).

Редактор Т.Н. Василевская