

01.05.08.18

## Особенности температурного поведения ЭСР-спектров ионов $\text{Cr}^{3+}$ в дираковском 3D-полуметалле $\text{Cd}_3\text{As}_2$

© Ю.В. Горюнов<sup>1</sup>, А.Н. Натепров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ «КазНЦРАН»,  
Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт прикладной физики,  
Кишинев, MD2028 Молдова

E-mail: gorjunov@kfti.knc.ru

Поступила в Редакцию 27 октября 2024 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2024 г.

Принята к публикации 22 ноября 2024 г.

Методом электронного спинового резонанса (ЭСР) на ионе  $\text{Cr}^{3+}$  изучено температурное поведение примеси хрома в дираковском полуметалле  $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ . Малая интенсивность спектра ЭСР на ионе  $\text{Cr}^{3+}$  однозначно указывает на то, что основным валентным состоянием хрома, как и других примесей, в данном материале является состояние  $\text{Cr}^{2+}$ . Часть этих ионов переходит в валентное состояние  $\text{Cr}^{3+}$ . Ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , находящиеся в тетраэдрических вакансиях, при температуре выше 127 К переходят в антиферромагнитную фазу. Переход сопровождается сильным сужением ЭСР-спектра и коллапсом его сверхтонкой структуры. При температуре ниже 50 К остальные магнитные ионы, находящиеся в позициях ионов кадмия, переходят в ферромагнитную фазу, появление которой индицируется по резкому уширению обменно суженной резонансной линии и ее сильному смещению в низкие резонансные поля. Наблюдаемая инверсия формы обменно суженной линии сверхтонкой структуры спектра требует более детального изучения.

**Ключевые слова:** магнитный резонанс, топологические материалы, магнитные примеси, обменное взаимодействие.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59317.281

### 1. Введение

Возможность легирования топологических полуметаллов Дирака как редкоземельными ионами, так и ионами группы железа делает их привлекательными с точки зрения магнетизма, поскольку взаимодействие двух электронных подсистем (локализованных и свободных электронов) [1,2] приводит к ряду интересных особенностей [3–6]. В этой связи для примеси хрома в дираковском топологическом 3D-полуметалле  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  ожидается [7] и наблюдается [8–15] многочисленность новых физических эффектов, особенностей поведения. Помимо того, что взаимодействию Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (RKKY-взаимодействию) между примесными магнитными моментами в дираковских 3D-полуметаллах органически присуща анизотропия вследствие гибридизации волновых функций (орбиталей), локализованных на примеси электронов с волновыми функциями (орбиталями) электронов зоны проводимости [8], анизотропию взаимодействия может вызывать еще и наличие анизотропии орбитальных магнитных моментов самого примесного магнитного иона.

Если в случае легирования ионами переходных d-металлов (Fe и Mn), которые, имея конфигурацию  $3d^5$ , находятся в чисто спиновом  $S$ -состоянии с полным орбитальным моментом их электронов, равным нулю [2], дело обстоит относительно просто, то в случае легирования арсенида кадмия хромом все усложняется.

Во-первых, исходя из наличия магнитных моментов у примесных ионов хрома [16–19], мы можем ожидать в  $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$  электронный спиновый резонанс (ЭСР, ESR) на ионах хрома  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ . Во-вторых, ион хрома  $\text{Cr}^{2+}$  имеет конфигурацию  $3d^4$  с  $S = 2$ ,  $L = 2$ , и его валентное состояние полностью соответствует замещаемому иону  $\text{Cd}^{2+}$ , как, например, в случае ЭСР во флюорите  $\text{CaF}_2$  [18] и  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [19]. Очевидно, что данный ион является основной примесью при легировании  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  хромом. Однако наблюдение ЭСР на данном ионе  $\text{Cr}^{2+}$  в X-диапазоне частот осложнено сильным расщеплением энергетических уровней иона  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллическом поле [19], большем, чем квант радиочастотного поля, а также сильной спин-фононной связью, приводящей к сильному уширению линий ЭСР на ионе  $\text{Cr}^{2+}$  [20]. В третьих, хотя ион хрома  $\text{Cr}^{4+}$  и имеет конфигурацию  $3d^2$  со спином  $S = 1$ , однако образование иона  $\text{Cr}^{4+}$  в данной системе невероятно, также как и обнаружение его в ЭСР-измерениях X-диапазона частот. Таким образом, в случае измерений ЭСР на частотах в X-диапазоне следует рассматривать только ЭСР на ионах  $\text{Cr}^{3+}$ . Именно на эту цель и направлен настоящий эксперимент, часть которого изложена в нашей предшествующей статье [21], посвященной обнаружению вызванной примесью хрома магнитной анизотропии в парамагнитном состоянии.

В настоящей работе излагаются особенности температурного поведения ЭСР в арсениде кадмия, легиро-

ванного хромом. Напомним, что ион  $\text{Cr}^{3+}$  в конфигурации  $3d^3$  имеет спин  $S = 3/2$  и орбитальный угловой момент  $L = 3$ , дающий значительный вклад в магнитный момент иона, т.е. магнитное состояние иона не является чисто спиновым. Отсюда очевидно влияние орбитальной степени свободы и гибридизации различных валентных состояний ионов хрома с волновыми функциями свободных электронов матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  на свойства материала. Еще большую „интригу“ создает факт, что не наблюдаемый в X-диапазоне ион хрома  $\text{Cr}^{2+}$  также является ян-теллеровским ионом [22–25], вследствие чего в системе магнитных примесей могут иметь место вибронные взаимодействия с участием решеточных колебаний, обусловленных изменением конфигурации связей магнитного иона. Ожидается, что, как и в ряде иных систем, при легировании хромом здесь могут образовываться обменные пары  $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$  [26]. В работе [9] указывается на образование магнитных поляронов и наблюдение при определенных условиях отрицательного магнетосопротивления наряду с положительным магнетосопротивлением, свойственным чистому материалу. К этим вопросам примыкают и случаи наблюдения в полевых зависимостях магнетосопротивления образцов, легированных хромом, особенностей, свойственных как режиму слабой локализации, так и анти-локализации [13,26–28].

Переходя к изложению экспериментальной части, хотелось бы еще раз подчеркнуть полученное из наших предшествующих исследований, что основными примесями в  $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$  являются двухвалентные примеси, которые не поставляют донорных электронов в зону проводимости. Эти электроны возникают в результате ионизации двухвалентных примесей. При этом в позиции замещения иона кадмия не наблюдается электронная плотность от  $s$ -электронов. Однако, электронная плотность  $s$ -электронов проводимости в таких же тетраэдрических позициях внедрения (вакансиях) имеется. И это накладывает определенные ограничения на образование сверхтонкой структуры ЭСР-спектра ионов хрома.

## 2. Эксперимент

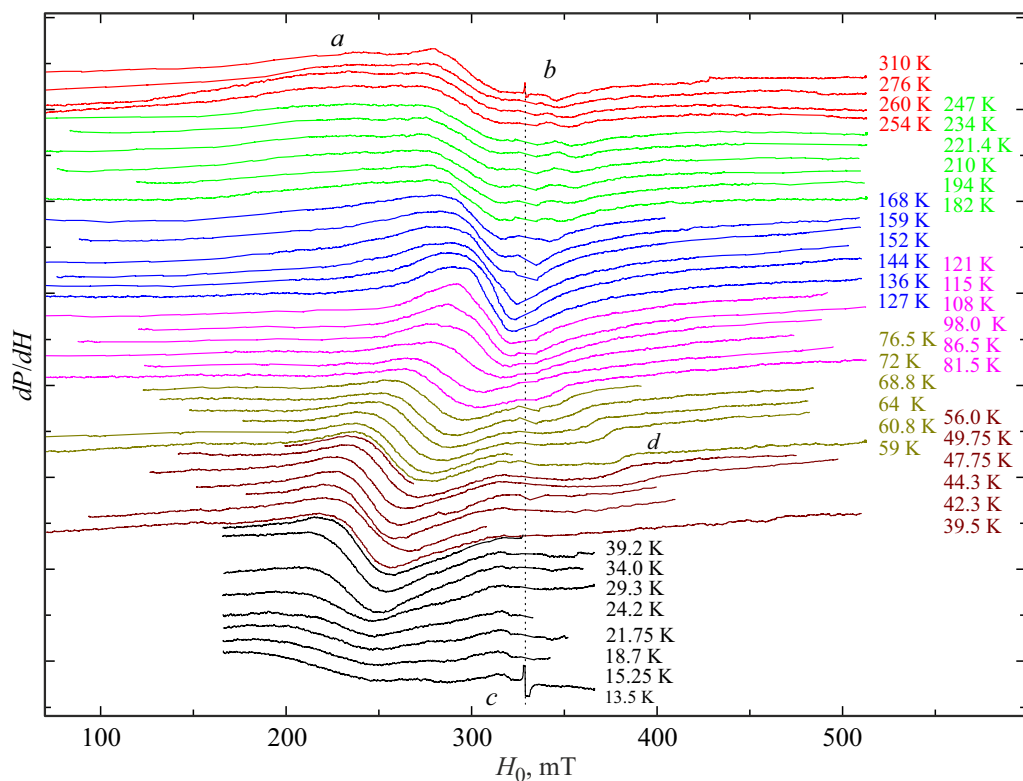
Обсуждаемые в настоящей статье экспериментальные результаты получены в одном эксперименте, часть которого, связанная с анизотропией парамагнитного состояния, изложена в работе [21]. Здесь следует подчеркнуть, что в работе речь идет об анизотропии парамагнитного состояния примесных ионов хрома, но матрица  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , в которой находятся парамагнитные ионы, является диамагнитной. Напомним, что слитки  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , легированные 0.45 at.% Cr, были синтезированы при 1023 К прямым взаимодействием компонентов: Cd (чистота 99.999%), As (99.9999%) и Cr (99.99%) в стеклографитовых тиглях, помещенных в вакуумированные герметичные кварцевые ампулы. Кристаллическая структура и сте-

хиометрия были подтверждены энерго-дисперсионным (EDX) анализом и порошковой рентгеновской дифракцией (PXRD) и повторяют результаты, изложенные в наших предыдущих работах [14,15]. Измерения ЭСР были выполнены в проточном гелиевом криостате в интервале температур 10–310 К на стандартном модуляционном ЭСР-спектрометре BER418 фирмы Bruker, работающем в X-диапазоне (9.3 GHz). Образцы представляли собой взвешенные в парафине и ориентированные в сильном магнитном поле порошки с размером частиц около  $4\ \mu\text{m}$ . Ориентация соответствовала магнитному полю, перпендикулярному оси ампулы, и минимуму ширины линии в ее угловой зависимости. Как следует из работы [21], порошковый образец приобрел после выдержки в сильном магнитном поле при высокой температуре и затвердевания парафина определенную кристаллическую текстуру. Поскольку оси  $a$  и  $b$  в данной структуре эквивалентны, то очевидно, что ориентирование частиц порошка произошло таким образом, что ось  $c$  расположилась вдоль магнитного поля и в дальнейшем, при снятии температурной зависимости, располагалась таким образом.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Кристаллическая структура

Данные PXRD подтверждают идентичность синтезированных чистых и легированных соединений низкотемпературной тетрагональной модификации  $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$  [29] с пространственной группой симметрии  $I4_1cd$  и параметрами решетки  $a = b = 12.653\ \text{\AA}$ ,  $c = 25.456\ \text{\AA}$ . Параметры кристаллической решетки чистого  $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ , полученного тем же способом, составляли  $a = b = 12.6539\ \text{\AA}$ ,  $c = 25.4586\ \text{\AA}$ . В каждом  $\text{cm}^3$   $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$  содержится  $2.564 \cdot 10^{20}$  кристаллических ячеек. Каждая ячейка содержит 160 атомов, в частности, 96 ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и 64 иона  $\text{As}^{3-}$ , находящихся в стехиометрических положениях 16-ти взаимно упорядоченных фрагментов структур антифлюорита [30]. Кроме того, тетраэдрические вакансии кристаллической ячейки могут содержать примерно один атом кадмия на 6 ячеек сверх стехиометрии или вместо них примесных ионов  $\text{Cr}^{2+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ . Однако электроны от этих ионов кадмия не попадают в зону проводимости, так как их концентрация на 2 порядка превышает концентрацию электронов в чистом образце. В чистом образце концентрация электронов проводимости составляет  $6 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ . По данным ЭСР, на ионах марганца [15] в тетраэдрических вакансиях наблюдается избыточная (по сравнению с похожими штатными позициями ионов кадмия в решетке антифлюорита) спиновая плотность  $s$ -электронов (которая определяет электронный сдвиг Найта  $g$ -фактора магнитного иона). Возможно, что, как раз эти нестехиометрические ионы кадмия или примесей в этих позициях и являются источниками электронов проводимости в исследуемом дираковском полуметалле.



**Рис. 1.** Вариации спектров ЭСР ориентированного порошкового образца при изменении температуры. Буквами *a, b, c, d* обозначены обсуждаемые особенности спектров, поведение параметров которых представлены на других рисунках.

Энергии отрыва вторых электронов в атомах кадмия и хрома очень близки, но для третьего электрона у хрома энергия отрыва меньше: 30.1 eV против 37.5 eV у Cd [31]. Диаметры двухвалентных ионов хрома ( $D_{Cr} \approx 1.66 \text{ \AA}$  против  $D_{Cd} \approx 1.98 \text{ \AA}$  и [31]) существенно меньше замещаемых ионов кадмия, и это приводит к „проседанию“ решетки в месте расположения примесных ионов хрома и возникновению напряжений сжатия в ближайших координационных сферах.

## 3.2. Электронный спиновый резонанс

### 3.2.1. Эволюция формы спектра

На рис. 1 представлена подборка полевых производных  $dP/dH$  спектров ЭСР при различных температурах. В верхней части рисунка находятся спектры, полученные при высоких температурах, в нижней части — спектры, полученные при низких температурах. Вертикальная пунктирная линия указывает положение реперного сигнала дифенилпикрилгидразила (DPPH). Сам сигнал из спектров вырезан, поскольку мешает восприятию глазом мелких особенностей спектров. По правому краю рисунка указаны температуры, относящиеся к соответствующим спектрам. Из того, что особенности спектра, полученного при некоторой температуре, наблюдаются в спектрах, полученных при близких температурах, мы можем заключить, что данная особен-

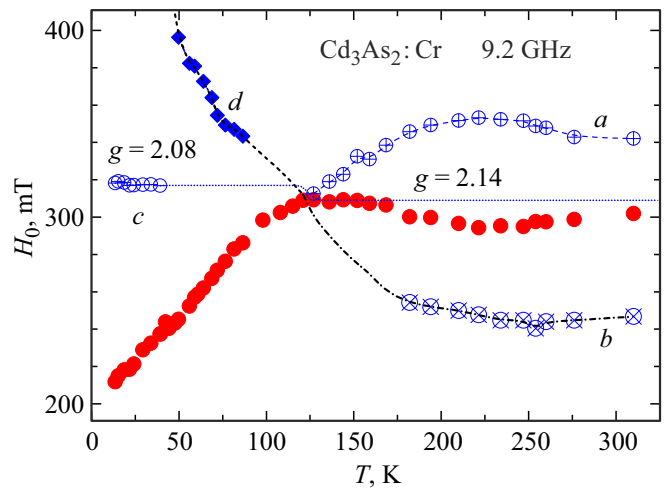
ность реально существует, а не является случайностью, обусловленной шумами. Таким образом, мы замечаем, что при высоких температурах спектр представляет собой широкую интенсивную центральную линию с пиковой шириной  $\Delta H_{pp}$  около 50 мТ и расположенными на ее крыльях существенно менее интенсивными линиями шириной около 15 мТ. Хорошо заметно, что с понижением температуры до 127 К происходит сжатие спектров, характеризующееся как сужением интенсивной центральной линии спектра ЭСР, так и смещением к центру слабых сателлитов на ее низко-полевых и высоко-полевых крыльях. Непосредственно ниже температуры 127 К остается только интенсивная центральная резонансная линия с формой, наиболее близкой к лоренцевой форме. Обращаясь к полученным из этих спектров температурным зависимостям резонансных полей и ширины центральной линии, представленным на рис. 2 и 3, видим, что при понижении температуры до 127 К происходит сужение всего спектра, которое возможно интерпретировать только как обменное сужение. При дальнейшем понижении температуры происходит быстрый сдвиг основной центральной линии в сторону низких полей, указывающий на переход всей системы примесей в ферромагнитное состояние. При дальнейшем понижении температуры наблюдается резкое уширение основной линии спектра ЭСР, также характерное для магнитных переходов. Вместе с тем при уходе основной

интенсивной линии в низкие поля в спектре ЭСР появляется особенность (обозначена на рисунках буквой  $d$ ), которая сдвигается в высокие поля относительно точки  $H_0(T = 127\text{ K})$  симметрично сдвигу основной линии в низкие поля. Особенность  $d$  представляет собой инвертированную линию ЭСР. На месте ушедшей основной линии остается слабый сигнал,  $g$ -фактор которого близок к паразитному сигналу резонатора (2.06–2.08, от ионов меди), но имеет меньшую ширину. Возможно, данный сигнал, имеет ту же природу, что и слабые сигналы ЭСР, обозначенные на рисунке как  $a$  и  $b$ .

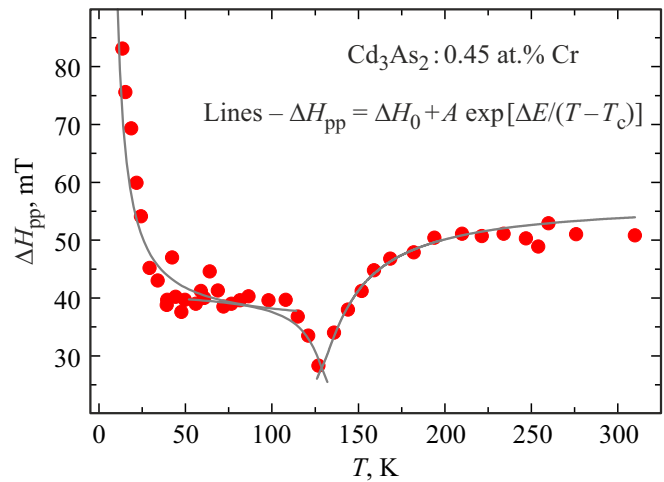
Отмечая, что наблюдаемые слабые линии имеют примерно одинаковые интенсивности, мы имеем основания отнести эти линии к линиям сверхтонкой структуры. Линии же тонкой структуры, как и линии, традиционно происходящие от ионов, расположенных в позициях замещения и в тетраэдрических вакансиях, очевидно, „запрятаны“ в интенсивную центральную линию.

Естественное содержание изотопа  $^{53}\text{Cr}$ , от которого, очевидно [32,33], происходит наблюдаемая сверхтонкая структура, составляет всего 9.5%. Однако совокупная интенсивность линий сверхтонкой структуры в экспериментальном спектре оценивается еще намного меньше. Это подчеркивается как меньшей шириной этих линий (т.е. концентрация ионов, от которых происходят линии сверхтонкой структуры, существенно меньше ожидаемой величины), так и амплитудой сигнала, и имеет следующее объяснение. Поскольку сверхтонкая структура определяется ферми-контактным взаимодействием и связана с взаимодействием магнитного момента ядра со спиновой плотностью электронов в месте расположения ядра, то ее проявление возможно, если на ядре  $^{53}\text{Cr}$  имеется спиновая плотность  $s$ -электронов. Учитывая, что в работе [15] для случая легирования марганцем установлено, что плотность  $s$ -электронов проводимости наблюдается только для тетраэдрических вакансий (позиции внедрения), получаем объяснение низкой интенсивности линий сверхтонкой структуры. В случае легирования европием в тетраэдрические вакансии попадает примерно 1/5 часть примесей [34]. Предполагая, что в случае легирования хромом сохраняется то же соотношение, получаем, что интенсивность сверхтонкой структуры должна быть порядка 40 раз меньше интенсивности центральной линии. Это соответствует реальности.

Рассмотрим поведение ЭСР-спектра в диапазоне температур выше 127 K. На рис. 2 и 3 хорошо видно, что при понижении температуры происходит сильное сужение всего спектра. Максимальный размах сверхтонкой структуры составляет 115 мТ. И такая сверхтонкая структура спектра за счет обменного сужения при температуре около 127 K полностью схлопывается. Значение  $g$ -фактора, к которому явно стягивается спектр ЭСР, составляет  $g = 2.14$ . Для сравнения [20]: анизотропный  $g$ -фактор иона  $\text{Cr}^{3+}$  принимает типичные значения  $g_{\parallel} - g_{\perp} = 1.95 - 1.98$ . Также происходит сильное экспоненциальное сужение центральной линии спектра



**Рис. 2.** Температурные зависимости положения центральной линии (полные кружки) и мелких особенностей ЭСР-спектра ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ . Особенности  $a, b$  — линии сверхтонкой структуры (кружки с крестами); особенность  $c$  — смесь паразитного сигнала резонатора от  $\text{Cu}^{2+}$  с остаточной линией сверхтонкой структуры иона  $\text{Cr}^{3+}$  (пустые кружки); особенность  $d$  — коллапсировавшие и инвертированные линии сверхтонкой структуры ЭСР-спектра иона  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  (ромбы).



**Рис. 3.** Температурная зависимость пиковой ширины центральной линии спектра. Линиями проведены зависимости вида  $\Delta H_{pp} = \Delta H_0 + A \cdot \exp[\Delta E / (T - T_c)]$ . Параметры зависимостей для диапазонов температур  $T < 100\text{ K}$ ,  $100\text{ K} < T < 127\text{ K}$ ,  $T > 127\text{ K}$  приведены в тексте.

почти в 2 раза (см. рис. 3). Установление факта полного сужения этой линии требует специальных исследований на монокристаллических образцах. Однако, скорее всего, этого не происходит по двум причинам: 1) данное сужение происходит за счет сильного обменного взаимодействия ионов хрома через  $s$ -электроны проводимости, находящиеся в тетраэдрических вакансиях; 2) основная масса ионов примеси хрома находится в позициях замещения и имеет другой характер обменного взаи-

модействия. Дальность взаимодействия обеспечивается защищенностью состояний электронов проводимости в дираковском полуметалле.

Сильное сужение резонансной линии может приводить к эффекту насыщения [20], поскольку релаксация поглощенной при резонансе энергии СВЧ-поля становится сильно ограниченной вследствие критического возрастания времени релаксации намагниченности. Это, в свою очередь, согласно работам [20,35–41], может влиять на форму резонансной линии, вплоть до ее коллапса [39], и приводить к инверсии ее формы. По всей видимости, мы это и наблюдаем на примере особенности  $d$ . Очевидно, что неравновесная намагниченность должна приводить к изменению размагничивающего фактора и смещению связанного с ним резонансного сигнала.

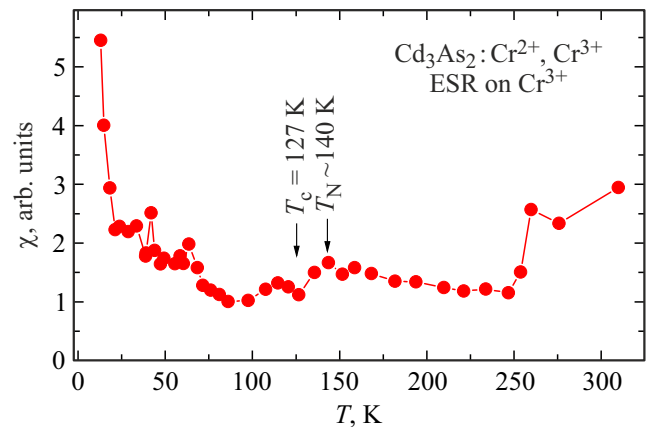
### 3.2.2. Температурные зависимости параметров спектра

Температурная зависимость ширины линии  $\delta H(T)$  может определяться несколькими механизмами и соответствующими вкладами:

- 1) не зависящим от температуры вкладом;
- 2) линейным корринговским вкладом  $\delta H(T) \propto T$ ;
- 3) флуктуационным вкладом (флуктуации намагниченности в теории фазовых переходов Ландау дают зависимости типа  $\delta H(T) \propto (T - T_c)^{-1/2}$ );
- 4) обменным уширением вследствие спин-спиновых обменных взаимодействий при наличии щели  $\Delta E$ , отделяющей уровень Ферми от заполненной зоны,  $\delta H(T) \propto \exp[\Delta E/T]$ ;
- 5) двухступенчатыми процессами релаксации, причем каждая из ступеней может контролироваться своим механизмом со своей характеристической температурой  $\delta H(T) \propto \exp[\Delta E/(T - T_c)]$ ;
- 6) обменным сужением  $\delta H \sim (\delta H_0)^2 / \delta H_{ex}$  (в оригинальной записи [42–44]  $\Delta \omega \propto (\Delta \omega_0)^2 / \Delta \omega_{ex}$ ;  $(\Delta \omega_0)^2$  или, в полевых единицах,  $(\delta H_0)^2$  — квадрат статической дипольной ширины линии в отсутствие обмена, причем обменная частота  $\Delta \omega_{ex}$  может возрастать с понижением температуры (и может быть связана с открытием щели в спектре электронных возбуждений, которая с повышением температуры размывается).

Скорость релаксации магнитного момента иона может определяться плотностью состояний на уровне Ферми, которая в свою очередь может модулироваться изменением энергетической структуры валентной зоны и зоны проводимости и заполнением их энергетических уровней, например, в случае топологических материалов, за счет перемещения уровней Ландау.

Как видно из рис. 2 и 3, обменное сужение спектра происходит до температуры 127 К. В зависимости интенсивности основного (центрального) сигнала от температуры (см. рис. 4) при температуре около 140 К имеется слабый максимум, который может быть интерпретирован, как свидетельство антиферромагнитного



**Рис. 4.** Температурное поведение интенсивности центральной линии ЭСР-спектра. Данные отражают только немонотонный характер температурного поведения магнитной восприимчивости ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , поскольку по ряду причин некорректны: Во-первых, центральная линия не является одиночной линией. Во-вторых, уменьшение ширины линии происходит экспоненциально и может быть связано с уменьшением количества участвующих в резонансе ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Поэтому действительный максимум парамагнитной восприимчивости может находиться не в точке, обозначенной как температура Нееля  $T_N$ , а в точке  $T_c = 127$  К, определенной для минимума ширины линии на рис. 3.

(АФМ) перехода. Также имеется небольшой подъем в температурной зависимости резонансного поля в этом диапазоне температур (см. рис. 2), что также свидетельствует в пользу АФМ-перехода. Ширина центральной резонансной линии в этом диапазоне температур быстро уменьшается. Такое поведение характерно для АФМ-переходов. Вместе с тем дальнейшее быстрое уменьшение резонансного поля свидетельствует о ферромагнитном переходе в системе с малым значением размагничивающего фактора, которое, очевидно, должно было установиться при ориентировании частиц порошка в магнитном поле.

Как утверждалось выше, мы наблюдаем сильное обменное сужение спектра, приводящее к коллапсу сверхтонкого спектра и насыщению обменно суженной резонансной линии сверхтонкой структуры. Следствием насыщения линии ЭСР является эффект инверсии ее формы (см. линии  $d$  на рис. 1 и соответствующие им зависимости на рис. 2), на которую указывается в работах [35–40]. Ширину такой обменно суженной линии дает отношение квадрата дипольной ширины к обменной частоте. Если допустить, что частота обмена между ионами  $\text{Cr}^{3+}$  через электроны проводимости и ионы  $\text{Cr}^{2+}$  экспоненциально растет в результате конденсации обменно-связанных пар ионов  $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$  в АФМ-состояние, то ширина резонансных линий будет экспоненциально уменьшаться. Для описания температурного поведения ширины центральной резонансной линии спектра мы использовали выражение

$\Delta H_{\text{pp}} = \Delta H_0 + A \cdot \exp[\Delta E / (T - T_c)]$ . В этом выражении под  $\Delta H_0$  подразумеваются не зависящий от температуры вклад в ширину линии и линейный по температуре корринговский вклад. Не зависящий от температуры вклад оценивается порядка величины 38 мТ, тогда как минимальная ширина составляет 28 мТ. Корринговский вклад оценивается из рис. 3 на уровне не более 0.053 мТ/К.

Экспонента описывает поведение ширины под влиянием двустадийных релаксационных процессов, связанных с изменением (увеличением либо уменьшением) плотности состояний вблизи уровня Ферми. В знаменателе поставлена эффективная температура (по аналогии с законом Кюри–Вейсса), учитывающая обменное поле через характерную температуру упорядочения  $T_c$ .

Сплошными линиями на рис. 3 проведены три качественно неплохо описывающие экспериментальные данные экспоненты  $\Delta H_{\text{pp}} = \Delta H_0 + A \cdot \exp[\Delta E / (T - T_c)]$ , различающиеся следующими параметрами:

при  $T < 100$  К,  $\Delta H_0 = 5.0$  мТ,  $A = 30$  мТ,  $\Delta E = 10$  К,  $T_c = 1 - 5$  К;

при  $100$  К  $< T < 127$  К,  $\Delta H_0 = 26.5$  мТ,  $2A = 30$  мТ,  $\Delta E = 10$  К,  $T_c = 133$  К;

при  $T > 127$  К,  $\Delta H_0 = 27.0$  мТ,  $A = 30$  мТ,  $-2\Delta E = 10$  К,  $T_c = 123$  К.

Поскольку при  $T = T_c$  в такой зависимости имеется расходимость, то в качестве  $T_c$  взяты значения, близкие, но не равные 127 К: 133 и 123 К.

Следует заметить, что наблюдаемые зависимости удается значительно лучше описать „перевернутыми“ экспонентами типа  $\exp[(T - T_c)/\Delta E]$ . Однако по данным, имеющимся в литературе, такого рода зависимости не известны и не объясняются. Также следует заметить, что наблюдаемые зависимости не относятся к одиночной линии, а связаны с огибающей набора резонансных линий, являющихся как результатом взаимодействия энергетических уровней, так и результатом наложения линий друг на друга при измерении. Это также может быть причиной расхождений экспериментальных данных и их математического описания. С точки зрения используемых в литературе подходов к вопросам природы ширины линии магнитного резонанса представляются интересными работы [45,46].

Наблюдаемое поведение резонансного поля и ширины линии также можно качественно описать обратными корневыми температурными зависимостями типа  $\propto (T - T_c)^{-1/2}$ , которые следуют из теории фазовых переходов Ландау в случае объяснения наблюдаемых зависимостей флуктуациями намагниченности. Однако, в этом случае поведение резонансного поля и ширины линии оказываются связанными, а именно: сдвиг резонансного поля равен половине уширения резонансной линии. Этого в нашем эксперименте не наблюдается. Поэтому мы связываем наблюдаемые зависимости с процессами, обусловленными изменением заселенности энергетических уровней при двустадийных электронных переходах. Поэтому в показателе экспоненты использована математическая конструкция, указывающая на

наличие энергетической щели, через которую происходит тепловое возбуждение электронов вблизи уровня Ферми, и характерной температуры, при которой эта энергетическая щель включается.

## 4. Заключение

Таким образом, мы наблюдаем ЭСР на включениях ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , находящихся в магнитной системе примесных ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и указывающих на процессы, происходящие в этой системе. Температурные зависимости резонансных полей и ширин линий в спектрах ЭСР этой системы (см. рис. 2 и 3) указывают на усиление обменного сужения спектра ЭСР и наличие магнитного фазового перехода вблизи  $T \approx 127$  К. Подобный АФМ-переход наблюдался по температурной зависимости статической магнитной восприимчивости в системе магнитных примесей двухвалентного европия при близких температурах [34]. Следует подчеркнуть, что в случае ионов  $\text{Cr}^{3+}$  значение  $g$ -фактора так же аномально велико, как и в случае ионов европия. Эту аномалию мы связываем с взаимодействием локализованных магнитных моментов с электронами проводимости, имеющими чрезвычайно большой  $g$ -фактор в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

Обнаруженная в эксперименте инверсия формы линии магнитного резонанса, вызванная эффектом насыщения при резком обменном сужении (схлопывании) сверхтонкой структуры спектра ЭСР в дираковском полуметалле, требует детального изучения.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № ЕГИСУ 122011800133-2 (Ю.В. Горюнов) и Программы POLYOXYNANOMED, 011201 (А.Н. Натепров).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.A. Ruderman, C. Kittel. Phys. Rev. **96**, 1, 99 (1954).
- [2] N. Bloembergen, T.J. Rowland. Phys. Rev. **97**, 6, 1679 (1955).
- [3] H.-R. Chang, J. Zhou, S.-X. Wang, W.-Y. Shan, D. Xiao. Phys. Rev. B **92**, 24, 241103(R) (2015).
- [4] E. Kogan. Phys. Rev. B **84**, 11, 115119 (2011).
- [5] E. Kogan, M. Kaveh. Physica Status Solidi B **252**, 12, 2789 (2015). <https://doi.org/10.1002/pssb.201552457>
- [6] J.-H. Sun, D.-H. Xu, F.-C. Zhang, Y. Zhou. Phys. Rev. B **92**, 19, 195124 (2015).
- [7] B.Q. Ly, T. Qian, H. Ding. Rev. Mod. Phys. **93**, 2, 025002 (2021).
- [8] D. Mastrogiuseppe, N. Sandler, S.E. Ulloa. Phys. Rev. B **93**, 9, 094433 (2016).

- [9] Y. Liu, R. Tiwari, A. Narayan, Z. Jin, X. Yuan, C. Zhang, F. Chen, L. Li, Z. Xia, S. Sanvito, P. Zhou, F. Xiu. *Phys. Rev. B* **97**, 8, 085303 (2018).
- [10] P. Villar Arribi, J.-X. Zhu, T. Schumann, S. Stemmer, A.A. Burkov, O. Heinonen. *Phys. Rev. B* **102**, 15, 155141 (2020).
- [11] M. Goyal, H. Kim, T. Schumann, L. Galletti, A.A. Burkov, S. Stemmer. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 6, 064204 (2019).
- [12] M. Uchida, Y. Nakazawa, S. Nishihaya, K. Akiba, M. Kriener, Y. Kozuka, A. Miyake, Y. Taguchi, M. Tokunaga, N. Nagaosa, Y. Tokura, M. Kawasaki. *Nature Commun.* **8**, 1, 2274 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02423-1>
- [13] S.X. Zhang, J. Zhang, Y. Wu, T.T. Kang, N. Li, X.F. Qiu, P.P. Chen. *Mater. Res. Express* **7**, 10, 106405(2020).
- [14] Ю.В. Горюнов, А.Н. Натепров. *ФТТ* **62**, 1, 78 (2020). [Yu.V. Goryunov, A.N. Nateprov. *Phys. Solid State* **62**, 1, 100 (2020).]
- [15] Ю.В. Горюнов, А.Н. Натепров. *ФТТ* **63**, 2, 199 (2021). [Yu.V. Goryunov, A.N. Nateprov. *Phys. Solid State* **63**, 2, 223 (2021).]
- [16] Г.С. Шакуров, А.Г. Аванесов, С.А. Аванесов. *ФТТ* **51**, 11, 2160 (2009). [G.S. Shakurov, A.G. Avanesov, S.A. Avanesov. *Phys. Solid State* **51**, 11, 2292 (2009).]
- [17] Д.А. Ахметзянов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, Е.Р. Житейцев, О.Н. Зайцева, А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов. *ФТТ* **55**, 3, 471 (2013). [D.A. Akhmetzyanov, V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov, E.R. Zhiteitsev, O.N. Zaitseva, A.A. Kononov, V.F. Tarasov. *Phys. Solid State* **55**, 3, 520 (2013).]
- [18] P.B. Oliete, V.M. Orera, P.J. Alonso. *Phys. Rev. B* **53**, 6, 3047 (1996).
- [19] А.Г. Аванесов, В.В. Бадиков, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **45**, 8, 1382 (2003). [A.G. Avanesov, V.V. Badikov, G.S. Shakurov. *Phys. Solid State* **45**, 8, 1451 (2003).]
- [20] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с. Сс. 159–225.
- [21] Ю.В. Горюнов, А.Н. Натепров. *ФТТ* **65**, 3, 367 (2023). [Yu.V. Goryunov, A.N. Nateprov. *Phys. Solid State* **65**, 3, 361 (2023).]
- [22] Н.Я. Асадуллина, М.М. Зарипов, В.А. Уланов. *ФТТ* **39**, 2, 302 (1997).
- [23] J.J. Krebs, G.H. Stauss. *Phys. Rev. B* **15**, 1, 17 (1977).
- [24] М.Н. Сарычев, Н.Ю. Офицерова, И.В. Жевстовских, А.В. Егранов, В.Т. Суриков, Н.С. Аверкиев, В.В. Гудков. *ЖЭТФ* **165**, 2, 226 (2024).
- [25] M.G. Brik, N.M. Avram. *J. Molecular Struct.* **838**, 1–3, 193 (2007).
- [26] В.В. Банников, В.Я. Митрофанов. *ФТТ* **47**, 8, 1474 (2005). [V.V. Bannikov, V.Ya. Mitrofanov. *Phys. Solid State* **47**, 8, 1532 (2005).]
- [27] Е.Б. Ольшанецкий, З.Д. Квон, Г.М. Гусев, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, Дж.С. Портал. Письма в *ЖЭТФ* **91**, 7, 375 (2010). [E.B. Olshanetsky, Z.D. Kvon, G.M. Gusev, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, J.C. Portal. *JETP Lett.* **91**, 7, 347 (2010).]
- [28] Y. Kumar, V.P.S. Awana. *J. Supercond. Novel Magn.* **34**, 5, 1303 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05910-1>
- [29] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, R.J. Cava. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 2, 027603 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027603>
- [30] M.N. Ali, Q. Gibson, S. Jeon, B.B. Zhou, A. Yazdani, R.J. Cava. *Inorg. Chem.* **53**, 8, 4062 (2014). <https://dx.doi.org/10.1021/ic403163d>
- [31] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев, Свойства неорганических соединений. Справочник. Химия, Л. (1983). 392 с.
- [32] V.F. Tarasov, R.M. Eremina, K.B. Konov, R.F. Likero, A.V. Shestakov, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi. *Appl. Magnetic Resonance* **52**, 1, 5 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00723-020-01225-x>
- [33] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин. *ФТТ* **55**, 7, 1249 (2013). [L.K. Aminov, I.N. Kurkin, B.Z. Malkin. *Phys. Solid State* **55**, 7, 1343 (2013).]
- [34] Ю.В. Горюнов, А.Н. Натепров. *ФТТ* **60**, 1, 69 (2018). [Yu.V. Goryunov, A.N. Nateprov. *Phys. Solid State* **60**, 1, 68 (2018).]
- [35] В.А. Ацаркин, С.К. Моршнеv. Письма в *ЖЭТФ* **6**, 4, 578 (1967). [V.A. Atsarkin, S.K. Morshnev. *JETP Lett.* **6**, 4, 88 (1967).]
- [36] В.А. Ацаркин. *ЖЭТФ* **58**, 6, 1884 (1970). [V.A. Atsarkin. *JETP* **31**, 6, 1012 (1970).]
- [37] В.Ф. Тарасов. Письма в *ЖЭТФ* **68**, 5, 370 (1998). [V.F. Tarasov. *JETP Lett.* **68**, 5, 394 (1998).]
- [38] К.М. Салихов, В.Ф. Тарасов. *Magn. Resonance Chem.* **43**, S21, S221 (2005).
- [39] Р.Т. Галеев. *ФТТ* **48**, 5, 821 (2006). [R.T. Galeev. *Phys. Solid State* **48**, 5, 871 (2006).]
- [40] К.М. Салихов, И.Т. Хайружидинов. *ЖЭТФ* **155**, 5, 806 (2019). [K.M. Salikhov, I.T. Khairuzhdinov. *JETP* **128**, 5, 684 (2019).]
- [41] К.М. Салихов. *УФН* **189**, 10, 1017 (2019). [K.M. Salikhov. *Phys. — Uspekhi* **62**, 10, 951 (2019).]
- [42] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с. С. 624. [C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto (1971).]
- [43] J.H. Van Vleck. *Phys. Rev.* **74**, 9, 1168 (1948).
- [44] F. Keffer. *Phys. Rev.* **88**, 4, 686 (1952).
- [45] С.В. Гуденко, А.Ю. Якубовский, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ФТТ* **46**, 11, 2025 (2004). [S.V. Gudenko, A.Yu. Yakubovskii, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. *Phys. Solid State* **46**, 11, 2094 (2004).]
- [46] М.П. Трубицын. *ФТТ* **41**, 9, 1668 (1999).

*Редактор Е.В. Толстякова*