

Ю. В. Горюнов

НЕОБЫЧНЫЕ ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ДИРАКОВСКОМ ПОЛУМЕТАЛЛЕ*Ключевые слова: легирование, соединения-полуметаллы, магнитный резонанс, магнитные примеси.*

Методом ЭПР исследованы валентные состояния примесей переходных и редкоземельных металлов в дираковском полуметалле α -Cd₃As₂, являющимся трехмерным аналогом графена в части электронной зонной структуры. Приводятся свидетельства того, что при легировании переходными и редкоземельными металлами возможно увеличение числа свободных носителей заряда за счет изменения валентного состояния примесных ионов. Валентное состояние основной массы примесных ионов соответствует валентному состоянию замещающего иона в соединении-матрице. Но, по всей видимости, всегда имеется небольшая доля примесных ионов, в отличном от основной массы валентном состоянии. Эта доля примесных ионов, находящихся в необычном валентном состоянии, определяется различными факторами: степенью химического сжатия в различных кристаллографических позициях, плотностью дислокаций, дефектов роста и другими факторами, изменяющими координационное число примесного иона и, соответственно, число образуемых им химических связей с соседними атомами. Вследствие этого вопрос о том, является ли примесь донорной или акцепторной, в отличие от легирования полупроводников, в случае полуметаллов имеет неоднозначный ответ и требует более скрупулезного изучения. Показано, что метод ЭПР однозначно выявляет необычные, не соответствующие стехиометрии валентные состояния магнитных примесей, которые стабилизируются определенными особенностями кристаллической решетки, изменяющими координационное число иона, и особенностями электронной зонной структуры полуметаллов, связанными инверсией или частичным перекрыванием валентной зоны и зоны проводимости.

Yu. V. Goryunov

UNUSUAL VALENCE STATES OF IMPURITIES IN THE DIRAC SEMIMETAL*Keywords: doping, half-metal compounds, magnetic resonance, magnetic impurities.*

The valence states of transition and rare-earth metal impurities in the Dirac semimetal α -Cd₃As₂, which is a three-dimensional analog of graphene in terms of the electronic zone structure, are studied by EPR. Evidence is presented that doping with transition and rare-earth metals can increase the number of free charge carriers by changing the valence state of impurity ions. The valence state of the bulk of impurity ions corresponds to the valence state of the substituted ion in the matrix compound. But, apparently, there is always a small fraction of impurity ions, in a different valence state from the bulk. This fraction of impurity ions, which are in an unusual valence state, is determined by various factors: the degree of chemical compression in different crystallographic positions, the density of dislocations, growth defects and other factors that change the coordination number of the impurity ion and, accordingly, the number of chemical bonds formed by it with neighboring atoms. As a consequence, the question of whether the impurity is donor or acceptor, in contrast to the doping of semiconductors, in the case of semimetals has an ambiguous answer and requires more scrupulous study. It is shown that the EPR method unambiguously reveals unusual, not corresponding to stoichiometry valence states of magnetic impurities, which are stabilized by certain features of the crystal lattice, changing the coordination number of the ion, and features of the electronic zone structure of semimetals, associated inversion or partial overlap of the valence band and conduction band.

Валентность - одно из фундаментальных понятий теории химического строения, которое формировалось вместе с понятием химической связи и развитием синтетической химии и, в том числе, вместе с развитием физических методов исследования строения и свойств веществ. Его содержание неоднократно трансформировалось по мере того, как обнаруживались новые классы соединений с неизвестными ранее типами взаимодействий между атомами и взаимодействий в веществе между электронными системами, образуемыми как электронами, участвующими в образовании химических связей, так и внутренними электронами. В последние 10—20 лет в результате теоретического и экспериментального открытия новых физических эффектов особое значение приобрели соединения с ван-дер-ваальсовскими связями и быстро расширяющийся класс соединений, относимых по своим свойствам к полуметаллам. Причем рассматриваются два вида полуметаллов. Соответственно, за этим стоит один из видов распределенной химической связи такой, как

металлическая связь. Характер корреляций и взаимодействий внутри этого электронного ансамбля, «опутанного» металлической связью, рассматривается электронной зонной теорией. С позиции этой теории к полуметаллам (англ. semimetal) относятся материалы, максимумы энергии валентных электронов в которых превышает энергию дна зоны проводимости. В этом случае существует диапазон энергий, где электроны и дырки сосуществуют в определенном равновесии. В другом подходе под полуметаллом (англ. halfmetal) подразумевается материал, в котором происходит спиновое расщепление электронных состояний на уровне Ферми, так что на уровне Ферми преобладают электроны с одним направлением спина и, соответственно, имеет место спиновое упорядочение в данном ансамбле.

Количественной мерой валентности в химии принято считать число связей атома в молекуле, которые он образует. Однако, в данном случае распределенной металлической связи в качестве этой меры будет количество электронов, которые

отдает атом в общий «котел». Поскольку это число может быть в среднем не целым или же флуктуировать, то существует понятие смешанной или флуктуирующей валентности. Обширный класс полуметаллов, демонстрирующих неординарные, сулящие огромные перспективы, физические свойства образуют бориды и пниктиды металлов и редкоземельных элементов, которые находятся в центре внимания многочисленных экспериментальных и теоретических исследований на протяжении последних десятилетий. Таким примером демонстрации неординарных свойств является открытие ферромагнетизма в CaB_6 , в котором нет магнитных компонентов [1]. Другим интересным примером является обнаружение в экспериментах по ЭПР в YbB_{12} , в котором по стехиометрии Yb является 2-х валентным, обменно-связанных пар ионов Yb^{3+} [2]. Не менее впечатляющим является наблюдение целого набора валентных состояний примеси железа в полупроводнике SmB_6 , в котором Sm находится в смешанном валентном состоянии [3]. Однако, эти случаи далеко не единственные. Так, что их количество и характер наводят на мысль, что в конденсированной среде, состоящей из атомов, валентность которых строго определяется стехиометрией соединения, всегда имеется небольшая, но обязательная доля, атомов другой валентности. Аналогично тому, как в соответствии с максвелловским тепловым распределением энергий атомов в термодинамической системе наряду с основным массивом атомов, обладающих тепловой энергией в соответствии с температурой, имеются более и менее энергичные атомы.

В последние годы интенсивный исследовательский интерес, как топологический полуметалл Дирака, привлекает $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$, содержащий трехмерные электронные зоны с линейным спектром возбуждений вблизи уровня Ферми. Электронная структура $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ является трехмерным аналогом электронной структуры графена. Вообще, арсенид кадмия (Cd_3As_2) является давно, с 60-х годов, хорошо изученным электронным материалом благодаря своим свойствам, как полуметалла, и сверхвысокой подвижности носителей заряда.

В связи с отнесением $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ к классу топологических дираковских материалов были проведены его обширные оптические и электрические транспортные измерения. Однако, менее изученными аспектами $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$, оказались динамика его решетки, теплопередача, поведение и влияние магнитных примесей на его топологические свойства и динамику кристаллической решетки, которые имеют большое значение для управления реальными электронными устройствами, использующими этот материал. Кроме того, принимая во внимание большую термо- ЭДС, $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ является многообещающим кандидатом для устройств термоэлектрического преобразования энергии, в которых для повышения КПД требуется низкая теплопроводность. Наиболее эффективно магнитные примеси обнаруживаются методом ЭПР, который непосредственно может определить, в частности, тип магнитного иона и, следовательно, его валентность. С этой точки зрения в данной статье

представляются некоторые результаты измерений ЭПР на ряде примесей, которыми был легирован данный материал. Следует подчеркнуть, что исследованные в $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ примеси вследствие своей электроотрицательности, близкой к атомам кадмия, замещают в различных возможных позициях именно ионы кадмия. Кадмий в соответствии со стехиометрией в данном соединении является двухвалентным. И действительно, по данным ЭПР преобладающая часть атомов примеси в данном соединении находится в двухвалентном состоянии. Однако, совершенно определенно обнаружилось, что в случаях, когда условия наблюдения ЭПР двухвалентных примесей не позволяют увидеть от них сигнал ЭПР, то становятся видимыми сигналы от трехвалентных магнитных ионов этих же элементов. Это, в первую очередь, относится к примеси хрома (см. рис.1 и работы [4, 5]). Сигнал от двухвалентного хрома вследствие сильных спин-решеточных взаимодействий в диапазоне около 9 ГГц при высоких температурах не наблюдаем. Поэтому оказывается возможным наблюдать сигнал от трехвалентного хрома, интенсивность которого указывает на то, что наблюдается очень малая часть от внедренных ионов хрома, наличие которых в соединении подтверждается данными энергодисперсионного рентгеновского анализа.

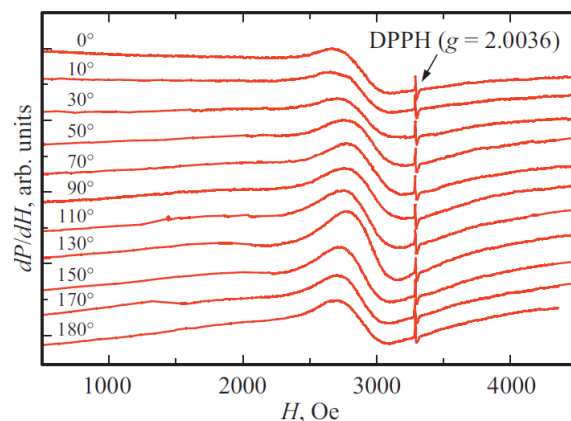


Рис. 1 – Вариации спектров ЭПР при вращении ампулы с ориентированным порошком вокруг своей оси. (см. работы [4,5]. Узкая линия справа от основной линии относится к стандартному маркеру дифенил-пикрил-гидразилу (ДФПГ, DPPH)

Fig. 1 – Variations of EPR spectra during rotation of the ampoule with oriented powder around its axis. (see works [4,5]. The narrow line to the right of the main line refers to the standard marker diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH, DPPH)

Следует заметить, что ион Cr^{3+} является ян-теллеровским ионом [6-8] и в случае образуемых ионом химических комплексов их первоначальная симметрия оказывается подвержена искажениям, обусловленным эффектом Яна-Теллера. В случае же $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ можно ожидать аналогичного влияния данного эффекта. Однако, хоть и утверждается, что

главным мотивом кристаллической структуры α - Cd_3As_2 является кубическая ячейка анти-флюорита, в которой ион Cd^{2+} находится в правильном тетраэдре из ионов As^{3-} , на самом деле это упрощение и эти тетраэдры, согласно работе [9], являются искаженными. Поэтому вырождение электронных уровней иона Cr^{3+} при замещении ионов Cd^{2+} снимается за счет искажения As^{3-} тетраэдров, причем упорядоченным по кристаллической ячейке образом.

Аналогично хрому ведет себя примесь железа: сигнал от иона Fe^{2+} вследствие тех же причин не наблюдается и в диапазоне температур ниже комнатной наблюдается сигнал очень низкой интенсивности от иона Fe^{3+} . Вследствие различия ориентаций искаженных As^{3-} тетраэдров наблюдаются три основных шестерки линий сверхтонкой структуры (см. рис.2 и работу [10]). Наблюдаемый спектр явно относится к спектру иона в 6S-состоянии (Fe^{3+} , Mn^{2+}) в матрице со структурой анти-флюорита, т. е. относится к α - Cd_3As_2 . Валентное состояние железа Fe^{3+} в α - Cd_3As_2 , очевидно, является для него несвойственным. т. к. валентное состояние замещаемого иона Cd^{2+} 2+, а размер иона Cd^{2+} больше даже иона Fe^{2+} , а не Fe^{3+} , и влияние химического сжатия на внедряемый ион отсутствует. При замещении иона Cd^{2+} ионом Fe^{2+} электроны должны уходить в валентную зону. Таким образом, электрон в зону проводимости может поступать от иона Fe^{3+} , что менее вероятно, чем при легировании европием, поскольку энергия отрыва 2-го и 3-го электрона для иона железа значительно больше, чем у европия, и можно ожидать существенного уменьшения концентрации донорных электронов.

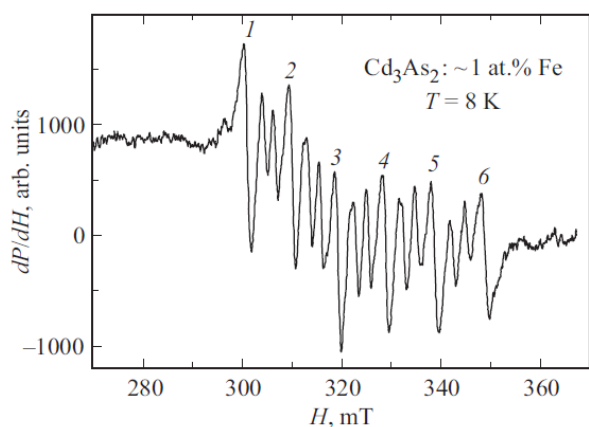


Рис. 2 – Спектр ЭПР порошкового образца α - Cd_3As_2 с примесью ~ 1 ат. % Fe из работы [10]

Fig. 2 – EPR spectrum of powder sample α - Cd_3As_2 with impurity ~ 1 at.% Fe from [10]

Железо имеет большее сродство к электрону, и в растворах Cd передает электрон иону Fe^{3+} , восстанавливая его до валентного состояния Fe^{2+} . Ион Fe^{2+} в свободном состоянии имеет спин 2 и g-фактор 3.42, однако под влиянием кристаллического поля 4d-электроны могут парно расположиться на орбиталях, и ион Fe^{2+} становится немагнитным, что делает ненаблюдаемым ЭПР на этом ионе в таком окружении. Состояние со спином 2 также имеет значительно большую скорость релаксации и,

соответственно, значительно большую ширину линии ЭПР, что обуславливает наблюдение ЭПР только при очень низких температурах. Таким образом, наблюдение ЭПР в арсениде кадмия от двухвалентного иона железа не относится к заурядным событиям и наблюдаемое состояние Fe^{3+} , скорее всего, стабилизируется какими-то особенностями решетки (дислокации, дефекты роста), изменяющими координационное число иона и оттягивающими на себя дополнительные электроны.

Ион Mn^{2+} является очень удобным для исследования методом ЭПР ионом. Он имеет электронную конфигурацию незаполненной оболочки $3d^5$. Для основного состояния иона марганца (2+) его квантовые числа $S = 5/2$, $L = 0$, $J = 5/2$. Тонкая структура спектра ЭПР, обусловленная кристаллическим полем, для такого набора квантовых чисел предполагает наличие пяти резонансных линий. Вследствие взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов с магнитным моментом ядра образуется сверхтонкая структура спектра. Спин ядра марганца $I = 5/2$. Т. е. под действием внешнего магнитного поля магнитный момент ядра принимает $2I + 1 = 6$ различных направлений, вследствие чего каждый электронный зеемановский подуровень расщепляется на шесть подуровней сверхтонкой структуры и спектр оказывается состоящим из 30 линий [11,12]. Наблюдаемый интенсивный сигнал ЭПР свидетельствует о том, что наблюдается спектр от основного валентного состояния примеси марганца 2+, причем весь спектр, состоящий из большого количества близко расположенных резонансных линий стягивается [13-15] обменными взаимодействиями в одну лоренцеву линию [16] (рис.3). При этом удается выделить еще одну слабую линию, которую относим к ионам, расположенным в позициях внедрения. Данная линия свидетельствует о том, что в позиции внедрения, также окруженной тетраэдром из ионов As^{3+} , имеется электронная плотность s-электронов, которой нет в позиции замещения ионов кадмия. Это довольно интересное наблюдение, указывающее на распределение заряда электронов, обуславливающих также распределенную химическую связь.

Двухвалентные ионы европия, имеющие электронную 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 g-фактором, равным g-фактору свободного электрона -2.0023 и практически не подверженным влиянию орбитальных степеней свободы, связанных со свободными носителями заряда— электронами или дырками. Ион Eu^{3+} не обладает магнитным моментом и в ЭПР непосредственно не проявляется. Однако заметные отклонения g-фактора иона Eu^{2+} , как правило, вызываются состоянием с промежуточной валентностью, в рассматриваемом

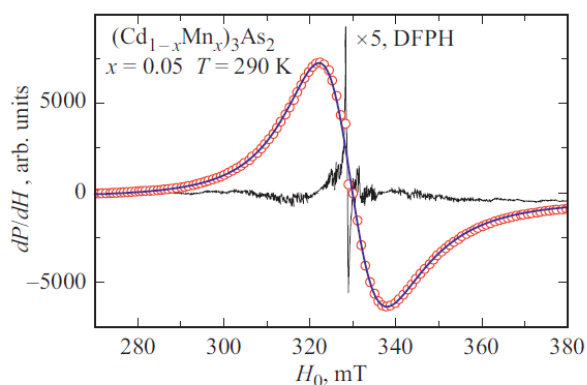


Рис. 3 - Моделирование экспериментальных спектров ЭПР на Mn^{2+} в $\alpha\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$ [16]. Кружки – измеренные в эксперименте точки, сплошная линия – расчет спектра для $x=0.05$, состоящего из двух линий лоренцевой формы g -факторами $g_1=2.0024$, $g_2=1.954$ и с соотношением интенсивностей $I_2/I_1 = 1/15$. Спектр с узкой линией ДФПГ – разница между экспериментом и расчетом. Резонансное поле узкой линии от ДФПГ равно 328.7 мТ и соответствует g -фактору 2.0036

Fig. 3 – Modeling of experimental EPR spectra of Mn^{2+} in $\alpha\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$ [16]. Circles - points measured in the experiment, solid line - calculation of the spectrum for $x=0.05$ consisting of two Lorentzian shaped lines with g -factors $g_1=2.0024$, $g_2=1.954$ and with intensity ratio $I_2/I_1 = 1/15$. The spectrum with the narrow DFPN line is the difference between experiment and calculation. The resonance field of the narrow line from the DFPN is 328.7 mT and corresponds to a g -factor of 2.0036

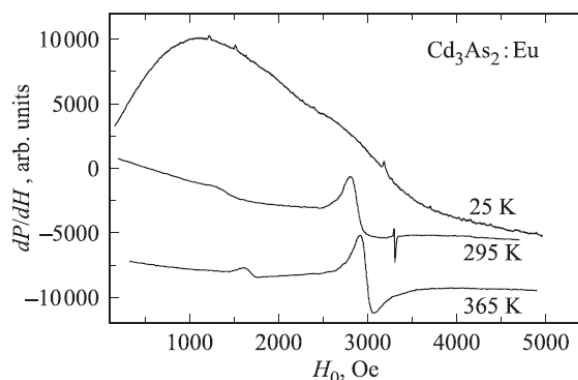


Рис. 4 - Виды спектров ЭПР ионов Eu^{2+} в $\alpha\text{-Cd}_{3-x}\text{Eu}_x\text{As}_2$ из работы [17]. При понижении температуры производная по полю поверхностного импеданса (магнетосопротивления) увеличивается, сигналы ЭПР исчезают

Fig. 4 - Types of EPR spectra of Eu^{2+} ions in $\alpha\text{-Cd}_{3-x}\text{Eu}_x\text{As}_2$ from [17]. At decreasing temperature the derivative on the surface impedance (magnetoresistance) field increases, EPR signals disappear

случае легирования европием $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ обусловленным сильным химическим сжатием, различным в различных кристаллографических позициях. Это различие, с учетом аномально больших g -факторов

электронов проводимости в этом соединении, объясняет наличие в наблюдаемом спектре двух обменно суженных резонансных линий с аномально большими g -факторами [17] (см. рис.4).

И в качестве заключения подчеркнем, что метод ЭПР однозначно выявляет необычные, не соответствующие стехиометрии валентные состояния магнитных примесей, которые стабилизируются определенными особенностями кристаллической решетки (дислокации, дефекты роста), изменяющими координационное число иона, и особенностями электронной зонной структуры полуметаллов, связанными инверсией или частичным перекрыванием валентной зоны и зоны проводимости.

Литература

1. H.J. Tromp, P. van Gelderen, P.J. Kelly, G. Brocks, P.A. Bobbert, *CaB₆: a new semiconducting material for spin electronics* // Physical Review Letters -2001- V.87, S.016401.
2. T. S. Altshuler, Y. V. Goryunov, M. S. Bresler, F. Iga, A. E. Solomey, T. Takabatake, *ESR of Yb^{3+} Ions in a Single Crystal of the Fluctuating-Valence Compound YbB_{12}* // Appl. Magn. Reson. -2005.- V.28- S.165-171.
3. T. S. Altshuler, Yu. V. Goryunov, *Ferromagnetic ordering of iron impurities in the mixed-valence semiconductor SmB_6* , Physical Review -2006.-V. B 73, S. 235210(1-8).
4. Горюнов Ю.В., Натепров А.Н., Анизотропия парамагнитной восприимчивости дираковского полуметалла Cd_3As_2 , обусловленная примесью хрома: ЭПР на ионах Cr^{3+} // Физика твердого тела – 2023.- Т.65 - С.367-371.
5. Горюнов Ю.В., Натепров А.Н., Особенности температурного поведения ЭСР-спектров ионов Cr^{3+} в дираковском 3D-полуметалле Cd_3As_2 // Физика твердого тела – 2024.- Т.66 - С. 1852-1858.
6. М.Н. Сарычев, Н.Ю. Офицерова, И.В. Жевстовских, А.В. Егранов, В.Т. Суриков, Н.С. Аверкиев, В.В. Гудков, *Квантовая динамика ян-теллеровских комплексов Cr^{2+}F_8 в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Cr}$* , ЖЭТФ -2024.-165, Т.2, С.226-232.
7. M.G. Brik, N.M. Avram, *First-principles calculations of parameters of electron-vibrational interaction and estimations of Jahn-Teller stabilization energy for Cr^{3+} ion in elpasolites*, Journal of Molecular Structure. -2007- V.838, №1–3, S.193-197. doi:10.1016/j.molstruc.2006.12.054.
8. Банников В.В., Митрофанов В.Я., Особенности двойного обмена в кубических кристаллах, содержащих обменно связанные пары $3d^3\text{-}3d^4$ ионов смешанной валентности, Физика твердого тела, -2005.-Т.47, 1474-1476.
9. Mazhar N. Ali, Quinn Gibson, Sangjun Jeon, Brian B. Zhou, Ali Yazdani, R. J. Cava, *The Crystal and Electronic Structures of Cd_3As_2 , the Three-Dimensional Electronic Analogue of Graphene* // dx.doi.org/10.1021/ic403163d | Inorganic Chemistry -2014.- V.53., - S.4062–4067.
10. Горюнов Ю.В., Натепров А.Н., Влияние уровней Ландау на ССТС спектров ЭПР преципитатов Fe^{3+} в дираковском 3D-полуметалле Cd_3As_2 // Физика твердого тела – 2020.- Т.62 - С. 78-84.
11. Абрагам А., Блинн Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, Москва.-1973.- Т.1, 455 с.
12. Альтшулер С.А., Козырев Б.М., Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 172–175.
13. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела. Наука, М.(1978). 792 с. С. 624.

14. J.H. Van Vleck. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals, *Phys. Rev.* -1948.-V.74, No.9, 1168-1183.
15. Keffer F., Anisotropy in the Antiferromagnetic MnF_2 , *Physical Review.* -1952. - V.88, No.4, 608-612.
16. Горюнов Ю.В., Натепров А.Н., Особенности поведения ионов Mn^{2+} в 3D-дираковском полуметалле Cd_3As_2 по данным ЭПР// *Физика твердого тела* – 2021.- Т.63 - С. 199-207.
17. Горюнов Ю.В., Натепров А.Н., Влияние легирования европием на магнитные свойства 3D топологического полуметалла Cd_3As_2 по данным ЭСР// *Физика твердого тела* – 2018.- Т.60 - С. 69-75.
7. M.G. Brik, N.M. Avram. First-principles calculations of parameters of electron-vibrational interaction and estimations of Jahn-Teller stabilization energy for Cr^{3+} ion in elpasolites, *Journal of Molecular Structure.* -2007- V.838, NO.1-3, S.193-197. doi:10.1016/j.molstruc.2006.12.054.
8. V.V. Bannikov, V.Y. Mitrofanov, Features of double-exchange in cubic crystals containing exchange-bonded pairs of $3d^3$ - $3d^4$ ions of mixed valence, *Physics of Solid State*, -2005.-V.47, 1474-1476.
9. Mazhar N. Ali, Quinn Gibson, Sangjun Jeon, Brian B. Zhou, Ali Yazdani, R. J. Cava, The Crystal and Electronic Structures of Cd_3As_2 , the Three-Dimensional Electronic Analogue of Graphene // dx.doi.org/10.1021/ic403163d | *Inorganic Chemistry* -2014.- V.53., - P.4062-4067.
10. Goryunov Y.V., Nateprov A.N., Influence of Landau levels on the SSTs of EPR spectra of Fe^{3+} precipitates in Dirac 3D half-metal Cd_3As_2 // *Solid State Physics* - 2020.- V.62 - P. 78-84.
11. Abraham A., Blini B., Electron paramagnetic resonance of transition ions. Mir, Moscow.-1973.- Vol.1, 455 p.
12. Altshuler S.A., Kozyrev B.M.. Electron paramagnetic resonance of compounds of intermediate group elements. Nauka, M. (1972). P. 172-175.
13. Kittel C., Introduction to solid state physics. Nauka, M.(1978). 792 p. P. 624.
14. J.H. Van Vleck. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals, *Phys. Rev.* -1948.-V.74, No.9, 1168-1183.
15. Keffer F., Anisotropy in the Antiferromagnetic MnF_2 , *Physical Review.* -1952.-V.88, No.4, 608-612.
16. Goryunov Y.V., Nateprov A.N., Peculiarities of the behavior of Mn^{2+} ions in 3D-Dirac semimetal Cd_3As_2 from EPR data// *Physics of Solid State* - 2021.- Vol.63 - P. 199-207.
17. Goryunov Y.V., Nateprov A.N., Effect of europium doping on magnetic properties of 3D topological semimetal Cd_3As_2 according to ESR data// *Solid State Physics* - 2018.- Vol.60 - P. 69-75.
1. H.J. Tromp, P. van Gelderen, P.J. Kelly, G. Brocks, P.A. Bobbert, CaB_6 : a new semiconducting material for spin electronics/*Physical Review Letters* -2001- V.87, S.016401.
2. T. S. Altshuler, Y. V. Goryunov, M. S. Bresler, F. Iga, A. E. Solomey, T. Takabatake, ESR. Takabatake, ESR of Yb^{3+} Ions in a Single Crystal of the Fluctuating-Valence Compound YbB_{12} // *Appl. Magn. Reson.* -2005.- V.28- P.165-171.
3. T. S. Altshuler, Yu. V. Goryunov, Ferromagnetic ordering of iron impurities in the mixed-valence semiconductor SmB_6 , *Physical Review* -2006.-V. B 73, S. 235210(1-8).
4. Y.V. Goryunov, A.N. Nateprov, Anisotropy of paramagnetic susceptibility of Dirac semimetal Cd_3As_2 due to chromium impurity: EPR on Cr^{3+} ions // *Solid State Physics* - 2023.- Vol. 65 - P.367-371.
5. Goryunov Yu.V., Nateprov A.N., Peculiarities of temperature behavior of ESR spectra of Cr^{3+} ions in Dirac 3D-polymetal Cd_3As_2 // *Solid State Physics* - 2024.- Vol.66 - P. 1852-1858.
6. M.N. Sarychev, N.Y. Ofitserova, I.V. Zhevstovskikh, A.V. Egranov, V.T. Surikov, N.S. Averkiev, V.V. Gudkov, Quantum dynamics of Jan-Teller complexes of $\text{Cr}^{2+}\text{F}^{-8}$ in $\text{CdF}_2:\text{Cr}$ crystal, *ZhETF* -2024.-165, Vol. 2, P.226-232.

References

© Ю. В. Горюнов – канд. физ.-мат наук ст. науч. сотр. лаборатории Проблем сверхпроводимости и спинтроники, Казанский Физико-Технический Институт им. Е.К. Завойского ФИЦ «КазНЦ РАН», Казань, Россия, goryunov@kfti.knc.ru

© Yu. V. Goryunov - Ph.D (Physical and Mathematical Scvi.), Senior Researcher, Laboratory of Problems of Superconductivity and Spintronics, Kazan Physico-Technical Institute named after E.K. Zavoysky FIC “KazNTs RAS”, Kazan, Russia, goryunov@kfti.knc.ru