Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 9, с. 771 – 781

Магнитные топологические сплавы на основе дираковского полуметалла Cd_3As_2: легирование атомами Cr, Mn и Fe[1)]

Э. Т. Кулатов[+], Ю. А. Успенский[*], К. И. Кугель[×○2)]

[+]Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[*]Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[×]Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, 125412 Москва, Россия

[○]Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 марта 2025 г.
После переработки 4 апреля 2025 г.
Принята к публикации 6 апреля 2025 г.

Согласно теоретическим моделям, внесение в дираковский полуметалл магнитных атомов расщепляет конус Дирака на два конуса Вейля, формируя тем самым магнитный вейлевский полуметалл, привлекательный для приложений. В настоящей работе этот процесс исследуется *ab initio*, на примере легирования дираковского полуметалла Cd_3As_2 атомами Cr, Mn и Fe. Для случаев ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения спинов в сплавах $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$,(M = Cr, Mn, Fe) рассчитываются зонная структура, поверхность Ферми, скорость электронов на уровне Ферми и плазменная частота Друде, а также оценивается время релаксации при температуре $T \to 0$ K. Из расчетов следует, что в ферромагнитных сплавах один конус Вейля, как правило, разрушается за счет гибридизации электронных состояний Cd_3As_2 с $3d$-орбиталями атомов M. Условием сохранения второго конуса Вейля является его попадание в энергетическое окно, свободное от $3d$-состояний атомов M. Существование таких окон тесно связано с энергией и заполнением $3d\uparrow$- и $3d\downarrow$-зон атомов M, типом спинового упорядочения (ферро- или антиферромагнитного) и химическим составом сплава. В частности, окна отсутствуют в антиферромагнитных сплавах, за исключением случая M = Mn. Оценки показывают, что конус Вейля, если он сохраняется, доминирует в транспортных свойствах $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$, что согласуется с результатами экспериментов.

DOI: 10.31857/S0370274X25050104, EDN: GTOLIT

1. Введение. Особые электронные и транспортные свойства топологических полуметаллов (ТП) привлекают внимание большого числа исследователей [1–4]. Данные свойства связаны с наличием в электронном спектре конусов Дирака (КД) или Вейля (КВ), имеющих вершины (узлы) вблизи уровня Ферми (E_F). Спектр в вершинах конусов имеет четырехкратное или двукратное вырождение (для КД или КВ) и характеризуется определенной киральностью – левой или правой. Поскольку киральность всей зоны Бриллюэна (ЗБ) равна нулю из-за периодичности кристаллической решетки, узлы противоположной киральности всегда появляются в спектре парами. Следует отметить, что суммарная киральность дираковского узла равна нулю, а сам дираковский фермион может рассматриваться как суперпозиция двух вейлевских фермионов с разной киральностью. Киральность и топологически защищенные электронные состояния на поверхности кристалла (дуги Ферми) вносят много своеобразия в электродинамику ТП и обуславливают их необычные транспортные свойства [5–9].

Для существования КД кристалл должен иметь инверсионную симметрию и симметрию к обращению времени (P и T симметрии). Для КВ условия более мягкие – необходимо наличие только одной симметрии P или T типа. Для практических приложений особенно интересны вейлевские полуметаллы (ВП) с нарушенной T симметрией. Топология их волновых функций зависит от спинового упорядочения, что делает возможным управление транспортными свойствами с помощью магнитного поля. В настоящее время известны несколько ВП с нарушенной T симметрией [2]. В большинстве случаев это магнитные соединения: Mn_3Ge, GdPtBi и др. [10]. Другая группа магнитных ВП – дираковские полуметаллы

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]e-mail: klimkugel@gmail.com

(ДП), легированные магнитными атомами. Согласно теоретическому анализу [11], магнитное легирование расщепляет КД на пару КВ, а также ренормализует кривизну Берри и аномальную холловскую проводимость. Химический состав легирующих атомов может варьироваться, а концентрация – плавно изменяться, что позволяет подстраивать топологические свойства сплава.

При создании топологических сплавов в качестве материала-матрицы часто используют ДП Cd_3As_2. Топологические свойства Cd_3As_2 (точнее, его тетрагональной α-фазы, имеющей симметрию $I41/acd$ (группа #142) [12]) были подтверждены измерениями спектров ARPES, осцилляций Шубникова–де Гааза и др. [9, 13–15], а также *ab initio* расчетами [16]. Это соединение характеризуется высокой подвижностью электронов, сравнимой с графеном [13, 15], и хорошей стабильностью в атмосфере [14, 17], что делает его привлекательным для сверхбыстрых фотонных приложений [18, 19]. Проведенные экспериментальные исследования пленок Cd_3As_2, легированных атомами Cr, Mn, Ni и Eu, показали, что признаки топологического поведения (например, ненулевая фаза Берри или низкая эффективная масса электронов m_{eff}) сохраняются до концентраций 2–4 % [20–29]. В то же время, согласно *ab initio* расчетам сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ (M – переходный 3*d*-металл) [21, 25, 30–33], легирование может сильно искажать или разрушать КД. Наличие многих факторов, влияющих на свойства реальных сплавов, а также сложное электронное строение сплавов не позволили пока достичь ясности в этих вопросах.

В настоящей статье на примере легирования ДП Cd_3As_2 атомами Cr, Mn и Fe изучаются особенности формирования КВ в магнитных сплавах. В центре внимания три ключевых вопроса: (1) условия сохранения КВ или КД в магнитном сплаве; (2) стабильность сплавов, обладающих КВ; (3) значение вклада от КВ для транспортных свойств сплава. Основным инструментом исследования являются *ab initio* расчеты, дающие возможность выйти за рамки упрощенного модельного рассмотрения [11] и корректно учесть все факторы, влияющие на электронный спектр ДП при магнитном легировании. Результаты расчетов позволяют понять сложную картину формирования электронных и транспортных свойств в реальных топологических сплавах и соотнести ее с данными эксперимента.

2. Детали расчетов. Вычисление электронной структуры сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ (M = Cr, Mn, Fe) выполнялось в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью двух пакетов программ: VASP [34] (метод псевдопотенциала с базисом плоских волн) и WIEN2k [35] (метод присоединенных плоских волн). В расчетах использовались обобщенное градиентное приближение (GGA) для обменно-корреляционного функционала [36] и вторая вариационная процедура для вычисления спин-орбитального взаимодействия (СОВ) (в VASP эта процедура модифицирована применительно к методу псевдопотенциала). Известно, что GGA достаточно хорошо описывает оптический [25] и ARPES [14] спектры в Cd_3As_2. Выполненные с помощью GGA расчеты $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ согласуются с магнитотранспортными измерениями [25], что указывает на применимость этого приближения для изучения сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$.

Отметим, что преимуществом VASP является быстрое нахождение равновесных положений атомов, а WIEN2k – более точное описание релятивистских эффектов за счет использования полного кристаллического потенциала. Несмотря на различие базисных функций, результаты обоих методов были очень близки, что указывает на высокую точность вычислений.

Расчеты сплавов проводились для концентрации 4 % (состав $(Cd_{0.96}M_{0.04})_3As_2$). Структура сплавов моделировалась методом сверхячейки: в качестве сверхячейки использовалась примитивная ячейка α-Cd_3As_2,содержащая 80 атомов [12], которая периодически повторялась в пространстве с векторами трансляции решетки α-Cd_3As_2. При моделировании сплава два атома Cd замещались двумя атомами переходного металла, расположенными на расстоянии $d \approx 4.35$ Å друг от друга (рис. 1). Такое d отвечает

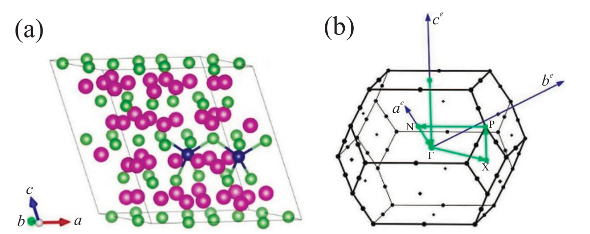

Рис. 1. (Цветной онлайн) Сверхячейка сплава $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ (a) и отвечающая ей зона Бриллюэна (b). Атомы Cd показаны фиолетовым цветом, As – зеленым, а легирующие атомы M – синим

умеренной кластеризации легирующих атомов, тогда как при их однородном распределении $d \approx 7.90$ Å. Отметим, что при переходе от одной конфигурации атомов M к другой зонная структура $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ меняется примерно на 0.01 эВ [25]. Для целей работы эта тонкая структура спектра не важна, что позволя-

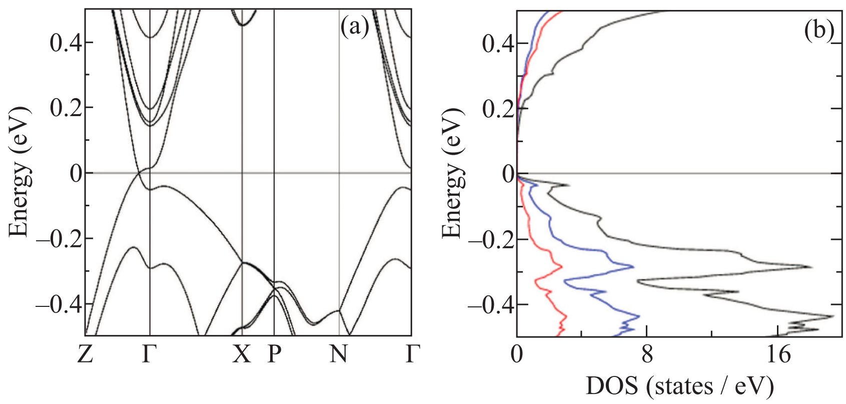

Рис. 2. (Цветной онлайн) Электронная структура α-Cd_3As_2: (a) – зонная структура $E_i(\mathbf{k})$ вдоль нескольких направлений ЗБ и (b) – плотность электронных состояний вблизи E_F (черная кривая – зависимость $N(E)$ (DOS), синяя – вклад As, красная – Cd). Здесь и в других рисунках E_F соответствует нулевой энергии

ет использовать всего одну конфигурацию атомов M. По нашим расчетам [25, 31, 33] кластеризация понижает энергию сплава примерно на 0.05 эВ/(атом M) относительно однородного распределения. В связи с этим ниже обсуждается только более стабильное распределение с $d \approx 4.35$ Å.

Вычисления включали: нахождение полной энергии E_{tot} и магнитных моментов, электронной структуры (закона дисперсии $E_i(k)$, плотности состояний $N(E)$, поверхности Ферми и скорости электронов v_F), а также плазменной частоты Друде ω_p, очень важной для электронного транспорта. Последняя величина рассчитывалась по формуле [37–39]

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{3\Omega} N(E_F)\hbar^2 v_F^2 = \frac{4\pi e^2}{3} \times$$
$$\times \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_i \int \mathbf{dk}\delta(E_i(\mathbf{k}) - E_F)\hbar^2 v_i^2(\mathbf{k}). \qquad (1)$$

3. Зависимость электронной структуры сплавов от химического состава и спинового упорядочения. Электронный спектр α-Cd_3As_2 содержит два КД с вершинами в точках $\mathbf{k}_D = (0,\,0,\,k_0)$ и $-\mathbf{k}_D = (0,\,0,-k_0)$ ЗБ, где $k_0 \approx 0.17\,\Gamma Z$ (рис. 2a). Конусы Дирака имеют очень высокую скорость электронов $v_F \approx 1.1 \cdot 10^6$–$1.3 \cdot 10^6$ м/с, что подтверждено измерениями ARPES [14], и являются единственными ветвями спектра в окрестности E_F. Из-за этого в Cd_3As_2 плотность электронных состояний $N(E)$ в интервале $E = 0$–0.2 эВ очень низкая, а при $E = E_F$ обращается в нуль (рис. 2b). Такое квазищелевое поведение $N(E)$ в области КД помогает в сплавах $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ выделять интервалы E, где может сохраняться конусообразный закон дисперсии, унаследованный от ДП Cd_3As_2.

Замещение в Cd_3As_2 атомов Cd атомами Mn, Cr или Fe ведет к появлению на атомах M локальных спиновых моментов. *Ab initio* расчеты [25, 30–33] показывают, что спин-поляризованное состояние сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ намного выгоднее по энергии (на 1–2 эВ/атом M), чем немагнитное состояние, в котором спиновые моменты на атомах M отсутствуют. Наличие моментов также ведет к расщеплению по энергии между $3d\uparrow$- и $3d\downarrow$-состояниями атомов M на 3–4 эВ [25, 30, 31] за счет внутриатомного обменного взаимодействия, что сильно изменяет электронный спектр сплава. Ниже рассматриваются только спин-поляризованные состояния $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$, соответствующие ферромагнитному (ФМ) и антиферромагнитному (АФМ) упорядочению спинов. Эти состояния приближенно моделируют две качественно разные ситуации. В первой (ФМ), примесные зоны, связанные с $3d\uparrow$ и $3d\downarrow$ орбиталями, слабо смешиваются, поэтому их энергии раздвинуты на 3–4 эВ друг от друга. Во второй (АФМ), зоны, обусловленные $3d\uparrow$ и $3d\downarrow$ орбиталями, сильно смешиваются и за счет этого перекрываются по энергии, что совершенно поиному воздействует на электронный спектр сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$.

В случае сплава $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ легирование является не только магнитным, но и изовалентным. Это следует из электронной конфигурации атомов Mn: $(3d^5 4s^1)$, $(3d^0 4s^1)$. Из-за спинового момента $M = 5\,\mu_B$ (см. ниже табл. 1) электронная оболочка Mn $3d\uparrow$ заполняется полностью, а валентность Mn, как и Cd, определяется двумя s-электронами, не поляризованными по спину. Как видно из рис. 3 и рис. S1a в дополнительных материалах, а также из табл. 2, вблизи уровня Ферми состояния атомов Mn практически отсут-

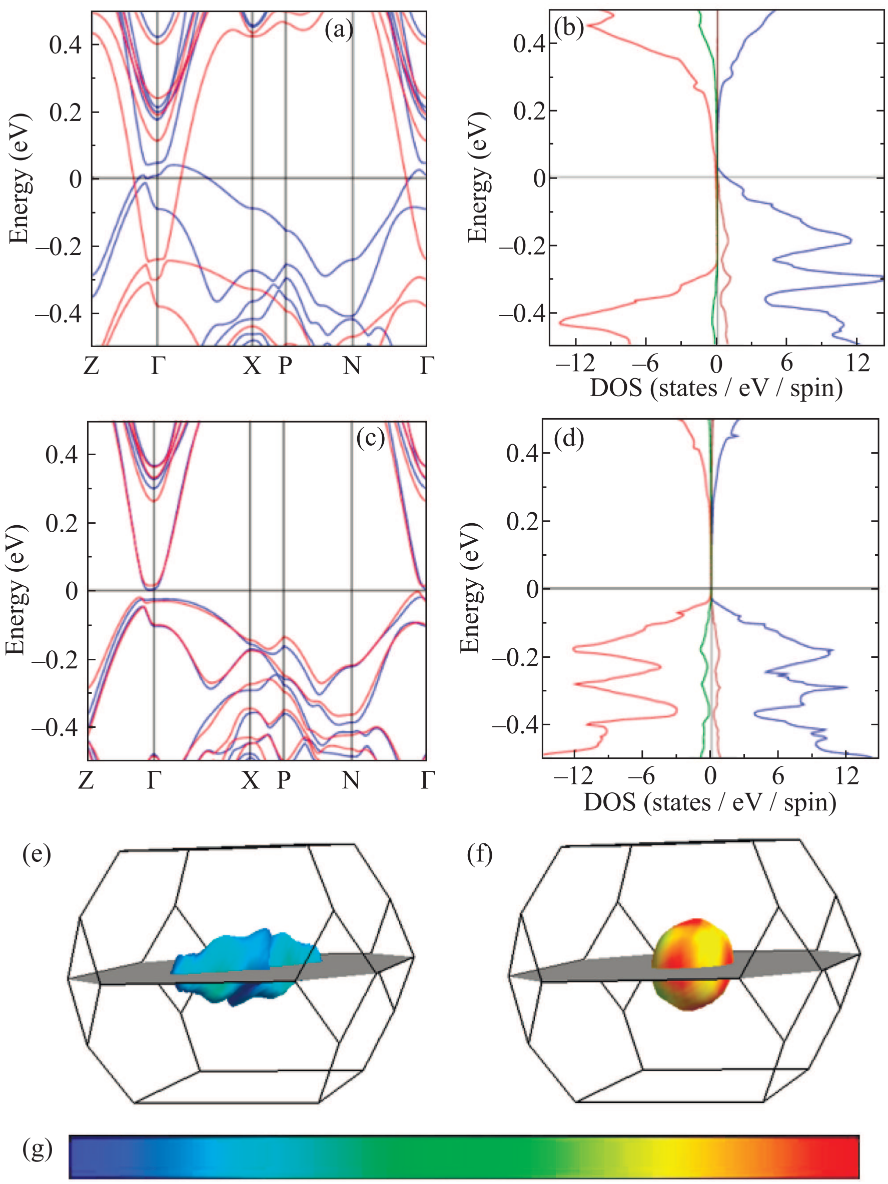

Рис. 3. (Цветной онлайн) Электронная структура сплава $(Cd_{0.96}Mn_{0.04})_3As_2$: (a) – $E_{is}(\mathbf{k})$ и (b) – $N_s(E)$ для ФМ состояния; (c) – $E_{is}(\mathbf{k})$ и (d) – $N_s(E)$ для АФМ состояния (коричневые и зеленые кривые – вклад атомов Mn со спином вверх и вниз, s – спиновый индекс). Поверхности Ферми для ФМ состояния: (e) – электроны со спином вверх, (f) – электроны со спином вниз (серым цветом показана плоскость [001]). Цвет поверхности Ферми соответствует величине v_F на шкале (g): синий – $0.1 \cdot 10^6$ м/с, красный – $1.5 \cdot 10^6$ м/с

ствуют: центр заполненной Mn $3d\uparrow$-зоны имеет энергию -3 эВ (относительно E_F), а центр пустой Mn $3d\downarrow$-зоны – энергию $+1$ эВ. Существование в окрестности E_F энергетического "окна", свободного от электронных состояний легирующих атомов, ведет к сохранению в сплавах $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ конусообразных ветвей спектра, которые претерпевают, однако, некоторые изменения, зависящие от типа спинового упорядочения (ФМ или АФМ) (рис. 3a–d).

Надо сказать, что зонная структура ФМ $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$, вычисленная с учетом СОВ, выглядит сложной даже на интервале 1 эВ вблизи E_F (рис. S2a дополнительных материалов) и на ней трудно выделить КВ. Чтобы продвинуться в этом вопросе, мы выключили СОВ, что сразу прояснило картину спектра (рис. 3a и рис. S2b дополнительных материалов). Из-за небольшой величины СОВ зонная структура изменяется только вблизи точек пересечения ветвей с противоположным направлени-

Таблица 1. Основные расчетные величины сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$

Сплав	$(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$	$(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$	$(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$
M^{FM}, μ_B/(атом M)	3.966	4.995	3.998
$E_{3d\uparrow}-E_F$, эВ	−1.0	−3.0	−3.2
$E_{3d\downarrow}-E_F$, эВ	+2.0	+1.0	+0.35
ΔE_m, эВ/(атом M)	−0.123	+0.047	+0.056
ΔE_{cl}, эВ/(атом M)	−0.053	−0.0464	−0.024

ем спина, где ветви $E_{i\uparrow}(\mathbf{k})$ и $E_{j\downarrow}(\mathbf{k})$ гибридизуются и смешиваются за счет СОВ. В целом же, зонные структуры, вычисленные с СОВ и без него, остаются достаточно похожими (рис. S2a и S2b дополнительных материалов). По этой причине интегральные характеристики, например $N(E)$, оказываются нечувствительными к СОВ. Данный прием, позволяющий выявить роль обменного расщепления в сохранении КВ, используется далее для всех сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$.

В ФМ сплаве КД расщепляется на 2 КВ с противоположным направлением спина, смещенные друг относительно друга по энергии (рис. 3a). Из-за гибридизации с Mn $3d\uparrow$-зоной вершина КВ поднимается над E_F на 0.04 эВ, а вершина КВ↓ под действием сильной гибридизации с близкой по энергии Mn $3d\downarrow$-зоной опускается на 0.25 эВ. На зависимостях $N_\uparrow(E)$ и $N_\downarrow(E)$ наличие конуса проявляется как квазищель, имеющая наибольшую ширину для ФМ состояний со спином вниз (рис. 3b). Следует отметить, что при АФМ упорядочении электронный спектр почти вырожден по спину, так что расщепление КД на два КВ не превышает 0.01 эВ. Вместе с тем несимметричное расположение атомов Mn в сверхячейке сплава приводит к отсутствию в $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ центра инверсии, что вместе с нарушенной T-симметрией является причиной перехода сплава в состояние обычного изолятора с узкой запрещенной областью, шириной $E_g \approx 0.04$ эВ (рис. 3c и d). Дополнительную информацию об электронной структуре ФМ сплава $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ дают его поверхности Ферми (рис. 3e и f). Обе поверхности (для спинов вверх и вниз) расположены вблизи точки Γ, но имеют разную форму. Поверхность со спином вверх анизотропная, сильно вытянутая вдоль направления –X–Γ–X, тогда как поверхность со спином вниз – почти изотропная со значительно более высокой скоростью Ферми (v_F). Различие величин $v_{F\uparrow}$ и $v_{F\downarrow}$ хорошо видно на рис. 3e и f, где величина скорости показана цветом. Для АФМ сплава $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$, не являющегося металлическим, поверхности Ферми отсутствуют.

В сплаве $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ спиновый момент атомов Cr равен $M \approx 4\,\mu_B$ (табл. 1). При одном $4s$-электроне у атома Cr в Cd_3As_2 (изолированный атом Cr имеет один $4s$-электрон) этот момент отвечает эффективной электронной конфигурации Cr: $(3d^{4.5}4s^{0.5})\uparrow$, $(3d^{0.5}4s^{0.5})\downarrow$, а при двух $4s$-электронах – Cr: $(3d^4 4s^1)\downarrow$, $(3d^0 4s^1)\downarrow$. Последний вариант лучше соответствует $N(E)$ в сплаве $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ (рис. 4b и S1b в дополнительных материалах). Замещение Cd атомами Cr не является изовалентным, так как при обоих вариантах Cr $3d\uparrow$-оболочка не полностью заполнена. По этой причине при ФМ упорядочении зоны со спином вверх содержат вблизи E_F значительный вклад от Cr $3d\uparrow$-орбиталей и характеризуются сравнительно слабой зависимостью $E_{i\uparrow}(\mathbf{k})$ (рис. 4a и b). Так как центр Cr $3d\downarrow$-зоны лежит на 2 эВ выше E_F (рис. S1b в дополнительных материалах и табл. 1), то для электронов со спином вниз окрестность E_F оказывается свободной от состояний Cr $3d\downarrow$. В этом энергетическом окне единственной ветвью спектра является КВ↓, хорошо различимый на рис. 4a. Его вершина из-за неизовалентного характера легирования и гибридизации с расположенной выше Cr $3d\downarrow$-зоной смещается по энергии до −0.3 эВ. Наличие КВ↓ приводит к появлению на зависимости $N_\downarrow(E)$ квазищели в интервале от −0.35 эВ до 0.0 эВ (рис. 4b). При АФМ упорядочении состояния со спином вверх и вниз перемешиваются, что обуславливает значительный вклад Cr $3d$-орбиталей вблизи E_F. Соответственно, зоны в окрестности уровня Ферми имеют сравнительно низкую дисперсию, а квазищель на графиках $N_s(E)$ отсутствует.

Отмеченные особенности электронной структуры сплава $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ отражаются и на его поверхностях Ферми (рис. 4e–g). Для ФМ сплава поверхности со спином вверх и вниз сильно отличаются. Поверхность со спином вверх, имеющая большую долю состояний Cr $3d\uparrow$, характеризуется низкой скоростью электронов $v_{F\uparrow}$. Она состоит из нескольких листов, расположенных в углах ЗБ. Поверхность со спином вниз располагается в центре ЗБ и имеет v_F, близкую по величине к скорости электронов на КД в соединении Cd_3As_2. Отличие в скоростях для электронов со спином вверх и вниз хорошо заметно на рис. 4e и f как различие в окраске соответствующих по-

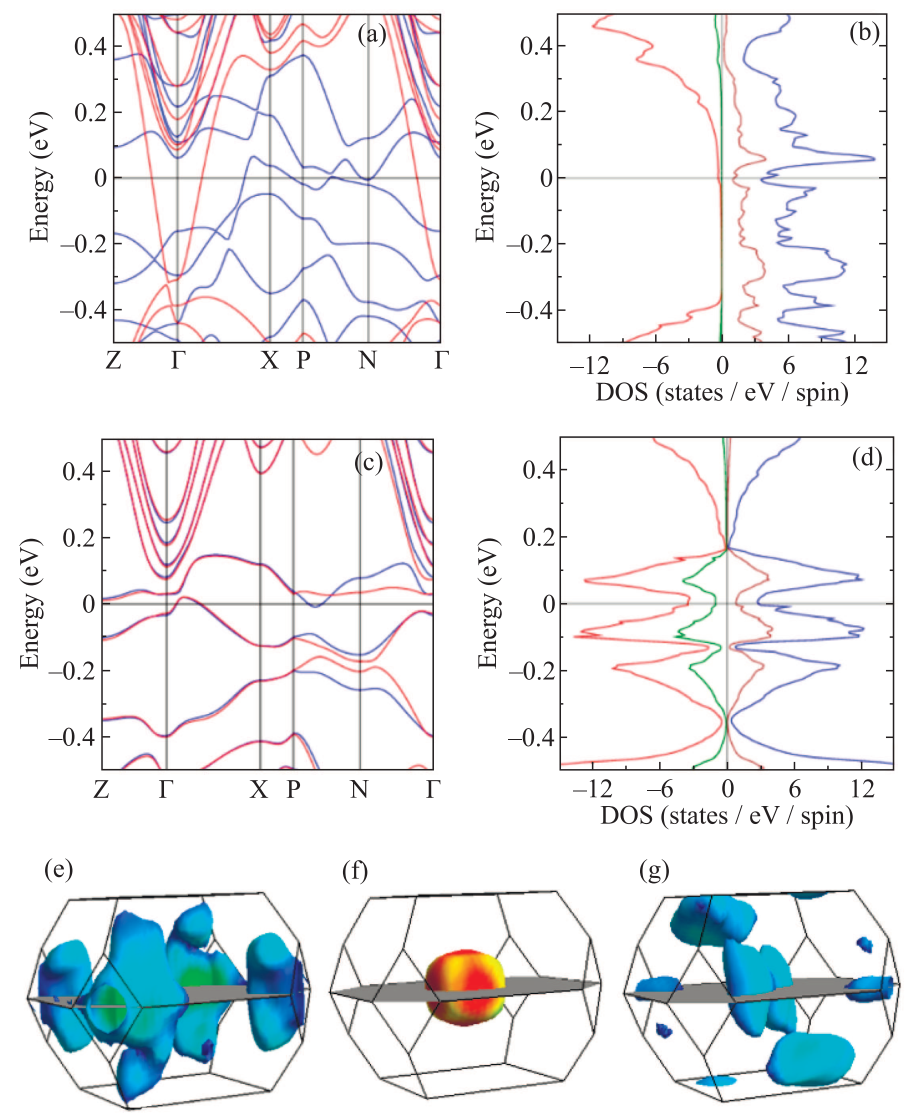

Рис. 4. (Цветной онлайн) Электронная структура сплава $(Cd_{0.96}Cr_{0.04})_3As_2$: (a) – $E_{is}(\mathbf{k})$ и (b) – $N_s(E)$ для ФМ состояния; (c) – $E_{is}(\mathbf{k})$ и (d) – $N_s(E)$ для АФМ состояния. Поверхности Ферми для ФМ состояния со спином вверх (e) и спином вниз (f), а также поверхность Ферми АФМ состояния (g). Цветовые обозначения те же, что и на рис. 3

верхностей Ферми. Наиболее сложной является поверхность Ферми для АФМ состояния (рис. 4g). Она состоит из значительного числа отдельных листов, причем ее участки, близкие к центру ЗБ, имеют более высокую скорость v_F.

Замещение атомов Cd атомами Fe также не является изовалентным. Спиновый момент атома Fe равен $4\,\mu_B$ (табл. 1), что соответствует электронной конфигурации Fe $(3d^5 4s^1)\uparrow$, $(3d^1 4s^1)\downarrow$ с тремя валентными электронами (двумя $4s$ и одним $3d\downarrow$). Так как оболочка Fe $3d\uparrow$ полностью заполнена, то в окрестности E_F не должно быть примесных $3d\uparrow$-состояний. Значит, в этом случае закон дисперсии $E_i\uparrow(\mathbf{k})$ должен быть примерно таким же, как в Cd_3As_2. Наши расчеты электронной структуры ФМ $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ (рис. 5a и b) подтверждают эти оценки. При $E \geq -0.06$ эВ зависимость $N_\uparrow(E)$ не имеет вклада от состояний Fe $3d\uparrow$, а в интервале 0.01 эВ $\leq E \leq 0.13$ эВ существует квазищель, характерная для КВ или КД (рис. 5b). В этой области E единственной ветвью спектра для электронов со спином вверх является КВ (рис. 5a).

Из-за гибридизации с Fe $3d\uparrow$-зоной, имеющей центр на $E_{3d\uparrow} = -3.2$ эВ (табл. 1), вершина конуса сдвигается с $E_D = E_F$ (в Cd_3As_2) к $E_W \approx E_F + 0.05$ эВ (в ФМ $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$), а форма конуса несколько меняется (рис. 5a). Для электронов со спином вниз КВ в окрестности E_F отсутствует из-за

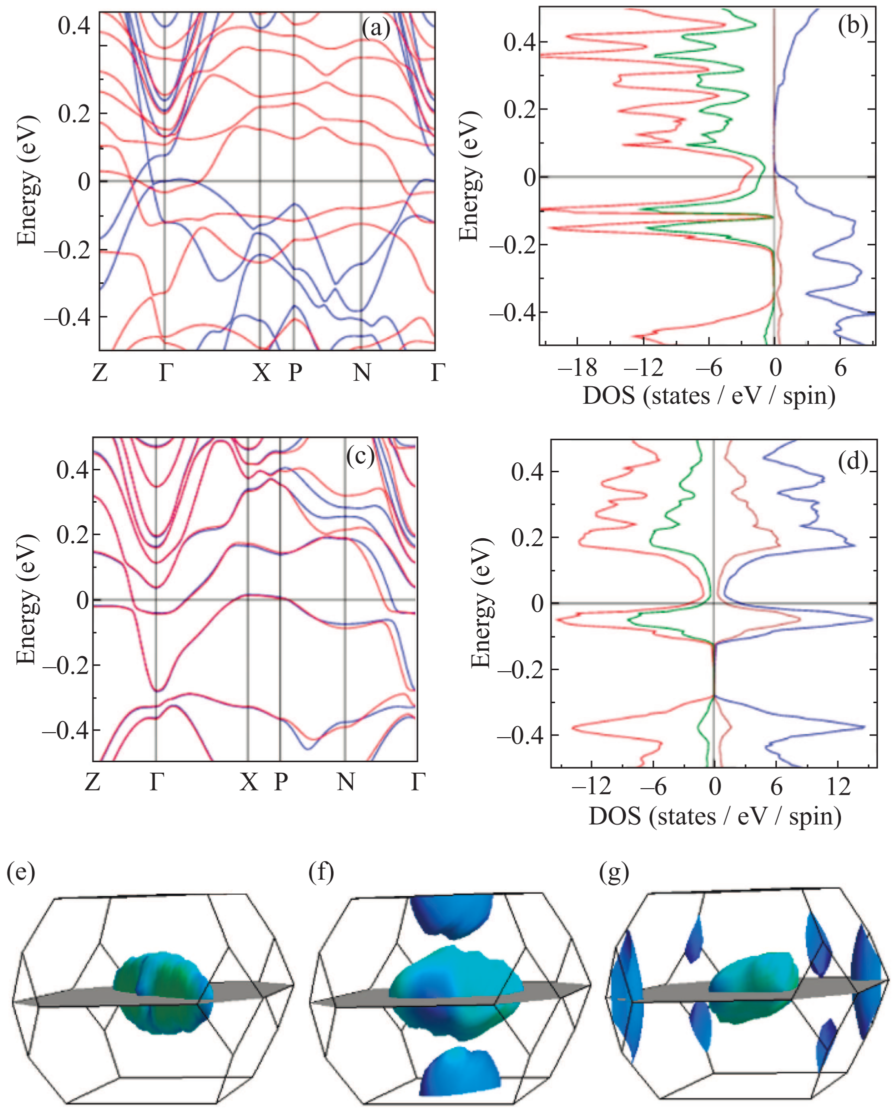

Рис. 5. (Цветной онлайн) Электронная структура сплава $(Cd_{0.96}Fe_{0.04})_3As_2$: (a) – $E_{is}(\mathbf{k})$ и (b) – $N_s(E)$ для ФМ состояния; (c) – $E_{is}(\mathbf{k})$ и (d) – $N_s(E)$ для АФМ состояния. Поверхности Ферми для ФМ состояния со спином вверх (e) и спином вниз (f), а также поверхность Ферми АФМ состояния (g) (соответствие цвета значениям v_F такое же, как и на рис. 3)

смешивания состояний Cd_3As_2 и Fe $3d{\downarrow}$. Однако при более низких энергиях -0.35 эВ $\le E \le -0.21$ эВ квазищель и КВ все же сохраняются, хотя и в несколько искаженном виде (рис. 5a и b). Ключевую роль в их смещении в область более низких энергий играет, вероятно, гибридизация $Cd_3As_2{\downarrow}$- и Fe $3d{\downarrow}$-состояний. В АФМ сплаве $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ из-за противоположного направления спинов на атомах Fe1 и Fe2 квазищель и КВ (точнее, КД) вблизи E_F отсутствуют. Эти особенности электронной структуры появляются при более низких энергиях -0.29 эВ $\le E \le -0.12$ эВ близких к интервалу E, где в ФМ сплаве сохраняется КВ$\downarrow$ (рис. 5c и d). Как было отмечено выше, в ФМ и АФМ $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ все особенности электронного спектра, связанные с КВ и КД, существуют только в областях энергий выше или ниже E_F. По этой причине поверхности Ферми ФМ и АФМ сплавов $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ не показывают каких-либо особенностей, характерных для конусовидных ветвей спектра и имеют сравнительно низкие значения v_F.

Представленные в этом разделе результаты показывают, что магнитное легирование, как правило, сохраняет КВ лишь в одном из двух спиновых каналов сплава $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ (M = Cr, Mn и Fe) с ФМ

Таблица 2. Электронные и транспортные характеристики $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$

Атом M	Спиновое состояние	$N(E_F)$, состояние/(эВ · ячейка)	$N_M(E_F)/N(E_F)$	$\hbar\omega_p$, эВ	f_s, эВ	v_F, 10^6 м/с
Cr	ФМ↑	3.883	0.145	0.704	6.071	0.315
	ФМ↓	0.336	0.021	0.722	3518	1.098
	АФМ	6.297	0.170	0.602	1.991	0.211
Mn	ФМ↑	0.594	0.035	0.265	96.51	0.303
	ФМ↓	0.104	0.038	0.386	992.1	1.055
	АФМ	0	0	0	0	0
Fe	ФМ↑	0.827	0.046	0.532	161.7	0.515
	ФМ↓	3.127	0.226	0.390	0.952	0.194
	АФМ	5.053	0.217	0.619	1.610	0.243

спиновым порядком и полностью подавляет КД при АФМ упорядочении спинов. Исключением является случай изовалентного замещения для M = Mn, когда полностью заполненная примесная $3d\uparrow$-зона и пустая $3d\downarrow$-зона создают условия для сохранения КВ в обоих спиновых каналах ФМ сплава и КД в АФМ сплаве. Только в этом случае *ab initio* спектры оказываются похожи на результаты упрощенного моделирования работы [11].

4. Стабильность и транспортные характеристики сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$. Для практического использования важны, прежде всего, стабильные состояния сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$. В нашей статье рассматриваются два вида стабильности: (1) относительно спинового упорядочения и (2) относительно пространственного распределения атомов M. Как видно из табл. 1, где приведены разности полных энергий ФМ и АФМ состояний $\Delta E_m = E_{\rm tot}^{\rm FM}(d \approx \approx 4.35\,\text{Å}) - E_{\rm tot}^{\rm AFM}(d \approx 4.35\,\text{Å})$, ФМ состояние является устойчивым только в сплаве $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$, тогда как в $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ и $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ энергетически более выгодным является АФМ состояние. Стабильность в $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ и $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ соответственно ФМ и АФМ спинового порядка хорошо согласуется с предсказаниями моделей двойного обмена [40, 41] и суперобмена [42, 43]. Первая модель дает большой выигрыш в энергии для частично заполненных зон (случай M = Cr), а вторая – для полностью заполненных зон, когда вклад двойного обмена равен нулю (случай M = Mn). Однако в сплаве $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$, где Fe $3d\downarrow$-состояния заполнены лишь частично, этот механизм не работает. Хотя параметры электронной структуры этого сплава близки к параметрам $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ (табл. 2), но более стабильным для $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$, согласно *ab initio* расчетам, является АФМ состояние.

Значимой особенностью сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ является тенденция к кластеризации атомов M, нередко отмечаемая в этих материалах. В частности, сегрегация фазы, обогащенной Mn, наблюдалась на поверхности пленки $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ [26], а фазы обогащенной Cr – в сплаве $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ [44]. Чтобы выявить эту тенденцию, мы рассчитали разность полных энергий $\Delta E_{\rm cl} = E_{\rm tot}(d \approx 4.35\,\text{Å}) - E_{\rm tot}(d \approx 7.90\,\text{Å})$ между конфигурациями, соответствующими однородному ($d \approx 7.90\,\text{Å}$) и кластеризованному ($d \approx 4.35\,\text{Å}$) распределению магнитных атомов. Как видно из табл. 1, тенденция к кластеризации ($\Delta E_{\rm cl} < 0$) присутствует во всех стабильных сплавах $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$: ФМ $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$, АФМ $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ и АФМ $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$. Характерная температура кластеризации невелика $T_{\rm cl} = = \Delta E_{\rm cl}/k_B \approx 300{-}600\,$K, поэтому, в зависимости от температуры термообработки $T_{\rm an}$, сплавы могут иметь как почти однородное ($T_{\rm an} > T_{\rm cl}$), так и неоднородное ($T_{\rm an} < T_{\rm cl}$) распределение атомов M. Но даже при слабой кластеризации (размер кластеров $s_{\rm cl} \approx 1{-}2\,$нм), расстояние между соседними кластерами будет значительным 2–3 $s_{\rm cl}$. Соответственно, корреляция спинов между соседними кластерами будет слабой, легко разрушающейся дефектами или температурой, что обусловит случайные направления спинов кластеров. Внутри же кластеров, где расстояния M–M составляют $\sim 4\,\text{Å}$, сохранится спиновое упорядочение ФМ или АФМ типа. Эта картина спиновой поляризации хорошо согласуется с экспериментальными данными [20, 21, 45–47]. Так, согласно [45–47], в сплавах $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ имеют место АФМ упорядочение спинов с температурой Нееля 125 K и переход в состояние спинового стекла при $T \leq 1{-}2\,$K. В пленках $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$, согласно [20, 21], магнитная восприимчивость $\chi(T)$ в области температур $4\,\text{K} \leq T \leq 300\,\text{K}$ следует закону Кюри–Вейса, что говорит о наличии локальных магнитных моментов и отсутствии дальнего ФМ порядка. Отметим, что в реальных образцах $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ ориентация спинов кластеров может отчасти фиксироваться вдоль выделенного направления, созданного одноосным напряжением, поверхностью, внешним магнитным полем и другими факторами.

Еще один вопрос, важный для понимания топологических сплавов $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$, связан с ролью конусов Вейля и Дирака в формировании транспортных свойств. Чтобы продвинуться в этом направлении, рассмотрим вклады КВ и КД в простейшую транспортную характеристику – проводимость на постоянном токе при нулевой температуре $\sigma_0 = \sigma(T \to 0)$ K. Для упрощения оценок пренебрежем сравнительно слабым СОВ. Тогда при ФМ упорядочении спинов σ_0 сведется к сумме проводимостей для электронов со спинами вверх и вниз [37]

$$\sigma_0^{(\mathrm{FM})} = \frac{1}{4\pi} \sum_s \omega_{p,s}^2 \tau_{\mathrm{imp},s}. \qquad (2)$$

Здесь s – индекс проекции спина, $\omega_{p,s}^2$ – квадрат плазменной частоты для электронов с проекцией спина s, определяемый формулой (1), а $\tau_{\mathrm{imp},s}$ – транспортное время релаксации носителей заряда при $T \to 0$ K, обусловленное их рассеянием на атомах M. В борновском приближении $\tau_{\mathrm{imp},s}$ определяется формулой [37]

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathrm{imp},s}} = \pi x N_s(E_F) \frac{\ll [\mathbf{v}_{is}(\mathbf{k}) - \mathbf{v}_{js}(\mathbf{k}')]^2 |W^s_{i\mathbf{k},j\mathbf{k}'}|^2 \gg}{N_s(E_F) v_{F,s}^2 \cdot N_s(E_F)}. \qquad (3)$$

В этом выражении x – концентрация атомов M, $\mathbf{v}_{is}(\mathbf{k})$ – скорость электронов в состоянии $|i, \mathbf{k}, s\rangle$ (i – номер зоны), а $v_{F,s}$ – дается уравнением,подобным (1). Двойные скобки в (3) обозначают усреднение по состояниям $|i, \mathbf{k}, s\rangle$ и $|j, \mathbf{k}', s\rangle$ по поверхности Ферми, а $W^s_{i\mathbf{k},j\mathbf{k}'}$ – матричный элемент потенциала рассеяния на атоме M. После несложных выкладок (см.[21]), выражение (3) принимает вид

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathrm{imp},s}} \approx 2\pi x \overline{\overline{W_{\mathrm{M}}}}^2 \cdot N_s(E_F) \frac{N_{M,s}(E_F)^2}{N_s(E_F)^2}. \qquad (4)$$

Формула (4) учитывает, что рассеивающий потенциал $W_{M,s}(\mathbf{r})$ отличен от нуля только вблизи атомов M. Поэтому $\ll |W^s_{i\mathbf{k},j\mathbf{k}'}|^2 \gg \approx N^2_{M,s}(E_F) \overline{\overline{W_{\mathrm{M}}}}^2$, где $N_{M,s}(E_F)$ – парциальная плотность состояний на атомах M, а $\overline{\overline{W_{\mathrm{M}}}}$. – усредненный матричный элемент потенциала рассеяния, вычисленный по области, занятой атомом M. Используя формулы (2) и (4), получим

$$\sigma_{0,s}^{\mathrm{FM}} \approx \frac{1}{8x\pi^2\hbar \overline{\overline{W_{\mathrm{M}}}}^2} f_s, \quad f_s = \frac{\hbar^2 \omega_{p,s}^2}{N_s(E_F) \left[\frac{N_{M,s}(E_F)}{N_s(E_F)} \right]^2}. \qquad (5)$$

В случае АФМ упорядочения законы дисперсии $E_{i\uparrow}(\mathbf{k})$ и $E_{i\downarrow}(\mathbf{k})$ почти идентичны, поэтому выражение для $\sigma_0^{(\mathrm{AFM})}$ дается формулой, аналогичной (5), но без спинового индекса s.

Первый множитель в правой части (5) зависит от концентрации x и химического состава легирующих атомов (M = Cr, Mn или Fe). Он не сильно меняется с M и совсем не зависит от s. Наоборот, второй множитель f_s очень чувствителен к спиновому состоянию системы. Это видно из табл. 2, где представлены величины $N(E_F)$, $N_M(E_F)/N(E_F)$, ω_p и f_s, рассчитанные *ab initio* для всех сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$. О присутствии в них КВ или КД можно судить по среднеквадратичной скорости электронов на уровне Ферми – v_F, вычисленной с помощью формулы (1). Как обсуждалось в разделе 3, при наличии конуса на уровне Ферми $v_F \geq 1 \cdot 10^6$ м/с, а при его отсутствии $v_F \leq 0.3 \cdot 10^6$ м/с. Данные табл. 2 говорят о несомненной корреляции величин f_s и v_F. Действительно, в ФМ↓ $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ и ФМ↓ $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$, где $v_F > 1 \cdot 10^6$ м/с, величина $f_s \gtrsim 1000$, а в ФМ↑ $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$, АФМ $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$, ФМ↓ $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ и АФМ $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$, где $v_F \leq 0.3 \cdot 10^6$ м/с, величина f_s меньше 10. Состояния ФМ↑ $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ и ФМ↑ $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ – промежуточные как по v_F, так и по f_s. В них также присутствует КВ, но он лежит не на E_F, а примерно на 0.05 эВ выше по энергии. Заметим, что большая величина f_s, а, следовательно, и σ_0, зависит, прежде всего, от малости отношения $N_M(E_F)/N(E_F)$, тогда как значения $N(E_F)$ и ω_p влияют на f_s весьма умеренно. Таким образом, главным фактором, резко увеличивающим τ_{imp} и σ_0, является незначительное рассеяние электронов на атомах M, обусловленное попаданием E_F в энергетическое окно, свободное от M $3d$-состояний.

Сделанные оценки показывают, что КВ вносит доминирующий вклад в транспортные свойства сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ при $T \to 0$ K. По этой причине особенности, связанные с КВ ($m_{\mathrm{eff}} \leq 0.05m$ и $\phi_B \geq \pi/2$), легко наблюдаются при магнитотранспортных измерениях сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ [20, 21, 46], несмотря на малый ($\sim 10\,\%$) вклад КВ в $N(E_F)$ (табл. 2).

5. Заключение. Выполненные расчеты и оценки показывают, что введение магнитных атомов в Cd_3As_2 не сводится к спиновому расщеплению КД, а вызывает сложное и неоднозначное изменение электронного спектра вблизи E_F. Важную роль в формировании спектра $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ играет гибридизация $3d$-орбиталей атомов M с электронными состояниями Cd_3As_2, которая сильно деформирует или даже разрушает КД (КВ). Чтобы этого не произошло, КВ (КД) и E_F должны попасть в энергетическое “окно”, где $3d$-состояния атомов M почти полностью отсутствуют. В случае ФМ упорядочения спинов картина образования таких окон наиболее прозрачная. Окно, свободное от состояний M $3d\downarrow$, гарантированно существует вблизи E_F, если вся M $3d\downarrow$-зона не заполнена и лежит значительно выше E_F. Для существования же "окна" для электронов со спином вверх зона M $3d\uparrow$ должна быть полностью заполнена и располагаться намного ниже E_F. Первый вариант, ведущий к сохранению КВ$\downarrow$, реализуется в $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ и $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$, тогда как второй, сохраняющий КВ$\uparrow$, – в $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ и $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ (в двух последних сплавах КВ$\uparrow$ смещен на $+0.05$ эВ выше E_F за счет гибридизации с $3d\uparrow$-зоной). Если же M $3d$-зона со спином вверх или вниз заполнена лишь частично, то ее орбитали будут присутствовать в окрестности E_F и сильно смешиваться с состояниями КВ. Именно этот механизм вызывает разрушение КВ$\uparrow$ в $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$ и КВ$\downarrow$ в $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$. При АФМ упорядочении спинов возможностей для формирования "окон" существенно меньше. В этом случае магнитные моменты атомов M направлены как вверх, так и вниз, из-за чего "окна" в АФМ спектре зависят от ФМ "окон" для обоих направлений спина. Среди рассмотренных АФМ сплавов ФМ "окна" со спином вверх и вниз перекрываются по энергии только в $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$, образуя вблизи E_F АФМ окно, свободное от Mn $3d$-состояний, в котором сохраняется КД.

Наличие в окрестности E_F энергетических окон, свободных от $3d$-состояний атомов M, не только создает благоприятные условия для существования КВ, но и резко снижает остаточное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на магнитных атомах. По этой причине КВ$\uparrow$ и КВ$\downarrow$, если они сохраняются в спектре, вносят доминирующие вклады в транспортные свойства сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$, что хорошо согласуется с данными магнитотранспортных измерений [20, 21, 46]. Дополнительные сложности в анализ топологических сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ вносят конкуренция ФМ и АФМ спиновых структур и тенденция сплавов к кластеризации магнитных атомов. Наши расчеты показывают, что ФМ состояние энергетически выгодно только в сплаве $(Cd_{1-x}Cr_x)_3As_2$, тогда как в $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ и $(Cd_{1-x}Fe_x)_3As_2$ предпочтительным является АФМ состояние. Что же касается кластеризации атомов M, то соответствующий выигрыш в энергии сравнительно мал, всего ~ 0.05 эВ/(атом M). Поэтому проявления этого эффекта в реальных сплавах могут широко варьироваться в зависимости от технологии синтеза и термообработки образцов.

Выявленные закономерности формирования электронного спектра и транспортных свойств магнитных сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ показывают, что топологические свойства этих материалов могут сохраняться при многих вариантах выбора M среди элементов $3d$-ряда. Понимание этих закономерностей повысит эффективность исследований по улучшению топологических характеристик сплавов $(Cd_{1-x}M_x)_3As_2$ за счет оптимизации концентрации x, ко-легирования, формирования микроструктуры и других факторов.

Авторы благодарны Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук (МСЦ РАН) за предоставление компьютерных ресурсов. Мы также признательны Б. А. Аронзону и Л. Н. Овешникову за полезные обсуждения по теме работы.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук, Физического института имени П. Н. Лебедева Российской академии наук и Института теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

---

1. N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishvanath, Rev. Mod. Phys. **90**, 015001 (2018).
2. B. Q. Lv, T. Qian, and H. Ding, Rev. Mod. Phys. **93**, 025002 (2021).
3. A. A. Burkov, Nat. Mater. **15**, 1145 (2016).
4. A.-Q. Wang, X.-G. Ye, D.-P. Yu, Z. M. Liao, ACS Nano **14**, 3755 (2020).
5. S. Wang, B. C. Lin, A. Q. Wang, D. P. Yu, and Z. M. Liao, Adv. Phys.: X **2**, 518 (2017).
6. P. Liu, J. R. Williams, and J. J. Cha, Nat. Rev. Mater. **4**, 479 (2019)
7. L. X. Wang, C. Z. Li, D. P. Yu, and Z. M. Liao, Nat. Commun. **7**, 10769 (2016).
8. W. Yu, W. Pan, D. L. Medlin, M. A. Rodriguez, S. R. Lee, Z. Q. Bao, and F. Zhang, Phys. Rev. Lett. **120**, 177704 (2018).
9. L. P. He, X. C. Hong, J. K. Dong, J. Pan, Z. Zhang, J. Zhang, and S. Y. Li, Phys. Rev. Lett. **113**, 246402 (2014).
10. B. Bernevig, C. Felser, and H. Beidenkopf, Nature **603**, 41 (2022).
11. M.-X. Deng, W.Luo, R.-Q. Wang, L. Sheng, and D. Y. Xing, Phys. Rev. B **96**, 155141 (2017).
12. M. N. Ali, Q. Gibson, S. Jeon, B. B. Zhou, A. Yazdani, and R. J. Cava, Inorg. Chem. **53**, 4062 (2014).

13. M. Neupane, S.-Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, H. Lin, A. Bansil, F. Chou, M.Z. Hasan, T.-R. Chang, and H.-T. Jeng, Nat. Commun. **5**, 3786 (2014).
14. Z.K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z.J. Wang, Y. Zhang, H.M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z.X. Shen, D.L. Feng, Z. Hussain, and Y.L. Chen, Nat. Mater. **13**, 677 (2014).
15. L. Liang, Q. Gibson, M. Ali, M. Liu, R. Cava, and N. Ong, Nat. Mater. **14**, 280 (2015).
16. Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, and Z. Fang, Phys. Rev. B **88**, 125427 (2013).
17. H. Wang, H. Wang, H. Liu, H. Lu, W. Yang, S. Jia, X.-J. Liu, X.C. Xie, J. Wei, and J. Wang, Nat. Mater. **15**,38 (2015).
18. W. Lu, S.F. Ge, X.F. Liu, H. Lu, C.Z. Li, J.W. Lai, C.A. Zhao, Z.M. Liao, S. Jia, and D. Sun, Phys. Rev. B **95**, 024303 (2017).
19. Q. Wang, C.-Z. Li, S. Ge, J.-G. Li, W. Lu, J. Lai, X. Liu, J. Ma, D.-P. Yu, Z.-M. Liao, and D. Sun, Nano Lett. **17**, 834 (2017).
20. X. Yuan, P. Cheng, L. Zhang, C. Zhang, J. Wang, Q. Sun, P. Zhou, D.W. Zhang, Z. Hu, X. Wan, H. Yan, Z. Li, F. Xiu, and Y. Liu, Nano Lett. **17**, 2211 (2017).
21. Y. Liu, R. Tiwari, A.Narayan, Z. Jin, X. Yuan, C. Zhang, F. Chen, L. Li, Z. Xia, S. Sanvito, P. Zhou, and F. Xiu, Phys. Rev. B **97**, 085303 (2018).
22. Ю.В. Горюнов, А.Н. Натепров, ФТТ **65**, 367 (2023).
23. H. Wang, J. Ma, Q. Wei, and J. Zhao, J. Semicond. **41**, 072903 (2020).
24. L.N. Oveshnikov, A.I. Ril', A.B. Mekhiya, A.B. Davydov, S.F. Marenkin, and B.A. Aronzon, Eur. Phys. J. Plus **137**, 374.(2022).
25. E.T. Kulatov, Yu.A. Uspenskii, L.N. Oveshnikov, A.B. Mekhiya, A.B. Davydov, A.I. Ril', S.F. Marenkin, and B.A. Aronzon, Acta Mater. **219**, 117249 (2021).
26. R. Xiao, J.T. Held, J. Rable, S. Ghosh, K. Wang, K.A. Mkhoyan, and N. Samarth, Phys. Rev. Mater. **6**, 024203 (2022).
27. Ю.В. Горюнов, А.Н. Натепров, ФТТ **60**, 69 (2018).
28. E. Arushanov, A.N. Nateprov, G. Cywinski, and W. Knap, AIP Advances **15**, 015329 (2025).
29. В.С. Захвалинский, А.В. Борисенко, А.В. Маширов, А.В. Кочура, М.Н. Япрынцев, Журнал радиоэлектроники **2**, 1 (2025).
30. H. Jin, Y. Dai, Y.-D. Ma, X.-R. Li, W. Wei, L. Yua, and B.-B. Huang, J. Mater.Chem. C **3**, 3547 (2015).
31. E.T. Kulatov, Yu.A. Uspenskii, and K.I. Kugel, J. Phys. Chem. Solids **194**, 112215 (2024).
32. N.M. Shchelkachev and V.G. Yarzhemsky, Inorg. Mater. **54**, 1093 (2018).
33. Э.Т. Кулатов, Ю.А. Успенский, ДАН **512**, 24 (2023).
34. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
35. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, and L.D. Marks, J. Chem. Phys. **152**, 074101 (2020).
36. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
37. P.B. Allen, Phys. Rev. B **17**, 3725 (1978).
38. E.G. Maksimov, I.I. Mazin, S.N. Rashkeev, and Yu.A. Uspenskii, J. Phys. F **18**, 833 (1988).
39. C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. **175**, 1 (2006).
40. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
41. P.W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
42. H.A. Kramers, Physica **1**,182 (1934).
43. P.W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
44. A.I. Ril', L.N. Oveshnikov, A.V. Ovcharov, and S.F. Marenkin, Vacuum **230**, 113692 (2024).
45. C.J.M. Denissen, H. Nishihara, J.C. van Gool, and J.M. de Jonge, Phys. Rev. B **33**, 7637 (1986).
46. Z. Celinski, A. Burlan, B. Rzepa, and W. Zdanowicz, Mat. Res Bull. **22**, 419 (1987).
47. J. Guo, X. Zhao, N. Sunc, X. Xiao, W. Liu, and Z. Zhang, J. Mater. Sci. Technol. **76**, 247 (2021).