

物理学报 Acta Physica Sinica



Chinese Physical Society



Institute of Physics, CAS

专题: 二维磁性材料

# 轴子拓扑绝缘体候选材料 层状 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ 的物性研究\*

易恩魁# 王彬# 沈韩# 沈冰†

(中山大学物理学院, 物理学国家级实验教学示范中心(中山大学), 广州 510275)

(2021年1月7日收到; 2021年2月19日收到修改稿)

二维磁性材料的研究推动了现代纳米电子器件的发展. 寻找本征的具有磁性的层状材料, 为探索研究新的二维磁性材料、制备二维电子器件提供了重要的材料基础. 近来, 本征二维反铁磁拓扑材料的发现引起了人们的广泛关注和兴趣.  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  被预言是一种轴子拓扑绝缘材料, 它具有典型的反铁磁序和层状的晶体结构, 其潜在的多种拓扑量子效应可以为未来新型电子学器件提供新的发展思路. 实验结果表明  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  处于金属态, 而非绝缘态. 本文通过掺杂 Ca 来调节体系的费米能级和磁性, 发现  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$  中仍然存在与母体类似的长程反铁磁的结果. 反铁磁矩沿面内方向, 符合理论预言的轴子态磁结构. 在反铁磁转变温度以上发现了铁磁极化子. 由此可见, 非磁性杂质掺杂对体系的磁性影响不大, 但是载流子浓度却降低了一个数量级, 费米能级沿电子型方向进行调制. 本文的研究为在二维磁性材料中探索和诱导非平庸拓扑态提供了重要信息.

**关键词:** 二维磁性材料, 反铁磁, 拓扑绝缘体**PACS:** 75.50.-y, 72.15.-v, 75.50.Ee, 71.20.Be**DOI:** 10.7498/aps.70.20210042

## 1 引言

近来二维磁性材料的研究越来越受到人们的关注. 由于具有本征的磁有序和二维层状的晶体结构(层间以弱的范德瓦耳斯作用力结合), 二维磁性材料可以通过机械剥离、化学气相沉积等手段制备成具有稳定磁性的单原胞或几个原胞的薄层<sup>[1-3]</sup>. 这就为制备新型自旋器件, 发展高密度、高集成度的新型芯片提供了新的材料基础. 拓扑绝缘体材料是近来凝聚态领域关注的热点, 由于非平庸拓扑态的存在, 导致材料表现出诸多奇特的性质(如量子化的电磁平台等). 电子在材料的表面或边缘可以进行无能量损耗的运动, 这为研制新型低功耗芯

片, 制备拓扑超导器件、实现量子计算提供了新的选择<sup>[4-7]</sup>. 综合二维磁性材料和拓扑绝缘体材料这两类材料的特点, 探索具有拓扑电子性质的二维本征磁性材料将会对研究拓扑电子物理学, 发展新一代低功耗、能够突破量子极限的芯片有重要意义.

反铁磁拓扑绝缘体是近来研究较多的热点拓扑材料. 目前广泛研究的反铁磁拓扑绝缘体  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) 材料体系表现出层状的晶体和磁性结构<sup>[8-11]</sup>. 在  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  薄层材料中, 不同层(如  $\text{MnTe}$  层、 $\text{BiTe}$  层) 作为截止顶端会影响体系中磁性和拓扑性质的变化, 比如偶数层的薄膜样品中会实现轴子拓扑态<sup>[12]</sup>, 奇数层的样品中会出现量子反常霍尔态<sup>[13]</sup>. 随着  $n$  的增加, 层间耦合进一步减弱, 体系反铁磁的转变温度逐渐降低,

\* 中央高校基本科研业务费(批准号: 19lgpy260)资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: shenbing@mail.sysu.edu.cn

材料中会同时出现反铁磁序和铁磁序的竞争<sup>[14]</sup>. 当  $n > 3$  时, 理论预言层间耦合作用将消失, 体系可以成为一个纯二维磁体<sup>[15]</sup>. 通过外加手段 (比如磁场、门电压、掺杂、压力等), 体系可以出现多种磁性态和奇异电子态, 这可以导致多种奇特的电磁效应以及拓扑相变 (比如反铁磁拓扑绝缘态到陈绝缘态的相变)<sup>[16–19]</sup>. 角分辨光电子能谱实验观察到了  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  的拓扑态表面上打开了能隙<sup>[20,21]</sup>, 符合预言的本征反铁磁拓扑态的电子结构, 但部分角分辨光电子能谱的实验观察到了无能隙的能带结构<sup>[22–25]</sup>, 多种实验的结果不一致. 目前反铁磁拓扑绝缘体材料比较稀少, 特别是实验主要集中在 Mn-Bi-Te 体系中, 因此扩大二维反铁磁拓扑绝缘体材料体系, 寻找可以获得高质量单晶的新材料成为研究磁性拓扑绝缘体材料的急切需求.

最近, 理论工作预言了一类新的层状反铁磁拓扑绝缘材料——Eu-122 体系, 比如  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$  等. 代表材料  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$  和  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  具有典型的二维范德瓦耳斯结构<sup>[26–28]</sup>, 可以通过机械剥离的手段获得二维薄膜材料; 在  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  中, 理论预言了两种沿  $c$  轴方向的反铁磁结构, 都会导致  $Z_4 = 2$  的非平庸拓扑态, 及量子化的拓扑效应<sup>[26]</sup>. 角分辨光电子能谱的实验观察到在  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  和  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  中存在非平庸拓扑态的相关能带结构<sup>[27,28]</sup>. 输运实验的结果表明, 在  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  中本征的反铁磁磁矩沿着  $ab$  面方向<sup>[29]</sup>. 这表明在 Eu-122 体系中, 可能会实现与  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  不同的本征面内磁矩的轴子拓扑态<sup>[26]</sup>. 此外如果保留沿  $c$  轴的反铁磁序, 调节磁矩的方向也沿  $c$  轴, 可能诱导出新的高阶拓扑态. 丰富的磁有序和磁性态为在 Eu-122 体系中探索新奇拓扑态, 制备二维磁性电子器件提供了材料基础. 但目前 Eu-122 体系的材料大都处于金属态而非绝缘态, 如何调节载流子浓度提升费米能级, 同时保留相同的磁结构成为调控材料的关键.

本文通过研究不同元素对体系的杂质掺杂效应, 最终发现 Ca 成功地掺杂进  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  材料体系中. 尽管体系引入无磁 Ca, 但  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$  中仍然发现了与母体类似的长程反铁磁结构. 通过磁各向异性的研究发现反铁磁矩沿  $ab$  面内方向, 这与未掺杂的母体非常相似. 在反铁磁转变温度以上也同样发现了铁磁极化子的存在. 由此可见, 非磁性掺杂对体系的磁性影响不大. 但电输运的结果表明体系的载流子浓度明显降低了. 通过化学掺杂成功地将

费米能级沿电子型方向进行调制, 这在二维磁性材料中探索和诱导非平庸拓扑态提供了重要信息.

## 2 实验过程

采用高温自助熔剂法生长  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  体系材料 (包括母体和掺杂的材料), 以 In 作为自助熔剂. 将 Eu, X (掺杂的元素), In 和 As 的金属粉末按化学计量比称重, 研磨混合均匀后装入氧化铝小坩埚中, 然后将装有原料的坩埚密封进真空石英试管中. 为防止实验过程中原料被空气氧化, 以上的实验步骤均在充满高纯度氩气 ( $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的体积分数低于  $0.1 \times 10^{-6}$ ) 的手套箱中进行. 将密封好的原料放入马弗炉中加热至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 1 天, 之后以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率缓慢冷却至  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 然后将单晶与助熔剂分离, 最终冷却至室温. 在坩埚的底部得到薄片状的单晶.

通过 Cu 靶 X 射线粉末衍射仪 (型号: Model EMPYREAN) 在室温下测量  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  体系材料 (包括母体和掺杂的材料) 的结构; 通过扫描电子显微镜 (型号: 热场 Quanta400F) 上配有的元素的能量色散谱 (EDS) 测量元素的成分和比例; 通过 Quantum Design 公司物性综合测量系统 (PPMS) 的振动样品磁强计 (VSM) 测量直流磁化强度; 通过 PPMS 的直流电阻选件测量电阻.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 不同元素掺杂的实验结果

为了能够调节费米面, 尝试了多种元素对体系进行掺杂 (如图 1, 利用 Ca 进行掺杂改变费米能级): 比如在 In 的位置用 Ga, Cd, Zn, Sn, Ag 等元素进行掺杂; 在 As 位通过 Sb, P 等元素进行掺杂; 在 Eu 位通过 Sm, Ca 等元素进行掺杂. 结果如表 1 所列, 元素掺杂的体系中掺杂元素的含量低于仪器的识别精度, 最终只有 Sn, Ca 元素成功地掺杂进入体系, 其中 Ca 元素掺杂效应较为明显. 选取 Ca 掺杂的  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$  单晶进行详细研究. X 射线衍射的结果表明, 制备的单晶表现出良好的结晶取向, 由于 Ca 原子与 Eu 原子半径相似, 掺杂没有引起明显的晶格变化. EDS 的实验结果表明 Ca 成功地掺杂进了体系, 单晶为  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ .

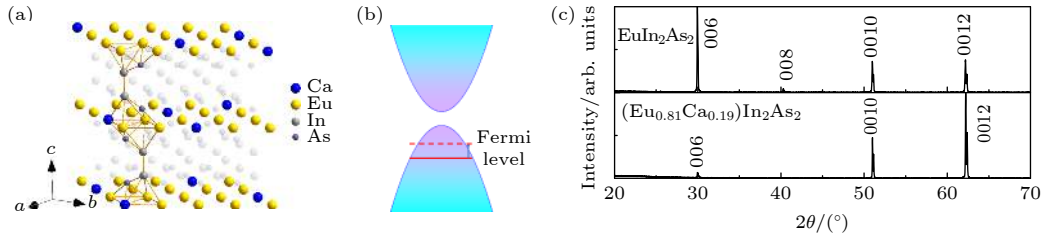


图 1 (a)  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的晶体结构, 其中无磁的 Ca 元素替换掉部分磁性元素 Eu; (b) 体系材料能带结构示意图, 其中母体  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  处于金属态, 通过掺杂提升费米能级, 可以实现可能的拓扑态; (c) 母体  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  (上图) 和  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  (下图) 的 X 射线单面晶体衍射

Fig. 1. (a) Crystal structure of  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . The atoms of non-magnetic element Ca replace some of the atoms of magnetic element Eu. (b) Schematic of band structure and Fermi level of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ . Fermi level can be lifted by doping. (c) X-ray diffraction pattern of single crystals of  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  (upper) and  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  (lower).

表 1  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  体系不同元素掺杂材料的单晶制备实验结果

Table 1. Summary of results of single crystal growth of doped  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  compounds: Ag, Sm, Sb.

掺杂的元素	被替换的元素	配比(助熔剂均为In) (以下配比含助熔剂)	结晶结果(XRD测量结果)	掺杂结果(SEM测量结果)
Ga	In	Eu:In:Ga:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 $\text{EuGa}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:In:Ga:As = 19.24:18.62:21.01:41.13
Cd	In	Eu:In:Cd:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:In:Cd:As = 20.09:38.18:0:41.78
Zn	In	Eu:In:Zn:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 $\text{EuZn}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:In:Zn:As = 19.58:39.41:0:41.01
Sn	In	Eu:In:Sn:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:In:Sn:As = 19.09:39.02:1.36:40.54
Ag	In	Eu:In:Ag:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:In:Ag:As = 19.42:37.83:0.36:42.40
Ca	Eu	Eu:Ca:In:As = 0.8:0.2:12:3	生长出 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:Ca:In:As = 16.23:3.70:38.08:41.99
Sm	Eu	Eu:Sm:In:As = 0.8:0.2:12:3	生长出 $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:Sm:In:As = 19.54:0:37.89:42.56
Sb	As	Eu:In:As:Sb = 1:12:2.4:0.6	生长出 $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:In:As:Sb = 19.37:38.49:42.14:0
P	As	Eu:In:As:P = 1:12:2.4:0.6	生长出 $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:In:As:P = 19.16:39.08:41.76:0

### 3.2 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁性研究

在  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  中, 长程反铁磁序的建立依赖于 Eu 的磁性, 而掺杂无磁 Ca 会在长程反铁磁体系中引入无序杂质. 理论模拟的结果表明, 建立长程反铁磁是形成非平庸拓扑态的必要条件, 过多的无序会抑制长程反铁磁序, 最终影响拓扑态的形成<sup>[26]</sup>. 因此首先研究无序杂质对于体系磁性质的影响.

图 2(a) 是  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  和  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁化数据. 如图 2(a) 插图所示, 可以观察到在高温下  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁化率随温度变化的行为满足居里-外斯定律  $\chi = C/(T - \theta)$ , 其中  $\chi$  为磁化率,  $C$  为居里常数,  $\theta$  为体系的居里温度, 这表明在这一温度区间体系以顺磁态为主导. 随着温度降低,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  磁化率开始偏离居里-外斯行为. 随着温度的进一步降低, 如图 2(a) 主图所示, 在 16 K 下  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  和  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁化率都出现了尖峰的特征, 表明体系经历了一个磁相变. 在相变温度以下, 磁化率随温度的降低而降低, 这符合典型的反铁磁磁化行为的特征. 在母体

$\text{EuIn}_2\text{As}_2$  的研究中, 中子散射实验和电磁共振实验<sup>[30,31]</sup> 已证实这一相变是反铁磁相变, 并会引起低温电阻率的一个尖峰行为. 对比母体,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁化行为和母体非常类似, 其磁化率尖峰的转变温度也没有明显变化, 因此我们判断, 在掺杂的  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  中, 反铁磁相变依然存在. 此外观察到在磁转变温度以上, 磁化率偏离了居里-外斯定律, 这表明体系中存在磁涨落或短程磁有序. 为了研究体系中的短程磁有序, 可以根据公式  $f = \theta/T_N$  来计算体系的阻挫系数. 其中  $f$  为阻挫系数,  $T_N$  为反铁磁转变的奈尔温度 ( $T_N = 16$  K),  $\theta$  为体系的居里温度 (由居里-外斯定律  $\chi = C/(T - \theta)$  拟合的高温段曲线可得  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的  $\theta$  值为 65.2 K, 正的  $\theta$  值表明除了长程的反铁磁序,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  中还存在铁磁关联). 计算出  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  阻挫系数为 4.3, 高于  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  的阻挫系数 1.9<sup>[29]</sup>. 可见 Ca 的掺杂对体系中长程反铁磁序的影响不大, 但是影响了中温区的短程磁序和可能的磁涨落.

图 2(b) 给出了 2 K 温度下  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  在  $H//c$  和  $H//ab$  的磁滞回线, 体系表现出明显的磁各向异性. 根据 2 K 下体系的饱和磁化强度  $M_{\text{sat}}$  的值为  $1.87 \times 10^4 \text{ emu/mol}$  ( $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ ), 可以计算出有效磁矩为  $6.9\mu_{\text{B}}$ , 略小于单个  $\text{Eu}^{2+}$  的有效磁矩  $7\mu_{\text{B}}$ , 这可能是无磁 Ca 替换了部分 Eu, 导致平均磁矩降低. 当  $H//ab$  时, 从磁化的微分曲线  $dM/dH$  上可以明显看到, 在磁化达到饱和之前, 出现了一个尖峰. 与母体一样,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}$

$\text{In}_2\text{As}_2$  在外加磁场的作用下经历了一个“自旋反转”相变. 当  $H//c$  时, 体系缺乏这一相变. 图 2(c) 和图 2(d) 分别给出不同温度下  $H//c$  和  $H//ab$  磁滞回线. 可以观察到磁化随着磁场的增大逐渐达到饱和, 并随着温度的增加呈现系列性的演变. 在简单共线反铁磁的结构中, 当沿磁矩方向施加的磁场达到一个临界值  $H_{\text{sp}}$  时, 两套磁的子格子突然反转到一个近平行于外加场的方向, 以保持体系的能量最低. 而当磁场垂直于磁矩平面时, 两套磁子格子

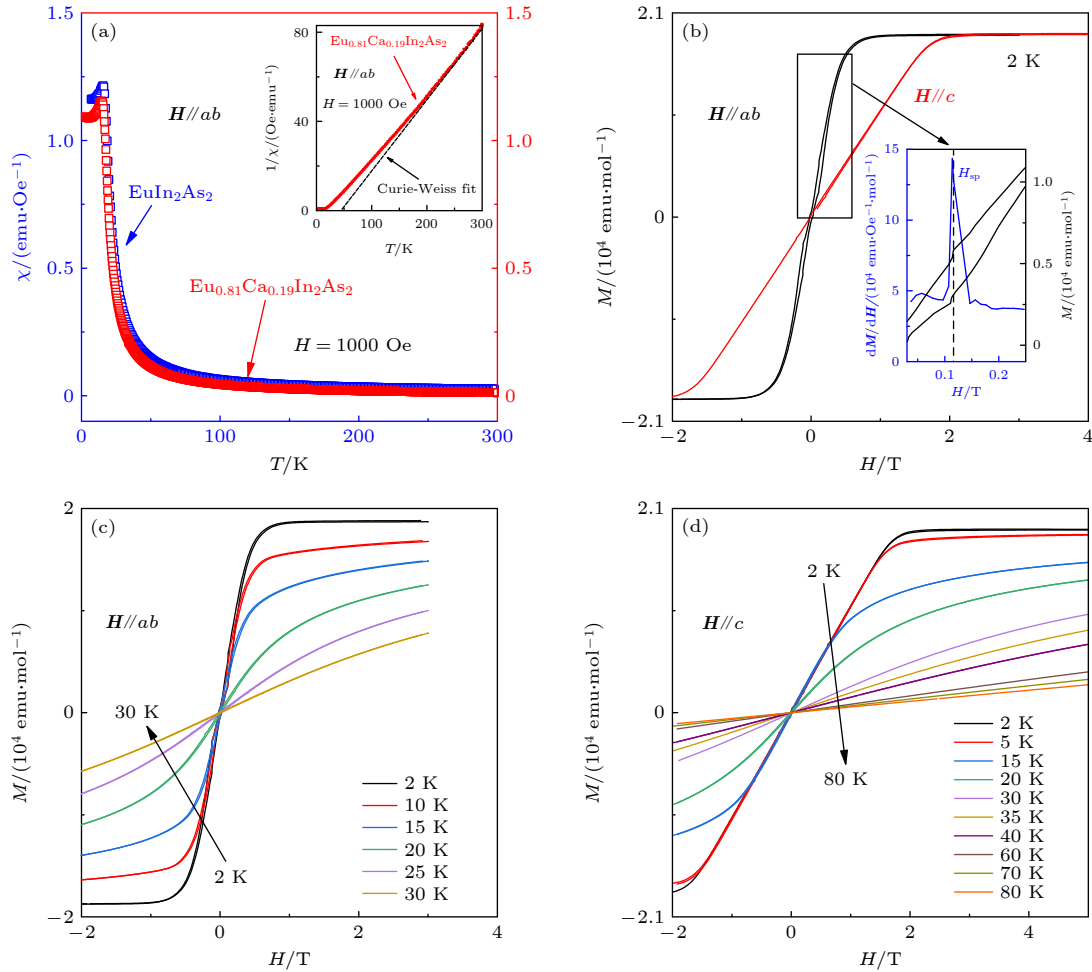


图 2 (a) 温度依赖的  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  和  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁化率曲线  $\chi(T)$ , 蓝线来自于  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  数据, 红线来自于  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  数据. 测量以零场冷的方式在 1000 Oe ( $1 \text{ Oe} = \frac{10^3}{4\pi} \text{ A/m}$ ) 下进行, 外加磁场的方向沿着  $ab$  面. 在 20 K 左右明显观察到一个磁化曲线的尖峰. 插图为温度依赖的  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁化率倒数  $1/\chi = H/M$  曲线, 其中  $H$  为外加磁场,  $M$  为样品的磁化强度, 虚线表示的是根据居里-外斯定律拟合的曲线. (b)  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁滞回线测量结果, 外加磁场分别沿着晶体的  $ab$  面和  $c$  轴. 插图为放大方框区域内的曲线, 其中黑色 (右) 对应磁化强度, 蓝色 (左) 对应磁化强度微分, 可以观察到微分曲线有一个明显的尖峰. (c) 外加磁场沿晶体的  $ab$  面方向时, 样品在温度为 2, 10, 15, 20 和 30 K 时的磁化强度随磁场变化曲线. (d) 外加磁场沿晶体的  $c$  方向时, 样品在温度为 2, 5, 15, 20, 30, 35, 40, 60, 70 和 80 K 时的磁化强度随磁场变化曲线

Fig. 2. (a) Temperature dependent  $\chi$  (where  $\chi$  is the magnetic susceptibility) of  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  and  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ , the blue curve represents  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , the red curve represents  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . The inset is the temperature dependent  $1/\chi$  of  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  and  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  in low temperature region. (b) The magnetic hysteresis loops at 2 K with the applied field within  $ab$  plane and along  $c$  axis. The inset is the  $dM/dH$  curve for the applied field within  $ab$  plane. (c) The magnetic hysteresis loops at 2, 10, 15, 20 and 30 K with the applied field within  $ab$  plane. (d) The magnetic hysteresis loops at 2, 5, 15, 20, 30, 35, 40, 60, 70 and 80 K with the applied field along  $c$  axis.

将逐渐反转达到饱和. 因此根据各向异性的磁化数据我们判断,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的基态磁结构的磁矩仍然沿  $ab$  面方向<sup>[29]</sup>. 尽管引入了近 20% 的无磁杂质 Ca, 但体系仍然保持了与母体  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  一样的磁结构. 这与其他材料, 如 Co 掺杂的  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  明显不同<sup>[32]</sup>. 后者的杂质掺杂将明显抑制反铁磁序, 反铁磁转变温度大大降低, 10% 的掺杂将完全抑制掉长程反铁磁序. Ca 的掺杂不会破坏  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  的反铁磁序, 从而不会对体系中可能存在的非平庸拓扑态产生较大影响.

### 3.3 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的电输运研究

图 3 是  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  和  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  电输运测量结果. 可以看出,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  和  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  在高温区域表现出类似的金属性行为. 在低温区可以看到一个明显的尖峰, 其位置正对应于体系发生的反铁磁转变. 在反铁磁温度以上, 由于出现了短程磁有序, 随着温度的降低, 磁性杂质的散射作用增强, 电子的局域化增强, 电阻曲线呈上翘形式. 在反铁磁相变温度以下, 长程反铁磁序随温度的降低而增强, 电子的局域化程度因此降低, 电阻呈下

降趋势. 此外观察到相比母体  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , 掺杂的  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的电阻率明显升高. 与母体一样,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的霍尔电阻率随磁场呈线性的依赖关系 (如图 3(b) 插图所示), 体系表现出单带金属行为. 但是  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的霍尔系数远大于母体, 且随温度的变化不大 (如图 3(b) 所示). 由公式  $R_h = 1/(nq)$ , 其中  $R_h$  为霍尔系数,  $n$  为载流子浓度,  $q$  为单个空穴电荷, 可得  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的空穴型载流子浓度为  $1.9 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ , 低于母体  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  ( $1.8 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) 一个数量级. 尽管 Ca 和 Eu 的化学价相同 (+2), 离子半径也相似, 但 Ca 的掺杂改变了体系的化学势, 费米能级明显升高.

### 3.4 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 中铁磁极化子的研究

图 4 是  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  电磁输运测量结果. 在反铁磁转变温度以下, 磁阻  $MR$  (定义为  $MR = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ , 其中  $\rho(H)$  为磁场下的电阻率,  $\rho(0)$  为零场下的电阻率) 随着磁场的增加而增加, 而当材料的磁化强度达到饱和时, 磁阻随着磁场的增加而降低, 这符合典型的反铁磁磁阻的特征. 随着温度的升高, 磁阻呈现系列性的演化, 磁阻极大

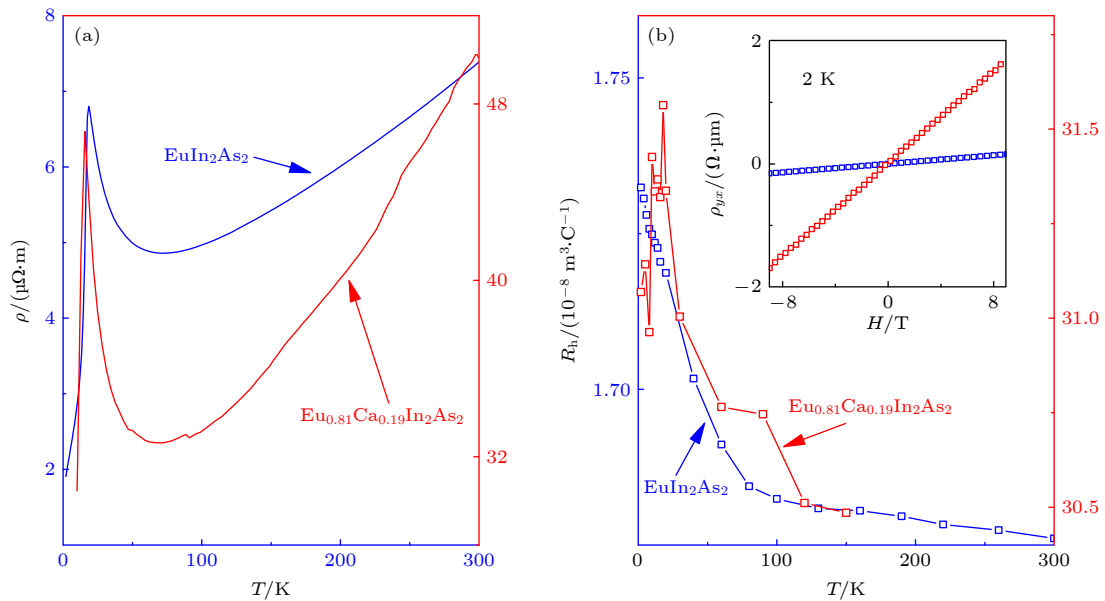


图 3 (a) 温度依赖的  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  和  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的电阻率  $\rho$  数据. 蓝线代表  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , 红线代表  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . (b) 温度依赖的  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  和  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的霍尔系数数据. 蓝线代表  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , 红线代表  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . 测量时外加磁场沿着  $c$  轴. 插图为 2 K 下随磁场变化的  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  和  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  霍尔电阻率数据. 蓝线代表  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , 红线代表  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ .

Fig. 3. (a) Temperature dependent resistivity of  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  and  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . The blue curve represents  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , and the red curve represents  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . (b) The temperature dependent Hall coefficients of  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  and  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . The blue curve represents  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , and the red curve represents  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . The field is exerted along  $c$  axis. The inset is the field dependent of Hall resistivity of  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  and  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ . The blue curve represents  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ , and the red curve represents  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ .

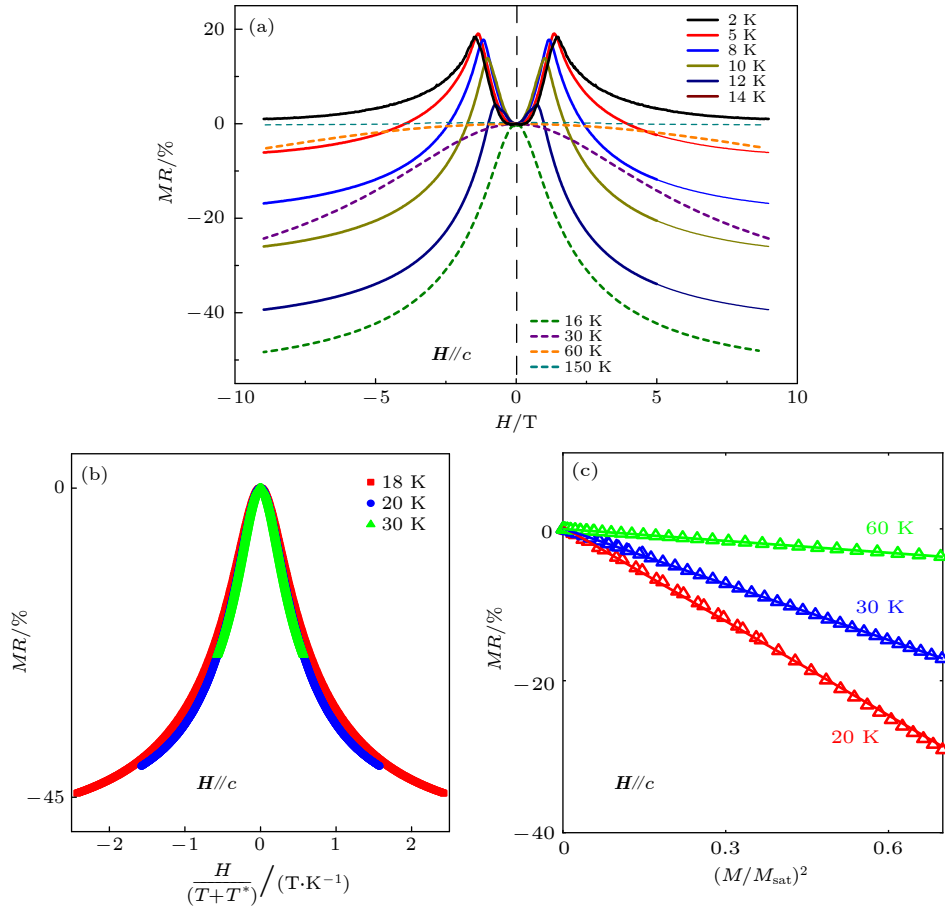


图 4 (a)  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  在 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16, 30, 60 和 150 K 时随磁场变化的磁阻数据; (b) 根据 Bethe-Ansatz 模型在 18, 20 和 30 K 时归一化的磁阻数据; (c) 根据 Majumdar-Littlewood 公式在 20, 30 和 60 K 时拟合的磁阻数据

Fig. 4. (a) Field dependent  $MR$  of  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  at 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16, 30, 60 and 150 K; (b) the scaled  $MR$  at 18, 20 and 30 K within Bethe-Ansatz model; (c) the fitting of  $MR$  data at 20, 30 and 60 K by using Majumdar-Littlewood formula.

值位置向低磁场方向移动, 而其值逐渐减小. 低温下的磁阻图像可以理解为反铁磁关联与铁磁关联的竞争所导致的载流子局域化与反局域化. 在反铁磁转变温度以上, 可以观察到负的磁阻, 这表明此时体系中仍然存在着磁性的杂质散射. 先前的磁化数据表明, 在这一区域存在着短程磁有序和局域磁有序, 为研究其磁性关联, 根据 Bethe-Ansatz 模型, 把不同温度下的随磁场依赖的磁阻  $MR(H)$  按照公式

$$MR(H) = f\left(\frac{H}{T+T^*}\right) \quad (1)$$

归一化成一条曲线 (如图 4(b) 所示)<sup>[33]</sup>. 以  $MR(H)$  为纵坐标,  $H/(T+T^*)$  为横坐标, 通过尝试调整特征温度  $T^*$ , 可以把不同温度的  $MR(H)$  曲线归一化到同一条特征曲线上, 从而得到  $T^* = -14.1$  K. 负的特征温度表明体系中存在着铁磁关联, 这让我们联想到在  $\text{EuB}_6$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{EuTiO}_3$ <sup>[34–36]</sup> 材料中,

反铁磁转变温度以上, 出现了具有铁磁关联的铁磁极化子. 铁磁极化子是电荷载流子在有限距离内自旋极化而产生的局域磁阻. 为了探究体系中是否存在这种短程磁有序, 下面根据 Majumdar-Littlewood 公式:

$$|[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)| \approx (1/2k_f\xi_0)^2 (M/M_{\text{sat}})^2, \quad (2)$$

对 20—60 K 的磁阻数据进行拟合, 其中  $\xi_0$  是相关长度,  $k_f$  是费米半径,  $M$  是样品的磁化强度,  $M_{\text{sat}}$  是样品的饱和磁化强度. 如图 4(c) 所示, 可以发现磁阻与  $(M/M_{\text{sat}})^2$  呈近线性的依赖关系符合铁磁极化子模型所预言的电磁输运行为特征<sup>[37]</sup>. 因此我们判断在  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  中, 反铁磁转变温度以上存在着短程和局域的铁磁有序, 即铁磁极化子.

## 4 结 论

研究了不同元素对层状反铁磁拓扑绝缘体  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  体系的杂质掺杂效应, 并成功制备了  $\text{Eu}_{0.81}$

$\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  单晶. 虽然引入了约 20% 的无磁杂质 Ca, 但体系中的长程反铁磁序被保留了下来. 通过详细的磁化研究发现,  $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$  的磁性与母体中类似, 磁矩沿  $ab$  面内方向. 由于杂质的掺杂, 体系的载流子浓度明显降低, 费米能级被提升, 这为在二维磁性材料中调制和诱导非平庸拓扑态提供了重要信息. 在反铁磁转变温度以上同样发现了铁磁极化子. 这启发我们关注低维体系中短程磁序对电子态和拓扑态的影响和作用.

## 参考文献

- [1] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 2898
- [2] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [3] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [4] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [5] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [6] Xu Y, Miotkowski I, Liu C, Tian J, Nam H, Alidoust N, Hu J, Shih C K, Hasan M Z, Chen Y P 2014 *Nat. Phys.* **10** 956
- [7] Zhang C, Zhang Y, Yuan X, Lu S, Zhang J, Narayan A, Liu Y, Zhang H, Ni Z, Liu R, Choi E S, Sulov A, Sanvito S, Pi L, Lu H Z, Potter A C, Xiu F 2019 *Nature* **565** 331
- [8] Mong R S K, Essin A M, Moore J E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245209
- [9] Li J, Li Y, Du S, Wang Z, Gu B L, Zhang S C, He K, Duan W, Xu Y 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw5685
- [10] Zhang D, Shi M, Zhu T, Xing D, Zhang H, Wang J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 206401
- [11] Ding Y R, Xu D H, Chen C Z, Xie X C 2020 *Phys. Rev. B* **101** 041404
- [12] Deng Y, Yu Y, Shi M Z, Guo Z, Xu Z, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2020 *Science* **367** 895
- [13] Liu C, Wang Y, Li H, Wu Y, Li Y, Li J, He K, Xu Y, Zhang J, Wang Y 2020 *Nat. Mater.* **19** 522
- [14] Wu J, Liu F, Sasase M, Ienaga K, Obata Y, Yukawa R, Horiba K, Kumigashira H, Okuma S, Inoshita T, Hosono H 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax9989
- [15] Wu J, Liu F, Liu C, Wang Y, Li C C, Lu Y F, Matsuishi S, Hosono H 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001815
- [16] Chen B, Fei F, Zhang D, Zhang B, Liu W, Zhang S, Wang P, Wei B, Zhang Y, Zuo Z, Guo J, Liu Q, Wang Z, Wu X, Zong J, Xie X, Chen W, Sun Z, Wang S, Zhang Y, Zhang M, Wang X, Song F, Zhang H, Shen D, Wang B 2019 *Nat. Commun.* **10** 4469
- [17] Zhang S, Wang R, Wang X, Wei B, Chen B, Wang H, Shi G, Wang F, Jia B, Ouyang Y, Xie F, Fei F, Zhang M, Wang X, Wu D, Wan X, Song F, Zhang H, Wang B 2020 *Nano Lett.* **20** 709
- [18] Zhu P F, Ye X G, Fang J Z, Xiang P Z, Li R R, Xu D Y, Wei Z, Mei J W, Liu S, Yu D P, Liao Z M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 075425
- [19] Tian S, Gao S, Nie S, Qian Y, Gong C, Fu Y, Li H, Fan W, Zhang P, Kondo T, Shin S, Adell J, Cui H J, Shi M, Wang H, Yu F, Wu T, Luo X, Ying J, Chen X H 2019 *Phys. Rev. B* **99** 155125
- [20] Chen K Y, Wang B S, Yan J Q, Parker D S, Zhou J S, Uwatoko Y, Cheng J G 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 094201
- [21] Otrokov M M, Klimovskikh I I, Bentmann H, et al. 2019 *Nature* **576** 416
- [22] Rienks E D L, Wimmer S, Sánchez-Barriga J, Caha O, Mandal P S, Růžička J, Ney A, Steiner H, Volobuev V V, Groiss H, Albu M, Kothleitner Gr, Michalička J, Khan S A, Minár J, Ebert H, Bauer G, Freyfe F, Varykhalov A, Rader O, Springholz G 2019 *Nature* **576** 423
- [23] Gong Y, Guo J, Li J, Zhu K, Liao M, Liu X, Zhang Q, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C, Wang L, Yu P, Chen X, Wang Y, Yao H, Duan W, Xu Y, Zhang S C, Ma X, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [24] Xu L X, Mao Y H, Wang Y, Li J H, Chen Y J, Xia Y Y, Li W, Zhang J, Zheng H J, Huang K, Zhang C F, Cui S T, Liang A J, Xia W, Su H, Jung S W, Cacho C, Wang M X, Li G, Xu Y, Guo Y F, Yang L X, Liu Z K, Chen Y L 2020 *Sci. Bull.* **65** 2086
- [25] Hao Y J, Liu P, Feng Y, Ma X M, Schvier E F, Arita M, Kumar S, Hu C, Lu R, Zeng M, Wang Y, Hao Z, Sun H Y, Zhang K, M J W, Wu L, Shimada K, Chen C, Liu Q, Liu C 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041038
- [26] Xu Y, Song Z, Wang Z, Weng H M, Da X 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 256402
- [27] Li H, Gao S Y, Duan S F, Xu Y F, Zhu K J, Tian S J, Gao J C, Fan W H, Rao Z C, Huang J R, Li J J, Yan D Y, Liu Z T, Liu W L, Huang Y B, Liu Y L, Liu Y, Zhang G B, Zhang P, Kondo T, Shin S, Lei H C, Shi Y G, Zhang W T, Weng H M, Qian T, Ding H 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041039
- [28] Gui X, Pletkoscic I, Cao H B, Tien H J, Xu X T, Zhong R D, Wang G Q, Chang T R, Jia S, Valla T, Xie W W, Cava R J 2019 *ACS Cent. Sci.* **5** 750
- [29] Zhang Y, Deng K, Zhang X, Wang M, Wang Y, Liu C, Mei J W, Kumar S, Schvier E F, Shimada K, Chen C, Shen B 2020 *Phys. Rev. B* **101** 205126
- [30] Riberolles S X M, Trevisan T V, Kuthanazhi B, Heitmann T W, Ye F, Johnston D C, Bud'ko S L, Ryan D H, Canfield P C, Kreyssig A, Vishwanath A, McQueeney R J, Wang L L, Orth P P, Ueland B G 2021 *Nat. Commun.* **12** 999
- [31] Rosa P F S, Adriano C, Garitezti T M, Ribeiro R A, Fisk Z, Pagliuso P G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094408
- [32] Fang L, Luo H, Cheng P, Wang Z, Jia Y, Mu G, Shen B, Mazin I I, Shan L, Ren C, Wen H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140508
- [33] Schlottmann P 1989 *Phys. Rep.* **181** 1
- [34] Amyan A, Das P, Muller J 2013 *J. Korean Phys. Soc.* **62** 1489
- [35] Lin C J, Yi C J, Shi Y G, Zhang L, Zhang G M, Muller J, Li Y Q 2016 *Phys. Rev. B* **94** 224404
- [36] Ahadi K, Lu X Z, Salmani-Rezaie S, Marshall P B, Rondinelli J M, Stemmer S 2019 *Phys. Rev. B* **99** 041106
- [37] Majumdar P, Littlewood P B 1998 *Nature* **395** 479

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

**Properties of axion insulator candidate  
layered  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ \***

Yi En-Kui # Wang Bin # Shen Han # Shen Bing †

(National Demonstration Center for Experimental Physics Education (Sun Yat-sen University), School of Physics,  
Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

( Received 7 January 2021; revised manuscript received 19 February 2021 )

**Abstract**

The study of two-dimensional (2D) magnetic materials has driven the development of modern nano-electronic devices. Exploration of novel intrinsic layered materials with 2D magnetic order will provide a material candidate pool for fabricating 2D devices and searching for new quantum phases. Recently the layered antiferromagnetic (AF) topological insulators have aroused the great interest of researchers. As one of the proposed axion insulators,  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  exhibits a layered structure and 2D AF order. It is found that the parent compound  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  exhibits metallic behavior instead of the predicted insulating feature. To pursuit the predicted non-trivial topological state and novel feature, in this paper, we use various elements to dope the system to adjust the Fermi level. It is found that only Ca is successfully doped into the  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  system. The systematic transport and magnetization studies are performed on the single crystal of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ . The long-range AF order is revealed to be similar to the parent compound. Above the AF transition, the magnetization violated Curie-Weiss behavior and magnetoresistance keeps negative, indicating the ferromagnetic order. With doping nearly 20% non-magnetic Ca, the magnetic properties of the system barely change, which is favorable to keeping the former predicted nontrivial topological properties in  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ . Although Ca shares the same valence with Eu, the carrier density of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$  is one order lower than that of  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$ . The Ca doping brings electrons in and lifts the Fermi level. The results enrich the 2D magnetic material candidate pool and provide useful information for realizing the nontrivial topological state in the 2D AF system.

**Keywords:** two-dimensional magnetic materials, antiferromagnetic order, topological insulator

**PACS:** 75.50.-y, 72.15.-v, 75.50.Ee, 71.20.Be

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210042

\* Project supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 19lgpy260).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [shenbing@mail.sysu.edu.cn](mailto:shenbing@mail.sysu.edu.cn)