

Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния света в магнитных топологических изоляторах MnBi_2Te_4 и MnSb_2Te_4

А. А. Максимов^{a,1)}, И. И. Тартаковский^a, З. С. Алиев^b, И. Р. Амирасланов^{c,b}, Н. А. Абдуллаев^{b,c}, В. Н. Зверев^a,
З. А. Джахангирли^{c,b}, И. Ю. Складнева^d, М. М. Отроков^{e,f}, Н. Т. Мамедов^{b,c,1)}, Е. В. Чулков^{g,h}

^aИнститут физики твердого тела им. Ю. А. Осипяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^bБакинский государственный университет, AZ1148 Баку, Азербайджан

^cИнститут физики, AZ1141 Баку, Азербайджан

^dТомский государственный университет, 634050 Томск, Россия

^eCentro de Fisica de Materiales (CFM-MPC), Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20018 Donostia-San Sebastian, Basque Country, Spain

^fIKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain

^gСанкт-Петербургский государственный университет, 198504 С.-Петербург, Россия

^hDepartamento de Polimeros y Materiales Avanzados: Fisica, Quimica y Tecnologia, Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad del Pais Vasco UPV/EHU, 20080 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

Поступила в редакцию 25 июля 2023 г.

После переработки 8 августа 2023 г.

Принята к публикации 8 августа 2023 г.

Подробно изучены спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах магнитных топологических изоляторов в широком диапазоне температур, включающим область магнитного упорядочения. Определены параметры ангармонизма и модовые параметры Грюнайзена активных в комбинационном рассеянии фононов в изученных кристаллах. Показано, что с точностью до $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ температурная зависимость частоты $A_{1g}^{(1)}$ фонона с частотой $\sim 48 \text{ см}^{-1}$ в MnBi_2Te_4 не отличается от стандартной ангармонической модели, не учитывающей спин-фононного взаимодействия. Поляризационные зависимости спектров комбинационного рассеяния в кристаллах MnSb_2Te_4 указывают, что в них, в отличие от изоструктурных кристаллов MnBi_2Te_4 , происходит значительное взаимное перемешивание атомов под решеток Sb и Mn.

DOI: 10.31857/S1234567823170093, EDN: kamhun

Реализация магнитного порядка в функциональных квантовых материалах создает богатую платформу для исследования фундаментальных спиновых явлений, примерами которых являются сильно коррелированные материалы [1], мультиферроики [2] и недавно открытые магнитные топологические материалы [3–5]. Такие материалы имеют большие перспективы для применения в спинтронике, устройствах магнитной памяти и квантовых информационных технологиях.

Введение магнетизма в топологические изоляторы нарушает симметрию обращения времени, и магнитное обменное взаимодействие открывает щель в топологических поверхностных состояниях, которые в противном случае были бы бесщелевыми. Это мо-

жет приводить к различным новым топологическим квантовым состояниям, таким как квантовый аномальный эффект Холла (QANE) или состояние аксионного изолятора. Допирование магнитными атомами немагнитного топологического изолятора и эффекты магнитной близости являются естественными способами для введения в них магнетизма. Экспериментально режим аномального квантового эффекта Холла был реализован в легированной хромом пленке топологического изолятора $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ лишь при низких температурах, не превышающих 30 мК [6], поскольку из-за неоднородного распределения магнитных атомов магнитная щель нерегулярно менялась вдоль поверхности образца [7].

Появление первого собственного антиферромагнитного топологического изолятора MnBi_2Te_4 с температурой Нееля 25.4 К [4] продемонстрировало но-

¹⁾e-mail: maksimov@issp.ac.ru; n.mamedov.physics@bsu.edu.az

вый и эффективный способ включения магнетизма в топологических изоляторах с большой магнитной щелью и однородным магнитным упорядочением. Это открывает хорошие перспективы для потенциальных приложений в электронике с низким энергопотреблением и дальнейших исследований аномального квантового эффекта Холла и новых топологических состояний, таких как состояния аксионного изолятора, при более высоких температурах.

Слоистые кристаллы MnBi_2Te_4 и MnSb_2Te_4 демонстрируют при температурах $\sim 25\text{--}30\text{ К}$ переходы в магнитоупорядоченное состояние (антиферромагнитное в MnBi_2Te_4 и ферромагнитное в MnSb_2Te_4) и являются первыми экспериментальными реализациями внутреннего магнитного порядка в трехмерных топологических изоляторах. Поскольку в этих материалах межслойный магнитный порядок тесно связан с топологией зон, это может открыть новые, эффективные пути связи между межслоевым обменом и другими микроскопическими степенями свободы.

Целью настоящей работы были подробное изучение спектров комбинационного рассеяния (КР) света в кристаллах магнитных топологических изоляторов в широком диапазоне температур, включающим область магнитного упорядочения, определение ангармонических параметров изученных кристаллов и исследования возможного влияния спин-фононного взаимодействия на частоты фононов [8, 9].

Исследованные монокристаллы MnBi_2Te_4 и MnSb_2Te_4 имели форму тонких пластинок с линейными размерами до нескольких миллиметров и толщиной $\sim 50\text{--}100\text{ мкм}$). Технология выращивания монокристаллов MnBi_2Te_4 подробно описана ранее [4, 10]. Монокристаллы MnSb_2Te_4 были получены по той же технологии роста с несколько измененными параметрами выращивания. На рисунке 1 для сравнения приведены дифрактограммы, полученные для исследованных образцов обоих соединений на рентгеновском дифрактометре BRUKER XRD D2 Phaser (Cu , $K_{\alpha 1}$; $5 < 2\theta < 100^\circ$). Фазовый состав и структурный анализ образцов проводился с использованием программных пакетов EVA и TOPAS-4.2. Приведенные дифрактограммы полностью соответствуют рассчитанным и подтверждают тетрадемитную структуру $R\bar{3}m$ каждого из соединений. Следует отметить, что качество полученных дифрактограмм для исследованных образцов MnSb_2Te_4 заметно лучше, чем приведенных в недавней работе [11] для этого соединения.

Спектры КР света в кристаллах MnBi_2Te_4 и MnSb_2Te_4 исследовались при возбуждении HeNe лазером с длиной волны излучения 632.817 нм .

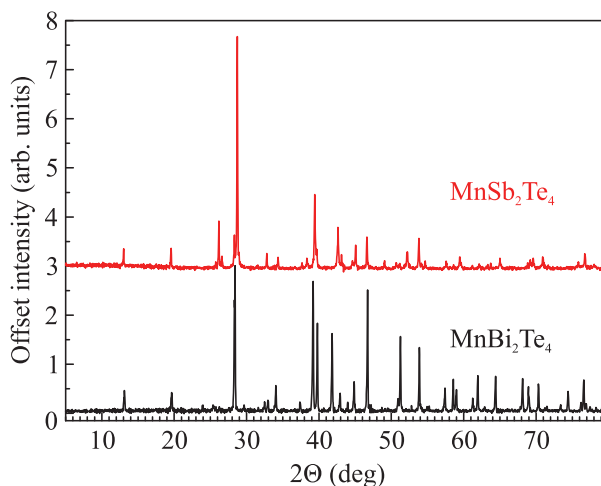


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгеновские дифрактограммы изученных кристаллов, сдвинутых по оси интенсивности для наглядности: нижняя — MnBi_2Te_4 , верхняя — MnSb_2Te_4

Лазерное излучение мощностью, не превышающей $\sim 10\text{ мВт}$, фокусировалось на однородном участке поверхности образца в пятно диаметром $\sim 100\text{ мкм}$. Такая плотность мощности лазера не вызывала изменений спектров КР при любых временах экспозиции, которые могли меняться от нескольких минут до получаса, для регистрации спектров. Образцы помещались в оптический гелиевый криостат с регулируемой температурой от 4.2 К до комнатной с точностью $\sim 0.1\text{ К}$. Спектры КР регистрировались в направлении, близком к нормали к поверхности образца с помощью спектрального прибора DilorXY 500, оснащенного охлаждаемым CCD детектором.

Пример спектров КР света в кристаллах MnBi_2Te_4 , измеренных при различных температурах, показан на рис. 2. На представленных спектрах можно видеть линии, связанные с рассеянием на различных активных в КР света оптических фононах. Экспериментально впервые надежно зафиксирована и измерена температурная зависимость поведения самой низкочастотной КР-активной моды $E_g^{(1)}$ с частотой $\sim 27\text{ см}^{-1}$, которая была впервые теоретически предсказана в [10].

В настоящей работе было уделено особенно тщательное внимание к измерениям зависимости частоты фонона $A_{1g}^{(1)}$, отмеченного на рис. 2 стрелкой, от температуры. Хорошо известно [12], что зависимость частот фононов $\omega(T)$ при изменении температуры T от гелиевых до комнатных, связанная с ангармонизмом, может быть хорошо описана с помощью формулы, учитывающей трехфононные взаимодействия

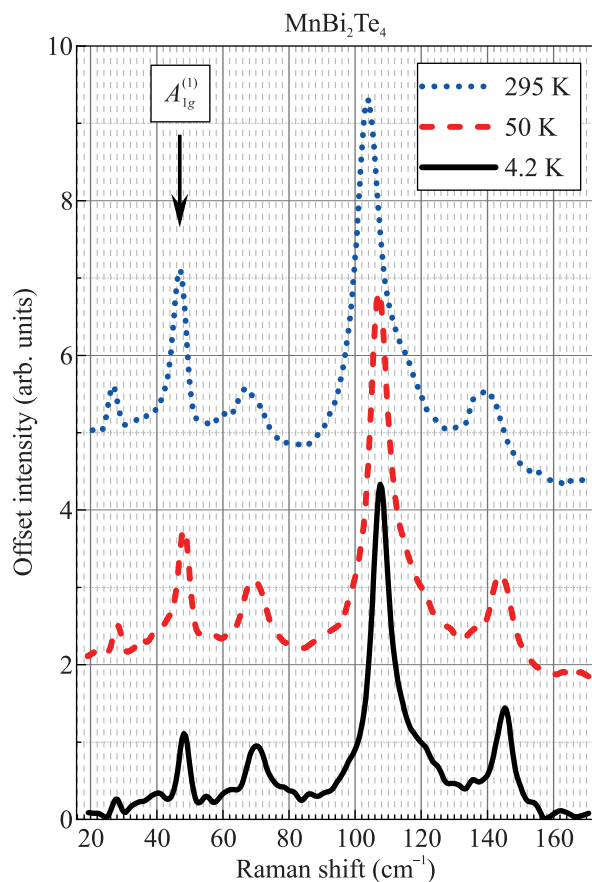


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры КР кристалла MnBi_2Te_4 , измеренные при различных температурах: сплошная кривая – 4.2, пунктирная – 50 и точечная – 295 K. Спектры сдвинуты по оси интенсивности для наглядности

$$\omega(T) = \omega_0 + \delta\omega \times \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega_0/2k_B T) - 1} \right]. \quad (1)$$

Здесь $\omega_0 + \delta\omega$ – частота фонона при нулевой температуре, отношение $\delta\omega/\omega_0$ определяет наклон практически линейной зависимости $\omega(T)$ при высоких температурах, а $\hbar$ и k_B – постоянные Планка и Больцмана, соответственно. В принципе, при наличии достаточно сильного спин-фононного взаимодействия в области температур ниже температуры магнитного упорядочения может наблюдаться отклонение зависимости частоты фонона от температуры $\omega(T)$ от зависимости, описываемой формулой (1).

В работе [8] было сделано утверждение, что частота $A_{1g}^{(1)}$ фонона с частотой $\sim 48 \text{ см}^{-1}$ в кристаллах MnBi_2Te_4 при температурах ниже температуры перехода в антиферромагнитное состояние увеличивается на величину $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с зависимостью по формуле (1), что связывалось с проявлением спин-фононного взаимодействия, которое

согласно их расчетам является максимальным как раз для этого фонона. С другой стороны, ровно противоположное экспериментальное утверждение было сделано в работе [9], где наблюдалось примерно такое же по величине смягчение (уменьшение) частоты этого фонона при низких температурах. Следует заметить, что столь малые отклонения частоты $A_{1g}^{(1)}$ фонона от стандартного ангармонического поведения требует определения частоты с очень высокой точностью. При этом точность определения частоты $A_{1g}^{(1)}$ фонона в работах [8, 9] находилась на пределе экспериментальных возможностей, превышая в том числе и спектральное разрешение, которое было не менее $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$.

Одним из основных факторов, определяющих точность определения частоты при математической обработке полученных экспериментальных спектров, является их качество, т.е. высокое отношение сигнала (интенсивности КР) к шуму. С другой стороны, учитывая не слишком большую величину интенсивности спектров КР исследуемых кристаллов MnBi_2Te_4 , достижение в эксперименте высокого отношения сигнал/шум требует большого времени накопления. Это может привести к проявлению долгосрочной, пускай даже слабой, нестабильности калибровки спектральных приборов, что, в свою очередь, может вызывать дополнительную ошибку при определении частоты фонона при проведении экспериментов при различных температурах.

Нами были выполнены тщательные измерения спектров КР MnBi_2Te_4 кристаллов при различных температурах от гелиевой до комнатной с высокой точностью определения спектрального положения полос КР света при спектральном разрешении $\lesssim 0.5 \text{ см}^{-1}$. Для повышения точности определения частоты фононов одновременно с регистрацией спектров КР, в оптический путь установки посылался свет сравнимой с КР интенсивности от калибровочной Не лампы низкого давления. Таким образом, спектр калибровочной лампы, состоящий из известных узких линий и измеренный одновременно с изучаемым спектром КР, позволял существенно повысить точность определения частот фононов с применением соответствующей математической обработки.

На рисунке 3 точками представлена определенная таким образом зависимость частоты максимума полосы КР на фоне $A_{1g}^{(1)}$ в широком температурном интервале, захватывающем область магнитного упорядочения. Сплошная кривая отвечает зависимости по формуле (1), с параметрами, определенными по методу наименьших квадратов. На вставке рис. 3 показаны те же зависимости в низко-

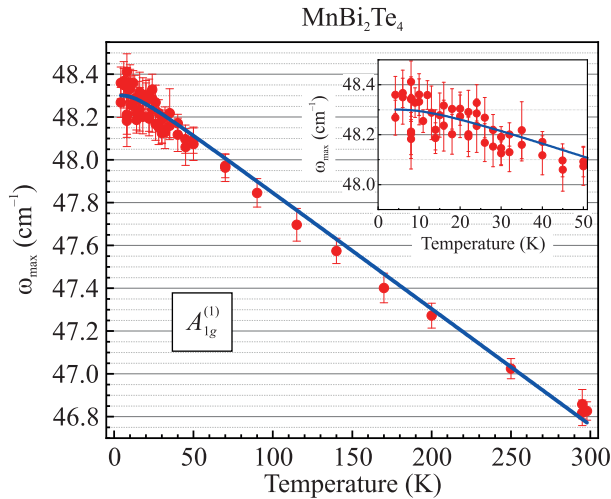


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость частоты фонона $A_{1g}^{(1)}$ в кристаллах MnBi_2Te_4 (точки). Сплошная кривая получена по формуле (1) с параметрами $\omega_0 \approx 48.4 \text{ см}^{-1}$ и $\delta\omega \approx -0.094 \text{ см}^{-1}$ для наилучшего согласия с экспериментальными данными

температурной области. Видно, что с точностью до $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ температурная зависимость частоты $A_{1g}^{(1)}$ фонона с частотой $\sim 48 \text{ см}^{-1}$ в MnBi_2Te_4 не отличается от стандартной ангармонической модели, не учитывающей спин-фононного взаимодействия. Это означает, что полученные в работах [8, 9] оценки величины спин-фононного взаимодействия не являются точными или, по крайней мере, однозначными.

Нами были измерены температурные зависимости частот всех наблюдаемых КР активных колебаний в кристаллах MnBi_2Te_4 , что позволило определить параметры ангармонизма различных мод, которые собраны в табл. 1. Видно, что относительные изменения частот всех колебаний при изменении температуры от гелиевой до комнатной $|\Delta\omega|/\omega$ очень близки друг к другу, за исключением фонона $A_{1g}^{(1)}$, где эта величина несколько меньше. Кроме того, нужно заметить, что относительное изменение частоты фонона $A_{1g}^{(2)}$ было определено с большой ошибкой, поскольку этот фонон проявляется в спектрах КР лишь как плечо самого сильного колебания в спектрах КР $E_g^{(3)}$ (см. рис. 4).

Мерой ангармонизма фононов являются также параметры Грюнайзена в кристаллах. Величины модовых параметров Грюнайзена для различных колебаний γ_i , вычисленных как $\gamma_i = (B/\omega_i) \cdot (d\omega_i/dp)$, представлены в табл. 1. Здесь $B = 51 \text{ ГПа}$ – объемный модуль упругости и $d\omega_i/dp$ определены из данных работы [13].

Для проверки правильности отнесения наблюдаемых мод КР нами были выполнены измерения спек-

Таблица 1. Ангармонические параметры кристаллов MnBi_2Te_4

Мода	ω (5 K), см^{-1}	$d\omega/dp$, [13] $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$	γ_i	$10^3 \cdot \Delta\omega /\omega$ $\Delta T = 290 \text{ K}$
$E_g^{(1)}$	28.1	–	–	41 ± 5
$A_{1g}^{(1)}$	48.3	1.44	1.52	31 ± 2
$E_g^{(2)}$	69.8	–	–	36 ± 3
$E_g^{(3)}$	107.9	1.63	0.77	37 ± 3
$A_{1g}^{(2)}$	~ 118	–	–	38 ± 8
$A_{1g}^{(3)}$	144.6	1.94	0.68	39 ± 5

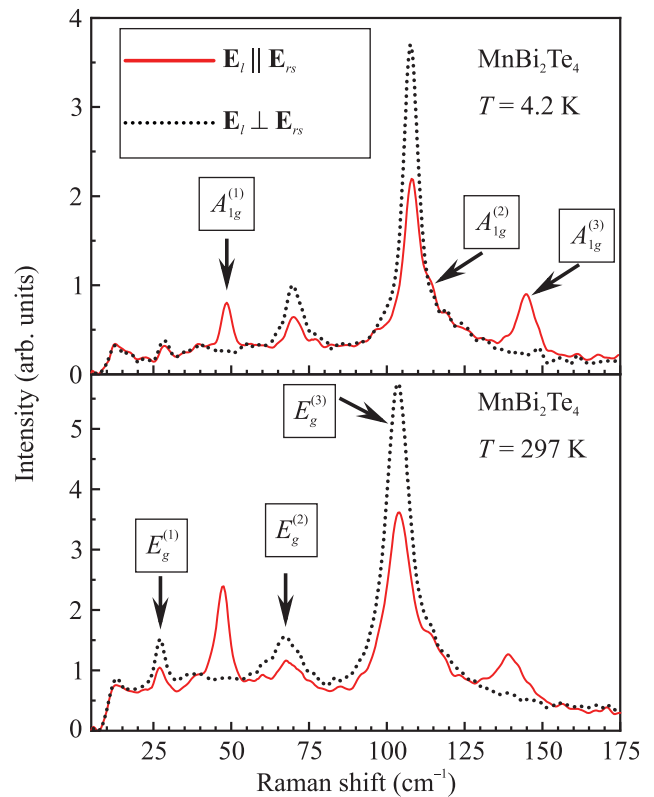


Рис. 4. (Цветной онлайн) Поляризованные спектры КР кристаллов MnBi_2Te_4 при двух температурах. Сплошные кривые измерены при направлении поляризации возбуждающего лазера $\mathbf{E}_l$ в плоскости поверхности образца, параллельном направлению поляризации рассеянного света $\mathbf{E}_{rs}$, точечные кривые при $\mathbf{E}_l$, перпендикулярном $\mathbf{E}_{rs}$. Стрелками указаны 6 КР активных колебаний

тров КР при различных линейных поляризациях возбуждающего лазера $\mathbf{E}_l$ и рассеянного света $\mathbf{E}_{rs}$. Парамагнитные объемные кристаллы MnBi_2Te_4 принадлежат к пространственной группе $R\bar{3}m$, с точечной группой симметрии D_{3d} в Γ точке зоны Бриллюэна. В них наблюдаются 6 активных в КР мод, $3A_{1g}$ симметрии и 3 двукратно вырожденных колебания

E_g симметрии [8, 9, 14]. Измерения поляризованных спектров КР могут быть использованы для идентификации этих мод различной симметрии, поскольку они обладают различными правилами отбора. В частности, моды E_g имеют отличные от нуля диагональные и недиагональные компоненты тензора КР света и, таким образом, видны как при параллельной, так и при скрещенной поляризации $\mathbf{E}_l$ и $\mathbf{E}_{rs}$. Моды же A_{1g} симметрии видны только при параллельной конфигурации, когда $\mathbf{E}_l \parallel \mathbf{E}_{rs}$. На рисунке 4 видно, что при $\mathbf{E}_l \perp \mathbf{E}_{rs}$ моды A_{1g} симметрии исчезают из спектров КР. Поскольку тензор КР света в MnBi_2Te_4 в магнитоупорядоченной фазе остается таким же, как и в немагнитной [15], такая же картина наблюдается и при низкой температуре (верхняя панель на рис. 4).

Монокристаллы MnSb_2Te_4 являются полным кристаллическим аналогом MnBi_2Te_4 . В них также должно наблюдаться 6 активных в КР света мод колебаний ($3E_g$ и $3A_{1g}$ симметрии). Согласно нашим расчетам, подобным проведенным ранее для MnBi_2Te_4 [10], частоты КР-активных колебаний в MnSb_2Te_4 составляют 29, 94, 123 см^{-1} и 52, 136, 167 см^{-1} для E_g и A_{1g} мод, соответственно. Однако до сих пор не существует надежных наблюдений всех шести мод, и, тем более, их отнесения по симметрии. На рисунке 5 представлены поляризованные спектры КР света кристаллов MnSb_2Te_4 при двух температурах – низкой и комнатной и при различных относительных поляризациях возбуждающего $\mathbf{E}_l$ и рассеянного света $\mathbf{E}_{rs}$. Видно, что при комнатной температуре можно выделить до четырех различных полос колебаний с частотами ~ 90 , 119, 139 и 264 см^{-1} . Сравнивая эти частоты с рассчитанными, можно было бы отнести моды с частотами 90 и 119 см^{-1} к колебаниям E_g симметрии, а моду с частотой 139 см^{-1} к колебанию A_{1g} симметрии. В то же время, частота самой высокочастотной моды $\sim 264 \text{ см}^{-1}$ находится далеко за пределами верхней границы возможных частот для колебательных мод в MnSb_2Te_4 , как это ясно видно из рассчитанной плотности фоновых состояний, спроектированной на каждый атом, которая приведена на рис. 6.

Более того, как видно из рис. 5, интенсивности всех наблюдаемых полос практически не зависят от взаимной ориентации поляризации $\mathbf{E}_l$ и $\mathbf{E}_{rs}$. Аналогичная картина наблюдается и при низкой температуре (верхняя панель на рис. 5).

Сравнение поляризованных спектров КР, представленных на рис. 4 и 5, однозначно указывает на то, что симметрия кристаллов MnSb_2Te_4 оказывается нарушенной. Это может быть связано с тем [11], что

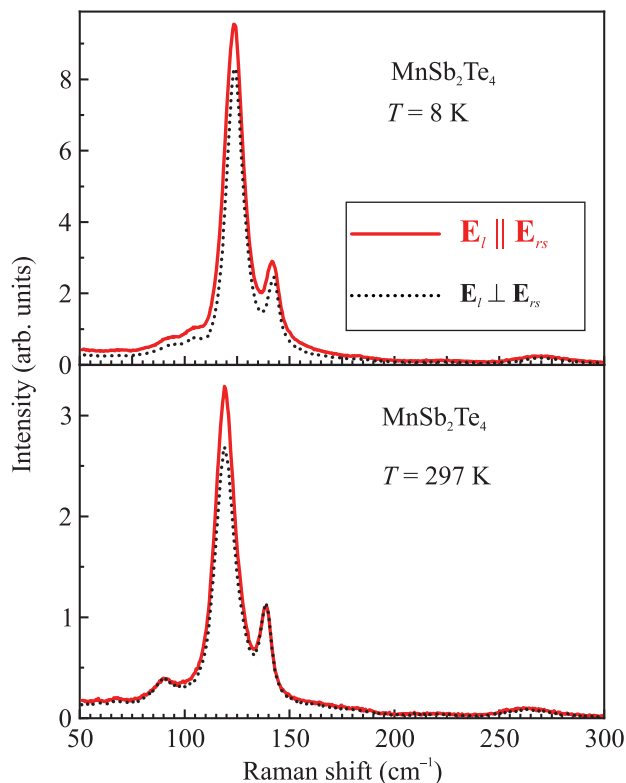


Рис. 5. (Цветной онлайн) Поляризованные спектры КР кристаллов MnSb_2Te_4 при двух температурах. Сплошные кривые измерены при направлении поляризации возбуждающего лазера $\mathbf{E}_l$ в плоскости поверхности образца, параллельном направлению поляризации рассеянного света $\mathbf{E}_{rs}$, точечные кривые при $\mathbf{E}_l$ перпендикулярном $\mathbf{E}_{rs}$

в кристаллах MnSb_2Te_4 , в отличие от изоструктурных кристаллов MnBi_2Te_4 , происходит значительное перемешивание атомов Sb и Mn, что и может объяснить наблюдаемые свойства поляризованных спектров КР, представленных на рис. 5.

Таким образом, в настоящей работе подробные исследования спектров КР света в кристаллах магнитных топологических изоляторов MnBi_2Te_4 в широком интервале температур от 4.2 до 300 K позволили определить ангармонические параметры различных фоновых мод. Было установлено, что, в отличие от опубликованных ранее результатов [8, 9], с точностью до $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ температурная зависимость частоты $A_{1g}^{(1)}$ фонона с частотой $\sim 48 \text{ см}^{-1}$ в MnBi_2Te_4 может быть описана стандартной ангармонической моделью с помощью формулы (1), в которой не учитывается спин-фононное взаимодействие. Показано также, что спектры КР в кристаллах MnSb_2Te_4 , записанные при различных относительных поляризациях возбуждающего лазера $\mathbf{E}_l$ и

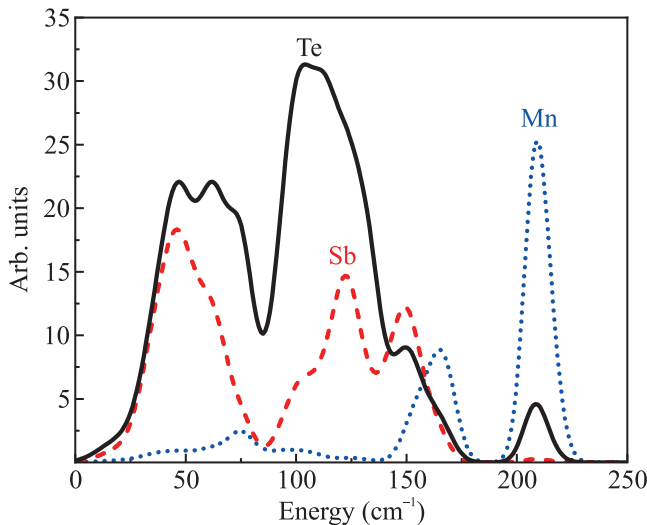


Рис. 6. (Цветной онлайн) Спроектированная на каждый атом плотность состояний, полученная в рамках рассчитанной фононной зонной структуры MnSb_2Te_4 . Сплошная кривая – Te, пунктирная – Sb и точечная – Mn

рассеянного света $\mathbf{E}_{rs}$, свидетельствуют в пользу того, что в этих кристаллах имеет место значительное перемешивание атомов подрешеток сурьмы и марганца.

1. D. N. Basov, R. D. Averitt, D. van der Marel, M. Dressel, and K. Haule, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 471 (2011).
2. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
3. Y. Tokura, K. Yasuda, and A. Tsukazaki, *Nat. Rev. Phys.* **1**, 126 (2019).

4. M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, H. Bentmann et al. (Collaboration), *Nature* **576**, 416 (2019).
5. S. Wimmer, J. Sánchez-Barriga, P. Küppers et al. (Collaboration), *Adv. Mater.* **33**, 2102935 (2021).
6. C. Z. Chang, J. Zhang, X. Feng et al. (Collaboration), *Science* **340**, 167 (2013).
7. I. Lee, Ch. K. Kima, J. Lee, S. J. L. Billinge, R. Zhong, J. A. Schneeloch, T. Liu, T. Valla, J. M. Tranquada, G. Gu, and J. C. S. Davis, *PNAS* **112**, 1316 (2015).
8. H. Padmanabhan, M. Poore, P. K. Kim et al. (Collaboration), *Nat. Commun.* **13**, 1929 (2022).
9. J. Choe, D. Lujan, M. Rodriguez-Vega, Z. Ye, A. Leonardo, J. Quan, T. N. Nunley, L.-J. Chang, S.-F. Lee, J. Yan, G. A. Fiete, R. He, and X. Li, *Nano Lett.* **21**, 6139 (2021).
10. Z. S. Aliev, I. R. Amirasanov, D. I. Nasonova, A. V. Shevelkov, N. A. Abdullayev, Z. A. Jahangirli, E. N. Orujlu, M. M. Otrokov, N. T. Mamedov, M. B. Babanly, and E. V. Chulkov, *J. Alloys Compd.* **789**, 443 (2019).
11. H. Li, Y. Li, Y. Lian, W. Xie, L. Chen, J. Zhang, Y. Wu, and S. Fan, *Sci. China Mater.* **65**(2), 477 (2022).
12. M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
13. C. Pei, Y. Xia, J. Wu, Y. Zhao, L. Gao, T. Ying, B. Gao, N. Li, W. Yang, D. Zhang, H. Gou, Y. Chen, H. Hosono, G. Li, and Y. Qi, *Chin. Phys. Lett.* **37**, 066401 (2020).
14. Н. А. Абдуллаев, И. Р. Амирасланов, З. С. Алиев, З. А. Джахангирли, И. Ю. Складнева, Е. Г. Ализаде, Е. Н. Алиева, М. М. Отроков, В. Н. Зверев, Н. Т. Мамедов, Е. В. Чулков, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 801 (2022).
15. A. P. Cracknell, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **2**, 500 (1969).