

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

Praca doktorska

**Magnesy topologiczne oparte na związku
 Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn**

Joanna Wincukiewicz

Promotor:
dr hab. Agnieszka Wołoś, prof. UW

Warszawa, 2023

STRESZCZENIE

Prace nad magnetycznymi izolatorami topologicznymi stanowią dziedzinę badań łączącą kwantowy transport spinu, intensywnie rozwijany w ostatnich dekadach w kontekście rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, ze stosunkowo niedawno wprowadzonym podejściem do transportu kwantowego opartym na koncepcji topologii. W materiałach tych występują kanały przewodnictwa odporne na rozpraszanie, co czyni je atrakcyjnymi do zastosowania w technologiach kwantowych. Główne wyzwanie stanowi uzyskanie kontrolowanego dostępu do stanów elektronowych odpowiedzialnych za bezdyssypacyjny transport, co wymaga dogłębnego zrozumienia magnetyzmu w badanym magnetycznym izolatorze topologicznym.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest magnesom topologicznym opartym na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn zawierającym samozorganizowane warstwy septetowe MnBi_2Te_4 w matrycy Bi_2Te_3 . Badano dwa aspekty wpływające na właściwości magnetyczne i magnetotransportowe tych układów: rolę nieporządku w strukturze krystalicznej oraz rolę położenia poziomu Fermiego.

Przy użyciu mikroskopii elektronowej zidentyfikowano planarne porządkowanie się Mn w formie MnBi_2Te_4 w matrycy Bi_2Te_3 i towarzyszące temu zaburzenia struktury krystalicznej, związane z rozmieszczeniem manganu: domieszkowanie Mn do warstw kwintetowych oraz deficyt Mn w warstwach septetowych (w stosunku do idealnej formuły MnBi_2Te_4). Zaburzenia te mają istotne znaczenie dla magnetyzmu układów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$.

Pomiary rezonansu ferromagnetycznego wykazały, że obecność Mn w warstwach Bi_2Te_3 umożliwia sprzęganie się warstw MnBi_2Te_4 i jest niezbędna do ferromagnetycznej stabilizacji układu w trzech wymiarach. Ujawniły również istotny wpływ termicznych fluktuacji spinów na międzypowierzchniach na międzywarstwową energię wymiany.

Z kolei, deficyt Mn w warstwach septetowych obniża temperaturę Curie poniżej wartości charakterystycznej dla pojedynczej, ale idealnej, warstwy MnBi_2Te_4 . Nieporządek ten również istotnie modyfikuje powierzchniową strukturę pasmową układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ w stosunku do jego niezaburzonej formy, co zostało zbadane z użyciem kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej i porównane z wynikami obliczeń w ramach teorii funkcjonału gęstości.

Do oceny wpływu zmian poziomu Fermiego na właściwości magnetyczne izolatorów topologicznych z warstwami MnBi_2Te_4 , przeprowadzono pomiary rezonansu ferromagnetycznego. Położenie poziomu Fermiego zmieniano poprzez

niskotemperaturowe naświetlanie wiązką elektronów, a następnie realizując odpowiednie etapy wygrzewania na tej samej próbce. Stwierdzono, że magnetyzm objętościowy jest niezależny od położenia poziomu Fermiego, wykluczając tym samym rolę swobodnych nośników w uporządkowaniu ferromagnetycznym w magnetycznych izolatorach topologicznych z warstwami MnBi_2Te_4 .

Ponadto pomiary magnetotransportowe przeprowadzone na próbkach przed i po naświetlaniu sugerują dominujący wpływ mechanizmu krzywizny Berry'ego na objętościowy anomalny efekt Halla. Zaobserwowano, że wielkość anomalous efektu Halla zmienia się niemonotonicznie w zależności od położenia poziomu Fermiego. Jest to zgodne z teoretycznymi oczekiwaniami stwierdzającymi, że nieskwantowana anomalous przewodność Halla dąży do zera, gdy poziom Fermiego przesuwają się w głąb pasma walencyjnego (lub pasma przewodnictwa). Wynika to z właściwości krzywizny Berry'ego, która jest skoncentrowana w obszarach struktury pasmowej określanych jako „*avoided crossings*”. Uzyskane rezultaty pokazują, że wielkość anomalous efektu Halla można efektywnie wzmacniać lub tłumić poprzez precyzyjne manipulowanie położeniem poziomu Fermiego.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki znacząco przyczyniają się do zrozumienia właściwości magnetycznych, magnetotransportowych oraz powierzchniowej struktury pasmowej magnetycznych izolatorów topologicznych z warstwami MnBi_2Te_4 . Jednocześnie przybliżają one do osiągnięcia kontrolowanego dostępu do efektów magnetotopologicznych, w tym kwantowego anomalous efektu Halla, w tych materiałach.

ABSTRACT

Research into magnetic topological insulators bridges the realms of quantum spin transport, vigorously pursued in recent decades within the framework of diluted magnetic semiconductors, and the relatively novel approach to quantum transport grounded in topological concepts. These materials exhibit conduction channels that are immune to scattering, marking them as promising candidates for quantum technologies. The main challenge remains gaining controlled access to the electronic states responsible for dissipationless transport. Achieving this hinges on a profound comprehension of the magnetism within the investigated magnetic topological insulator system.

This dissertation is dedicated to topological magnets based on Mn-doped Bi_2Te_3 compound, focusing on ferromagnetic materials with self-organized MnBi_2Te_4 septuple layers in the Bi_2Te_3 matrix. Two key aspects affecting the magnetic and magnetotransport properties of these systems were analyzed: the role of disorder in the crystalline structure and the role of the Fermi level position.

Using electron microscopy, the planar ordering of Mn in the form of MnBi_2Te_4 layers within the Bi_2Te_3 matrix was identified, along with accompanying disorders in the crystal structure related to Mn distribution: Mn doping into quintuple layers of Bi_2Te_3 and a Mn deficiency in septuple layers compared to the ideal MnBi_2Te_4 formula. These defects are crucial for the magnetism of the $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ systems.

Ferromagnetic resonance measurements showed that the presence of Mn in Bi_2Te_3 layers facilitates the coupling of MnBi_2Te_4 layers and is necessary for three-dimensional ferromagnetic stabilization of the system. They also revealed the significant influence of thermal spin fluctuations at interfaces on the interlayer exchange energy.

In turn, a deficit of Mn in septuple layers results in a reduction of the Curie temperature below the value characteristic of a single, but ideal, MnBi_2Te_4 layer. This disorder also significantly modifies the surface band structure of the $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ system relative to the undisturbed one. These changes were explored using angle-resolved photoemission spectroscopy and compared with the density functional theory calculations.

To assess the impact of changes in the Fermi level on the magnetic properties of topological insulators with MnBi_2Te_4 layers, ferromagnetic resonance measurements were carried out. The Fermi level was adjusted by low-temperature electron beam irradiation, followed by appropriate annealing steps on the same sample. It was determined that bulk magnetism is independent of the Fermi level position, thereby excluding the role of free

carriers in the ferromagnetic ordering of magnetic topological insulators with MnBi_2Te_4 layers.

Additionally, magnetotransport measurements conducted on samples before and after irradiation suggest a dominant influence of the Berry curvature mechanism on the bulk anomalous Hall effect. It was observed that the magnitude of the anomalous Hall effect, changes non-monotonically depending on the position of the Fermi level. This aligns with theoretical expectations stating that the non-quantized anomalous Hall conductivity tends to zero when the Fermi level moves deep into the valence (or conduction) band. This arises from the property of the Berry curvature, which is concentrated in band structure areas referred to as “*avoided crossings*”. The obtained results demonstrate that the magnitude of the anomalous Hall effect can be effectively amplified or suppressed by precisely manipulating the position of the Fermi level.

The findings presented in this dissertation provide a deeper understanding of the magnetic, magnetotransport, and surface band structure of magnetic topological insulators with MnBi_2Te_4 layers. Furthermore, they pave the way for achieving controlled access to magnetotopological phenomena, such as the quantum anomalous Hall effect, within these materials.

PODZIĘKOWANIA

Ukończenie niniejszej pracy doktorskiej nie byłoby możliwe bez wsparcia wielu osób, które towarzyszyły mi na każdym etapie tego naukowego wyzwania.

Przede wszystkim pragnę serdecznie podziękować prof. Agnieszce Wołoś za nieocenioną pomoc przez cały czas trwania mojego doktoratu. Jej zdolność do wskazywania właściwego kierunku badań oraz bogata wiedza merytoryczna były fundamentem do powstania niniejszej rozprawy. Doceniam niezmiennie każdą chwilę, którą poświęciła mi na dyskusje, korekty oraz cenne sugestie. Praca pod Jej nadzorem pozwoliła mi nie tylko poszerzyć wiedzę naukową, ale także zdobyć praktyczne doświadczenia w zakresie prowadzenia prac badawczych.

Dziękuję Kierownikowi Zakładu Fizyki Ciała Stałego, prof. Andrzejowi Golnikowi, za umożliwienie mi pracy w Zakładzie.

Niniejsza rozprawa jest efektem owocnej współpracy z ekspertami z licznych ośrodków naukowych. Wyrazy wdzięczności kieruję w stronę dr. Pawła Skupińskiego i dr. hab. Krzysztofa Graszę, prof. IF PAN, z Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk oraz dr. Iriny Fedorchenko z Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry za wytworzenie próbek badanych w niniejszej rozprawie. Serdeczne dziękuję śp. dr. hab. Jolancie Borysiuk i dr. Kamilowi Sobczakowi z Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego za wykonanie pomiarów TEM. Mgr Annie Reszce z Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk dziękuję za przeprowadzenie pomiarów SEM. Jestem niezmiennie wdzięczna prof. Marcinowi Konczykowskiemu z École Polytechnique za przeprowadzenie pomiarów magnetotransportowych, naświetlenia przy użyciu wysokoenergetycznej wiązki elektronów oraz za cenne dyskusje podczas pisania publikacji. Bardzo dziękuję prof. Kyunghwa Park z Department of Physics, Virginia Tech (USA) za wykonanie obliczeń struktur pasmowych metodą DFT. Niezmiennie doceniam współpracę z prof. Lią Krusin-Elbaum z The City College of New York, której dziękuję za wartościowe uwagi i dyskusje podczas pisania publikacji. Dziękuję pracownikom linii pomiarowej UARPES (obecnie URANOS) z Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego Solaris dr. Natalii Olszowskiej, prof. Jackowi Kołodziejowi oraz dr. Marcinowi Rosmusowi za pomoc w pomiarach ARPES. Wyrazy wdzięczności kieruję również w stronę osób towarzyszących mi podczas tych wyjazdów: prof. Bogdana J. Kowalskiego, mgr Anny Reszki, dr. Mateusza Tokarczyka oraz dr. Zbigniewa Adamusa. Badania przeprowadzone w niniejszej pracy były wspierane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) poprzez Grant 2016/21/B/ST3/02565.

W końcu pragnę podziękować moim najukochańszym Rodzicom za ich bezgraniczną miłość i wsparcie na każdym etapie mojego życia. Ich niezachwiana wiara we mnie dodawała mi sił w momentach, gdy samej brakowało mi pewności siebie. To właśnie im dedykuję niniejszą pracę.

SPIS TREŚCI

Wykaz używanych akronimów	11
Motywacja.....	13
1 Wprowadzenie do efektów topologicznych w fizyce materii skondensowanej.....	18
1.1 Faza Berry'ego i krzywizna Berry'ego.....	19
1.1.1 Wpływ krzywizny Berry'ego na dynamikę elektronów w kryształach.....	21
1.1.2 Liczba Cherna.....	25
1.2 Całkowity kwantowy efekt Halla	26
1.3 Kwantowy spinowy efekt Halla, izolator topologiczny 2D.....	29
1.4 Izolator topologiczny 3D	33
1.5 Kwantowy anomalny efekt Halla	35
2 Magnetyczne izolatory topologiczne oparte na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn.....	41
2.1 Aktualne postępy w badaniach teoretycznych i eksperymentalnych układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$	43
3 Techniki eksperymentalne.....	49
3.1 Wzrost kryształów magnetycznych izolatorów topologicznych metodą Bridgmana....	49
3.2 Charakteryzacja strukturalna kryształów.....	51
3.3 Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna, ARPES.....	51
3.4 Regulacja położenia poziomu Fermiego za pomocą wysokoenergetycznej wiązki elektronów.....	54
3.5 Badanie właściwości magnetycznych z wykorzystaniem spektroskopii rezonansu ferromagnetycznego.....	57
4 Identyfikacja różnych form nieporządku w kryształach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$	60
4.1 Charakterystyka strukturalna próbek wybranych do analizy FMR i ARPES.....	60
4.2 Charakterystyka strukturalna próbek wybranych do badań z użyciem naświetlania wiązką elektronów i pomiarów magnetotransportowych.	63
5 Analiza właściwości magnetycznych izolatorów topologicznych z samozorganizowanymi warstwami MnBi_2Te_4 za pomocą FMR	65
5.1 Widma FMR. Efekty związane z domieszkowaniem Mn do warstw kwintetowych w $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Jakościowa analiza rezonansu sprzężonych warstw MnBi_2Te_4 i domieszkowanego Mn Bi_2Te_3	65
5.1.1 Wyznaczenie energii wymiany międzywarstwowej w układzie $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$	69
5.1.2 Fenomenologiczna analiza sygnałów FMR w przybliżeniu jednorodnego modu rezonansowego. Wpływ nieporządku magnetycznego na pole anizotropii i temperaturę przejścia fazowego w układach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$	71
5.2 Wpływ zmiany położenia poziomu Fermiego na magnetyzm izolatorów topologicznych z samozorganizowanymi warstwami MnBi_2Te_4 . Pole anizotropii magnetycznej w funkcji naświetlania wiązką elektronową i wygrzewania.....	79
5.3 Podsumowanie wyników badań FMR.....	83
6 Powierzchniowa struktura pasmowa zaburzonego układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$: Badania z wykorzystaniem techniki ARPES oraz obliczeń DFT	85
6.1 Teoretyczne obliczenia powierzchniowych struktur pasmowych dla idealnej struktury $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$	85
6.2 Pomiary ARPES zaburzonych struktur $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$	87
7 Badanie wpływu poziomu Fermiego na właściwości magnetotransportowe magnetycznych izolatorów topologicznych zawierających warstwy septetowe MnBi_2Te_4.....	96

7.1	Wpływ naświetlania wiązką e^- na położenie poziomu Fermiego w próbkach kryształów MIT z warstwami MnBi_2Te_4	96
7.2	Wpływ położenia poziomu Fermiego na właściwości magnetotransportowe próbek kryształów MIT z warstwami MnBi_2Te_4	100
7.2.1	Magnetyzm w MIT z warstwami MnBi_2Te_4 , zależność od położenia poziomu Fermiego	101
7.2.2	Badanie związku między położeniem poziomu Fermiego a anomalnym efektem Halla w MIT z warstwami MnBi_2Te_4	104
8	Wnioski końcowe	111
	Spis publikacji.....	114
	Wykaz rysunków	115
	Wykaz tabel	122
	Bibliografia	123

WYKAZ UŻYWANYCH AKRONIMÓW

QHE – kwantowy efekt Halla (ang. *quantum Hall effect*)

TR – odwrócenie czasu (ang. *time-reversal*)

C – liczba Cherna

AHE – anomalny efekt Halla (ang. *anomalous Hall effect*)

QAHE – kwantowy anomalny efekt Halla (ang. *quantum anomalous Hall effect*)

TI – izolatory topologiczne (ang. *topological insulators*)

QSHE – kwantowy spinowy efekt Halla (ang. *quantum spin Hall effect*)

SOC – sprzężenie spinowo-orbitalne (ang. *spin-orbit coupling*)

ARPES – kątowno-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna (ang. *angle-resolved photoemission spectroscopy*)

MTI – magnetyczne izolatory topologiczne (ang. *magnetic topological insulators*)

vdW – van der Waals

SL – warstwa septetowa (ang. *septuple layer*)

QL – warstwa kwintetowa (ang. *quintuple layer*)

IMTI – samoistny izolator topologiczny (ang. *intrinsic magnetic topological insulator*)

T_C – temperatura Curie

T_N – temperatura Néela

AFM – antyferromagnetyczny

FM – ferromagnetyczny

E_F – poziom Fermiego

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy*)

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *transmission electron microscopy*)

EDX – spektrometr rentgenowski z dyspersją energii (ang. *energy dispersive X-ray*)

STEM – skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *scanning transmission electron microscopy*)

HAADF – wysokokątowe pierścieniowe obrazowanie w ciemnym polu (ang. *high-angle annular dark-field imaging*)

SDDs – krzemowe detektory dryfu (ang. *silicon drift detectors*)

FIB – skupiona wiązka jonów (ang. *focused ion beam*)

SIMS – spektrometria mas jonów wtórnych (ang. *secondary ion mass spectrometry*)

E_B – energia wiązania elektronu

E_{kin} – energia kinetyczna elektronu

UV – promieniowanie ultrafioletowe

UHV – ultrawysoka próżnia (ang. *ultra high vacuum*)

MDC – krzywa rozkładu pędu (ang. *momentum distribution curve*)

EDC – krzywa rozkładu energii (ang. *energy distribution curve*)

CNP – punkt neutralności ładunku (ang. *charge neutrality point*)

FMR – rezonans ferromagnetyczny (ang. *ferromagnetic resonance*)

SD – odchylenie standardowe (ang. *standard deviation*)

DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*)

DP – punkt Diraca (ang. *Dirac point*)

Motywacja

Zarys historyczny i motywacje badań nad magnetycznymi izolatorami topologicznymi

Klasyfikacja faz materii od zawsze była jednym z głównych celów fizyki materii skondensowanej. Do lat 80-tych XX wieku w analizie przejść fazowych dominowała fenomenologiczna teoria Ginzburga-Landaua, u której podstaw leży zasada „spontanicznego łamania symetrii”.¹ Ten uniwersalny koncept pozwala na opis zarówno klasycznych jak i kwantowych przejść fazowych – na przykład ciała krystaliczne naruszają symetrię translacyjną, podczas gdy ferromagnetyki łamią symetrię obrotową. Według teorii Ginzburga – Landaua stabilna faza materii jest zdefiniowana przez lokalny parametr porządku, który jest niezerowy w fazie uporządkowanej, ale znika w fazie nieuporządkowanej. Fazy z niezerowymi parametrami porządku są dalej rozróżniane poprzez sposób, w jaki parametr porządku zmienia się w wyniku operacji symetrii, tzn. jest on reprezentowany przez grupy symetrii Hamiltonianu danego układu.

Jednakże pod koniec lat 80-tych stało się jasne, że teoria Ginzburga-Landaua nie opisuje wszystkich możliwych faz, co skutkowało rozwojem nowej klasyfikacji opartej na pojęciu porządku topologicznego. Ta klasyfikacja uwzględnia układy, w których brak jest obszernego opisu parametrów lokalnego porządku i możliwe jest przejście fazowe bez naruszenia jakiejkolwiek symetrii.² Pojęcie „topologiczny” wywodzi się z topologii, dziedziny matematyki skupiającej się na globalnych cechach systemu niewrażliwych na ciągłe deformacje.

Dla praktycznego zastosowania koncepcji porządku topologicznego kluczowe jest, aby znajdowała ona odzwierciedlenie w nowych, unikalnych efektach obserwowanych eksperymentalnie, które wyróżniają ją spośród standardowych stanów łamiących symetrię. Spośród faz topologicznych można wyróżnić takie, których charakterystycznymi cechami są: (i) występowanie na granicy próbki stanów niewrażliwych na nieporządek oraz (ii) kwantyzacja obserwabli (np. przewodnictwa Halla).³⁻⁶ Właściwości te mają istotne znaczenie z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w technologii kwantowej.

Pierwszym odkrytym nietrywialnym stanem topologicznym o powyższej charakterystyce jest całkowity kwantowy efekt Halla.⁶ Cechuje się chiralnymi stanami brzegowymi odpornymi na rozpraszanie, w których to przepływ prądu na każdej z krawędzi ma przeciwny zwrot. W całkowitym kwantowym efekcie Halla przewodność Halla ulega kwantyzacji i jest topologicznie niezmiennicza. Przedstawienie fizycznej

obserwacji jako „topologicznie niezmienniczej” oznacza, że wielkość ta może ulec jedynie dyskretnym zmianom, a niewielkie zaburzenia parametrów systemu nie wpłyną na jej wartość.

Z uwagi na to, że kwantowy stan Halla istnieje tylko w obecności silnego pola magnetycznego, a tym samym łamie symetrię względem odwrócenia czasu, rozpoczęto poszukiwania stanów topologicznych, które zachowują tę symetrię, nie wymagają zatem zewnętrznego pola magnetycznego. Doprowadziły one w 2005 r. do teoretycznego modelu, a w 2007 roku do eksperymentalnej realizacji, tzw. spinowego efektu Halla w studniach kwantowych HgTe, stanowiącego nowy topologiczny stan materii kwantowej – stan dwuwymiarowego izolatora topologicznego.⁷ Z kolei w 2008 roku potwierdzono istnienie trójwymiarowych izolatorów topologicznych charakteryzujących się jednoczesnym występowaniem izolujących stanów objętościowych i metalicznych, helikalnych stanów powierzchniowych, w których wektor falowy $\mathbf{k}$ jest powiązany z orientacją spinu.^{8–11} Krystaliczne izolatory topologiczne poszerzają rodzinę tych nietypowych faz materii. W przeciwieństwie do izolatorów topologicznych, gdzie ochrona stanów powierzchniowych jest zapewniona przez symetrię względem odwrócenia czasu, w krystalicznych izolatorach topologicznych ochrona ta wynika z symetrii krystalicznej materiału.¹² Odkrycie trójwymiarowych izolatorów topologicznych zapoczątkowało nową erę w dziedzinie topologii, skoncentrowaną na projektowaniu różnorodnych faz topologicznych. W wyniku tego topologia pasmowa stała się sposobem klasyfikacji stanu materii.

Chociaż koncepcja topologicznych przejść fazowych zrodziła się w wyniku badań układów, w których przejście fazowe następowało pomimo braku łamania symetrii, symetria wciąż odgrywa kluczową rolę w kontekście definiowania faz topologicznych. Nowa faza topologiczna może zostać utworzona, gdy do istniejącej fazy topologicznej zostanie wprowadzone dodatkowe naruszenie symetrii. W szczególności łamiąc symetrię względem odwrócenia czasu w trójwymiarowym izolatorze topologicznym poprzez wprowadzenie ferromagnetycznego uporządkowania, można uzyskać kwantowy stan Halla bez zewnętrznego pola magnetycznego.¹³ Zjawisko to znane jako kwantowy anomalny efekt Halla, zostało opisane teoretycznie już w 1988 roku w ramach niezrealizowanego jeszcze modelu Haldane'a dla sieci grafenowej¹⁴ i wciąż stanowi obiekt intensywnych poszukiwań.

Jednym z układów szeroko wykorzystywanym do realizacji możliwych egzotycznych zjawisk kwantowych, w tym kwantowego anomalnego efektu Halla, jest izolator

topologiczny tellurek bizmutu (Bi_2Te_3) domieszkowany manganem (Mn). Warstwowa struktura krystaliczna Bi_2Te_3 umożliwia domieszkom manganu zajmowanie rozmaitych pozycji w sieci, co skutkuje różnymi właściwościami magnetycznymi tego systemu. Przy niskim poziomie domieszkowania Mn preferencyjnie zastępuje miejsca Bi, podczas gdy podwyższony poziom domieszkowania powoduje, że Mn wbudowuje się w pozycje międzywęzłowe w przerwach van der Waalsa.^{15–17} Z kolei przy odpowiednich warunkach wzrostu jony Mn mogą tworzyć samozorganizowane heterostruktury. Zbudowane są one z na przemian układających się warstw septetowych MnBi_2Te_4 oraz wielokrotności warstw kwintetowych Bi_2Te_3 . Związki $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ należą do rodziny samoistnych magnetycznych izolatorów topologicznych. W porównaniu do rozcieńczonych magnetycznych izolatorów topologicznych, gdzie atomy Mn rozłożone są przypadkowo, samoistne magnetyczne izolatory topologiczne mogą zapewnić bardziej jednolite właściwości elektroniczne i magnetyczne,^{18,19} co w ostatnim czasie uczyniło je bardzo atrakcyjnym środowiskiem eksperymentalnym do badań nowych zjawisk topologicznych.^{20–35} Pomimo powszechnego zainteresowania zarówno rozcieńczonymi jak i samoistnymi magnetycznymi izolatorami topologicznymi opartymi na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn, wciąż niewiele wiadomo o mikroskopowym źródle ich ferromagnetyzmu, w szczególności zważywszy na różnorodność sposobów organizacji domieszek magnetycznych. Zrozumienie magnetyzmu tych układów i idąca za tym umiejętność kontrolowanego dostępu do kwantowych efektów magnetotopologicznych, są niezbędne do realizacji elektroniki kwantowej zapewniającej najwyższą wydajność energetyczną.

W niniejszej pracy podjęto badania nad magnesami topologicznymi opartymi na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn, w szczególności skupiając się na materiałach zawierających samozorganizowane warstwy septetowe MnBi_2Te_4 w matrycy Bi_2Te_3 . Zidentyfikowano dwa główne czynniki wpływające na magnetyzm w magnetycznych izolatorach topologicznych z tej rodziny. Pierwszym z nich jest szeroko pojęta rola nieporządku, który może wynikać z (i) rozkładu statystycznego warstw septetowych – zmiennej odległości między warstwami septetowymi, (ii) nieporządku magnetycznego w warstwach septetowych wynikającego z zastępowania Mn jonami Bi, lub (iii) domieszkowania Mn do skądinąd niemagnetycznych warstw kwintetowych Bi_2Te_3 . Drugim aspektem, który badano w kontekście zrozumienia magnetyzmu w niniejszych układach topologicznych jest wpływ położenia poziomu Fermiego na ich właściwości magnetyczne i magnetotransportowe.

Rozprawa została podzielona na 8 rozdziałów. **Rozdział 1** stanowi wprowadzenie do efektów topologicznych i zagadnienia topologii w kontekście elektronowej struktury pasmowej ciał stałych. **Rozdział 2** skupiony jest na magnetycznych izolatorach topologicznych opartych na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn, w których występują warstwy septetowe MnBi_2Te_4 . Podsumowuje on najnowsze postępy w badaniach teoretycznych i doświadczalnych omawianego układu magnetycznego izolatora topologicznego. Porusza również wyzwania związane z kontrolą efektów magnetotopologicznych występujących w tych materiałach. W **Rozdziale 3** omówiono techniki eksperymentalne wykorzystane do uzyskania zaprezentowanych wyników doświadczalnych. **Rozdział 4** zawiera rezultaty analizy składu chemicznego i badań struktury krystalicznej próbek izolatorów topologicznych należących do rodziny związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, jak również próbek magnetycznych izolatorów topologicznych, w których warstwy septetowe MnBi_2Te_4 pojawiają się mniej regularnie. Badania te przede wszystkim wykazały obecność Mn w formie planarnie uporządkowanych septetów MnBi_2Te_4 . Identyfikacja takiego rodzaju uporządkowania została przeprowadzona równolegle z pierwszymi doniesieniami literaturowymi w tym temacie. Następnie, główny nacisk analizy strukturalnej został położony na określenie zaburzeń związanych ze wszechobecnym nieporządkiem. Zidentyfikowano zastępowanie Mn jonami Bi i na odwrót, co prowadzi do deficytu Mn w warstwach MnBi_2Te_4 i domieszkowania Mn do skądinąd niemagnetycznych warstw Bi_2Te_3 . W pierwszej części **Rozdziału 5** wyniki badań strukturalnych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, skorelowane zostały z ich właściwościami magnetycznymi badanymi za pomocą spektroskopii rezonansu ferromagnetycznego. Wskazano, że obecność Mn w kwintetowych warstwach Bi_2Te_3 powoduje sprzęganie się warstw septetowych MnBi_2Te_4 nawet przy dużych wartościach n (powyżej 3), gdzie teoretycznie warstwy te powinny być nieoddziałujące. Dzięki temu układ jest stabilizowany ferromagnetycznie w trzech wymiarach. Poza tym zwrócono uwagę na rolę termicznych fluktuacji spinów na międzypowierzchniach w kształtowaniu magnetycznych właściwości układu. Te obserwacje rzucają nowe światło na ferromagnetyzm w próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o dużym n , wskazując na kwestie wykraczające poza wcześniejsze rozważania skupione głównie na odległości między warstwami septetowymi.^{26,27}

Z kolei deficyt Mn w warstwach septetowych MnBi_2Te_4 powoduje obniżenie temperatury Curie poniżej wartości charakterystycznej dla pojedynczej, ale idealnej, warstwy MnBi_2Te_4 . Nieporządek ten również istotnie modyfikuje powierzchniową strukturę pasmową tego układu. Zostało to zbadane z użyciem kątowno-rozdzielczej

spektroskopii fotoemisyjnej i porównane z obliczeniami w ramach teorii funkcjonału gęstości, co w sposób szczegółowy opisano w **Rozdziale 6**. Otrzymane wyniki podkreślają kluczowe znaczenie nieporządku między warstwami septetowymi oraz w ich obrębie w kontekście opracowywania materiałów z rodziny $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ do realizacji kwantowego anomalnego stanu Halla. W drugiej części **Rozdziału 5** technika rezonansu ferromagnetycznego została wykorzystana do analizy wpływu poziomu Fermiego na magnetyzm izolatorów topologicznych z warstwami MnBi_2Te_4 . Położenie poziomu Fermiego modyfikowano poprzez niskotemperaturowe naświetlanie wiązką elektronów, a następnie realizując odpowiednie etapy wygrzewania na tej samej próbce. Dzięki temu podejściu, możliwe było zminimalizowanie wpływu nieporządku na wyciągane wnioski. Uzyskane wyniki pokazują, że magnetyzm objętościowy nie zależy od położenia poziomu Fermiego, wykluczając tym samym rolę swobodnych nośników w uporządkowaniu ferromagnetycznym w magnetycznych izolatorach topologicznych z warstwami MnBi_2Te_4 . W **Rozdziale 7** omówione zostały pomiary magnetotransportowe magnetycznych izolatorów topologicznych z samozorganizowanymi warstwami septetowymi, wykonane przed i po ich naświetlaniu. Z tych badań wynika silna zależność między objętościowym wkładem do anomalnego efektu Halla a położeniem poziomu Fermiego, co jest konsekwencją mechanizmu krzywizny Berry'ego. Otrzymane rezultaty sugerują, że można efektywnie manipulować wielkością anomalnego efektu Halla – maksymalizować anomalne przewodnictwo lub całkowicie je zredukować – poprzez odpowiednie regulowanie położeniem poziomu Fermiego. **Rozdział 8** zawiera podsumowanie przedstawionych w rozprawie wyników.

1 Wprowadzenie do efektów topologicznych w fizyce materii skondensowanej

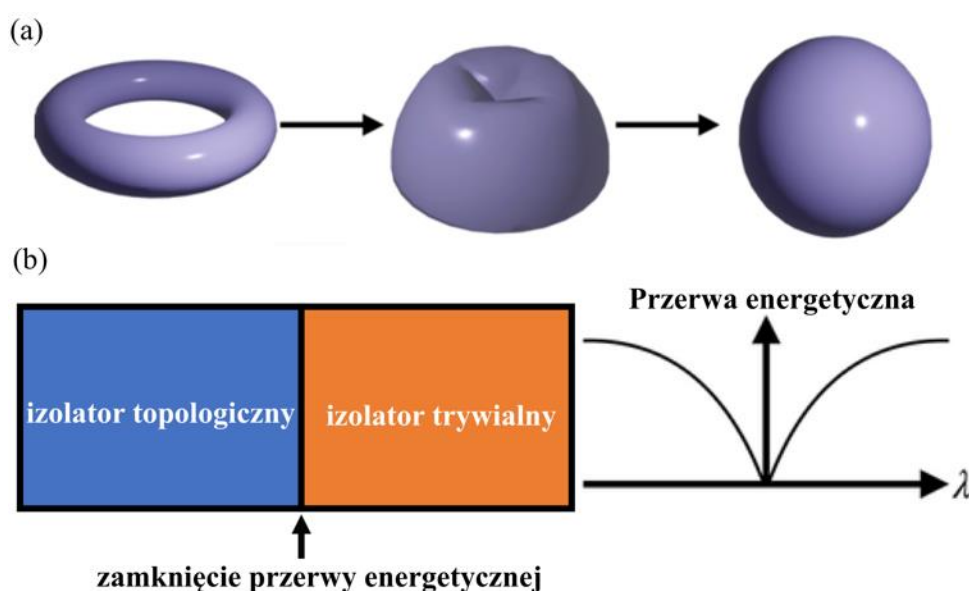
Topologia to dziedzina matematyki skupiająca się na badaniu właściwości geometrycznych obiektów, które nie ulegają zmianom pod wpływem ciągłych odkształceń.³⁶ W geometrii, liczba otworów na zamkniętej powierzchni jest ściśle powiązana z niezmiennikiem topologicznym zwanym genusem (g), który pozwala klasyfikować różnorodne kształty.³⁶ Takie połączenie informacji geometrycznych dotyczących powierzchni z cechami ściśle topologicznymi zapewnia twierdzenie Gaussa-Bonneta, które postuluje, że całka krzywizny Gaussa $K(\mathbf{r})$ po zamkniętej powierzchni dwuwymiarowej (2D) da zawsze rezultat o wartościach dyskretnych:³⁷

$$\int_{\text{zamknięta powierzchnia 2D}} K(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = 4\pi(1 - g). \quad (1.1)$$

Niezmiennik topologiczny jest właściwością, która pozostaje stała podczas ciągłych deformacji. W związku z tym, torus o $g = 1$ oraz sfera o $g = 0$, należą do różnych klas topologicznych (Rys. 1.1). Topologia stanowi obszerną dziedzinę matematyki, która okazuje się mieć istotne zastosowanie w rozróżnianiu faz materii, zwłaszcza w odniesieniu do faz elektronowych. Poniższe wprowadzenie ma na celu przybliżenie koncepcji topologicznej klasyfikacji izolatorów, bez odwoływania się jeszcze do teoretycznych sformułowań, które zostaną omówione w dalszej części tego rozdziału.

Izolator jest materiałem posiadającym przerwę energetyczną, która oddziela stan podstawowy w paśmie walencyjnym od stanów wzbudzonych w paśmie przewodnictwa. Pozwala to na wprowadzenie pojęcia topologicznej równoważności w oparciu o zasadę adiabaticznej ciągłości. Stosowna definicja procesu adiabaticznego, odnosząca się do układów kwantowo mechanicznych została podana przez Maxa Borna i Vladimira Focka w 1928 r., i stwierdza, że *„układ fizyczny pozostaje w swoim chwilowym stanie własnym, jeśli dane zaburzenie działa na niego wystarczająco wolno i jeśli istnieje przerwa między wartością własną a resztą widma Hamiltonianu”*. Izolatory są zatem topologicznie równoważne, jeśli można je przekształcać w siebie nawzajem przez powolną zmianę parametrów Hamiltonianu, bez zamykania przerwy energetycznej.^{36,38,39} Wynika stąd, że połączenie izolatorów należących do różnych klas topologicznych nieuchronnie prowadzi do przejścia fazowego, podczas którego przerwa energetyczna ulega zamknięciu (Rys. 1.1. (b)). Fundamentalną tego konsekwencją jest istnienie bezprzerwowych (metalicznych) stanów przewodzenia na granicy zmiany klasy topologicznej. Takie stany brzegowe występują na powierzchni styku całkowitego kwantowego stanu Halla i próżni,³

którą zgodnie z relatywistyczną teorią kwantową Diraca można traktować jak trywialny izolator.³⁹ To właśnie całkowity kwantowy efekt Halla (QHE, z ang. *quantum Hall effect*) jest pierwszym przykładem stanu topologicznego, w którym to topologiczne właściwości jego struktury pasmowej są ściśle powiązane z mierzalnymi wielkościami fizycznymi. Zrozumienie, że topologia, obok symetrii, odgrywa kluczowe znaczenie w opisie właściwości ciał stałych, pozwoliło przewidzieć i zrealizować inne nowe fazy topologiczne, m.in. stan dwuwymiarowego i trójwymiarowego izolatora topologicznego oraz kwantowy anomalny stan Halla. W niniejszym rozdziale przed omówieniem wyżej wymienionych faz topologicznych zostaną wprowadzone odpowiednie sformułowania teoretyczne, które umożliwiły połączenie koncepcji topologii z właściwościami struktury pasmowej ciał stałych.



Rysunek 1.1. (a) Powierzchnie sfery i torusa są rozróżnialne topologicznie na podstawie liczby otworów w ich kształcie. (b) Izolatory są topologicznie równoważne, jeśli mogą być przekształcane w siebie nawzajem przez powolną zmianę parametrów (λ) Hamiltonianu $H(\lambda)$ tak, że przerwa energetyczna nie zostanie zamknięta. Podczas przejścia od izolatora topologicznego do izolatora trywialnego przerwa energetyczna musi ulec zamknięciu na powierzchni izolatora topologicznego. To zamknięcie przerwy energetycznej jest równoważne z nieciągłym odkształceniem (tj. zamknięciem otworu) wymaganym do przekształcenia torusa w sferę. Skutkiem zamknięcia przerwy energetycznej jest pojawienie się bezprzerwowych stanów na powierzchni izolatora topologicznego. Fragment panelu (b) został zaadoptowany i zmodyfikowany z pracy F. Schindler, Ref. [40].

1.1 Faza Berry'ego i krzywizna Berry'ego

Faza Berry'ego funkcji falowej elektronów może mieć istotny wpływ na właściwości materiałów, a jej koncepcja stanowi wyjaśnienie dla wielu zjawisk fizycznych, o czym

szczegółowo pisze, m.in. Di Xiao w publikacji z 2010 roku.⁴¹ W kontekście niniejszej pracy skupiono się na efektach topologicznych, które są konsekwencją fazy Berry'ego i manifestują się w kwantowym efekcie Halla, anomalnym efekcie Halla i jego kwantowej wersji oraz w spinowym kwantowym efekcie Halla.

Koncepcja fazy Berry'ego jest zdefiniowana w adiabatycznej ewolucji niezdegenerowanego stanu własnego.^{41–43} Zgodnie z teorią adiabatyczną układ kwantowy, który początkowo znajduje się w jednym ze swoich stanów własnych oznaczonym jako $|n(\mathbf{R}(0))\rangle$ (gdzie $\mathbf{R}(t)$ to zbiór parametrów Hamiltonianu zależnych od czasu t) i ewoluuje adiabatycznie, pozostanie przez cały czas procesu w chwilowym stanie własnym Hamiltonianu, $H(\mathbf{R}(t))$. Jedyne, co ulega zmianie podczas tej ewolucji to faza układu. Dlatego stan kwantowy w chwili t można zapisać jako:⁴¹

$$|\psi_n(t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \varepsilon_n(\mathbf{R}(t'))\right] e^{i\gamma_n(\mathbf{R}(t))} |n(\mathbf{R}(t))\rangle. \quad (1.2)$$

Pierwszy eksponent w Równaniu 1.2 jest fazą dynamiczną, która związana jest bezpośrednio z energią stanu kwantowego i jest zależna od długości trwania procesu ewolucji. Drugi eksponent z kolei to faza geometryczna lub tzw. faza Berry'ego $\gamma_n(\mathbf{R}(t))$, która zależy od $\mathbf{R}$ i może być wyrażona jako całka po trajektorii w przestrzeni parametrów:⁴¹

$$\gamma_n = \int_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}), \quad (1.3)$$

gdzie $\mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ to tzw. połączenie Berry'ego (z ang. *Berry connection*) lub wektor potencjalny Berry'ego:⁴¹

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = i\langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle. \quad (1.4)$$

Można pokazać, że $\mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ zależy od wyboru cechowania.⁴¹ W rezultacie, faza Berry'ego zdefiniowana Równaniem 1.3 ulega przekształceniu na skutek transformacji cechowania. Na podstawie tej obserwacji sformułowano tezę mówiącą, że można wybrać taką ciągłą funkcję wzdłuż ścieżki C w przestrzeni parametrów $\mathbf{R}$, aby skumulowana wzdłuż tej trajektorii faza Berry'ego została zniwelowana.⁴¹ W efekcie, przez długi czas faza Berry'ego była traktowana jako czynnik nieistotny i pomijana w teoretycznych obliczeniach. Ten stan rzeczy nie był podważany aż do momentu, gdy Berry w 1984 roku udowodnił, że fazę γ_n nie zawsze można zaniedbać.⁴² Pokazał, że γ_n obliczona dla całki po trajektorii zamkniętej może podczas transformacji cechowania podlegać zmianom jedynie o wartości będące pełnymi wielokrotnościami 2π i nie może być całkowicie wyeliminowana.^{41,42} Fakt, że faza Berry'ego dla zamkniętej trajektorii jest niezależna od wyboru cechowania wskazuje, iż może mieć bezpośrednie powiązanie z pewnymi

obserwowalnymi zjawiskami fizycznymi.

Faza Berry'ego po zamkniętej pętli w przestrzeni parametrów $\mathbf{R}$ dana jest zależnością:⁴¹

$$\gamma_n = \oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}). \quad (1.5)$$

Lokalny opis fazy Berry'ego może być rozpatrywany w kategoriach tzw. krzywizny Berry'ego. Jeśli zamknięta trajektoria C w przestrzeni parametrów $\mathbf{R}$ obejmuje powierzchnię S , to stosując twierdzenie Stokesa do Równania 1.5, γ_n można przekształcić z całki krzywoliniowej na całkę powierzchniową po S , otrzymując tym samym:

$$\gamma_n(t) = \oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = \int_S d\mathbf{S} \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})) = \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Omega}_n(\mathbf{R}), \quad (1.6)$$

gdzie:

$$\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \quad (1.7)$$

to wspomniana krzywizna Berry'ego zdefiniowana jako rotacja z wektora Berry'ego.

W przeciwieństwie do wektora potencjalnego Berry'ego, krzywizna Berry'ego jest niezmiennicza względem cechowania.⁴¹ Poza tym, podczas gdy faza Berry'ego jest nieodłącznie powiązana z zamkniętą trajekcją, krzywizna Berry'ego jako lokalna wielkość umożliwia dokładne określenie geometrycznych właściwości przestrzeni parametrów.⁴¹

Reasumując, jeśli układ kwantowy ma niezerową krzywiznę Berry'ego, to jej wartości nie można zmienić za pomocą transformacji cechowania. Fakt, że krzywizna Berry'ego nie zależy od wyboru cechowania może mieć bezpośredni wpływ na mierzalne wielkości. W kolejnym rozdziale zostanie omówiony wpływ krzywizny Berry'ego na dynamikę elektronów.

1.1.1 Wpływ krzywizny Berry'ego na dynamikę elektronów w kryształach

W przypadku układów najczęściej badanych w materii skondensowanej, tj. kryształów z okresowymi warunkami brzegowymi, parametrem, w którym ewoluje stan własny, jest przestrzeń pędu lub strefa Brillouina. Stany własne można zapisać zgodnie z twierdzeniem Blocha jako:⁴¹

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

gdzie $\mathbf{k}$ reprezentuje pęd krystaliczny, n odnosi się do indeksu pasma, a $u_k(\mathbf{r})$ jest funkcją periodyczną względem sieci Bravais.

Wszystkie wyniki przedstawione w **Rozdziale 1.1** dotyczące fazy Berry'ego i krzywizny Berry'ego mogą być odniesione do elektronowych struktur pasmowych. Mianowicie, dla zamkniętej trajektorii C w strefie Brillouina można zdefiniować fazę Berry'ego dla pewnego stanu Blocha jako:⁴¹

$$\gamma_n = \oint_C d\mathbf{k} \cdot \langle u_n(\mathbf{k}) | i\nabla_{\mathbf{k}} | u_n(\mathbf{k}) \rangle. \quad (1.9)$$

Z kolei krzywizna Berry'ego, która może być niezerowa dla niektórych pasm elektronowych wyraża się jako:⁴¹

$$\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \langle u_n(\mathbf{k}) | i\nabla_{\mathbf{k}} | u_n(\mathbf{k}) \rangle. \quad (1.10)$$

Warto w tym miejscu jeszcze raz podkreślić, że krzywizna Berry'ego stanowi lokalną wielkość w przestrzeni parametrów układu – w rozważanym kontekście jest to przestrzeń pędu. Tym samym jest wewnętrzną cechą struktury pasmowej, zależną tylko i wyłącznie od funkcji falowej. Co więcej w momencie wprowadzenia koncepcji krzywizny Berry'ego nie jest już niezbędne odwoływanie się do zamkniętej pętli, ponieważ krzywizna Berry'ego jest lokalną wielkością, niezależną od wyboru cechowania.⁴¹ Z tego względu może być odzwierciedlona w dynamice elektronów. W przypadku elektronu poruszającego się w zewnętrznym polu elektrycznym $\mathbf{E}$, prędkość może zyskać dodatkowy anomalny składnik na skutek niezerowej krzywizny Berry'ego co wyraża się jako:^{41,43}

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \times \mathbf{\Omega}_n(\mathbf{k}). \quad (1.11)$$

gdzie $\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{k})$ jest krzywizną Berry'ego dla n -tego pasma. Pierwsza składowa z prawej strony równania (1.11) to standardowy człon prędkości grupowej, który indukuje przyspieszenie w przestrzeni rzeczywistej, z dominującą składową równoległą do przyłożonego pola elektrycznego.⁴³ Natomiast człon pochodzący od krzywizny Berry'ego generuje prędkość w przestrzeni rzeczywistej, która jest prostopadła do kierunku przyłożonego pola elektrycznego.^{41,43} Zatem, fenomenologicznie wpływ niezerowej krzywizny Berry'ego w strukturach krystalicznych można porównać do efektu dodatkowego pola magnetycznego, które zmienia trajektorię elektronu, wprowadzając składową prędkości prostopadłą do przyłożonego pola elektrycznego. To z kolei skutkuje dodatkowym wkładem do przewodnictwa Halla.

Równanie 1.11 wskazuje, że do kompletnego opisu dynamiki elektronowej, oprócz energii pasma, potrzebna jest także krzywizna Berry'ego dla pasm Blocha. Wpływ krzywizny Berry'ego na właściwości fizyczne jest z kolei zależny od symetrii kryształu i związanym z nią wymogiem symetrii struktury pasmowej. W rzeczywistości w większości układów ogólny efekt krzywizny Berry'ego jest niwelowany lub musi wynosić zero ze względu na symetrię elektronowej struktury pasmowej. Stąd zasadnicze staje się ustalenie okoliczności, kiedy ten wkład nie może zostać pominięty.

W wyniku operacji odwrócenia czasu (TR z ang. *time-reversal*) $\mathbf{v}_n$, $\mathbf{k}$ w Równaniu 1.11 będą miały przeciwny znak. W związku z tym dla układów zachowujących symetrię TR

spełnione jest, że:

$$\Omega_n(-\mathbf{k}) = -\Omega_n(\mathbf{k}). \quad (1.12)$$

Z kolei w wyniku operacji inwersji $\mathbf{v}_n$, $\mathbf{k}$ i E zmieniają znak. Stąd dla układu zachowującego symetrię inwersyjną Równanie 1.11 wymaga, aby:

$$\Omega_n(-\mathbf{k}) = \Omega_n(\mathbf{k}). \quad (1.13)$$

Tym samym w kryształach, które zachowuje zarówno symetrię TR jak i inwersyjną krzywizna Berry'ego zanika. Z drugiej strony w układach, które łamią symetrię TR lub inwersyjną wkład od krzywizny Berry'ego nie zanika i może prowadzić do szeregu istotnych zjawisk fizycznych.⁴¹ W szczególności, w kontekście zjawisk omawianych w niniejszej pracy istotne jest, że materiały magnetyczne łamią symetrię TR. W efekcie, pasma w metalach magnetycznych mogą mieć niezerowe krzywizny Berry'ego. Skutkiem tego będzie pojawienie się anomalnych prędkości, skierowanych poprzecznie do przyłożonego pola elektrycznego, co spowoduje wystąpienie tzw. wewnętrznego wkładu do anomального efektu Halla (AHE, z ang. *anomalous Hall effect*).

W tym miejscu warto przytoczyć konkretny przypadek układu dwupoziomowego, którego Hamiltonian zawiera pasma rozszczepione spinowo w obecności pola wymiany oraz oddziaływania spinowo-orbitalnego (SO, z ang. *spin orbit*). Jest on zdefiniowany następująco:^{41,44–46}

$$H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \lambda(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{e}_z - \Delta \sigma_z. \quad (1.14)$$

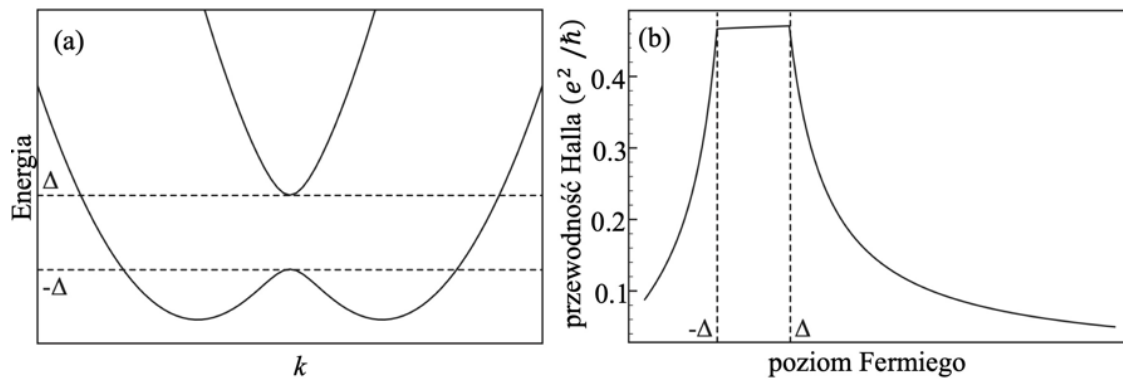
W powyższej zależności m oznacza masę efektywną, $\boldsymbol{\sigma}$ jest macierzą Pauliego, $\mathbf{e}_z$ reprezentuje wektor jednostkowy w kierunku z , λ określa siłę oddziaływania SO, a Δ definiuje pole wymiany.

Widmo energetyczne opisanego modelu składa się z dwóch poziomów o energiach $\varepsilon_{\pm} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \sqrt{\lambda^2 k^2 + \Delta^2}$, które są rozdzielone przerwą energetyczną wynikającą z rozszczepienia SO, co prezentuje Rysunek 1.2. (a). Przerwa ta, o wartości 2Δ , pojawia się w szczególnych punktach energetycznej struktury pasmowej określanych jako "*avoided crossings*".^{41,45,46} Wyraz Δ łamie symetrię względem odwrócenia czasu i sprawia, że układ jest ferromagnetyczny. Sam człon Δ nie generuje jednak prądu Halla, ponieważ łamie symetrię TR jedynie w przestrzeni spinu.^{41,44} Zatem oddziaływanie SO jest niezbędne do sprzężenia części spinowej z orbitalną.

W analizowanym kontekście krzywiznę Berry'ego można zapisać jako:⁴¹

$$\Omega_{-/+} = \mp \frac{\lambda^2 \Delta}{2(\lambda^2 k^2 + \Delta^2)^{3/2}}. \quad (1.15)$$

Taka forma przedstawienia krzywizny Berry'ego została szczegółowo wyjaśniona w pracy Di Xiao z 2010 roku.⁴¹ Krzywizny Berry'ego dla obu poziomów energetycznych mają przeciwne znaki i są skoncentrowane wokół przerwy energetycznej wynikającej z rozszczepienia SO. W kolejnym rozdziale zostanie pokazane, że wkład do przewodnictwa Halla wynikający z krzywizny Berry'ego uzyska się z całkowania po krzywiznie Berry'ego pasm w strefie Brillouina na poziomie Fermiego. Maksymalna wartość przewodności Halla jest osiągana, gdy poziom Fermiego E_F znajdzie się wewnątrz przerwy powstałej przez oddziaływanie SO, spełniając warunek $-\Delta < E_F < \Delta$. W miarę oddalania się E_F od tej przerwy, przewodność Halla szybko maleje. Przy $E_F < -\Delta$ stany energetyczne blisko $-\Delta$, które dają największy wkład do przewodności Halla są puste, natomiast dla $E_F > \Delta$ wkłady z dolnego i górnego pasma się kompensują. Powyższą teorię przedstawia Rysunek 1.2. Omawiana tendencja krzywizny Berry'ego do silnego wzmocnienia w obszarach dyspersji energetycznej, gdzie pasma są rozszczepione przez oddziaływanie SO, zostanie eksperymentalnie zbadana w **Rozdziale 7.2** niniejszej rozprawy.



Rysunek 1.2. Anomalny efekt Halla pochodzący od krzywizny Berry'ego dla dwupoziomowego układu, którego hamiltonian zawiera pasma rozszczepione spinowo w obecności pola wymiany i oddziaływania spinowo-orbitalnego. (a) Widmo energetyczne pasm rozszczepionych oddziaływaniem SO. (b) Zależność przewodności Halla od położenia poziomu Fermiego. Rysunek został zaadoptowany i zmodyfikowany z pracy Di Xiao, Ref. [41].

Krzywizna Berry'ego nie tylko wpływa na półklasyczną dynamikę elektronów pasmowych, ale również jest ściśle powiązana z materiałami topologicznymi. Definiuje bowiem niezmienniki topologiczne, które pozwalają na klasyfikację struktur pasmowych z przerwą energetyczną (izolatorów). W kolejnym rozdziale omówiona zostanie koncepcja liczby Cherna (C), która jest niezmiennikiem topologicznym dla układów łamiących symetrię TR.

1.1.2 Liczba Cherna

Liczba Cherna zdefiniowana jest jako całka z krzywizny Berry'ego po zamkniętej powierzchni.^{36,39} Powierzchnią, po której się całkuje, może być cała przestrzeń parametrów lub jej podzbiór, o ile będzie ona zamknięta. W rozważanym przypadku przestrzeni, w której ewoluuje stan własny jest przestrzeń pędu lub strefa Brillouina. Sytuacja, kiedy całkowanie $\Omega_n(\mathbf{k})$ odbywa się po przestrzeni dwuwymiarowej jest najbardziej zbliżona do teorii Gaussa- Bonnetta znanej z geometrii (patrz wstęp do **Rozdziału 1.1**, Równanie 1.1). W tym przypadku, z uwagi na periodyczność $\mathbf{k}$ w przestrzeni odwrotnej strefa Brillouina ma topologię torusa, a krzywizna Berry'ego jest rzeczywiście krzywizną, analogicznie do krzywizny Gaussa.⁴¹ W tej sytuacji całkowanie krzywizny Berry'ego po zamkniętej powierzchni, którą jest dwuwymiarowe pasmo elektronowe w strefie Brillouina, da tylko wartości dyskretne:

$$\int_{BZ} \Omega_n(\mathbf{k}) d^2\mathbf{k} = \frac{c_n}{2\pi}, \quad (1.16)$$

gdzie c_n to niezmiennik Cherna dla danego pasma. Całkowita liczba Cherna będąca sumą c_n od wszystkich zajętych pasm materiału 2D wyraża się jako:

$$C = \sum_{\text{zajęte pasma } n} c_n \quad (1.17)$$

i ma bezpośrednie powiązanie z mierzonymi wielkościami fizycznymi, jako że jest proporcjonalna do przewodności Halla. Mianowicie, przewodność Halla dla izolatora obliczana jest poprzez całkowanie prędkości poprzecznej ($\sim \Omega_n(\mathbf{k})$) po wszystkich stanach w zajętych pasmach co daje:

$$\begin{aligned} \sigma_H &= \frac{e^2}{\hbar} \sum_{\text{zajęte pasma } n} \int_{BZ} \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \Omega_n(\mathbf{k}) = \\ &= \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\text{zajęte pasma } n} c_n = \frac{e^2}{2\pi\hbar} C \quad . \end{aligned} \quad (1.18)$$

Oznacza to, że w izolatorze 2D z niezerową liczbą Cherna przewodność Halla jest skwantowana. Za pomocą powyższego równania (1.18) wyjaśniono topologiczny aspekt kwantowego efektu Halla,⁴⁷ co zostanie dokładniej omówione w kolejnym rozdziale niniejszej pracy. Ta sama formuła w późniejszym czasie pozwoliła rozpoznać topologiczną naturę wewnętrznego wkładu do anomального efektu Halla, σ_{xy}^{AHE} .⁴⁸ Ten wewnętrzny wkład w AHE można traktować jako „nieskwantowaną” wersję kwantowego efektu Halla. W ogólności jego przewodność opisuje następująca zależność:⁴¹

$$\sigma_{xy}^{AHE} = \frac{e^2}{\hbar} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \Omega_{k_x k_y}, \quad (1.19)$$

gdzie $f(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ oznacza rozkład Fermiego-Diraca.

1.2 Całkowity kwantowy efekt Halla

Całkowity kwantowy efekt Halla występuje, gdy dwuwymiarowy gaz elektronowy zostanie umieszczony w silnym, prostopadłym do płaszczyzny próbki polu magnetycznym.⁶ Wówczas kwantowanie kołowych orbit elektronów z częstością cyklotronową ω_c prowadzi do pojawienia się skwantowanych poziomów Landaua z energią $E_m = \hbar\omega_c \left(m + \frac{1}{2}\right)$. Jeśli M poziomów Landaua jest wypełnionych, a reszta pustych wtedy stany zajęte i puste oddzielone są przerwą energetyczną, tak jak ma to miejsce w izolatorze (Rys. 1.3. (a)). Jednak w przeciwieństwie do izolatora stan QHE cechuje się skwantowaną przewodnością Halla:

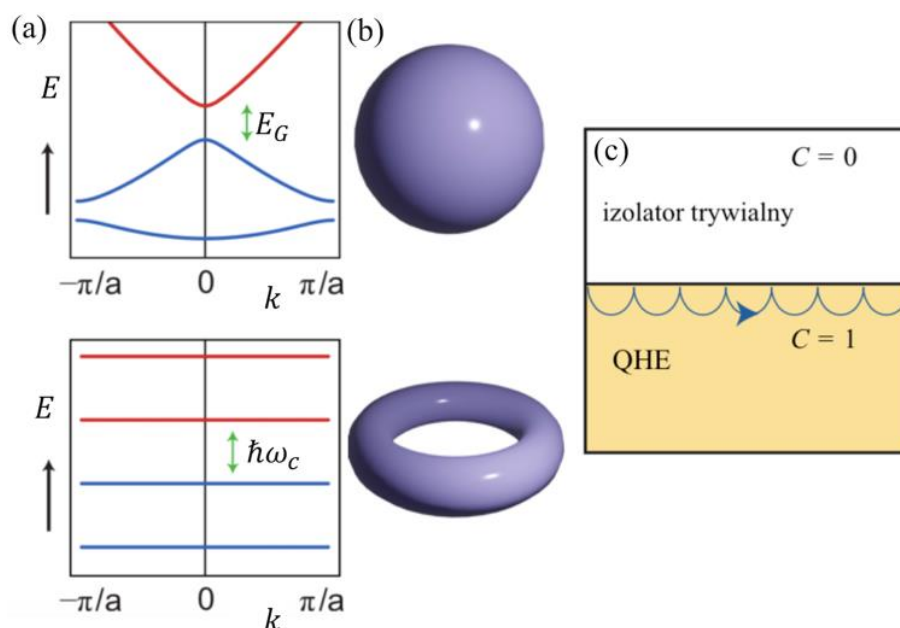
$$\sigma_H = \frac{Me^2}{2\pi h}, \quad (1.20)$$

ilekroć energia Fermiego leży w przerwie energetycznej między poziomami Landaua, lub nawet jeśli znajduje się na zlokalizowanych stanach od sąsiednich poziomów Landaua.⁴⁹ Wyniki eksperymentu wskazujące na tak dokładną kwantyzację (zmierzoną z dokładnością do $10^{-9} \frac{h}{e^2}$) są niezwykle, ponieważ w rzeczywistym układzie występują różnego rodzaju dodatkowe oddziaływania, wynikające np. z oddziaływań elektron-elektron, zanieczyszczeń, kwasi-dwuwymiarowości, potencjałów podłoża, jak również ze skończonej wielkości próbek. Okazuje się, że wszystkie one nie mają wpływu na przewodność Halla a tak dokładna kwantyzacja jest konsekwencją topologicznego aspektu QHE. Układ QHE z poziomem Fermiego leżącym pomiędzy sąsiednimi poziomami Landaua, można postrzegać jako szczególny przykład izolatora, którego elektronowa struktura pasmowa nie jest topologicznie równoważna do tej trywialnego izolatora, bądź próżni.³⁹ Topologiczną cechą odróżniającą elektronowe struktury pasmowe materiałów, ze złamaną symetrią TR, jest wspomniana już liczba Cherna. Jest ona proporcjonalna do całki z krzywizny Berry'ego po strefie Brillouina (Równania 1.16 i 1.17), i jest równa 0 dla całkowicie wypełnionego trywialnego pasma, natomiast dla poziomu Landaua przyjmuje wartość 1. Fakt, że to co odróżnia stan QHE od stanu trywialnego izolatora jest kwestią topologii, zostało wyjaśnione przez Thoulessa, Kohmoto, Nightingale'a i den Nijsa.⁴⁷ To oni, przy użyciu Formuły 1.18, wykazali bezpośredni związek przewodnictwa Halla stanu QHE z liczbą Cherna.

Tym samym wkład pojedynczego wypełnionego pasma n do σ_H określony jest przez liczbę całkowitą związaną z niezmiennikiem topologicznym. Warto przypomnieć, że topologiczny charakter wzoru na c_n (1.16) implikuje, że przewodnictwo od

poszczególnych pasm pozostanie niezmiennione, gdy potencjał zostanie zmodyfikowany w taki sposób, że pasmo n pozostanie niezdegenerowane. W przypadku gdy dwa pasma stykają się ze sobą przy zmiennym potencjale, nadal można oczekiwać, że suma przewodnictwa Halla pozostanie niezmienniona.⁵⁰ Jednakże przewodnictwo każdego z pasm może nie zostać zachowane, jeśli pasma te ponownie się rozdziela.⁵¹

Reasumując liczba Cherna, a więc i przewodnictwo Halla, jest topologicznym niezmiennikiem klasyfikującym struktury pasmowe z przerwą energetyczną. Prostym analogiem do topologicznego równoważnika Cherna klasyfikującego izolatory jest wspomniany we wprowadzeniu do tego rozdziału genus g , który służy do topologicznej klasyfikacji dwuwymiarowych powierzchni (Rys. 1.3. (b)).



Rysunek 1.3. (a) Zapełnione poziomy Landaua są oddzielone przerwą energetyczną $\hbar\omega_c$ podobnie jak ma to miejsce w strukturze pasmowej izolatora, gdzie przerwa energetyczna E_G oddziela pasma zapełnione od pustych. (b) Powierzchnie różniące się między sobą niezmiennikiem topologicznym, tzw. genusem. Dla sfery $g = 0$, a dla torusa $g = 1$. (c) Liczba Cherna C rozróżniająca dwa stany izolatorów jest podobnie jak genus niezmiennikiem topologicznym. Skutkiem czego na powierzchni styku między kwantowym stanem Halla a izolatorem trywialnym występują chiralne stan krawędziowe z $C = 1$. Panele (a) i (c) zostały zaadoptowane i zmodyfikowane z pracy M. Z. Hasan & C. L. Kane, Ref [39].

Podstawową konsekwencją topologicznej klasyfikacji izolatorów jest istnienie metalicznych stanów przewodzących na powierzchni styku, gdzie następuje zmiana topologicznego równoważnika. Takie stany krawędziowe występują między stanem QHE ($C = 1$) a próżnią ($C = 0$),³ która jest topologicznie równoważna z każdym trywialnym izolatorem (Rys. 1.3. (c)). Stany te odpowiadają za skwantowaną przewodność QHE,

ponieważ wkład każdego z nich to $\frac{e^2}{h}$. Zatem liczba Cherna jest równa liczbie stabilnych, bezprzerwowych stanów brzegowych i jednocześnie reprezentuje wartość skwantowanej przewodności Halla wyrażonej w jednostkach $\frac{e^2}{h}$. Stabilność stanów brzegowych wynika z topologicznych właściwości objętości stanu QHE. Istotą tej topologicznej ochrony jest przestrzenne rozdzielenie stopni swobody elektronu na przeciwległych krawędziach próbki. W standardowym jednowymiarowym kanale przewodnictwa, elektrony mają zdolność do poruszania się zarówno w prawo, jak i w lewo. Jednakże w przypadku QHE sytuacja jest inna: elektrony na jednej krawędzi poruszają się tylko w jednym kierunku, na przykład w prawo, podczas gdy na drugiej krawędzi poruszają się wyłącznie w kierunku przeciwnym. Taki ukierunkowany ruch określany jest mianem chiralności stanów brzegowych. W efekcie, rozpraszanie wsteczne jest tłumione, gdyż elektron na danej krawędzi nie może zmienić kierunku ruchu. Fluktuacje potencjału przy krawędzi próbki mogą powodować odchylenie kanałów krawędziowych w kierunku obszaru objętościowego. Jednakże, umiejscowienie tych kanałów na przeciwnych brzegach próbki, a więc ich makroskopowy rozdział skutecznie tłumí rozpraszanie wsteczne, ponieważ nie ma w ich lokalnym otoczeniu wystarczającej gęstości stanów dla stanów odbitych.^{52–54}

Warto zaznaczyć, że stan całkowitego QHE zdefiniowany przez liczbę Cherna jest fazą topologiczną istniejącą na skutek przyłożonego silnego zewnętrznego pola magnetycznego, łamie więc symetrię TR. W celu praktycznego wykorzystania transportu elektrycznego przez chiralne stany brzegowe w urządzeniach elektronicznych o wysokiej sprawności energetycznej dąży się do stworzenia układu, który realizuje kwantowy anomalny efekt Halla (QAHE z ang. *quantum anomalous Hall effect*) – skwantowaną wersję AHE. W QAHE stany QHE istnieją nawet w zerowym polu magnetycznym, co eliminuje konieczność generowania poziomów Landaua oraz spełnienia niekiedy rygorystycznych wymagań dotyczących ruchliwości próbek.⁵⁵ Przez długi czas wysiłki zmierzające do osiągnięcia QAHE pozostawały bezskuteczne. Powodem tego jest to, że anomalne przewodnictwo Halla nie jest skwantowane w metalach, ponieważ pasmo walencyjne jest częściowo zajęte, a zatem cała krzywizna Berry’ego nie obejmuje całej strefy Brillouina, z kolei izolatory magnetyczne z niezerową liczbą Cherna są rzadko spotykane. Przełom nastąpił wraz z odkryciem nowej klasy materii topologicznej jaką są izolatory topologiczne (TI z ang. *topological insulators*), która zdefiniowana jest przez inny niezmiennik topologiczny, mogący istnieć przy zachowaniu symetrii TR. W kolejnych dwóch rozdziałach zostaną przedstawione najważniejsze właściwości

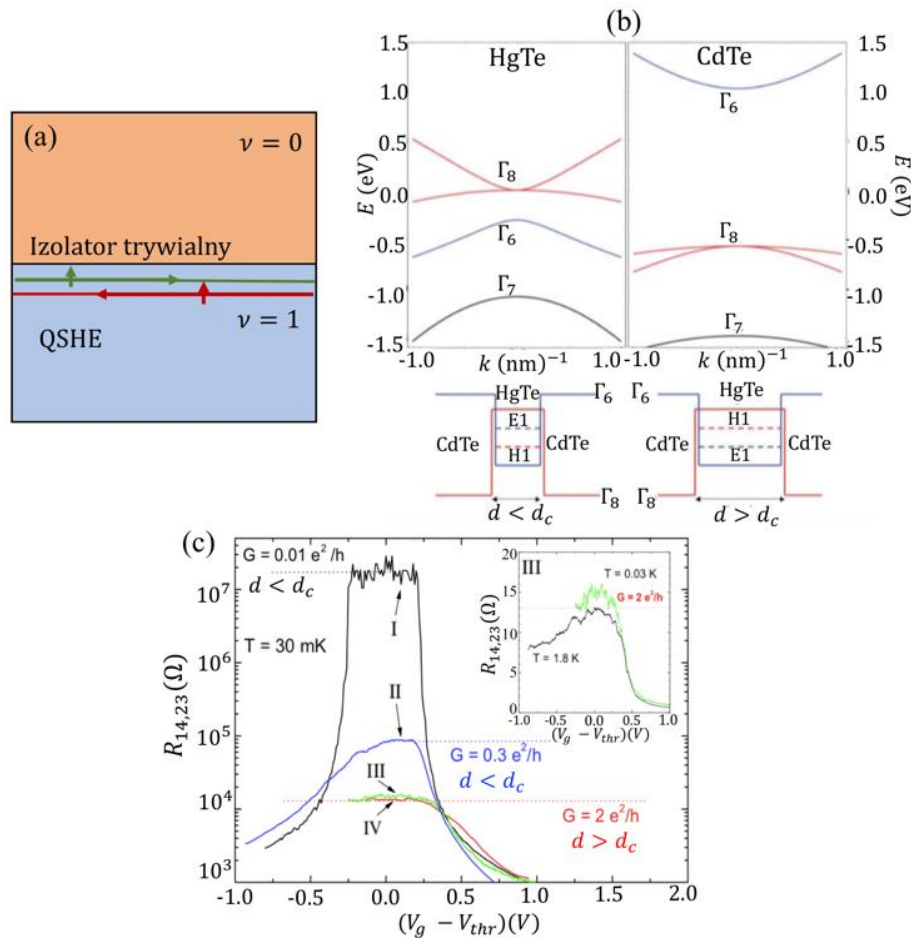
dwuwymiarowych (2D) i trójwymiarowych (3D) izolatorów topologicznych, natomiast w **Rozdziale 1.5** zostanie omówiona idea realizacji QAHE w trójwymiarowym TI.

1.3 Kwantowy spinowy efekt Halla, izolator topologiczny 2D

Po zrozumieniu topologicznej natury kwantyzacji w zjawisku Halla zaczęto poszukiwać faz topologicznych, które mogą istnieć bez przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego łamiącego symetrię TR. Przełom nastąpił w 2005 roku, kiedy to po raz pierwszy przedstawiono koncepcję niemagnetycznego izolatora topologicznego 2D, realizującego kwantowy spinowy efekt Halla (QSHE, z ang. *quantum spin Hall effect*), który nie wymaga obecności pola magnetycznego do indukowania cech topologicznych.^{56–58} Model składa się zasadniczo z dwóch kopii kwantowego izolatora Halla o przeciwnym przewodnictwie Halla, przeciwnym spinie oraz przeciwnym kierunku pola magnetycznego. Taka konfiguracja generuje chronioną symetrię TR helikalne stany krawędziowe, w których nośniki o przeciwnych spinach propagują się w odwrotnych kierunkach (Rys. 1.4. (a)). Zatem w QHSE, w przeciwieństwie do QHE, elektrony na danej krawędzi mogą przemieszczać się w obu kierunkach. Sprzężenie spinu z ruchem orbitalnym jest efektem relatywistycznym najbardziej uwydatnionym w oddziaływaniach z ciężkimi atomami. Pomimo, że oddziaływanie spinowo-orbitalne istnieje we wszystkich materiałach, nie każdy z nich jest izolatorem topologicznym. W 2006 roku Bernevig, Hughes i Zhang zaproponowali ogólny mechanizm znajdowania izolatorów topologicznych jednocześnie przewidując, że studnie kwantowe tellurku rtęci (HgTe) są izolatorem topologicznym powyżej pewnej krytycznej grubości d_c .⁵⁷ Mechanizmem tym jest inwersja pasm, która polega na odwróceniu standardowej kolejności pasma walencyjnego i przewodnictwa, co jest efektem silnego oddziaływania spinowo-orbitalnego.⁵⁷

W typowych półprzewodnikach pasmo przewodnictwa jest utworzone z elektronów na orbitalach s , podczas gdy pasmo walencyjne tworzą elektrony na orbitalach p . Jednak w przypadku niektórych związków, jak HgTe, składających się z ciężkich atomów, sprzężenie spinowo-orbitalne (SOC, z ang. *spin-orbit coupling*) jest na tyle silne, że pasmo powstałe z orbitali p (Γ_8) zostaje wypchnięte powyżej pasma uformowanego z orbitali s (Γ_6), co skutkuje odwróconą strukturą pasmową (Rys. 1.4. (b)). Studnie kwantowe HgTe można uzyskać przez umieszczenie materiału HgTe pomiędzy warstwami tellurku kadmu (CdTe), który ma podobną stałą sieci natomiast dużo słabsze SOC. Kiedy warstwa HgTe jest cienka, studnię kwantową cechuje normalny porządek pasm, o którym decyduje CdTe (Rys. 1.4. (b)). Wówczas podpasmo przewodnictwa typu s (E_1) znajduje się powyżej

podpasma walencyjnego typu p (H1). Z kolei dla szerokiej studni występuje odwrotna kolejność podpasz. ⁵⁷ Grubość warstwy HgTe potrzebnej do inwersji pasm przewidziano na $d_c \sim 6.4$ nm. To teoretyczne założenie zostało potwierdzone w 2007 roku w pracy Königa, gdzie zaobserwowano kwantyzację przewodnictwa podłużnego do wartości $2e^2/h$ (wkład od dwóch krawędzi studni kwantowej, po e^2/h od każdej) w zerowym polu magnetycznym, co jest zatem zgodne z transportem kwantowym przez helikalne stany krawędziowe (Rysunek 1.4. (c)). ⁷



Rysunek 1.4. (a) Helikalne stany krawędziowe, które powstają na powierzchni styku stanu QSHE i trywialnego izolatora, niezmiennik ν to równoważnik topologiczny klasyfikujący izolatory topologiczne Z_2 . (b – c) Eksperyment na studniach kwantowych HgTe/CdTe. (b) *U góry*: objętościowa struktura energetyczna dla HgTe i CdTe w pobliżu punktu Γ , *u dołu*: studnia kwantowa CdTe-HgTe-CdTe w reżimie normalnym oraz w reżimie odwróconym. Dla studni kwantowych cieńszych niż grubość krytyczna $d < d_c$, energia podpasma przewodnictwa o najniższej energii, E1, jest wyższa niż energia podpasma walencyjnego o najwyższej energii, H1. Natomiast dla $d > d_c$ kolejność pasm H1 i E1 jest odwrócona. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy B. A. Bernevig i in. Ref [57]. (c) Rezystancja dwóch par kontaktów zmierzona w funkcji napięcia bramki, które steruje położeniem poziomu Fermiego przez przerwę w objętości. Próbkę I, dla której $d < d_c$, wykazuje zachowanie izolujące, podczas gdy próbki III i IV pokazują skwantowany transport związany ze stanami krawędziowymi. Panel (c) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy König i in., Ref [7].

Topologiczna ochrona bezprzerwowych stanów krawędziowych

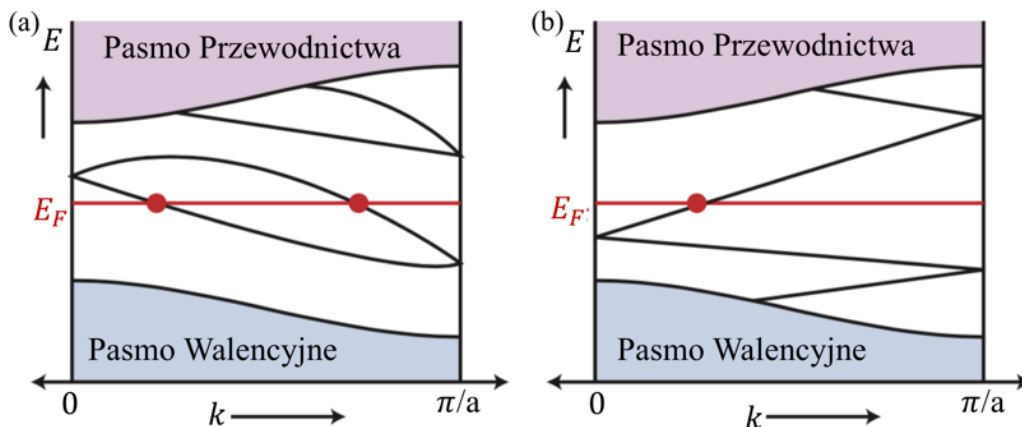
Pojawienie się bezprzerwowych stanów brzegowych w QSHE wynika ze zmiany kolejności pasm w objętości struktury pasmowej, co jest efektem silnego oddziaływania spinowo-orbitalnego. Niemniej jednak to nie jest jedyny wymóg, który musi zostać spełniony, aby zaistniała faza dwuwymiarowego izolatora topologicznego. Jako że układ QSHE jest symetryczny względem odwrócenia czasu, całkowita liczba Cherna materiału 2D (zsumowana po wszystkich zajętych pasmach) musi wynosić 0, ponieważ spełniony jest warunek, że $\Omega_n(-\mathbf{k}_o) = -\Omega_n(\mathbf{k}_o)$ (Rozdział 1.1.1).⁵⁹ Liczba Cherna nie może zatem służyć do klasyfikacji faz topologicznych, w których zachowana jest symetria TR. Do opisu klas topologicznych układów z symetrią TR przypisano inny równoważnik topologiczny jakim są liczby Z_2 .⁵⁹ Dwuwymiarowy izolator topologiczny opisany jest jedną liczbą topologiczną Z_2 , która może przyjmować jedynie wartość 0 lub 1, co oznacza, że bezprzerwowe stany brzegowe są odpowiednio topologicznie trywialne lub topologicznie chronione. Kluczem do zrozumienia tej nowej klasy topologicznej jest zbadanie roli symetrii TR dla cząstek o spinie $\frac{1}{2}$. W przypadku cząstek o spinie połówkowym, wielocząstkowy operator odwrócenia czasu podniesiony do kwadratu ma wartość minus jeden, $\mathcal{T}^2 = -1$.⁶⁰ Właściwość ta ma fundamentalne znaczenie i prowadzi do twierdzeniem Kramersa, które stanowi, że dla każdej energii w układzie o nieparzystej liczbie cząstek o spinie połówkowym istnieją co najmniej dwa stany zdegenerowane. Ponadto, elementy macierzowe zakłóceń jednocząstkowych, które są niezmiennicze wobec symetrii TR, pomiędzy dwoma zdegenerowanymi stanami Kramersa muszą zanikać identycznie.^{59,61} Tym samym wszelkie rozpraszania wsteczne lub hybrydyzacja między stanami tworzącymi pary Kramersa są zabronione. Stabilność stanów brzegowych w QSHE wynika bezpośrednio z właściwości $\mathcal{T}^2 = -1$ dla cząstek o spinie $\frac{1}{2}$. Przeciwnie poruszające się stany na tej samej krawędzi tworzą pary Kramersa.^{59,60} Oznacza to, że żadne zaburzenie zachowujące symetrię względem odwrócenia czasu nie może spowodować rozproszenia wstecznego helikalnego stanu brzegowego. W efekcie każdy helikalny stan krawędziowy dostarcza przewodnictwa podłużnego o wartości e^2/h . Zatem podczas gdy w QHE mechanizmem umożliwiającym przestrzenne rozdzielanie ruchu elektronów na krawędziach próbki jest zewnętrzne pole magnetyczne, w QSHE osiągnięte jest to za sprawą SOC, które zachowuje symetrię TR.^{39,56,62}

W kontekście energetycznej struktury pasmowej, twierdzenie Kramersa postuluje przecinanie się stanów krawędziowych w punktach pędu w strefie Brillouina, które są niezmiennicze w czasie. W tych osobliwych punktach ($k = \pm \pi/a, 0$) widmo musi być

podwójnie zdegenerowane, natomiast dla innych wartości k degeneracja jest zniesiona na skutek sprzężenia spinowo-orbitalnego.⁵⁹ Istnieją dwie możliwości połączenia punktów $k = 0$ i $k = \pm \pi/a$, a tym samym przecięcia przez stany krawędziowe leżące w przerwie energetycznej poziomowi Fermiego, Rysunek 1.5. (a) – (b).⁵⁹ Gdy pary Kramersa przecinają poziom Fermiego parzystą liczbę razy, przemieszczenie poziomu Fermiego może wyeliminować wszystkie punkty przecięcia (Rys. 1.5. (a)). W tym wypadku stany są podatne na zaburzenia i w konsekwencji trywialne topologicznie ($Z_2 = 0$). W drugim przypadku, gdy pasma przecinają poziom Fermiego nieparzystą liczbę razy, przecięcie poziomu Fermiego jest zawsze zapewnione (Rys. 1.5. (b)). Prowadzi to do obecności bezprzerwowych stanów elektronowych, niewrażliwych na niemagnetyczne zaburzenia i topologicznie chronionych symetrią TR ($Z_2 = 1$). Do wyznaczenia niezmiennika Z_2 można posłużyć się wieloma równoważnymi formułami matematycznymi.^{59,63–69} W szczególności zaproponowana przez L. Fu i C. L. Kane metoda wyznaczania niezmiennika Z_2 jest w praktyce bardzo zbliżona do obliczania liczby Cherna. Przedstawiona przez nich formuła wyraża się następującym wzorem:⁶³

$$Z_2 = \frac{1}{2\pi} \sum_n \text{zajetych pasm} \left(\oint_{\frac{1}{2}BZ} \mathbf{A}_n \cdot d\mathbf{k} - \int_{\frac{1}{2}BZ} \boldsymbol{\Omega}_n d^2\mathbf{k} \right) = 0 \text{ lub } 1, \quad (1.21)$$

gdzie całkowanie po krzywiźnie Berry’ego odbywa się po połowie strefie Brillouina, a całkowanie po wektorze potencjalnym Berry’ego odbywa się wokół połowy granicy strefy Brillouina. Tak więc faza Berry’ego definiuje zarówno niezmiennik topologiczny dla układów zachowujących jak i łamiących symetrię TR.



Rysunek 1.5. Stany elektronowe na krawędzi dwuwymiarowego izolatora topologicznego Z_2 o różnym sposobie połączenia. Jako że układ zachowuje symetrię TR, pokazana jest połowa strefy Brillouina. Dla przypadku (a) stany powierzchniowe przecinają poziom Fermiego E_F parzystą liczbę razy i takie ich połączenie jest topologicznie trywialne ($Z_2 = 0$). Z kolei w (b) liczba punktów przecięć E_F jest nieparzysta, co prowadzi do topologicznie chronionych, bezprzerwowych stanów na granicy ($Z_2 = 1$). Rysunek ten został zaadoptowany i zmodyfikowany z pracy M. Z. Hasan & C. L. Kane, Ref [39].

Na zakończenie tego rozdziału warto podkreślić, że w odróżnieniu od stanu QHE stabilność kwantyzacji przewodnictwa w QSHE jest bardziej problematyczna. Jak wspomniano wcześniej w przypadku zaburzeń niemagnetycznych, które zachowują symetrię odwrócenia czasu, stany krawędziowe QSHE są odporne na jednocząstkowe rozpraszanie wsteczne. W takim kontekście konwersja modu helikalnego na jego odpowiednik w dublecie Kramersa nie jest dozwolona bez zmiany spinu. Niemniej jednak, realne właściwości transportowe układów QHSE okazują się bardziej skomplikowane niż przedstawiony powyżej obraz jednocząstkowy. Oczekiwana wartość przewodnictwa $2e^2/h$ została dotychczas potwierdzona eksperymentalnie jedynie dla próbek o niewielkich rozmiarach: w przypadku studni kwantowej HgTe^{7,70} oraz studni kwantowej InAs/GaSb⁷¹ długość kanału przewodzenia miała poniżej $10\ \mu m$, a w przypadku monowarstwy WTe₂⁷² nie przekraczała $100\ nm$. Wskazuje to na obecność procesów rozpraszania wielocząstkowego fermionów helikalnych, które mogą wystąpić bez zmiany stanu topologicznego w objętości lub zerwania symetrii TR. Chociaż przedstawiono wiele potencjalnych mechanizmów odpowiedzialnych za złamanie kwantyzacji przewodnictwa w układach QHSE, zarówno w obecności domieszek niemagnetycznych,^{61,72–83} jak i magnetycznych,^{84–91} to pełne zrozumienie wyników eksperymentalnych wciąż jest przedmiotem intensywnych badań. Tym samym, aby w praktyce wykorzystać bezdyssypacyjny kanały przewodnictwa warto się skupić na układach realizujących chiralne stany krawędziowe, charakteryzujące się większą stabilnością. Właśnie trójwymiarowe izolatory topologiczne, opisane w następnym rozdziale, oferują możliwość realizacji takich stanów. Szczegóły tej kwestii zostaną omówione w **Rozdziale 1.5**.

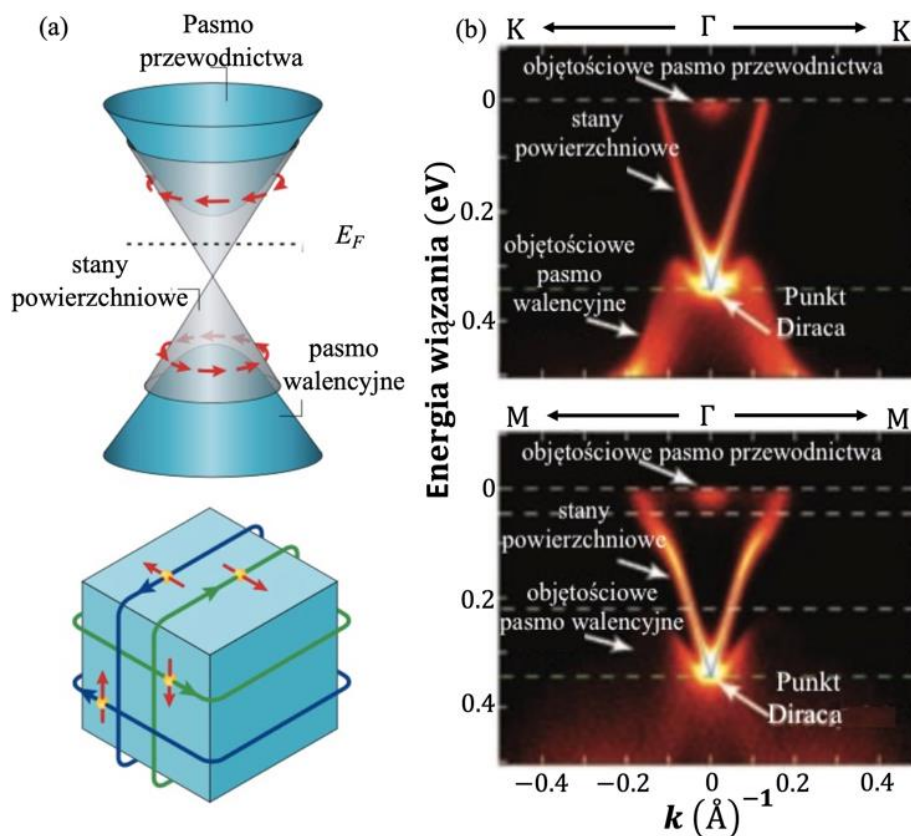
1.4 Izolator topologiczny 3D

Nieziemiennik topologiczny Z_2 ma nietrywialne uogólnienie do wyższych wymiarów, które prowadzi do realizacji trójwymiarowych izolatorów topologicznych. Charakteryzują się one przerwą energetyczną w swojej objętości i bezprzerwowymi stanami 2D na powierzchni.^{65,92,93} W kontekście struktury pasmowej przejście z układu 2D do 3D jest ściśle związane z ewolucją dwóch jednowymiarowych pasm Diraca, typowych dla helikalnych stanów krawędziowych, do ciągłych stożków Diraca reprezentujących stany powierzchniowe (Rys. 1.6).

W przypadku stanów powierzchniowych izolatorów topologicznych, nie obserwuje się degeneracji spinowej, z wyjątkiem punktu Diraca. Ponieważ stany w k i $-k$ mają przeciwne spiny, spin musi obracać się wraz z k wokół stożka Diraca (Rys. 1.6. (a)).

Niedługo po teoretycznych przewidywaniach, faza izolatora topologicznego 3D została potwierdzona między innymi w związkach Bi_2Sb_3 i Bi_2Te_3 .^{8,9} Eksperymentalna weryfikacja była możliwa dzięki kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej (ARPES, z ang. *angle-resolved photoemission spectroscopy*), która pozwala na obserwację powierzchniowej elektronowej struktury pasmowej badanego kryształu. Pomiar ARPES uwidocznił liniową dyspersję Diraca stanów powierzchniowych (Rys. 1.6. (b)) oraz przerwę energetyczną w objętości.

W przypadku izolatorów topologicznych 3D, podobnie jak dla układów 2D, można zdefiniować niezmiennik topologiczny Z_2 , jednak w tym przypadku jest on bardziej złożony. W dwóch wymiarach Z_2 jest interpretowane w kategoriach liczby par Kramersa (**Rozdział 1.3**), które przecinają energię Fermiego, E_F . Z kolei w trzech wymiarach liczba Z_2 jest opisywana przez cztery niezależne niezmienniki topologiczne ν_0 , ν_1 , ν_2 i ν_3 i jest interpretowana jako liczba zdegenerowanych przecięć pasm Kramersa (z ang. *Kramer's degenerate band crossings*) na powierzchni objętości.^{92,94} Niezmiennik ν_0 jest tzw. silnym niezmiennikiem topologicznym, natomiast ν_1 , ν_2 oraz ν_3 to tzw. niezmienniki słabe. Niezmiennik topologiczny ν_0 określa czy powierzchnia Fermiego zawiera parzystą, czy nieparzystą liczbę punktów degeneracji Kramersa. W przypadku, kiedy liczba punktów degeneracji jest nieparzysta, to $\nu_0 = 1$ i układ jest silnym izolatorem topologicznym. Wówczas wszystkie stany powierzchniowe są topologicznie chronione. Jeśli $\nu_0 = 0$, a $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \neq 0$ wtedy badany układ nazywany jest słabym izolatorem topologicznym, w którym to chronione topologicznie stany powierzchniowe występują tylko na niektórych zakończeniach powierzchni. Natomiast kiedy każdy niezmiennik ν_i ma wartość 0, to układ jest izolatorem trywialnym.^{92,94} Zarówno Bi_2Se_3 jak i Bi_2Te_3 należą do silnych izolatorów topologicznych.



Rysunek 1.6. Struktura elektronowa izolatora topologicznego 3D. (a) *U góry*: dyspersja Diracowska charakteryzująca bezmasowy stan powierzchniowy jest ściśle skorelowana z kierunkiem spinu i kierunkiem pędu. Pasmo stanu powierzchniowego o charakterze heliakalnym łączy ze sobą objętościowe pasmo walencyjne i objętościowe pasmo przewodnictwa. *U dołu*: obraz stanów powierzchniowych izolatora topologicznego 3D w przestrzeni rzeczywistej. (b) Powierzchniowa struktura energetyczna Bi_2Te_3 zmierzona dzięki technice ARPES. Pomiary uwidocznily liniową dyspersję stanów powierzchniowych (stożek Diraca). Panel (a) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy Y. Tokura i in., Ref. [95]. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy Y. L. Chen i in., Ref. [9].

1.5 Kwantowy anomalny efekt Halla

Kwantowy anomalny efekt Halla (QAHE, z ang. *quantum anomalous Hall effect*) został po raz pierwszy zaproponowany w 1988 roku.¹⁴ W swojej pracy Haldane przewiduje, że QAHE może wystąpić w sieci grafenowej ze zmiennym wewnętrznym polem magnetycznym.¹⁴ W tym wypadku, ponieważ zmienne przestrzennie pole magnetyczne łamie symetrię TR, liczba Cherna jest niezerowa. W efekcie czego skwantowana przewodność Halla $\sigma_H = \frac{e^2}{2\pi h} C$ z $C = 1$ może wystąpić bez konieczności tworzenia poziomów Landaua. Niemniej jednak w praktyce taki układ jest trudny do realizacji. Dopiero odkrycie izolatorów topologicznych 3D ponownie wzbudziło zainteresowanie zagadnieniem QAHE, ponieważ zaproponowano, że może on wystąpić w magnetycznych izolatorach topologicznych (MTI, z ang. *magnetic topological insulators*).

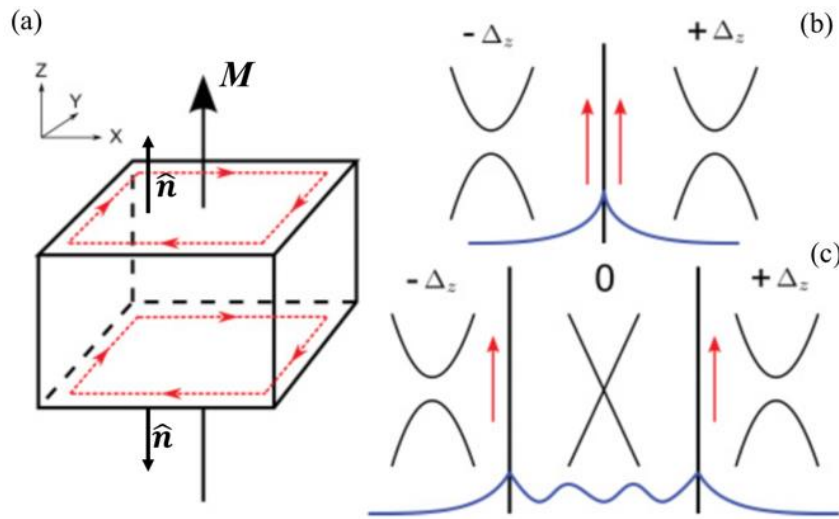
Trójwymiarowy izolator topologiczny, bez wprowadzenia magnetyzmu, charakteryzuje się przerwą energetyczną w objętości oraz topologicznymi, bezprzerwowymi stanami powierzchniowymi, które chronione są symetrią TR (Rys. 1.6). W przypadku wprowadzenia do układu uporządkowania magnetycznego z łatwą osią namagnesowania skierowaną prostopadłe do powierzchni próbki, TR zostanie złamana. W efekcie tego nastąpi otwarcie się przerw energetycznych na górnej i dolnej powierzchni izolatora topologicznego 3D. W rezultacie każda z tych powierzchni przekształci się w fazę z niezerową liczbą Cherna, co ilustruje Rysunek 1.7. Ze względu na odwrotną lokalną podstawę zdefiniowaną względem kierunku normalnego $\hat{n}$ (Rys. 1.7. (a)), zmodyfikowane Hamiltoniany dla diracowskich stanów powierzchniowych na górnej i dolnej powierzchni można zapisać jako:^{95,96}

$$H = \pm v_F \hbar (-k_y s_x + k_x s_y) + \Delta_z s_z, \quad (1.22)$$

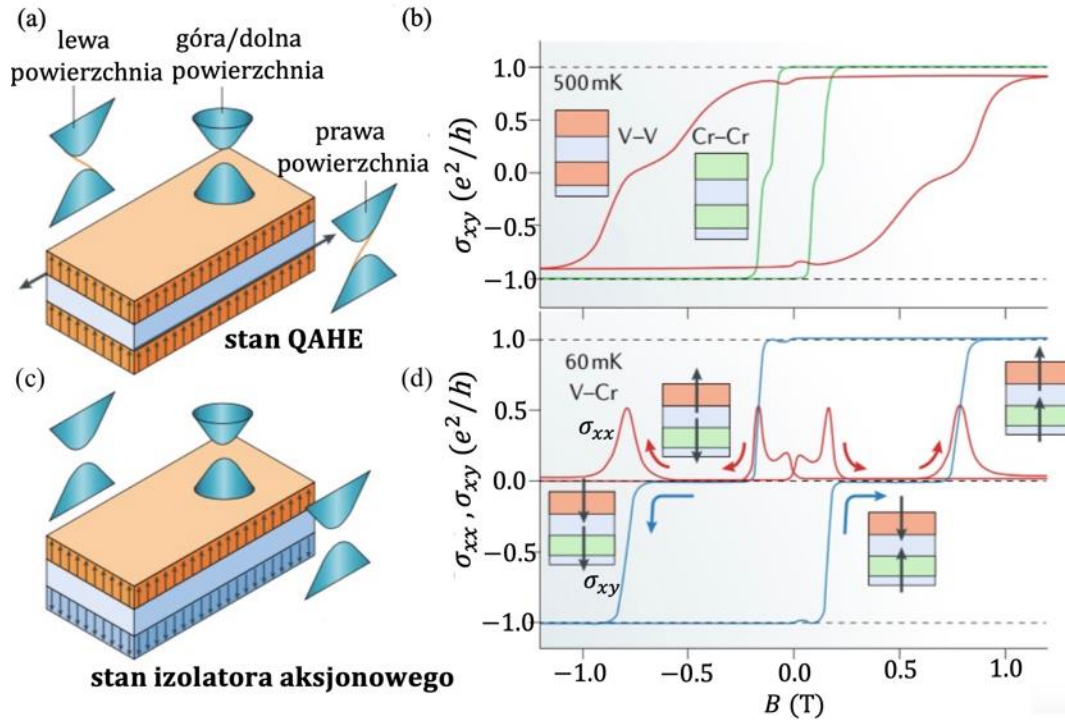
gdzie $\pm$ oznacza powierzchnię górną/dolną, v_F jest prędkością Fermiego, s_i to macierz Pauliego dla spinu, natomiast $\Delta_z s_z$ to człon masowy. Masywne fermiony Diraca na górnej i dolnej powierzchni mają przeciwne masy $\pm \frac{\Delta_z}{v_F^2}$.⁹⁶ Ponieważ powierzchnie boczne w układzie magnetycznego izolatora topologicznego 3D są równoległe do momentów magnetycznych, ich topologiczne pasma powierzchniowe pozostają bezmasowe (bezprzerwowe). Stąd bezprzerwowa powierzchnia boczna pełni rolę ściany domenowej, która oddziela dwie topologicznie różne fazy (Rys. 1.7). W skrajnym przypadku, gdy próbka ma znikomą grubość wzdłuż kierunku z a sprzężenie między górną i dolną powierzchnią zostanie pominięte, wówczas system jest lokalnie równoważny strukturze ściany domenowej, w której masa fermionu Diraca zmienia znak z dodatniego na ujemny (Rys. 1.7. (b)).⁹⁶ Wymuszona zmiana topologii pasma prowadzi do zamknięcia przerwy energetycznej wokół ściany domenowej i powstania bezprzerwowego modu na powierzchni styku dwóch różnych faz topologicznych. Mod ten tworzy idealny, jednowymiarowy chiralny kanał krawędziowy o skwantowanej przewodności e^2/h (Rys. 1.7. (b)).

Gdy grubość próbki wzdłuż kierunku z jest skończona, dwa obszary z masywnymi fermionami Diraca są oddzielone skończonym obszarem z bezmasowymi fermionami Diraca, co odpowiada konfiguracji pokazanej na Rysunku 1.7. (c). W tym przypadku elektrony w obszarze metalicznym utworzą podpasma na skutek uwięzienia między izolującymi domenami. Wszystkie podpasma przecinające powierzchnię Fermiego będą miały wpływ na właściwości transportowe i utworzą efektywny chiralny stan

krawędziowy.⁹⁶ Tym samym na granicy między powierzchnią boczną a powierzchnią górną/dolną zostaną uwięzione połówkowo skwantowane, chiralne kanały krawędziowe, każdy o przewodności $\sigma_H = \pm \frac{e^2}{2h}$.⁹⁶ Znak przewodności zależy od kierunku namagnesowania. Gdy momenty magnetyczne na górnej i dolnej powierzchni mają ten sam zwrot, dochodzi do sumowania stanów chiralnych, co prowadzi do całkowitej liczby Cherna równej 1. W efekcie uzyskuje się stan QAHE (Rys. 1.8. (a) i (b)). Natomiast, jeśli momenty magnetyczne na górnej i dolnej powierzchni mają przeciwny zwrot, chiralne stany krawędziowe pochodzące z każdej z tych powierzchni poruszają się w przeciwnych kierunkach, co prowadzi do ich wzajemnej anihilacji, w wyniku czego liczba $C = 0$. W tej sytuacji obserwuje się stan izolatora aksjonowego (z ang. *axion insulator state*) (Rys. 1.8. (c) i (d)).⁹⁵



Rysunek 1.7. (a) Schemat izolatora topologicznego 3D z namagnesowaniem $\mathbf{M}$ skierowanym prostopadle do płaszczyzny próbki, które prowadzi do utworzenia chiralnych stanów na krawędziach górnej i dolnej powierzchni. (b) Chiralny stan krawędziowy utworzony wokół ściany domenowej pomiędzy dwuwymiarowymi fermionami Diraca o masach dodatniej i ujemnej. Zilustrowana jest także funkcja falowa. Strzałka wskazuje przepływ prądu krawędziowego. (c) Kiedy ściana domenowa przekształca się w metaliczne pasmo o określonej szerokości, stan krawędziowy rozdziela się na dwie części, które są skoncentrowane wokół dwóch granic. Rysunek zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy R.-L. Chu i in., Ref.[96].



Rysunek 1.8. (a) Schematyczne przedstawienie stanu QAHE w trójwymiarowym izolatorze topologicznym z wprowadzonymi domieszkami magnetycznymi. Kierunki namagnesowania na górnej i dolnej warstwie magnetycznej są równoległe. (b) Realizacja QAHE w symetrycznie domieszkowanych heterostrukturach izolatora topologicznego $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (BST) z użyciem wanadu (różowy) i chromu (zielony). Cechą charakterystyczną QAHE jest kwantyzacja przewodności Halla $\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h}$ przy braku pola magnetycznego. (c) Schematyczne przedstawienie stanu izolatora aksjonowego w trójwymiarowym izolatorze topologicznym z wprowadzonymi domieszkami magnetycznymi. Kierunki namagnesowania na górnej i dolnej warstwie magnetycznej są antyrównoległe. (d) Realizacja stanu izolatora aksjonowego w domieszkowanych wanadem (różowy) i chromem (zielony) heterostrukturach izolatora topologicznego BST. Wykres ilustruje zależność przewodności podłużnej (σ_{xx}) i poprzecznej (σ_{xy}) od pola magnetycznego B . Cechą charakterystyczną izolatora aksjonowego są zerowe plateau przewodności Halla (σ_{xy}) z jednoczesnym zanikiem przewodnictwa podłużnego σ_{xx} . Rysunek został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy Y. Tokura i in., Ref. [95].

Reasumując, aby zrealizować QAHE konieczne jest wprowadzenie porządku ferromagnetycznego do TI, przy czym oś łatwego namagnesowania powinna być skierowana poza płaszczyznę próbki. Następnie musi wystąpić otwarcie się przerwy energetycznej na topologicznej powierzchni. Przerwa ta jest indukowana przez oddziaływanie wymienne między wprowadzonym do TI namagnesowaniem a elektronami na stanach powierzchniowych. Opisuje to człon masowy w Równaniu (1.22) dany zależnością:⁹⁵

$$\Delta_z s_z \equiv -J n_s \bar{S}_z s_z, \quad (1.23)$$

gdzie J oznacza stałą wymiany między składową s_z spinu elektronów Diraca a zlokalizowanym spinem S , n_s jest gęstością powierzchniową zlokalizowanych spinów z średnią składową $\bar{S}_z$ wzdłuż kierunku z .⁹⁵ Następnie poziom Fermiego musi zostać dostrojony do wnętrza przerwy objętościowej, jak i przerwy w punkcie Diraca, aby wyeliminować przewodnictwo pochodzące z objętości i z wewnętrznego obszaru powierzchni, pozostawiając przewodzenie jedynie po krawędziach powierzchni.

Jednym ze sposobów wprowadzenia magnetyzmu do izolatorów topologicznych 3D jest domieszkowanie ich atomami metali przejściowych z grupy 3d. Takie podejście wynika z doświadczeń i wiedzy zgromadzonej podczas intensywnych badań nad rozcieńczonymi półprzewodnikami magnetycznymi.^{97,98} Dzięki tej metodzie dalekozasięgowy porządek ferromagnetyczny został osiągnięty w rodzinie izolatorów topologicznych Bi_2Se_3 , do której należą Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 ,^{15,99–104} umożliwiając realizację QAHE.^{103,104} W próbkach MTI, analizowanych w tej pracy, wprowadzenie magnetyzmu osiągnięto właśnie przez domieszkowanie trójwymiarowych izolatorów topologicznym jonami magnetycznymi.

Podsumowując, wszystkie klasyczne efekty Halla mają swoje kwantowe odpowiedniki. Ich zrozumienie wymagało zastosowania koncepcji topologii do opisu elektronowej struktury pasmowej, co w istotny sposób poszerzyło wiedzę na temat dynamiki elektronów w ciałach stałych. Stan QHE realizuje niewrażliwe na rozpraszanie chiralne stany krawędziowe w wyniku działania silnego zewnętrznego pola magnetycznego. W QSHE nośniki w bezprzerwowym stanach krawędziowych mogą propagować się w obu kierunkach, z przeciwnymi spinami dla przeciwnych pędów (stany te są helikalne). Z kolei QAHE można uznać za zredukowaną wersję QSHE, w którym to na skutek obecności wewnętrznego namagnesowania, pojawia się pojedynczy chiralny kanał krawędziowy w pełni spolaryzowany spinowo. Bezstratne i spolaryzowane spinowo prądy krawędziowe, które mogą występować bez konieczności stosowania zewnętrznych pól magnetycznych, są niezwykle pożądane z myślą o zastosowaniu w urządzeniach o niskim zużyciu energii oraz w balistycznych interkonektorach w klasycznych i kwantowych technologiach informacyjnych.^{55,105–107} Głównym problemem pozostaje jednak bardzo niska temperatura robocza obecnych układów MTI realizujących QAHE. Istnieją dwie skale energetyczne, które decydują o temperaturze, w jakiej możliwe jest zaobserwowanie QAHE – są to temperatura Curie i przerwa energetyczna w punkcie Diraca. Aktualne prace skupiają się na poprawie tych dwóch skal energetycznych poprzez dobór nowych materiałów topologicznych, substratów i domieszek magnetycznych. Wiąże się to z koniecznością

dalszego rozwoju w dziedzinie inżynierii materiałowej, jak również dogłębnego zrozumienia mechanizmów odpowiadających za magnetyzm w poszczególnych układach MTI.

Niniejsza praca skupia się na izolatorze topologicznym Bi_2Te_3 domieszkowanym jonami manganu Mn, który to w ostatnim czasie stał się jednym z intensywniej badanych układów MTI do realizacji QAHE. W odpowiednich warunkach wzrostu domieszki Mn w sposób samoistny organizują się w warstwy septetowe (SL, z ang. *septuple layer*) MnBi_2Te_4 , które są przeplatane z warstwami kwintetowymi (QL, z ang. *quintuple layer*) materiału gospodarza – Bi_2Te_3 . Takie uporządkowane układy^{26,27,29,108,109} są niezwykle pożądane do realizacji wysokotemperaturowego QAHE. W następnej części pracy przedstawione zostaną aktualne postępy w badaniach teoretycznych i eksperymentalnych nad tymi magnetycznymi izolatorami topologicznymi. Omówione będą także wyzwania stojące za uzyskaniem kontrolowanego dostępu do efektów topologicznych, które w nich występują.

2 Magnetyczne izolatory topologiczne oparte na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn

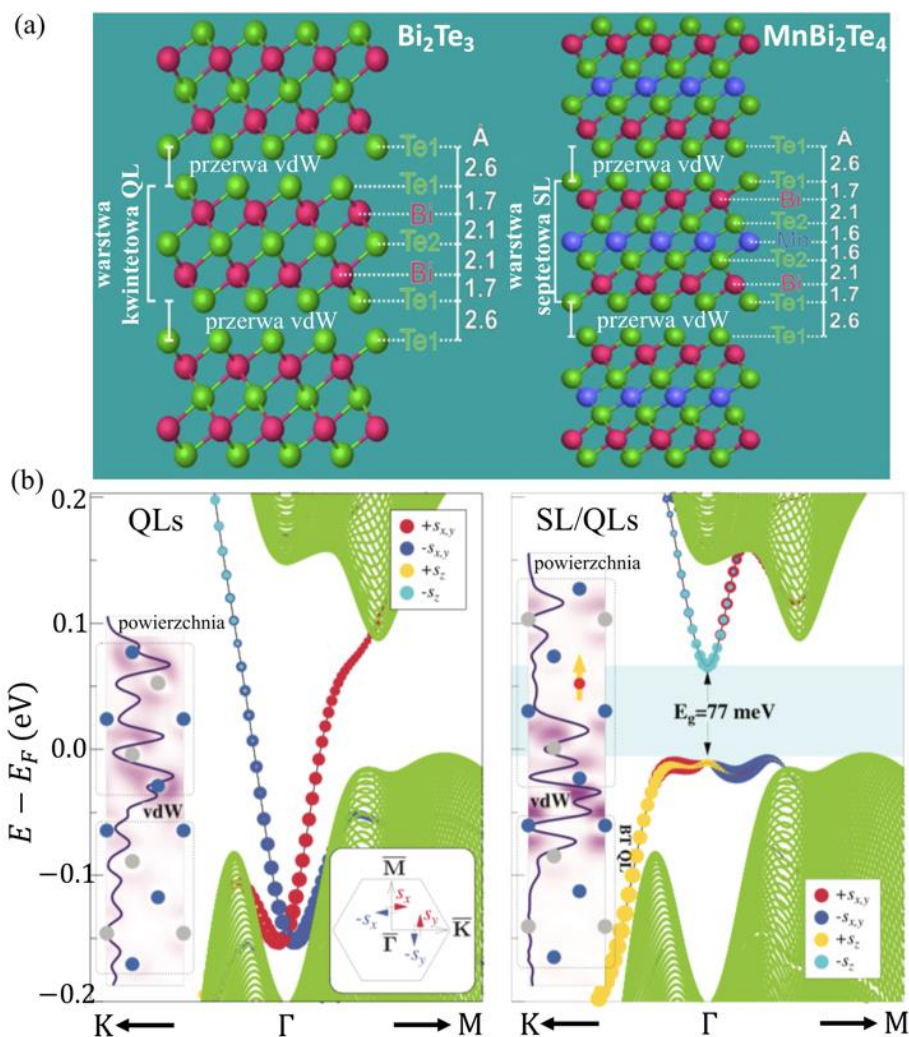
Jak zostało omówione w **Rozdziale 1.5**, wprowadzenie magnetyzmu do izolatorów topologicznych 3D pozwala na wytworzenie różnych nowych topologicznych stanów kwantowych, w szczególności kwantowego anomального efektu Halla.^{39,96,103,104,110–112} QAHE po raz pierwszy uzyskano na cienkiej warstwie, wykonanej z magnetycznego izolatora topologicznego $\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$ wyhodowanej metodą MBE (z ang. *molecular beam epitaxy*).¹⁰³ Przeprowadzenie eksperymentu było możliwe w ekstremalnie niskiej temperaturze 30 mK,¹⁰³ znacznie poniżej temperatury Curie materiału, która typowo oscyluje w przedziale 30 – 35 K.¹¹³ Obserwacja QAHE przy tak niskiej temperaturze jest wynikiem defektów powstałych podczas niejednorodnego domieszkowania chemicznego. Takie domieszkowanie prowadzi do losowego rozkładu koncentracji Cr, a więc i oddziaływania wymiany w kryształach. Skutkuje to skomplikowanym uporządkowaniem magnetycznym w układzie i niewielką przerwą w punkcie Diraca, której szerokość może się różnić w zależności od miejsca na powierzchni.¹¹⁴ Ponadto, różnica między temperaturą przy której pojawia się QAHE, a temperaturą Curie może być również spowodowana obecnością dyssypacyjnych podłużnych kanałów przewodnictwa, które zostały zidentyfikowane w tym układzie. Te występujące w objętości związane są z niejednorodnościami Bi/Sb i Cr.^{103,115,116} Natomiast te związane z tzw. niechiralnymi, kwasi-helikalnymi stanami krawędziowymi pochodzą od stanów na powierzchniach bocznych, a ich współistnienie z chiralnymi stanami krawędziowymi jest dość powszechne szczególnie w grubych warstwach MTI.^{96,117–119}

Przez długi czas to właśnie cienkie warstwy $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ domieszkowane Cr^{103,115,120,121} lub V^{104,118,122} były jedynym układem umożliwiającym realizację QAHE. Ostatecznie po wielu wysiłkach eksperymentalnych, których celem było zminimalizowanie zaburzeń spowodowanych przez tworzenie stopów Bi/Sb i nieporządek domieszek magnetycznych, QAHE osiągnięto w $T = 2 \text{ K}$.¹¹⁵ Jednak jest to wciąż temperatura wyraźnie niższa od T_c tego układu, co wskazuje na jego ograniczenia optymalizacyjne. Tym samym, aby zrealizować QAHE w wyższych temperaturach, konieczne jest znalezienie nowego materiału topologicznego, który jest dobrze uporządkowany magnetycznie.

Jednym z układów intensywnie badanym pod kątem potencjalnej realizacji efektów magnetotopologicznych jest tellurek bizmutu domieszkowany manganem. Bi_2Te_3 jest silnym izolatorem topologicznym z szeroką przerwą energetyczną w objętości ($\sim 0.2 \text{ eV}$) i bezprzerwowymi stanami powierzchniowymi, co zostało potwierdzone eksperymentalnie

dzięki pomiarom ARPES.⁹ Związek ten krystalizuje w trygonalnej grupie przestrzennej $R\bar{3}m$. Jego heksagonalną komórkę elementarną budują trzy kwintetowe warstwy Te – Bi – Te – Bi – Te (QL) połączone ze sobą przez podwójną warstwę atomów Te tworzących przerwy van der Waalsa (vdW) (Rys. 2.1. (a)). Z uwagi na złożoną strukturę krystaliczną Bi_2Te_3 istnieje wiele potencjalnych miejsc sieci do wprowadzenia domieszek magnetycznych. Obejmują one pozycje podstawieniowe za atomy Bi w QL, obszary międzywęzłowe w warstwach kwintetowych, jak również w przerwach van der Waalsa pomiędzy QL.¹⁷ Oczekuje się, że włączenie Mn w różne pozycje sieci krystalicznej spowoduje odmienne właściwości elektroniczne i magnetyczne materiału,¹²³ co z kolei wpłynie na różnice w topologicznych stanach powierzchniowych. Przy niskim stopniu domieszkowania Mn zastępuje atomy Bi. Natomiast gdy poziom domieszkowania jest wyższy, Mn zaczyna zajmować pozycje międzywęzłowe w przerwach vdW.^{15–17} Gdy zapewnione są odpowiednie warunki wzrostu i poziom domieszkowania osiągnie ok. 2 % at. (czasami obserwowano nawet mniej), jony Mn mogą samoistnie organizować się w septety MnBi_2Te_4 wewnątrz struktury Bi_2Te_3 (Rys. 2.1. (a)).

Takie samozorganizowane heterostruktury $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ należą do tzw. samoistnych magnetycznych izolatorów topologicznych (IMTI z ang. *intrinsic magnetic topological insulators*).^{26,29,108,109} W tych strukturach magnetyczne warstwy MnBi_2Te_4 są dopasowane zarówno strukturalnie, jak i pod względem składu chemicznego do niemagnetycznego izolatora topologicznego Bi_2Te_3 . Pozwala to na uzyskanie wysokiej jednorodności oddziaływań wymiennych między stanem topologicznym a momentami magnetycznymi jonów Mn, co stanowi znaczącą poprawę w porównaniu do materiałów z domieszkami rozmieszczonymi losowo. W efekcie kiedy końcową powierzchnią układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ stanowi warstwa septetowa, silne i jednorodne sprzężenie wymiany magnetycznej z powierzchniową funkcją falową o właściwościach topologicznych prowadzi do powstania znacznie większej przerwy w punkcie Diraca (~ 77 meV)^{18,124} w stosunku do tej otrzymanej na cienkich warstwach TI domieszkowanych Cr,¹¹⁴ czy też w objętościowych TI domieszkowanych żelazem¹²⁵ (Rys. 2.1. (b)).



Rysunek 2.1. (a) *Lewa strona:* schemat struktury krystalicznej Bi_2Te_3 składającego się z warstw kwintetowych o sekwencji Te-Bi-Te-Bi-Te. *Prawa strona:* schemat MnBi_2Te_4 organizującego się w warstwy septetowe Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te. Atomy Bi zaznaczone są kolorem czerwonym, atomy Te są zielone, natomiast Mn niebieskie. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i.in., Ref. [126]. (b) Po lewej stronie zaprezentowano spinowo rozdzielczą strukturę pasmową dla Bi_2Te_3 (układ złożony z samych QL). Uwidacznia ona bezprzerwowy stożek Diraca z punktem Diraca znajdującym się poniżej maksimum pasma walencyjnego. Po prawej stronie przedstawiono spinowo rozdzielczą strukturę pasmową dla Bi_2Te_3 zakończonego warstwą MnBi_2Te_4 (SL). W tym przypadku, w punkcie Diraca, następuje otwarcie przerwy energetycznej o szerokości 77 meV. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy M. M. Otrokov i.in, Ref. [124].

2.1 Aktualne postępy w badaniach teoretycznych i eksperymentalnych układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

W tym rozdziale przedstawione zostaną kluczowe informacje dotyczące rodziny materiałów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, a także najnowsze osiągnięcia w badaniach teoretycznych i eksperymentalnych tego układu. Ponadto omówione zostanie zagadnienie wyzwań stojących na drodze do kontrolowania efektów magnetotopologicznych w tych strukturach.

Pojedyncza warstwa septetowa MnBi_2Te_4 wykazuje wewnątrzwarstwowe uporządkowanie ferromagnetyczne (FM), o temperaturze przemiany fazowej $T_C = 12$ K. Co istotne, ten wewnątrzwarstwowy porządek FM nie zależy ani od grubości materiału MnBi_2Te_4 ani od jego połączenia z innymi warstwowymi materiałami przez przerwę van der Waalsa.¹²⁷ Trójwymiarowy związek MnBi_2Te_4 ($n = 0$) zbudowany z warstw septetowych oddzielonych przerwami vdW stanowi samoistny antyferromagnetyczny izolator topologiczny, co zostało najpierw przewidziane teoretycznie,^{19,124} a następnie zweryfikowane eksperymentalnie.^{127–132} W trójwymiarowym związku MnBi_2Te_4 każda ferromagnetyczna warstwa septetowa, o łatwej osi namagnesowania skierowanej poza płaszczyznę, jest sprzężona antyferromagnetycznie (AFM) z sąsiednimi warstwami septetowymi. Temperatura krytyczna układu trójwymiarowego została podwyższona do 24 – 25 K dzięki superwymianie Andersona. Efekt ten stabilizuje układ w trzech wymiarach i zwiększa temperaturę krytyczną powyżej wartości dla pojedynczej warstwy.^{26,127}

Sprężenie między warstwami septetowymi można zmodyfikować poprzez interkalację niemagnetycznych warstw kwintetowych Bi_2Te_3 pomiędzy MnBi_2Te_4 . Utworzona na skutek tego rodzina związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ cechuje się bogatymi właściwościami topologicznymi i fizycznymi.^{20–35} Pomiar eksperymentalne dla układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, gdzie $n = 1 - 3$, wskazują na efekty rozprężania międzywarstwowego (Rys. 2.2. (a)), które przejawiają się gwałtownym spadkiem temperatury Néela (T_N) wraz ze wzrostem odległości między SL. Dla układu z $n = 0$ temperatura T_N wynosi 25 K, dla $n = 1$ T_N spada do 13 K, a dla $n = 2$ ma wartość 11.9 K.²⁶ Obliczenia teoretyczne przewidują, że sprzężenie wymiany między sąsiednimi warstwami septetowymi powinno zanikać kiedy odległość n między SL przekroczy trzy warstwy kwintetowe. Wówczas oczekuje się, że struktura magnetyczna takiego układu będzie składać się z niesprężonych dwuwymiarowych ferromagnesów, których wektor namagnesowania jest zorientowany losowo wzdłuż osi z .^{26,27} Jednak pomiary eksperymentalne dowodzą, że próbki $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, w których $n > 3$, wykazują właściwości FM.²⁶ Wskazuje to na istnienie mechanizmu, który umożliwia ferromagnetyczne sprzężenie warstw septetowych w układach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, nawet gdy bezpośrednio sprzężenie wymiany między nimi zanika.

Możliwość regulowania międzywarstwowego sprzężenia wymiany czyni rodzinę związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ obiecującym środowiskiem eksperymentalnym do badania nowych faz topologicznych, w szczególności kwantowego anomalnego efektu Halla.

Istnieją już pierwsze eksperymentalne realizacje QAHE na tych układach. W przypadku MnBi_2Te_4 ($n = 0$), który jest antyferromagnetycznym izolatorem topologicznym, QAHE w zerowym polu magnetycznym może pojawić się tylko w układzie złożonym z nieparzystej liczby warstw MnBi_2Te_4 .^{19,28} Rzeczywiście, w układzie MnBi_2Te_4 złożonym z pięciu SL, zaobserwowano skwantowaną rezystancję Halla przy temperaturze 1.4 K.²⁸ Co istotne, zewnętrzne pole magnetyczne, które wymusza zmianę sprzężenia międzywarstwowego z AFM na FM, podniosło temperaturę kwantyzacji do 6.5 K,²⁸ a nawet 45 K.³¹ To jednoznacznie wskazuje, że ferromagnetyczny stan podstawowy jest kluczowy do realizacji „wysokotemperaturowego” QAHE w układzie MnBi_2Te_4 . Realizacji QAHE w rekordowo wysokiej temperaturze dokonano także przy wykorzystaniu ferromagnetycznego układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, bez konieczności stosowania zewnętrznego pola magnetycznego.²⁹ Kwantyzacja przewodności została zaobserwowana w temperaturze kilku kelwinów, bardzo blisko temperatury Curie układu (Rys. 2.2. (b)). Podkreśla to tym samym potrzebę dogłębnego poznania mechanizmu odpowiedzialnego za ferromagnetyzm w układach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$.

Do realizacji QAHE z wykorzystaniem magnetycznych izolatorów topologicznych, konieczne jest wzięcie pod uwagę dolnego i górnego ograniczenia grubości próbki. Minimalna grubość jest określona przez proces hybrydyzacji na górnej i dolnej powierzchni cienkiej struktury MTI. W tym kontekście, ferromagnetyczna energia wymiany musi być większa od przerwy energetycznej, która powstaje w wyniku hybrydyzacji.¹³³ Natomiast górna granica grubości jest narzucana przez wymóg, aby przerwy masowe Diraca na górnej i dolnej powierzchni magnetycznego izolatora topologicznego „wyrównały” się, tak aby poziom Fermiego (E_F) znajdował się równocześnie w obydwu. Oznacza to, że energia związana z wymianą ferromagnetyczną musi być większa niż efekt zaginania przypowierzchniowych pasm objętościowych.¹³³ Dodatkowo w układach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ obydwie powierzchnie muszą być zakończone warstwą septetową, co jest konieczne do pojawienia się przerwy energetycznej w punkcie Diraca.^{18,124,128} Z uwagi na fakt, że kryształy $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ są z natury niejednorodne, o czym będzie mowa w dalszej części tej pracy, w grubszych próbkach mogą występować większe różnice przy obu powierzchniach. Z kolei im cieńsze próbki tym większa szansa, że powierzchnie, jak i obszary przypowierzchniowe będą do siebie najbardziej zbliżone. QAHE w ferromagnetycznym układzie $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ został osiągnięty w próbce o grubości około 300 nm.²⁹

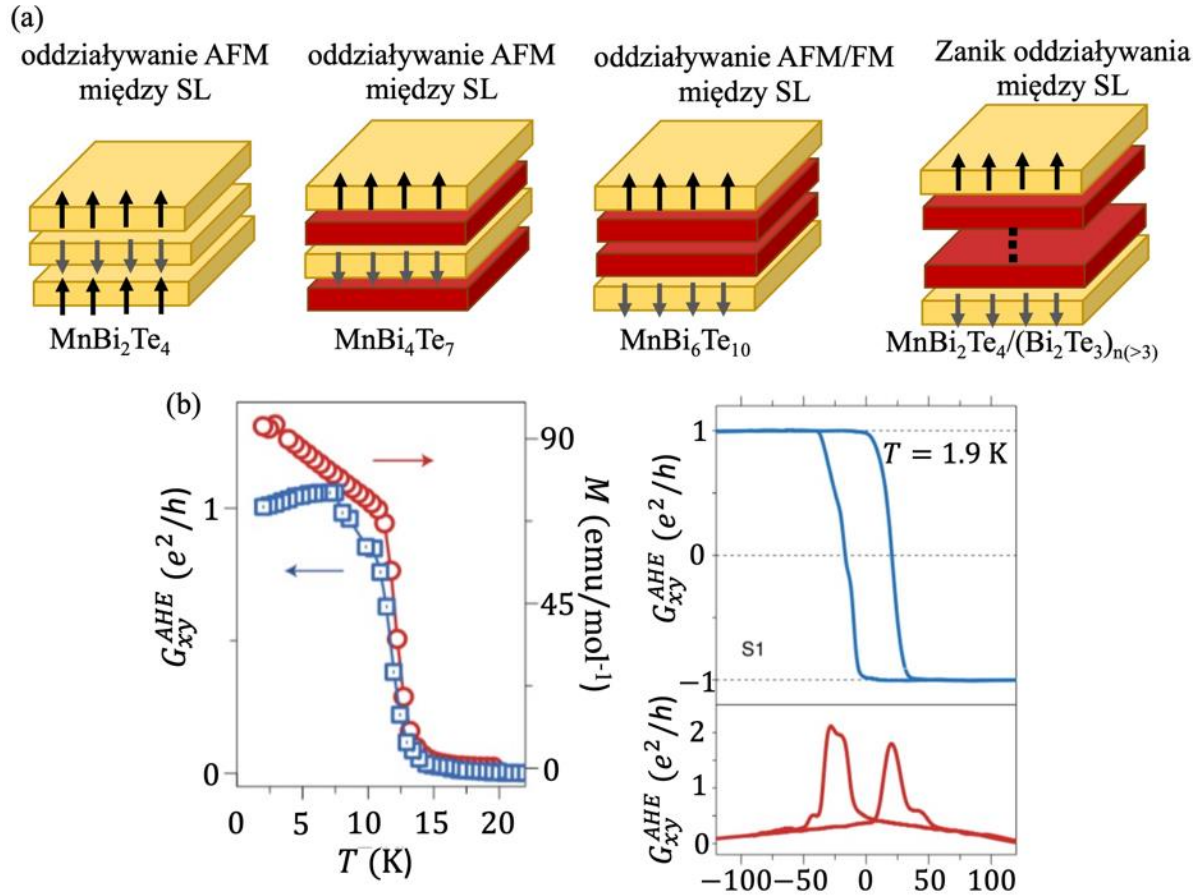
Do oceny możliwości realizacji kwantowego anomalnego efektu Halla na próbkach

$\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ niezwykle użytecznym narzędziem jest technika kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej. Pomiary ARPES przeprowadzane na układach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ wskazują na bardzo złożoną powierzchniową strukturę pasmową tych materiałów. Zależy ona w dużej mierze od typu zakończenia powierzchni^{26,134–141} i nieraz odbiega od przewidywań teoretycznych opartych na obliczeniach wykonywanych dla struktur idealnych.^{129,135,137,142} Szczególną uwagę zwraca fakt obserwacji praktycznie bezprzerwowego stożka Diraca w strukturach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ zakończonych warstwą septetową,^{136,140,143} a niekiedy nawet w monokryształach MnBi_2Te_4 .^{129,143–145} Przypuszcza się, że obecność bezprzerwowych stanów powierzchniowych, może wynikać nie tylko z reorientacji momentów magnetycznych Mn od kierunku pozapłaszczyznowego na powierzchni idealnych monokryształów MnBi_2Te_4 ,^{139,143,144} ale również z deformacji strukturalnych spowodowanych niedoskonałościami próbki.^{146–150} W efekcie, struktury pasmowe otrzymane z pomiarów ARPES mogą odbiegać od tych przewidzianych teoretycznie.^{135,142–145} Natomiast, kiedy wyniki ARPES ukazują przerwę energetyczną w punkcie Diraca, jej ewolucja temperaturowa staje się często niejasna, ponieważ nie zanika nawet po przejściu układu w stan paramagnetyczny.^{128,131,134,138,151}

Kluczem do kontrolowania faz topologicznych w rodzinie związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ jest projektowanie ich międzywarstwowego sprzężenia magnetycznego. Oddziaływaniem między SL można sterować poprzez zmianę liczby warstw kwintetowych, które je oddzielają,²⁶ jak i za pomocą inżynierii sieciowej – przy użyciu ciśnienia¹⁵² lub substytucji chemicznej.^{153,154} Należy jednak mieć na uwadze fakt, że w tych systemach istnieją nieodłączne efekty zaburzeń, które mogą niezależnie wpływać na ich magnetyzm. W szczególności nieporządek związany z rozmieszczeniem atomów Mn jak również koncentracja swobodnych nośników to zewnętrzne własności próbek, które są trudne do odtworzenia w kontrolowany sposób. Mogą one znacząco różnić się w zależności od użytej procedury wzrostu kryształów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Z tego powodu istotne jest dokładne zrozumienie wpływu tych czynników przed przystąpieniem do bardziej kontrolowanych modyfikacji struktur $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Ponadto obserwowane rozbieżności pomiędzy teoretycznymi obliczeniami a eksperymentalnymi wynikami dotyczącymi powierzchniowych struktur pasmowych związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ zdecydowanie podkreślają konieczność zbadania wpływu zewnętrznych właściwości próbek na ich magnetyzm.

Brak systematycznych badań jednoznacznie wyjaśniających rolę nieporządku magnetycznego oraz koncentracji swobodnych nośników w strukturach

$\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ stanowił motywację do podjęcia prac badawczych nad tymi zagadnieniami. Zrozumienie, jak te czynniki wpływają na powierzchniową strukturę pasmową, właściwości magnetyczne i magnetotransportowe, ma kluczowe znaczenie dla uzyskania kontrolowanego dostępu do efektów magnetotopologicznych, takich jak QAHE, w tych układach. W **Rozdziale 4** omówione będą wyniki badań strukturalnych związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, które przeprowadzono w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk (PAN) i w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych (CNBCh) Uniwersytetu Warszawskiego. Materiały te zostały otrzymane metodą Bridgmana w ramach współpracy z Instytutem Fizyki PAN oraz Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry. Badania skupiały się na identyfikacji struktury krystalicznej i występujących rodzajów nieporządku. W **Rozdziale 5** analizowane będzie znaczenie efektów nieporządku oraz położenia poziomu Fermiego na właściwości magnetyczne ferromagnetycznych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. **Rozdział 6** koncentruje się na roli nieporządku w kształtowaniu powierzchniowej struktury pasmowej w omawianych układach. Natomiast, **Rozdział 7** zwraca uwagę na znaczenie położenia poziomu Fermiego dla właściwości magnetotransportowych układów MTI z samozorganizowanymi warstwami septetowymi. W pierwszej kolejności natomiast przedstawione zostaną techniki eksperymentalne, których użyto do uzyskania wyników doświadczalnych zaprezentowanych w przytoczonych wyżej częściach rozprawy.



Rysunek 2.2. (a) Schemat związków $MnBi_2Te_4/(Bi_2Te_3)_n$ w zależności od liczby warstw Bi_2Te_3 (n) interkalowanych pomiędzy warstwy $MnBi_2Te_4$. Od lewej kolejno: $n = 0, 1, 2$ i $n > 3$. Wraz ze wzrostem liczby warstw kwintetowych między sąsiednimi warstwami septetowymi, obserwuje się osłabienie antyferromagnetycznego sprzężenia wymiany między SL.^{26,27} Obliczenia teoretyczne przewidują zanikające sprzężenie wymiany między SL kiedy $n > 3$. Sugeruje to strukturę magnetyczną składającą się z rozprężniętych ferromagnesów 2D. Jednakże pomiary eksperymentalne przeprowadzone na próbkach $MnBi_2Te_4/(Bi_2Te_3)_n$ o $n > 3$ wskazują na ich właściwości FM.²⁶ (b) Wyniki potwierdzające realizację QAHE w ferromagnetycznym układzie $MnBi_2Te_4/(Bi_2Te_3)_n$. Kwantyzacja przewodnictwa Halla (G_{yx}^{AHE}) jest obserwowana aż do temperatury $T \sim 7 K$, co jest bliskie temperaturze Curie ($T_C \sim 13 K$) tego układu. Wartość T_C można odczytać z krzywej namagnesowania $M(T)$. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy H. Deng i.in., Ref [29].

3 Techniki eksperymentalne

3.1 Wzrost kryształów magnetycznych izolatorów topologicznych metodą Bridgmana

Metoda Bridgmana jest jedną z najstarszych i jednocześnie kluczowych technik wzrostu objętościowych kryształów, stosowanych zarówno w zakresie badań podstawowych, jak i w przemyśle. Proces ten można w ogólności podzielić na dwa etapy. Pierwszy, zwany „syntezą” polega na umieszczeniu w ampule materiałów źródłowych w odpowiednich proporcjach i ich stopieniu, aby wszystkie składniki przereagowały. Następnie ampula jest szybko schładzana, co prowadzi do powstania materiału polikrystalicznego. Drugi etap, nazywany „krystalizacją”, polega na kontrolowanym schładzaniu materiału w gradiencie temperatury. W miarę przesuwania ampuly w kierunku chłodniejszego obszaru, materiał zaczyna krystalizować na dnie naczynia. Metoda Bridgmana może być realizowana w konfiguracji pionowej lub poziomej, co jest uzależnione od rodzaju używanego pieca.^{155,156}

W badaniach wykorzystano próbki kryształów opartych na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn, które zostały otrzymane z użyciem pionowej i poziomej metody Bridgmana. Próbki te uzyskano dzięki współpracy z Pawłem Skupińskim i Krzysztofem Graszą z Instytutu Fizyki PAN. Część próbek pochodzi z Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry i została otrzymana dzięki współpracy z Iriną Fedorchenko. Tabela 1 zawiera najważniejsze informacje dotyczące badanych próbek wraz z nadanymi im akronimami, które będą stosowane w dalszej części niniejszej pracy. Szczegółowy opis metodologii wzrostu kryształów tych próbek znajduje się w części „*Methods*” w pracach J. Sitnicka i in., Ref. [157] oraz J. Sitnicka i in., Ref. [158].

Tabela 1. Charakterystyka badanych próbek: kolejno, materiał izolatora topologicznego z domieszką Mn, średnia koncentracja Mn w próbce (na podstawie pomiarów SEM-EDX), średnia odległości między warstwami septetowymi (n), średnia koncentracja Mn w warstwach septetowych (na podstawie pomiarów TEM-EDX), temperatura Curie (T_C) dla ferromagnetycznego przejścia fazowego (dla próbek S1 – S4 na podstawie pomiarów magnetometrycznych lub magnetotransportowych uzyskanych z The City College of New York, dla próbek S5 i S6 patrz **Rozdział 7**) oraz użyta konfiguracja w metodzie Bridgmana. Koncentracja Mn w warstwie kwintetowej, zgodnie z danymi uzyskanymi za pomocą TEM-EDX, wynosi typowo od 0.3 do 1 at.% dla próbek S1 – S3, a dla S4 – około 2.9 at.%. W próbkach S5 i S6 Mn w większości był ulokowany w warstwach kwintetowych, najprawdopodobniej zajmował miejsca Bi (Rysunek 4.1. (e)).

Nazwa próbki	Materiał gospodarza	Zawartość Mn (at.%)	n (QL)	Mn w SL (at.%)	T_C (K)	Technika wzrostu
S1	Bi_2Te_3	2	12 ± 5	4.4 ± 0.7	6	Bridgman w konfiguracji pionowej
S2	Bi_2Te_3	2	4	10.6 ± 1.6	13	Bridgman w konfiguracji pionowej
S3	Bi_2Te_3	2	7 ± 1	5.0 ± 0.8	10	Bridgman w konfiguracji poziomej
S4	Bi_2Te_3	4	2	7.6 ± 1.1	10	Bridgman w konfiguracji poziomej
S5	Bi_2Te_3	0.45	zgrupowania SL w supersieci z $n = 4$, występują nieregularnie	brak danych	13	Bridgman w konfiguracji poziomej
S6	$BiSbTe_3$	1.9	pojedyncze SL pojawiające się nieregularnie	brak danych	16	Bridgman w konfiguracji poziomej

3.2 Charakteryzacja strukturalna kryształów

Badania strukturalne próbek wykonano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, z ang. *scanning electron microscopy*) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM, z ang. *transmission electron microscopy*). Techniki te oferują dostęp do różnych skal powiększeń.

Badania SEM zostały wykonane przez Annę Reszkę w Instytucie Fizyki PAN z wykorzystaniem mikroskopu Hitachi SU-70. Urządzenie to wyposażone jest w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii (EDX, z ang. *energy dispersive x-ray*) oraz system Noran 7, umożliwiający analizę morfologii i składu chemicznego.

Pomiary TEM zostały przeprowadzone przez Jolantę Borysiuk i Kamila Sobczaka w CNBCh Uniwersytetu Warszawskiego. Do badań wykorzystano mikroskop FEI Talos F200X działający przy napięciu 200 kV. Obserwacje strukturalne w wysokiej rozdzielczości przeprowadzono w trybie skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM, z ang. *scanning transmission electron microscopy*) przy użyciu wysokokątowego pierścieniowego obrazowania w ciemnym polu (HAADF, z ang. *high-angle annular dark-field imaging*). Natomiast w celu wykrywania różnic w lokalnym składzie chemicznym zastosowano spektroskopię EDX z wykorzystaniem systemu Super-X wyposażonego w cztery krzemowe detektory dryfu (SDDs, z ang. *silicon drift detectors*). Próbki do badań TEM pocięto wzdłuż osi c , w orientacji $[11\bar{2}0]$, stosując metodę skupionej wiązki jonów (FIB, z ang. *focused ion beam*). Do profilowania głębokości wykorzystano spektrometrię mas jonów wtórnych (SIMS, z ang. *secondary ion mass spectrometry*) z użyciem analizatora czasu przelotu (IONTOF GmbH).

3.3 Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna, ARPES

Poznanie strukturalnych i elektronowych właściwości magnetycznych izolatorów topologicznych jest kluczowe dla zrozumienia zarówno fizyki tych materiałów, jak również ich potencjalnych zastosowań. Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna, jako bezpośrednia metoda badania elektronowych struktur pasmowych ciał stałych, stała się wiodącym narzędziem do wyjaśniania unikalnych właściwości materiałów topologicznych.^{8,9,12,159–162} W kontekście magnetycznych izolatorów topologicznych, ARPES pozwala również na identyfikację przerwy energetycznej w punkcie Diraca.^{125,128}

ARPES opiera się na efekcie fotoelektrycznym, który został po raz pierwszy zaobserwowany przez Herza¹⁶³ i wyjaśniony przez Einsteina.¹⁶⁴ Gdy monochromatyczna wiązka fotonów o energii $h\nu$, przewyższająca pracę wyjścia ϕ badanej próbki kryształu,

oddziałuje z elektronami tego kryształu, elektrony mogą zaabsorbować fotony i nabyć energię niezbędną do opuszczenia próbki. Mierzac energię i pęd fotoelektronu po jego ucieczce z próbki oraz stosując prawa ich zachowania, można odtworzyć właściwości elektronu sprzed procesu fotoemisji. Uzyskane w ten sposób informacje umożliwiają rekonstrukcję zależności dyspersyjnej, czyli relacji między energią a pędem (struktury pasmowej). Energia wiązania elektronu E_B przed procesem fotoemisji wyznaczona jest zgodnie z warunkiem zachowania energii według zależności:¹⁶⁵

$$E_B = h\nu - \phi - E_{kin}, \quad (3.1)$$

gdzie E_k to energia kinetyczna fotoelektronu, a E_B odnosi się do poziomu Fermiego E_F (E_F jest równoważne zerowej energii wiązania). Natomiast E_F jest zasadniczo określany przez pracę wyjścia analizatora fotoelektronów, z którym próbka jest połączona elektrycznie.¹⁶⁵ W efekcie wartość E_F w danych uzyskanych z ARPES staje się identyczna dla wszystkich materiałów uziemionych do aparatury, o ile użyto tej samej energii fotonów. Daje to możliwość wykorzystania materiału referencyjnego do określenia E_F podczas analizy danych. Powszechnie stosowanym materiałem jest odparowane złoto polikrystaliczne.

Ze względu na translacyjną symetrię w płaszczyźnie xy (płaszczyzna powierzchni próbki) i braku potencjału w tej płaszczyźnie, równoległa składowa pędu elektronu przed i po procesie fotoemisji jest zachowana. Zgodnie z Rysunkiem 3.1. (a) $k_{\parallel}$ można określić bezpośrednio z kąta emisji fotoelektronu θ stosując zależność:¹⁶⁵

$$k_{\parallel} [\text{\AA}^{-1}] = \sqrt{\frac{2m_e E_{kin}}{\hbar^2}} \sin(\theta), \quad (3.2)$$

gdzie m_e to masa elektronu. Natomiast, składowa pędu prostopadła do powierzchni, $k_{\perp}$, nie jest zachowana podczas procesu fotoemisji, ze względu na brak symetrii translacyjnej wzdłuż kierunku prostopadłego do powierzchni próbki. Aby wyodrębnić $k_{\perp}$ przyjmuje się przybliżenie swobodnego elektronu dla końcowego stanu fotoekscytacji z różnicą potencjałów V_0 między elektronami na zewnątrz i wewnątrz próbki.^{166,167} Zmiana $k_{\perp}$ jest osiągana poprzez dostosowanie energii fotonu. Dla stanów 3D, dyspersja $k_{\perp}$ jest istotna, natomiast stany elektronowe 2D utrzymują stałą intensywność jak i pozycję energetyczną niezależnie od energii fotonów.

Spektrometr ARPES rejestruje energię kinetyczną E_{kin} i kąt emisji (θ, φ) każdego wykrytego fotoelektronu – θ to kąt biegunowy fotoelektronu względem normalnej do powierzchni, a φ to jego kąt azymutalny, zwykle definiowany w odniesieniu do konfiguracji eksperymentalnej lub osi kryształu – (Rys. 3.1. (b)). Należy zaznaczyć, że do

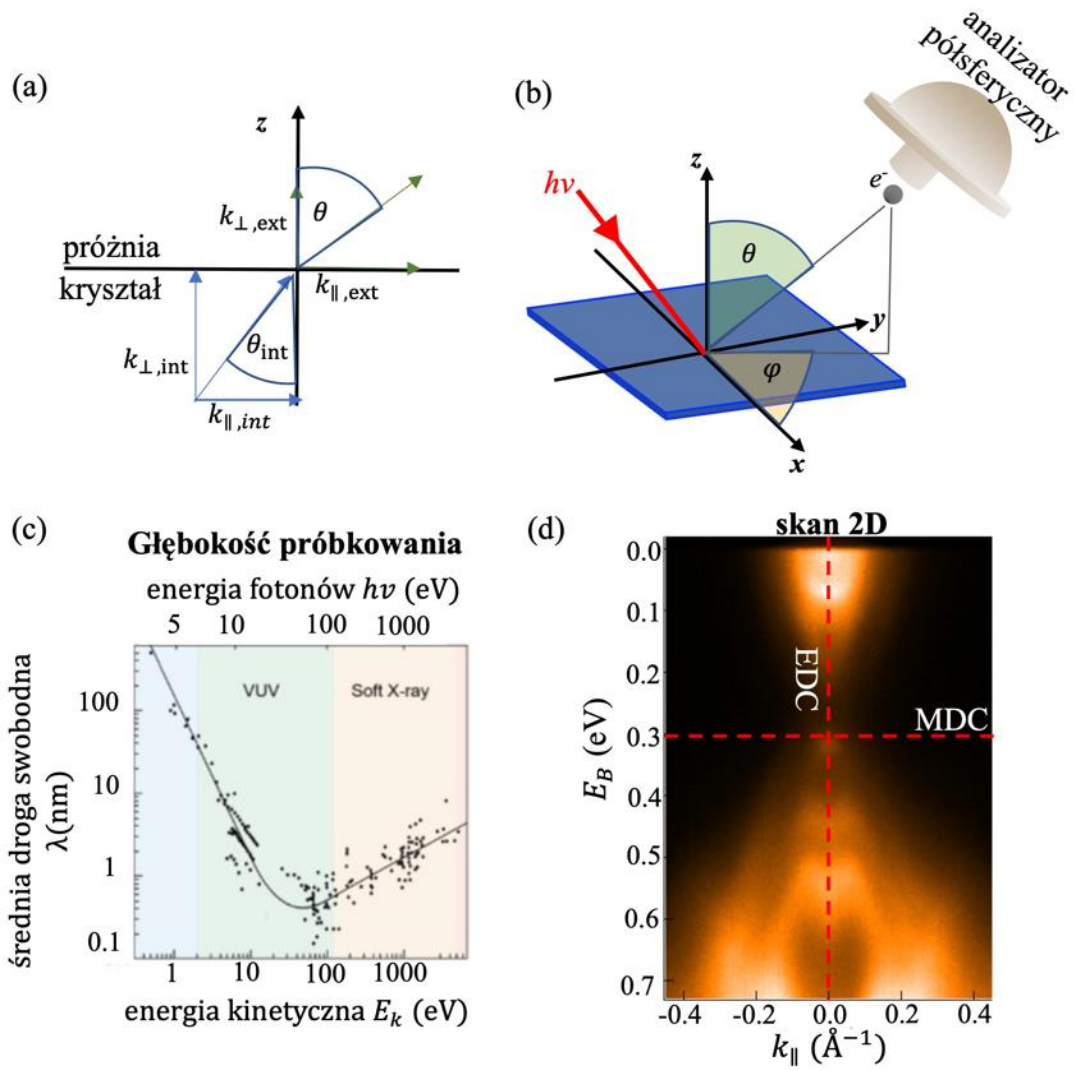
sygnału ARPES przyczyniają się jedynie elektrony, które nie uległy rozpraszaniu nieelastycznemu podczas opuszczania materiału. Stąd głębokość penetracji techniki ARPES jest określana przez nieelastyczną średnią drogę swobodną elektronów λ w ciałach stałych, która definiuje średnią odległość, jaką elektrony pokonują bez utraty energii. Jest ona zwykle znacznie krótsza niż głębokość penetracji fotonów, a jej zależność od E_{kin} (a efektywnie od $h\nu$) ilustruje tzw. krzywa uniwersalna (Rys. 3.1. (c)).¹⁶⁸ Z uwagi na fakt, że w pomiarach ARPES najczęściej wykorzystuje się zakres energii odpowiadający ultrafioletowi (UV), głębokość penetracji szacowana jest na około 1 nm. Zatem technika ta jest idealna do badania powierzchniowych struktur elektronowych, których właściwości są szczególnie istotne w materiałach topologicznych.

Intensywność mierzonego sygnału ARPES jest silnie zależna zarówno od energii fotonu jak również od jego polaryzacji, ze względu na dipolowe elementy macierzowe, które modulują proces fotoemisji. Dostosowanie tych parametrów umożliwia uwypuklenie najistotniejszych cech badanej struktury pasmowej poprzez zwiększenie bądź zmniejszenie intensywności sygnału ARPES dla stanów (pasm) o różnych symetriach.¹⁶⁹

Podstawowy układ do pomiarów ARPES składa się ze źródła fotonów z zakresu UV, komory wysoko próżniowej (UHV, z ang. *ultra high vacuum*), spektrometru ARPES i manipulatora, na którym kładziona jest próbka.

Pomiary ARPES przeprowadzone na próbkach magnetycznych izolatorów topologicznych i przedstawione w niniejszej pracy, zostały wykonane w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie na linii pomiarowej UARPES (obecnie URANOS). Próbki przed pomiarami przyklejono żywicą epoksydową do uchwytu, który umożliwia 5-osiową manipulację ich położeniem, a następnie mechanicznie eksfoliowano w UHV. Jako źródło fotonów zastosowano polaryzujący eliptycznie undulator typu APPLE II. Dane eksperymentalne zebrano za pomocą spektrometru elektronowego VGScienta DA30L, będącego analizatorem półsferycznym o rozdzielczości energetycznej i kątowej odpowiednio 3 meV i 0.1°.

Przykładowy dwuwymiarowy skan ARPES został przedstawiony na Rys. 3.1. (d). Podczas analizy danych fotoemisyjnych, widma 2D często dzieli się na krzywe rozkładu pędu (MDC, z ang. *momentum distribution curve*) lub krzywe rozkładu energii (EDC, z ang. *energy distribution curve*). MDC prezentują fotoprąd jako funkcję kąta emisji (po przeliczeniu $k_{||}$) przy stałej energii wiązania, z kolei EDC przedstawiają zmierzoną intensywność przy stałym kącie emisji ($k_{||}$) dla różnych energii wiązania.



Rysunek 3.1. (a) Zależność między pędem elektronu w kryształ (k_{int}) a pędem fotoelektronu (k_{ext}). (b) Schemat typowej konfiguracji pomiarów ARPES z wykorzystaniem analizatora półsferycznego. (c) Krzywa przedstawiająca zależność średniej drogi swobodnej elektronów λ w funkcji E_k (dolna oś x) i padającej energii fotonu (górna oś x). (d) Przykładowy dwuwymiarowy skan ARPES otrzymany dla jednej z badanych próbek kryształu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Obszary analizy krzywych EDC i MDC zaznaczono odpowiednio przerywaną linią pionową i poziomą. Panel (c) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy H. Zhang i in., Ref. [165].

3.4 Regulacja położenia poziomu Fermiego za pomocą wysokoenergetycznej wiązki elektronów

W celu zbadania wpływu zmiany położenia poziomu Fermiego na właściwości magnetyczne i magnetotransportowe badanych próbek magnetycznych izolatorów topologicznych wykorzystano technikę naświetlania za pomocą wysokoenergetycznej wiązki elektronów e^- . W trakcie procesu wzrostu, związki z rodziny $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ mają skłonność do tworzenia luk, defektów międzywęzłowych oraz defektów typu „*antisite*”. Defekty te są elektrycznie aktywne i powodują umiejscowienie poziomu

Fermiego głęboko w objętościowym paśmie przewodnictwa/walencyjnym, co zwykle skutkuje wysoką koncentracją nośników ładunku, przekraczającą 10^{20} cm^{-3} . W rezultacie, transport ładunku elektrycznego jest zdominowany przez objętościowe kanały przewodzenia, co utrudnia obserwację efektów związanych ze stanami powierzchniowymi. Powszechnie stosowane metody regulacji potencjału chemicznego, takie jak bramkowanie elektrostatyczne, są skuteczne do dokładnego strojenia położenia poziomu Fermiego, lecz niewystarczająco efektywne w tak szerokim zakresie koncentracji nośników. W odpowiedzi na ten problem opracowano nowe podejście, które polega na naświetlaniu próbki wiązką elektronów o wysokiej energii. Stwierdzono, że metoda ta jest skuteczna w kompensacji defektów odpowiedzialnych za przewodnictwo w objętości izolatorów topologicznych Bi_2Te_3 i Bi_2Se_3 .¹⁷⁰

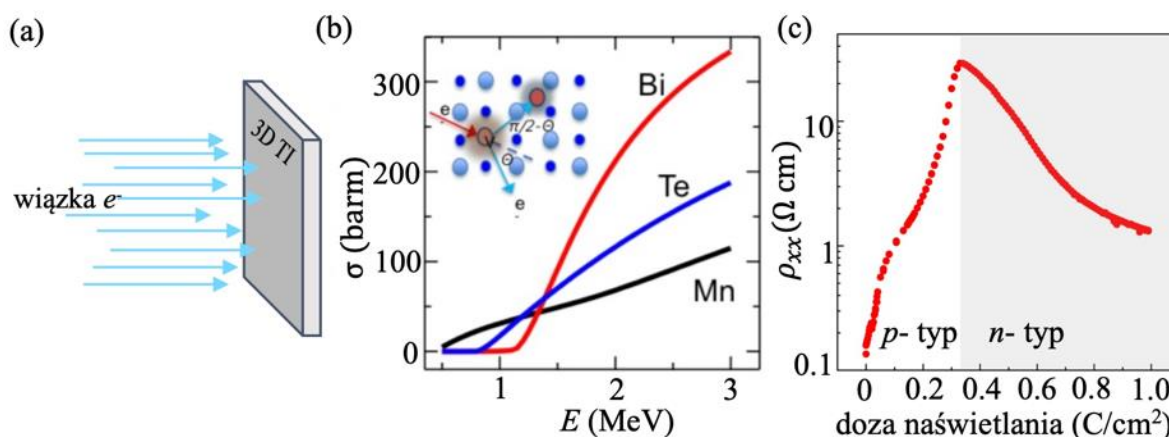
Podczas naświetlania kryształów Bi_2Te_3 domieszkowanych Mn wiązką elektronów o energii 2.5 MeV powstają równomiernie rozłożone pary Frenkla (para luka – atom międzywęzłowy), Rys. 3.2. (a).¹⁷¹ Proces ten wymaga przekroczenia określonego progu energetycznego, który rośnie wraz z masą atomową. Oznacza to, że wartość progowa jest wyższa dla ciężkiego Bi, natomiast niższa dla lżejszych atomów Te i Mn. Efektywny przekrój czynny σ , który określa prawdopodobieństwo tworzenia się par Frenkla w materiałach na podsieciach zawierających dane pierwiastki, zależy od energii wiązki, co przedstawia Rys. 3.2. (b). Poniżej pewnych progów energetycznych (charakterystycznych dla danego pierwiastka w materiale) dana podsieć staje się odporna na naświetlanie. Natomiast powyżej energii określonej na 3 MeV mogą wystąpić efekty klasterowania, a nawet reakcje jądrowe.¹⁷² W praktyce głównie wprowadzone luki modyfikują właściwości elektryczne materiału. W temperaturze pokojowej atomy międzywęzłowe, ze względu na niższe bariery migracyjne w porównaniu z lukami albo rekombinują z najbliższą luką, albo migrują na powierzchnię. Tym samym w temperaturze pokojowej pozostałymi defektami są najczęściej luki. W odniesieniu do badań przeprowadzonych na kryształach Bi_2Te_3 domieszkowanych Mn, dla energii wiązki elektronów 2.5 MeV używanej w procesie naświetlania, wartość σ jest najwyższa dla podsieci Bi (Rys. 3.2. (b)). To właśnie luka tej podsieci, mająca charakter donora, wnosi główny wkład do bilansu ładunku w objętości naświetlonych kryształów.¹⁷⁰ Pozostałe defekty wywołane naświetlaniem zdają się mieć mniejsze znaczenie. Należy zaznaczyć, że naświetlanie elektronami nie niszczy struktury sieci krystalicznej, a topologiczne stany powierzchniowe Diraca są zachowane.¹⁷⁰ Tym samym naświetlanie elektronami o wysokiej energii jest bardzo obiecującą techniką, umożliwiającą uzyskanie dostępu do kwantowego transportu

pochodzącego od topologicznie chronionych stanów powierzchniowych.

W materiale, który początkowo był typu p , naświetlanie powoduje przesunięcie poziomu Fermiego w górę na skali energii, co pozwala osiągnąć punkt neutralności ładunku (CNP, z ang. *charge neutrality point*). Jest to rezultat elektrycznej kompensacji defektów sieci krystalicznej przez defekty wprowadzone naświetlaniem. Dalsze naświetlanie pozwala ostatecznie osiągnąć zmianę typu przewodnictwa z p na n (Rys. 3.2. (c)). Z kolei późniejsze wygrzewanie powoduje częściową anihilację lub redystrybucję wprowadzonych w procesie naświetlania defektów, co skutkuje redukcją kompensacji nośników objętościowych. W rezultacie efekt naświetlania jest odwracany i poziom Fermiego przesuwa się w kierunku pierwotnej pozycji sprzed naświetlania.¹⁷⁰

Reasumując, opisany wyżej sposób sterowania gęstością nośników ładunku elektrycznego poprzez naświetlanie e^- , a następnie wygrzewanie, został wykorzystany do regulacji położeniem poziomu Fermiego w badanych próbkach magnetycznych izolatorów topologicznych. Dzięki takiemu podejściu, możliwe jest wiarygodne zbadanie wpływu położenia poziomu Fermiego na magnetyzm tej samej próbki. Pozwala ono bowiem uniknąć skomplikowanych efektów wynikających z różnych rozmieszczeń domieszek magnetycznych, które mogą występować nawet w próbkach wyciętych z bezpośrednio sąsiadujących obszarów kryształu. Jak zostanie pokazane w **Rozdziale 5.1**, takie różnice w konfiguracji domieszek występują nawet w próbkach pochodzących z tego samego procesu wzrostu i mogą prowadzić do ich odmiennych właściwości magnetycznych.

Pomiary naświetlania wykonane zostały przez Marcina Konczykowskiego na akceleratorze elektrostatycznym typu NEC Pelletron w Laboratoire de Physique des Solides w École Polytechnic, Palaiseau (Francja). Akcelerator ten jest połączony z niskotemperaturową komorą naświetlającą, wypełnioną ciekłym wodorem dostarczonym z zamkniętego obiegu chłodzenia. Naświetlanie odbywało się przy temperaturze 20 K, czyli poniżej progu ruchliwości atomów międzywęzłowych, co gwarantowało stabilność wszystkich wprowadzanych ładunków i zapobiegało tworzeniu klastrów. Podczas procesu naświetlania mierzono oporność próbki. Monitorowanie dawki promieniowania odbywało się poprzez zintegrowanie prądu zgromadzonego na klatce Faradaya umieszczonej za próbką. Plamka wiązki elektronów o energii 2.5 MeV miała rozmiar 5 mm, co osiągnięto przez kołową aperturę diafragmy. Jednorodność prądu wiązki zapewniono przez jej stałe przemiatanie w osiach x i y dwiema różnymi częstotliwościami. Przy typowej gęstości prądu wiązki $10 \mu\text{Cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ możliwa była modyfikacja koncentracji nośników na poziomie 10^{20}cm^{-3} .



Rysunek 3.2. (a) Wiązki elektronów o wysokiej energii mają zdolność do przenikania ciał stałych na głębokości do kilkudziesięciu mikrometrów. Naświetlanie e^- prowadzi do tworzenia par Frenkla (par luka – atom międzywęzłowy), które kompensują elektrycznie defekty objętościowe. (b) Efektywne przekroje czynne tworzenia się par Frenkla (σ) jako funkcja energii elektronów E dla różnych podsieci. Obliczenia te wykonano przy użyciu oprogramowania SECTE, przyjmując typową wartość energii przemieszczenia (E_{th}) na poziomie 25 eV. Progi energii, E_{th} , ustalane są na podstawie masy atomowej. Dostosowanie energii elektronów do wartości mniejszej lub większej od energii przemieszczenia dla podsieci Bi pozwala na precyzyjne regulowanie poziomu Fermiego zarówno w izolatorach topologicznych typu p , jak i typu n . (c) Zmiany oporności próbki Bi_2Te_3 domieszkowanej Mn w czasie jej naświetlania. Próbkę pierwotnie była typu p i została naświetlona wiązką elektronów o energii 2.5 MeV. W trakcie pomiarów *in situ* przeprowadzonych w temperaturze 20 K oporność próbki zwiększyła się o około dwa rzędy wielkości w punkcie neutralności ładunku (CNP), co odpowiada zmianie typu przewodnictwa z p na n . Wykres zależności $\sigma(E)$ z panelu (b) zostały zaadaptowane i zmodyfikowane z pracy H. Deng i in., Ref.[29]. Panel (c) został zaadaptowany z pracy J.Sitnicka i in., Ref. [158].

3.5 Badanie właściwości magnetycznych z wykorzystaniem spektroskopii rezonansu ferromagnetycznego

Spektroskopia rezonansu ferromagnetycznego (FMR, z ang. *ferromagnetic resonance*) stanowi ważną technikę badania wszystkich klas materiałów magnetycznych, począwszy od tych objętościowych aż po nanoskalowe warstwy magnetyczne. Metoda ta polega na pomiarze absorpcji mikrofalowej związanej z rezonansową precesją namagnesowania wokół efektywnego pola magnetycznego i pozwala na uzyskanie cennych informacji o magnetycznych właściwościach materiału, takich jak stałe anizotropii magnetycznej, symetrie pól anizotropii oraz oszacowanie temperatury krytycznej.¹⁷³ Ponadto, FMR ma szerokie zastosowanie w badaniach ultracienkich sprzężonych warstw magnetycznych. Pozwala bowiem wydobyć informacje o wartości stałej sprzężenia wymiany międzywarstwowej, jak również o charakterze tego sprzężenia – czy jest ono antyferromagnetyczne czy ferromagnetyczne.^{174,175}

W zjawisku rezonansu ferromagnetycznego ferromagnetyk wykazuje rezonansową absorpcję energii elektromagnetycznej. Zachodzi to, gdy efektywne pole magnetyczne wywiera moment obrotowy na namagnesowanie $\mathbf{M}$ w ferromagnetyku, powodując jego ruch precesyjny. Częstość precesji zależy od kilku parametrów, w tym kształtu ferromagnetyka, siły i orientacji przyłożonego pola magnetycznego oraz namagnesowania próbki. Przyłożenie pola elektromagnetycznego o częstości zbliżonej do częstości precesji, powoduje synchroniczne oscylacje wszystkich momentów magnetycznych – innymi słowy, wszystkie oscylują w jednej fazie.

W eksperymencie FMR stosuje się statyczne pole magnetyczne w połączeniu z prostopadłym do niego zmiennym polem magnetycznym z zakresu mikrofal. Pole mikrofalowe indukuje precesyjny ruch momentów magnetycznych, pod warunkiem, że jego częstość jest zgodna z częstością rezonansową badanej próbki ferromagnetycznej. Możliwe są dwa sposoby zmiany częstości rezonansowej. Pierwsza z nich polega na zmianie częstości pola mikrofalowego przy zachowaniu statycznego pola zewnętrznego na stałym poziomie. Z kolei w drugiej metodzie utrzymuje się stałą częstość mikrofal i modyfikuje wielkość pola zewnętrznego. Pomiary FMR omawiane w ramach niniejszej pracy otrzymane zostały przy zastosowaniu drugiego ze wspomnianych podejść, polegającego na kontrolowaniu efektywnego pola magnetycznego poprzez manipulację wielkością statycznego pola magnetycznego.

W celu teoretycznego wyznaczenia pól rezonansowych powszechnie wykorzystuje się formułę Smitha i Beljersa:¹⁷⁶

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2 \sin^2 \theta} \left[\frac{d^2 U}{d\theta^2} \frac{d^2 U}{d\varphi^2} - \left(\frac{d^2 U}{d\theta d\varphi} \right)^2 \right], \quad (3.3)$$

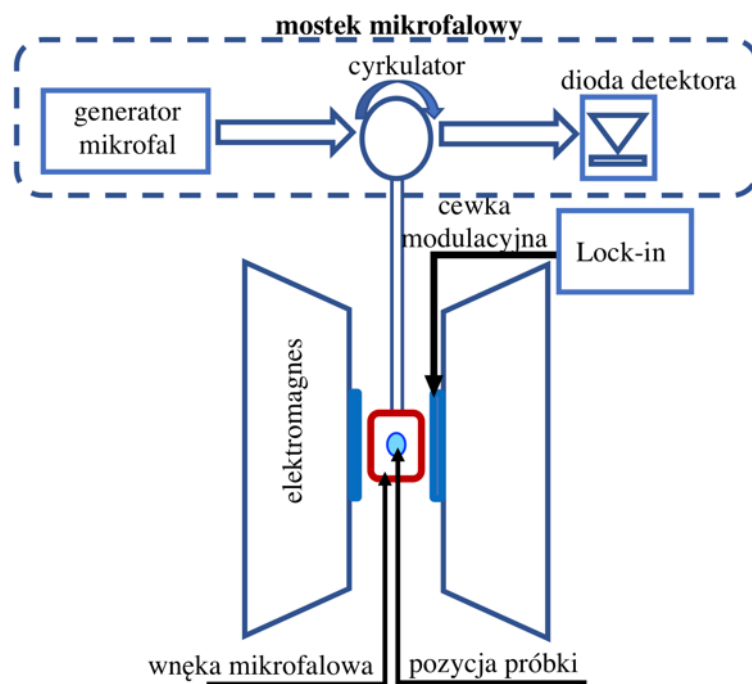
przy jednoczesnym spełnieniu warunków na minimum energii swobodnej U w pozycjach równowagowych namagnesowania (θ_{eq} i φ_{eq}),

$$\left(\frac{dU}{d\theta}\right)_{\theta=\theta_{eq}, \varphi=\varphi_{eq}} = \left(\frac{dU}{d\varphi}\right)_{\theta=\theta_{eq}, \varphi=\varphi_{eq}} = 0. \quad (3.4)$$

W powyższych równaniach ω jest częstością kątową mikrofal, zaś γ jest czynnikiem żyromagnetycznym. Kąty θ i φ definiują odpowiednio kąt biegunowy i azymutalny namagnesowania $\mathbf{M}$ w sferycznym układzie współrzędnych.

Do pomiarów FMR użyto standardowej konfiguracji EPR Bruker ELEXSYS-E580 X-band. W tym układzie częstość mikrofalowa, która indukuje precesję namagnesowania, jest utrzymywana na stałym poziomie 9.5 GHz. Jest to wymuszone przez mody własne

rezonatora wnękowego, który jest sprzężony ze źródłem mikrofal. Schemat konfiguracji spektrometru do pomiarów FMR został przedstawiony na Rysunku 3.3. Mikrofałe generowane są w mostku mikrofalowym z półprzewodnikowym źródłem promieniowania. Jest on połączony z rezonatorem wnękowym za pomocą falowodu. Wnęka mikrofalowa jest dostosowana do impedancji falowodu, co zapewnia maksymalne sprzężenie. Dzięki temu energia mikrofalowa jest głównie absorbowana wewnątrz wnęki, a jedynie niewielka część sygnału jest odbijana i mierzona na diodzie detektora. Wnęka mikrofalowa jest skonstruowana tak, aby stałe pole magnetyczne wewnątrz wnęki było umieszczone w pozycji próbki. Statyczne pole magnetyczne, generowane przez elektromagnes, jest ustawione prostopadłe do pola magnetycznego mikrofal. Próbka jest przymocowana do kwarcowego pręta połączonego z goniometrem, co umożliwia obracanie jej o 360° wokół zewnętrznego pola. W czasie pomiarów intensywność tego pola jest regulowana w celu zlokalizowania rezonansu ferromagnetycznego. Pomiar absorpcji mikrofal przez próbkę odbywa się poprzez pomiar mocy mikrofal odbitych od wnęki. Kiedy częstota rezonansowa próbki odpowiada częstoci mikrofal we wnęcie, następuje zmiana impedancji wnęki. W efekcie większa ilość mikrofal jest odbijana do detektora, co pozwala na dokładną analizę stanu magnetycznego badanego układu. W celu uzyskania większej czułości pomiarów stosuje się technikę modulacji pola magnetycznego. Dzięki cewkom modulacyjnym możliwe jest wprowadzenie niewielkiej modulacji do pola statycznego, co z kolei umożliwia zastosowanie detekcji lock-in i zwiększa precyzję pomiarów. W efekcie mierzone widma rezonansowe mają postać pochodnej absorpcji względem pola magnetycznego.



Rysunek 3.3. Schemat konfiguracji spektrometru do pomiarów FMR

4 Identyfikacja różnych form nieporządku w kryształach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

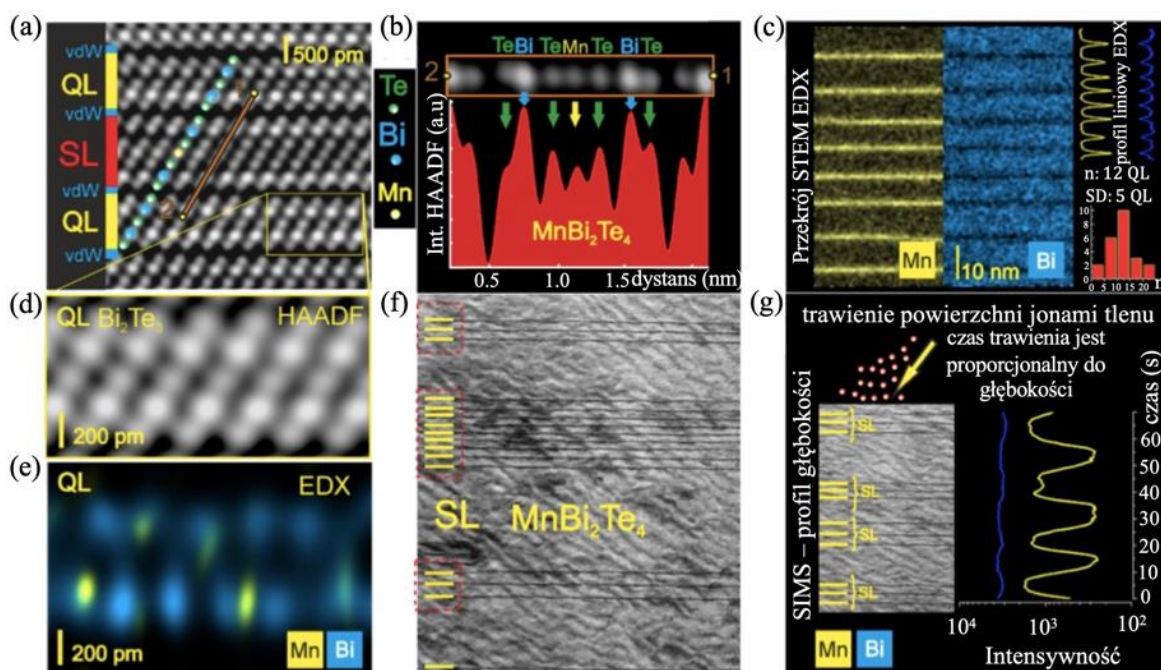
4.1 Charakterystyka strukturalna próbek wybranych do analizy FMR i ARPES

Badania strukturalne próbek kryształów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ zostały wykonane z użyciem mikroskopii SEM i TEM w Instytucie Fizyki PAN przez Annę Reszkę i w CNBCh Uniwersytetu Warszawskiego przez Jolantę Borysiuk i Kamila Sobczaka. Wyniki zostały opublikowane w pracach J. Sitnicka i in. (*2D Materials* 2022),¹⁵⁷ H. Deng i in. (*Nature Physics* 2021)²⁹ oraz w J. Sitnicka, i.in, (*Metamaterials XIV* 2023).¹²⁶ Przedstawionym w tym rozdziale próbkom nadano oznaczenia S1 – S4 (Tabela 1, **Rozdział 3.1**)

W celu zbadania wpływu dystrybucji domieszek Mn na magnetyzm oraz powierzchniową strukturę pasmową układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, wyselekcjonowano próbki o zbliżonym średnim składzie manganu ($\sim 2\%$ at.), jednocześnie uwzględniając jedną próbkę o wyższym składzie (4% at.). Strukturalne pomiary SEM skorelowane z analizą EDX wykazały niemal jednorodne rozmieszczenie pierwiastków na poziomie submikronowym. Jednakże, badania przeprowadzone przy użyciu TEM w skali nanometrowej i subnanometrowej ujawniły w każdej próbce obecność samozorganizowanych warstw septetowych MnBi_2Te_4 osadzonych w strukturze Bi_2Te_3 (Rysunki 4.1. (a) i (b)). Mangan jest rozmieszczony w płaszczyźnie centralnej warstwy septetowej (SL), przy czym warstwa septetowa i sąsiednia warstwa kwintetowa (QL) są od siebie oddzielone przerwą van der Waalsa (vdW).

Chociaż większość badanych próbek wykazuje zbliżoną średnią koncentrację manganu, różnią się one w zakresie jego dystrybucji. Największa odległość n między sąsiednimi warstwami septetowymi, równa 12 warstw kwintetowych, występuje w próbce oznaczonej jako S1, która nie przeszła etapu krystalizacji (badano próbkę po etapie syntezy). W przypadku S1 obserwuje się niewielki rozkład statystyczny w odległości n , z odchyleniem standardowym (SD, z ang. *standard deviation*) na poziomie pięciu warstw kwintetowych (Rys. 4.1. (c)). W próbce S2, poddanej obu procesom, syntezy i krystalizacji, następuje reorganizacja warstw septetowych, gdzie preferowana odległość między nimi równa jest czterem warstwom kwintetowym. Próbka S3, uzyskana za pomocą metody Bridgmana w konfiguracji poziomej, wykazuje średni odstęp między warstwami septetowymi na poziomie siedmiu warstw kwintetowych, z SD równym 1 QL. Wreszcie

próbka S4 (Bridgman w konfiguracji poziomej) posiada wysoce jednolitą morfologię oraz najmniejszą odległość pomiędzy sąsiednimi warstwami septetowymi – zaledwie dwie warstwy kwintetowe.

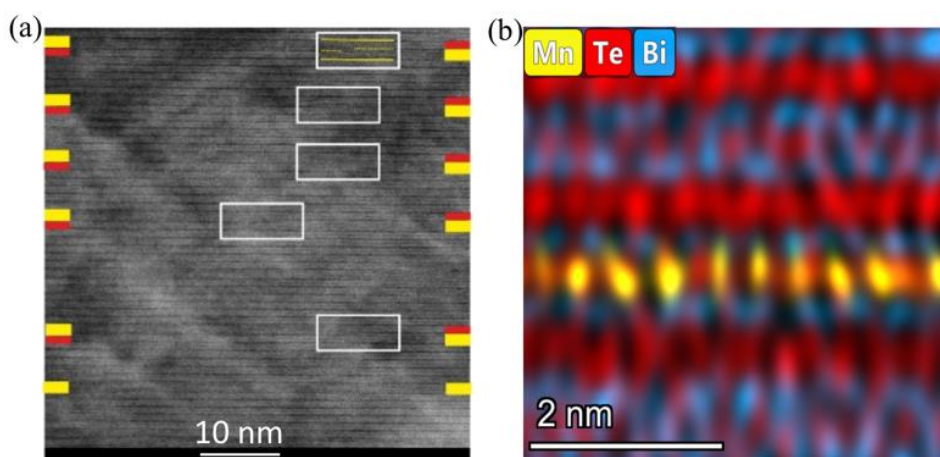


Rysunek 4.1. (a) Obraz struktury $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, uzyskany z użyciem STEM w warunkach HAADF, został skorelowany z profilem intensywności (b) warstwy MnBi_2Te_4 osadzonej w strukturze Bi_2Te_3 . Bizmut, będący najcięższym pierwiastkiem w badanej strukturze, generuje największą intensywność na obrazie. (c) Fragment supersieci $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ z próbki S1 przedstawiony z wykorzystaniem mapowania EDX. Dystrybucja Mn pokazana jest kolorem żółtym natomiast Bi kolorem niebieskim. Na panelu (c) pokazany jest również histogram prezentujący statystyczny rozkład odległości między sąsiednimi warstwami septetowymi z wartością średnią $\bar{n}$ równą 12 warstw kwintetowych oraz z odchyleniem standardowym na poziomie 5 warstw kwintetowych. (d) Obraz STEM uzyskany w warunkach HAADF i odpowiadająca mu mapa EDX (e) ukazująca podstawianie Bi przez Mn w warstwie kwintetowej Bi_2Te_3 w próbce S1. (f) Obraz STEM fragmentu próbki S2 przedstawiający grupowanie warstw septetowych w supersieci, które zawierają wielokrotności trzech warstw septetowych. Odległość pomiędzy warstwami septetowymi jest równa 4 QL. (g) Profil głębokościowy intensywności sygnału SIMS próbki S2, ukazuje charakterystyczne struktury będące efektem supersieci wytworzonej przez warstwy septetowe wewnątrz materiału gospodarza Bi_2Te_3 . Koncentracja manganu w warstwach kwintetowych jest około dziesięć razy niższa w porównaniu do warstw septetowych, co jest spójne z wynikami uzyskanymi za pomocą analizy EDX. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie IOP.

Przeprowadzone badania strukturalne umożliwiły zidentyfikowanie dwóch rodzajów nieporządku w badanych próbkach. Pierwszy z nich jest związany z dystrybucją warstw septetowych oraz warstw kwintetowych. Należy do niego wspomniany już statystyczny rozkład warstw kwintetowych. Ten typ nieuporządkowania obejmuje także grupowanie warstw septetowych w supersieci, które przeważnie zawierają wielokrotności trzech

warstw kwintetowych (Rys. 4.1. (f – g)). Do tego dochodzą przypadki zakłóceń ciągłości warstw septetowych, kiedy to warstwy septetowe przeplatają się z warstwami kwintetowymi (Rys. 4.2. (a)).

Drugi typ nieuporządkowania, który zdaje się mieć kluczowe znaczenie dla właściwości magnetycznych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, dotyczy rozmieszczenia manganu między warstwami septetowymi i kwintetowymi. Przeprowadzona analiza mikrochemiczna przy użyciu techniki EDX (Tabela 1) i SIMS (Rysunek 4.1. (g)) ujawniła obecność manganu w skądinąd niemagnetycznych warstwach Bi_2Te_3 , gdzie najprawdopodobniej zastępuje atomy Bi (Rys. 4.1. (d – e)) oraz deficyt manganu w warstwach MnBi_2Te_4 (Rys. 4.2. (b), Tabela 1). W badanych próbkach zawartość Mn w warstwach kwintetowych Bi_2Te_3 typowo oscyluje w zakresie między 0.3 a 1 at. %. Z kolei w warstwach septetowych najwyższą koncentrację Mn, równą 10.6 ± 1.6 at.%, odnotowano w próbce S2. Wartość ta jest zgodna w granicach trzech odchyłeń standardowych z nominalną wartością dla idealnej formuły MnBi_2Te_4 (około 14 at.%). Jednocześnie próbka S2 charakteryzuje się najwyższą temperaturą ferromagnetycznego przejścia fazowego – 13 K. Z kolei próbka S1, która nie była poddana drugiemu etapowi procesu wzrostu w metodzie Bridgmana, wykazuje najniższą koncentrację manganu w SL na poziomie 4.4 ± 0.7 at. % i najniższą T_c równą 6 K. Tym samym potwierdza to, że krystalizacja w gradiencie temperatury wpływa na znaczącą poprawę struktury MnBi_2Te_4 . Wreszcie, próbki S3 i S4 wykazują obecność manganu w warstwach septetowych na poziomie odpowiednio 5.0 ± 0.8 at.% i 7.6 ± 1.1 at.%.



Rysunek 4.2. (a) Obraz STEM uzyskany na próbce S3 przedstawiający zakłócenia ciągłości warstw septetowych. Warstwy septetowe oznaczone na żółto przeplatają się z warstwami kwintetowymi oznaczonymi kolorem czerwonym. (b) Wysokorozdzielcza mapa EDX warstwy septetowej. Mn oznaczony jest na żółto. Analiza ilościowa wykazuje deficyt Mn w warstwie septetowej w porównaniu do nominalnego składu MnBi_2Te_4 . Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [126].

Szczegółowe charakterystyki badanych próbek zostały zebrane i podsumowane w Tabeli 1 w **Rozdziale 3.1**.

Reasumując badania strukturalne próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o różnej odległości n między sąsiednimi warstwami septetowymi wskazują, że związki te są wysoce podatne na zaburzenia. Wyniki TEM skorelowane z mikroanalizą EDX wykazały efekty nieporządku w postaci statystycznego rozrzutu odległości między warstwami septetowymi, która zwiększa się wraz ze wzrostem n , oraz migracji Mn pomiędzy warstwami septetowymi i kwintetowymi: zaobserwowano deficyt Mn w warstwach septetowych i jego domieszkowanie do warstw kwintetowych.

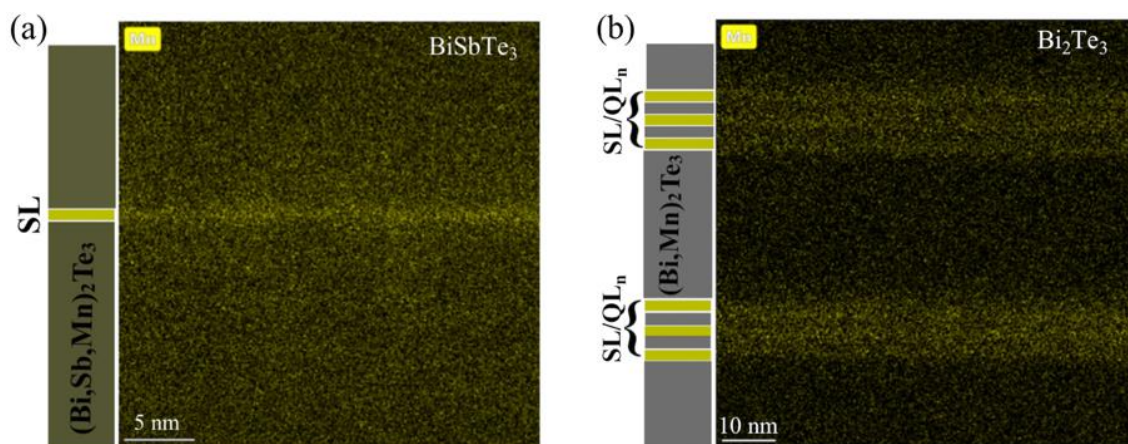
4.2 Charakterystyka strukturalna próbek wybranych do badań z użyciem naświetlania wiązką elektronów i pomiarów magnetotransportowych

Do badań wpływu położenia poziomu Fermiego na właściwości magnetyczne i magnetotransportowe magnetycznych izolatorów topologicznych z samorganizowanymi warstwami septetowymi wybrano dwa kryształy. Jednym z nich był domieszkowany Mn Bi_2Te_3 , a drugim domieszkowany Mn BiSbTe_3 , które w Tabeli 1 zostały odpowiednio oznaczone jako S5 i S6. Podobnie jak opisano w poprzednim rozdziale, badania strukturalne próbek zostały wykonane z użyciem mikroskopii SEM i TEM w Instytucie Fizyki PAN przez Annę Reszkę i w CNBCh Uniwersytetu Warszawskiego przez Jolantę Borysiuk i Kamila Sobczaka. Wyniki zostały opublikowane w pracach J. Sitnicka i in. (*Physical Review B* 2023)¹⁵⁸ oraz J. Sitnicka i in. (*Metamaterials XIV* 2023).¹²⁶

Analiza EDX wykazała średnią koncentrację Mn na poziomie 0.45 at. % i 1.9 at. % odpowiednio w S5 i S6. Pomiary TEM skorelowane z EDX wykazały jednorodny rozkład Mn w S6 (BiSbTe_3 domieszkowany Mn), Rys. 4.3. (a). Można przypuszczać, że atomy Mn głównie zastępują pozycje akceptorowe Bi/Sb, o czym świadczy wysoka koncentracja dziur na poziomie $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a miejscami osiągająca nawet około 10^{21} cm^{-3} . Nie można jednak wykluczyć, że część manganu występuje w pozycjach międzywęzłowych w przerwach van der Waalsa.¹⁷ Nie tworzy ona natomiast struktury, która byłaby wykrywalna w pomiarach TEM. Można natomiast zaobserwować pojedyncze samorganizowane warstwy septetowe MnBi_2Te_4 (Rys. 4.3. (a)).

Z kolei w S5 (Bi_2Te_3 domieszkowany Mn) obecność warstw septetowych jest liczniejsza, tworzą one fragmenty supersieci $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ z $n = 4$ QLs, Rys. 4.3. (b). Tak jak w przypadku próbek omawianych w **Rozdziale 4.1**, atomy Mn oprócz obecności

w warstwach septetowych, występują także w warstwach kwintetowych. Widoczne jest to wyraźnie na mapie EDX uzyskanej na fragmencie próbki S5, gdzie równomierny rozkład żółtych punktów reprezentuje Mn w obszarze matrycy Bi_2Te_3 . Kryształ Bi_2Te_3 domieszkowany Mn, S5, wykazuje przewodnictwo typu p , z koncentracją dziur na poziomie $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.



Rysunek 4.3. Mapy EDX ukazujące rozkład Mn w kryształach BiSbTe_3 – S6 (a) oraz Bi_2Te_3 – S5 (b). Mn zajmuje pozycje podstawieniowe w macierzy BiSbTe_3 (a) lub w warstwach kwintetowych Bi_2Te_3 (b), jak również samoistnie organizuje się w warstwy septetowe MnBi_2Te_4 , które są widoczne jako żółte paski. Rysunek pochodzi z pracy J.Sitnicka i in., Ref. [158].

5 Analiza właściwości magnetycznych izolatorów topologicznych z samozorganizowanymi warstwami MnBi_2Te_4 za pomocą FMR

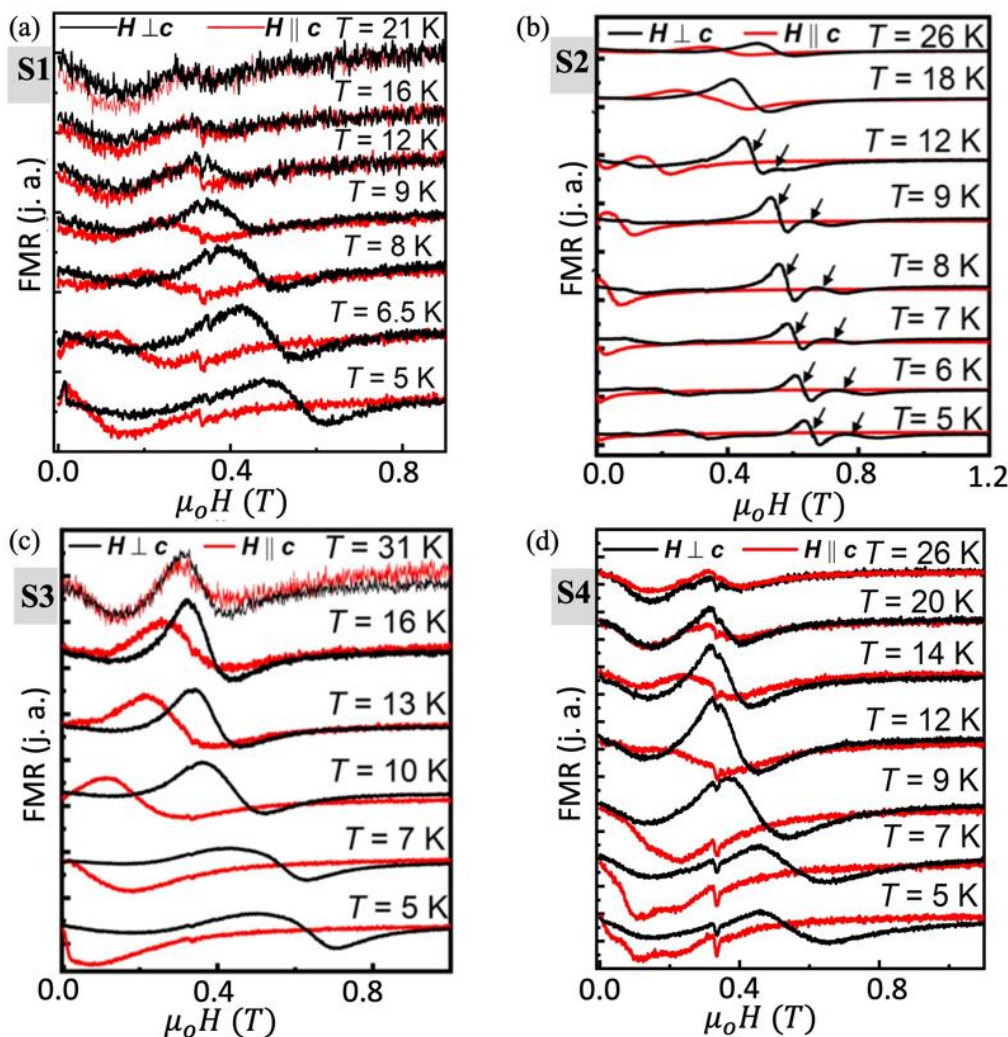
5.1 Widma FMR. Efekty związane z domieszkowaniem Mn do warstw kwintetowych w $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Jakościowa analiza rezonansu sprzężonych warstw MnBi_2Te_4 i domieszkowanego Mn Bi_2Te_3 .

W niniejszym rozdziale zostaną omówione wyniki pomiarów FMR przeprowadzone dla ferromagnetycznych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Właściwości strukturalne tych próbek opisane zostały w **Rozdziale 4.1** i zestawione w Tabeli 1 (**Rozdział 3.1**). Podczas analizy wyników dla poszczególnych próbek, stosowane będą oznaczenia S1 – S4 nadane im w Tabeli 1 w **Rozdziale 3.1**.

Pomiary FMR zostały przeprowadzone począwszy od temperatury 5 K w górę dla dwóch orientacji zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{H}$ względem osi $\mathbf{c}$ kryształu Bi_2Te_3 : kierunek prostopadły do powierzchni próbki – $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ i kierunek równoległy do powierzchni – $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$. Oprócz tego, dla każdej próbki wykonano pomiary zależności katowej sygnału FMR w stałej temperaturze, modyfikując kąt między $\mathbf{H}$ a osią $\mathbf{c}$ w zakresie od 0° do 360° .

Rysunek 5.1 przedstawia widma FMR otrzymane dla każdej z badanych próbek przy różnych temperaturach, z polem magnetycznym przyłożonym równolegle i prostopadle do osi $\mathbf{c}$. We wszystkich próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ sygnał FMR pojawia się w niższym polu magnetycznym dla $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, co wynika z faktu, że łatwa oś namagnesowania jest skierowana prostopadle do płaszczyzny próbki, podobnie jak ma to miejsce w przypadku $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.^{15,177} Właściwość ta sprawia, że rodzina związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ stanowi obiecujące środowisko eksperymentalne do realizacji QAHE, z uwagi na dominujący wpływ na topologiczne powierzchniowe stany spinowe składowej namagnesowania skierowanej właśnie prostopadle do płaszczyzny próbki. Można zauważyć, że o ile w próbkach S1, S3 i S4, widmo FMR tworzy pojedynczą, szeroką i nieregularną w kształcie linię rezonansową, pozwalającą traktować układ w przybliżeniu jednorodnego modu rezonansowego, to w próbce S2 ($n = 4$ QL) widoczne są dwa, położone blisko siebie sygnały (Rys. 5.1). Taki wygląd widma dla próbki S2 wynika z obecności manganu w warstwach kwintetowych Bi_2Te_3 , co zostało potwierdzone w pomiarach strukturalnych przedstawionych w **Rozdziale 4.1** (Rys. 4.1. (d – e)). Domieszkowanie Mn w QL zasadniczo modyfikuje naturę układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Warstwy MnBi_2Te_4 nie mogą być już postrzegane jako niezależne i nieoddziałujące ze sobą na dużych dystansach

n , gdyż mogą ulec sprzężeniu za sprawą niewielkiej ilości Mn w warstwach kwintetowych. Faktycznie, efekt ten jest widoczny w wynikach FMR dla próbki S2, gdzie linia rezonansowa dzieli się na dwa mody. Pochodzą one od sprzężonych podsystemów spinowych, które tworzą warstwa septetowa MnBi_2Te_4 oraz warstwa kwintetowa $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ z domieszką manganu.



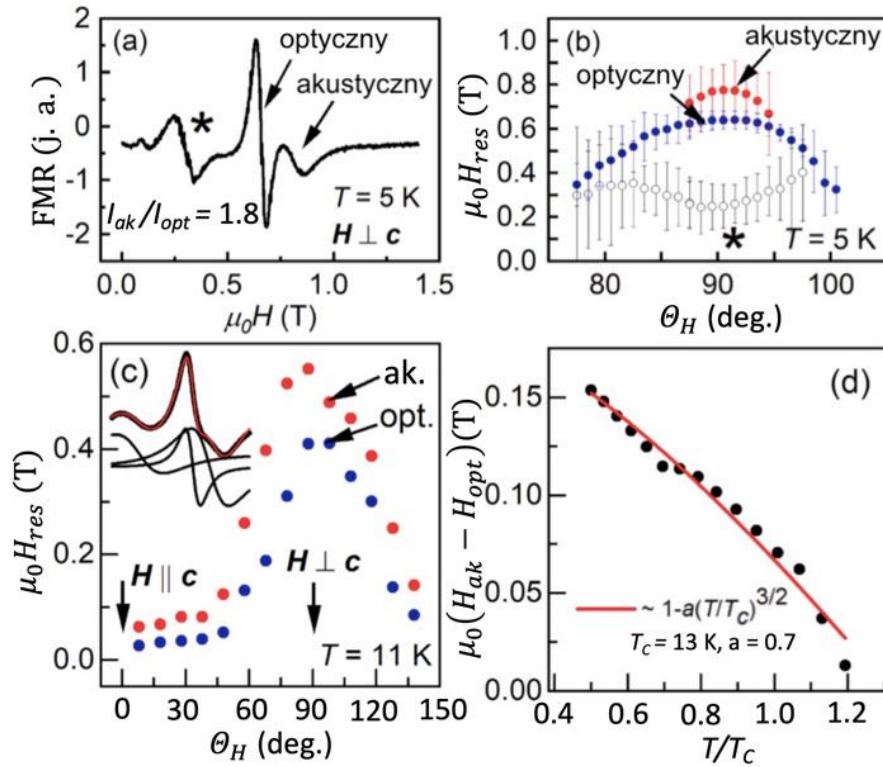
Rysunek 5.1. Widma FMR otrzymane dla ferromagnetycznych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ oznaczonych odpowiednio S1 (a), S2 (b), S3 (c) i S4 (d). Intensywność sygnału FMR podana jest w jednostkach arbitralnych (j. a.). Widma uzyskano przy różnych temperaturach dla dwóch orientacji zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{H}$ względem osi c kryształu Bi_2Te_3 ($\mathbf{H} \parallel c$ i $\mathbf{H} \perp c$). Dla wszystkich próbek rezonans pojawia się w niższym polu magnetycznym dla $\mathbf{H} \parallel c$, co wynika z faktu, że łatwa oś namagnesowania jest skierowana prostopadle do płaszczyzny próbki. Strzałki na (b) oznaczają położenie dwóch komponentów rozszczepionej linii rezonansowej.

Rezonans magnetyczny dla dwóch sprzężonych cienkich warstw magnetycznych generuje dwa mody własne (akustyczny i optyczny), które są utworzone przez jednorodne mody poszczególnych warstw. W przypadku modu akustycznego precesja

namagnesowania obu warstw zachodzi w fazie, natomiast w modzie optycznym, który jest słabszy, precesja zachodzi w przeciwnych fazach.^{175,178,179} Wyniki otrzymane dla próbek S2 wskazują, że silniejszy mod akustyczny występuje w wyższym polu magnetycznym niż słabszy mod optyczny (Rys. 5.2. (a)), co jest charakterystyczne dla ferromagnetycznego sprzężenia między dwoma podukładami spinowymi. Niewielka różnica w amplitudach modów akustycznego i optycznego ($I_{ak}/I_{opt} = 1.8$) oraz ich bliskie położenie (Rys. 5.2. (a)), wskazują na niską wartość parametru sprzężenia międzywarstwowego, który oszacowano w **Rozdziale 5.1.1** na $J = 1.37 \times 10^{-7} Jm^{-2}$. Należy tu skomentować, że podobna koncepcja sprzęgania się warstw septetowych poprzez Mn obecny w warstwach kwintetowych została równolegle zaproponowana w pracy C. Yan. i in., Ref. [180] i poparta modelem koncepcyjnym Isinga, który zakładał oddziaływanie między momentami magnetycznymi w dwóch warstwach atomów Mn (dwie warstwy SL) oraz w hipotetycznej warstwie migracyjnej (QL z punktowymi domieszkami Mn). Według tego trójwarstwowego modelu Isinga podstawowy stan magnetyczny jest kształtowany przez rywalizację między energią sprzęgania międzywarstwowego a energią sprzęgania wynikającą z zaburzenia (obecności domieszki Mn w warstwie QL). Gdy energia sprzężenia międzywarstwowego przewyższa wywołane zaburzeniem sprzężenie magnetyczne pomiędzy warstwami Mn i warstwą defektu, faworyzowany jest stan antyferromagnetyczny. W przeciwnym wypadku uporządkowanie ferromagnetyczne staje się bardziej korzystne. Jako, że wraz ze wzrostem odległości n między SL sprzężenie międzywarstwowo wyraźnie słabnie, w przypadku układów z wyższym n (> 3) faworyzowany stanie się ferromagnetyzm indukowany zaburzeniem związanym z migracją Mn. Jednakże w przeciwieństwie do obserwowanego w eksperymencie FMR ferromagnetycznego sprzężenia warstw septetowych i kwintetowych, model Isinga przewiduje antyferromagnetyczne sprzężenie warstwy migrujących jonów Mn w QL z sąsiadującymi warstwami Mn w SL.¹⁸⁰ Rozbieżność ta może wynikać z przyjętych uproszczeń teoretycznych zastosowanych podczas analizy, w szczególności pominięcia zaburzeń występujących w obrębie warstw septetowych. W ostatnim czasie w pracy F. Islam i in., Ref. [181], przedyskutowano rolę magnetycznych defektów w magnetycznym izolatorze topologicznym $(Sb_{1-x}Mn_x)_2Te_3$. Autorzy sugerują, że oddziaływania ferromagnetyczne w tym układzie prawdopodobnie związane są z atomami Mn, które zastępują miejsca Sb (Mn_{Sb}) a ulokowane są w sąsiednich QL oddzielonych przerwami van der Waalsa. W obrębie jednego bloku QL warstwa magnetyczna, którą tworzą Mn, oddziałuje AFM z Mn_{Sb} , podczas gdy Mn_{Sb} w sąsiednich QL oddzielonych

przerwą VdW sprzężone są FM. W efekcie defekty Mn_{Sb} mogą stanowić drogę dla ferromagnetycznego sprzężenia warstw Mn. W analogiczny sposób, w układzie badanym w tej rozprawie, atomy manganu w warstwie septetowej mogą oddziaływać ferromagnetycznie z atomami manganu w warstwie kwintetowej, gdyż również dzieli je przerwa VdW. Rola nieporządku w warstwie Mn nie została uwzględniona w modelu zaproponowanym w przytoczonej pracy, Ref. [181]. Aktualne badania nad pełnym zrozumieniem oddziaływania ferromagnetycznego w skali mikroskopowej w układach MTI $MnBi_2Te_4/(Bi_2Te_3)_n$ nadal stanowią temat dyskusji. Do tej pory wszystkie zaprezentowane koncepcje, w tym ta przedstawiona w niniejszej rozprawie, sugerują, że domieszki Mn w warstwach kwintetowych odpowiadają za ferromagnetyczne sprzężenie warstw magnetycznych oraz ferromagnetyczną stabilizację układu w trzech wymiarach.

Bliższe spojrzenie na widma FMR w próbce S2 prezentuje Rys. 5.2. W temperaturze 5 K rozdzielenie linii rezonansowej na dwa mody następuje jedynie w okolicach H przyłożonego w kierunku prostopadłym do osi c kryształu. W przedstawionej na Rysunku 5.2. (b) zależności kątowej sygnału FMR kąt azymutalny θ_H , definiujący kąt między osią c a kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego, zawiera się w przedziale od 77° do 100° (90° oznacza kierunek $H \perp c$). Poza tym zakresem, rezonans nie jest wykrywalny, co wynika z dużej anizotropii magnetycznej badanej próbki oraz niewystarczającej energii mikrofalowej przy której prowadzone były pomiary (9.5 GHz). Powoduje to, że dla $H \parallel c$ niemożliwe jest spełnienie warunków rezonansu przy zastosowanych parametrach pomiaru. Zarówno ten efekt, jak i pojawienie się dodatkowej linii rezonansowej oznaczonej gwiazdką „*” (Rys. 5.2. (a – b)) zostaną szerzej wyjaśnione w **Rozdziale 5.1.2.** W temperaturze 11 K uzyskano typowy przebieg anizotropii kątowej dla dwóch sprzężonych podsystemów spinowych z anizotropią jednoosiową, co przedstawia Rysunek 5.2. (c). Można zauważyć, że mody akustyczny i optyczny nigdy nie przecinają się w charakterystyce kątowej, co jest typowe dla FMR w układzie sprzężonych warstw i pozwala na ich odróżnienie od warstw niesprzężonych. Taką specyfikę dyspersji kątowej można rozumieć następująco: w przypadku dwóch niesprzężonych warstw o odmiennych anizotropiach i zbliżonych wartościach czynnika g , pole rezonansowe dla jednej z warstw przy $H \parallel c$ będzie większe niż dla drugiej, podczas gdy dla konfiguracji $H \perp c$ sytuacja będzie odwrotna. W efekcie nastąpi przecięcie się zależności kątowych modów rezonansowych. Natomiast w układzie warstw sprzężonych, anizotropie kątowe obydwu modów są przesunięte względem siebie o wartość zależną od stałej sprzężenia międzywarstwowego w całym zakresie kątowym, a więc nie ulegną przecięciu.



Rysunek 5.2. FMR w próbce S2 ukazuje rozdzielenie modów optycznego i akustycznego pochodzących od sprzężenia warstw septetowych i domieszkowanych Mn warstw kwintetowych. (a) Widmo FMR uzyskane w temperaturze 5 K dla $H \perp c$ ($\theta_H = 90^\circ$). Mody optyczne i akustyczne zaznaczone są odpowiednio strzałkami. Gwiazdka „*” oznacza dodatkową linię rezonansową pochodzącą z drugiego rozwiązania równań Smitha i Beljersa (patrz **Rozdział 5.1.2**). (b) Anizotropia sygnałów rezonansowych w 5 K. Słupki błędów przypisane wartościom pola rezonansowego odpowiadają szerokości linii rezonansowej. Gwiazdka „*” oznacza drugie rozwiązanie równań Smitha i Beljersa. (c) Anizotropia sygnałów rezonansowych w 11 K. Mody akustyczny i optyczny się nie krzyżują. (d) Zmiana szerokości rozszczepienia między modem akustycznym i optycznym w funkcji temperatury. Do uzyskanej zależności dopasowano funkcję potęgową w postaci: $1 - a(T/T_C)^{3/2}$. Rysunek pochodzi z artykułu J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie IOP.

5.1.1 Wyznaczenie energii wymiany międzywarstwowej w układzie $MnBi_2Te_4/(Bi_2Te_3)_n$

Układ sprzężonych warstw magnetycznych w $MnBi_2Te_4/(Bi_2Te_3)_n$ tworzą warstwa septetowa $MnBi_2Te_4$ oraz domieszkowana manganem warstwa kilku kwintetów $(Bi_2Te_3)_n$. Przedstawione w niniejszym rozdziale obliczenia opierają się na powszechnie przyjętej metodologii fenomenologicznej stosowanej do analizy FMR dla przypadku dwóch cienkich, sprzężonych warstw magnetycznych.^{179,182} W ramach zastosowanego podejścia przyjęto uproszczenie, że spiny w poszczególnych podukładach są pod wpływem identycznych pól anizotropii i wymiany, co jest uzasadnione bardzo bliskim położeniem modów optycznego i akustycznego.¹⁸³ W przypadku takich samych warstw magnetycznych, mod akustyczny, który występuje przy wyższym polu magnetycznym, jest

zdegenerowany z modem pojedynczej warstwy. Natomiast mod optyczny przesuwają się w kierunku niższego pola magnetycznego pod wpływem pola wymiany H_{ex} , które, gdy pomiary prowadzone są w konfiguracji $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, definiuje się jako:¹⁷⁹

$$H_{ex} = \frac{2J}{M_s} \left(\frac{t_1 + t_2}{t_1 t_2} \right).$$

W powyższym równaniu J to międzywarstwowa energia wymiany zdefiniowana na jednostkę powierzchni, M_s reprezentuje namagnesowanie nasycenia, a t_1 i t_2 to grubości odpowiednich warstw magnetycznych. W temperaturze 5 K wartość rozszczepienia między modem optycznym i akustycznym dla $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ równa jest $H_{ex} = 150$ mT (Rys. 5.2. (a) i (d)). Przy założeniu jednakowych stałych anizotropii magnetycznych dla warstwy MnBi_2Te_4 i dla domieszkowanej manganem warstwy Bi_2Te_3 , taka wartość H_{ex} da w przybliżeniu stałą sprzężenia wymiany na poziomie $J = 1.37 \times 10^{-7} \text{ Jm}^{-2}$. W obliczeniach założono, że t_1 odpowiada grubości jednej SL, równej 1.68 nm, natomiast t_2 jest równoważne grubości czterech QL, co przekłada się na 5.12 nm. Z kolei za wartość M_s przyjęto 150 emu mol^{-1} korzystając z wyniku z pracy H. Deng i in., Ref. [29]. Uzyskana wartość J jest znacznie niższa w porównaniu, np. z wartościami dla sprzężonych warstw metali przejściowych: $\text{NiFe} - \sim 10^{-4} \text{ Jm}^{-2}$,¹⁸² $\text{Co} - \sim 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$,¹⁷⁹ oraz dla $\text{Fe} - \sim 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$.¹⁸⁴

Na Rysunku 5.2. (d) pokazano jak wielkość rozszczepienia między modem akustycznym i optycznym, a więc pole wymiany H_{ex} , zmienia się w funkcji temperatury. Do interpretacji uzyskanej zależności można zastosować prawo potęgowe $T^{3/2}$ (dokładniej $1 - a(T/T_C)^{3/2}$, gdzie T to temperatura, T_C to temperatura Curie, a to stała). Ma ono swoje źródło w termicznych fluktuacjach spinów na granicy między warstwami, które prowadzą do redukcji efektywnego sprzężenia międzywarstwowego.¹⁸⁵

W pracy N. S. Almeida & D. L. Mills, Ref. [185], autorzy analizują, jak sprzężenie wymienne między warstwami w magnetycznych układach wielowarstwowych zależy od temperatury. Szczególnie interesuje ich wpływ termicznie wzbudzanych fal spinowych na to sprzężenie. Pokazali, że rozszczepienie między modami akustycznym a optycznym, a więc siła sprzężenia międzywarstwowego, są kształtowane przez termiczne fluktuacje spinów w warstwach granicznych. Ich analiza teoretyczna wskazuje, że różnica energetyczna pomiędzy modami akustycznym i optycznym zmienia się z temperaturą zgodnie z zależnością $T^{3/2}$, co znajduje potwierdzenie w wynikach eksperymentalnych przedstawionych na Rys. 5.2. (d). (Warto w tym miejscu zaznaczyć, że widoczna na Rysunku 5.2. (d) zmiana nachylenia krzywej przy wartości T/T_C równej około 0.7 nie ma

podłoża fizycznego, lecz jest artefaktem wywołanym szerokością i nieregularnym kształtem linii rezonansowych.)

Ogólne zachowanie magnetyczne $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ kształtowane jest więc przez obecność atomów Mn podstawiających Bi w warstwach kwintetowych, które porządkują się ferromagnetycznie w warstwach QL, jak dyskutowano w Ref. [181] i jednocześnie sprzęgają z Mn uporządkowanymi planarnie w warstwach SL poprzez międzypowierzchnię. Warto zauważyć, że międzypowierzchnię wyznacza tutaj przerwa van der Waalsa pomiędzy SL a sąsiednią QL i w niektórych próbkach (S2) jest ona wręcz idealna. W mniej doskonałych kryształach (S3) obserwuje się zakłócenia ciągłości warstw septetowych i przeplatanie się z warstwami kwintetowymi, Rys. 4.2. (a), co może mieć również wpływ na temperaturę Curie.

Wzrost temperatury próbki potęguje wpływ termicznych fluktuacji spinów, co osłabia ferromagnetyczne sprzężenie między warstwami. Jednakże w celu dokładnego zrozumienia współdziałania tych dwóch mechanizmów (ferromagnetycznego sprzężenia spinów Mn poprzez przerwę van der Waalsa i termicznych fluktuacji), kluczowe jest przeprowadzenie obliczeń teoretycznych uwzględniających oba efekty równocześnie.

Przedstawiona powyżej koncepcja sugeruje, że w próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, gdzie odległość (n) między warstwami septetowymi jest duża, główne mechanizmy sprzężenia magnetycznego są związane z efektami występującymi na granicach między poszczególnymi warstwami, a także z rozmieszczeniem domieszek Mn, których obecność w warstwach Bi_2Te_3 jest konieczna do ferromagnetycznej stabilizacji układu w trzech wymiarach. Wyniki te rzucają światło na dodatkowe aspekty kształtujące ferromagnetyzm w próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o dużym n . Dotychczasowe badania koncentrowały się bowiem na roli odległości między warstwami septetowymi,^{26,27} podkreślając, że jej wzrost prowadzi do rozprężnięcia tych warstw.

5.1.2 Fenomenologiczna analiza sygnałów FMR w przybliżeniu jednorodnego modu rezonansowego. Wpływ nieporządku magnetycznego na pole anizotropii i temperaturę przejścia fazowego w układach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$.

W przypadku większości badanych próbek (S1, S3 i S4), widmo FMR tworzy pojedynczą, nieregularną i szeroką linię rezonansową (Rysunki 5.1 (a), (c – d)). Oprócz gorszej jakości krystalicznej próbek, większego nieporządku magnetycznego i co za tym idzie znacznym poszerzeniem linii rezonansowych, brak widocznego rozszczepienia sugeruje słabe sprzężenie między warstwami MnBi_2Te_4 (patrz **Rozdział 5.1.1**) a warstwami Bi_2Te_3 domieszkowanymi Mn. Wskazuje to także na porównywalne wartości

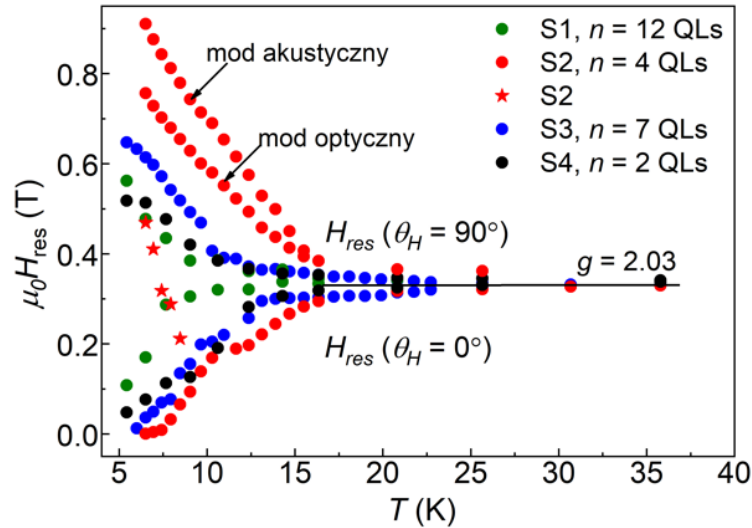
stałych anizotropii magnetycznej w obu podsystemach spinowych. W takim kontekście, widma FMR można przybliżyć jednorodnym modelem rezonansowym, traktując stałe anizotropii magnetycznej jako ważone namagnesowaniem średnie wartości dla dwóch podsystemów spinowych.¹⁷⁸ Całkowita gęstość energii swobodnej U , uwzględniająca dominujący wpływ anizotropii osiowej wzdłuż osi c , może być wówczas wyrażona jako:^{175,176}

$$U = -HM(\cos\theta\cos\theta_H + \sin\theta\sin\theta_H \cos(\varphi - \varphi_H)) - \frac{1}{2}M^2 \sin^2 \theta + K_1 \sin^2 \theta, \quad (5.1)$$

gdzie pierwszy człon po prawej stronie równania odpowiada energii Zeemana, drugi człon reprezentuje energię anizotropii kształtu (demagnetyzacji), a trzeci człon to energia anizotropii osiowej, przybliżona pierwszym elementem rozwinięcia w szereg o stałą anizotropii K_1 . M i H to odpowiednio wartości bezwzględne wektorów namagnesowania $\mathbf{M}$ oraz pola magnetycznego $\mathbf{H}$. Kąty θ , φ , θ_H , φ_H to kąty biegunowe i azymutalne dla $\mathbf{M}$ i $\mathbf{H}$ w sferycznym układzie współrzędnych. Oś biegunowa z jest skierowana wzdłuż osi c kryształu Bi_2Te_3 (osi łatwego namagnesowania), natomiast płaszczyzna xy leży w płaszczyźnie próbki (płaszczyzna $\mathbf{ab}$). Energia demagnetyzacji prezentuje taką samą zależność od kąta θ co energia anizotropii osiowej. W praktyce, mierzy się jedynie całkowity efekt tych dwóch wkładów, który można przedstawić za pomocą efektywnego pola anizotropii:

$$H^A = \frac{K_1}{M} - \frac{1}{2}M. \quad (5.2)$$

We wszystkich badanych próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ łatwa oś namagnesowania jest skierowana prostopadle do płaszczyzny próbki (wzdłuż osi c), co wynika z dużej i dodatniej wartości K_1 . Dominujący wpływ anizotropii magnetokrystalicznej nad anizotropią demagnetyzacji sprawia, że rezonans ferromagnetyczny obserwuje się przy niższym polu magnetycznym dla $\mathbf{H}$ równoległego do osi c niż dla $\mathbf{H}$ prostopadłego do niej (Rysunki 5.1 i 5.3).

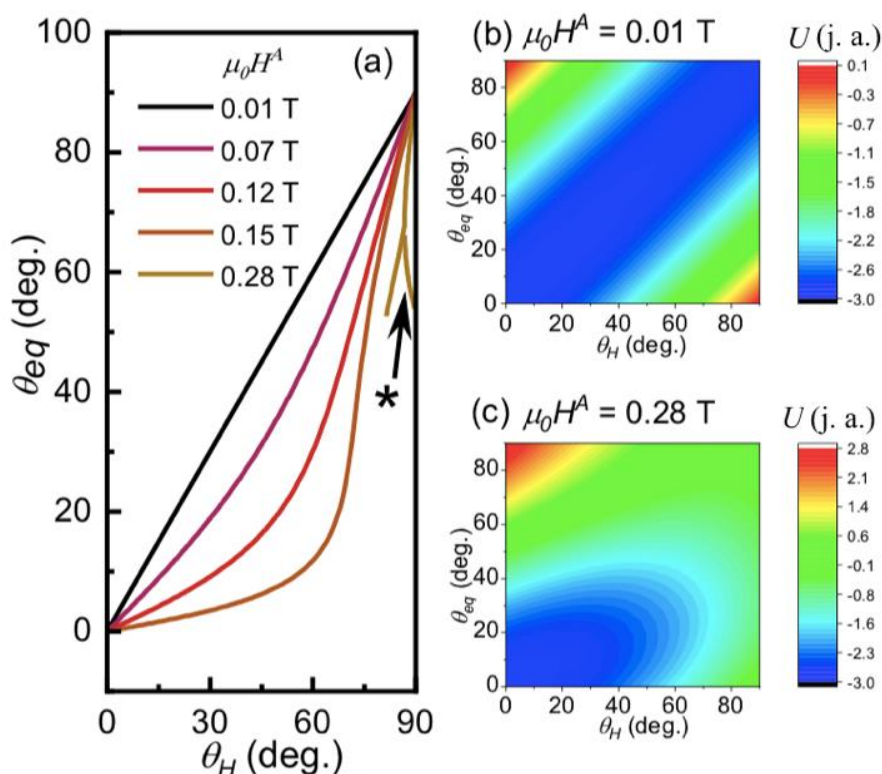


Rysunek 5.3. Pole rezonansowe uzyskane dla $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ i $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ w funkcji temperatury dla wszystkich badanych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. W przypadku próbki S2 strzałkami oznaczono mody akustyczny i optyczny. Z kolei obserwowane w najniższych temperaturach drugie rozwiązanie równań Smitha i Beljersa dla próbki S2 zostało oznaczone symbolem „*”. W stanie paramagnetycznym, gdy anizotropia FMR jest zaniedbywalna, została określona wartość czynnika g , równa 2.03.

Zastosowanie standardowej metody Smitha i Beljersa, opisanej wcześniej w **Rozdziale 3.5**, przy założeniu energii swobodnej U wyrażonej Wzorem 5.1, umożliwia uzyskanie wartości pola rezonansowego $H_{\text{res}}(\theta_H)$ oraz równowagowego kąta namagnesowania θ_{eq} poprzez rozwiązanie układu Równań 3.3 i 3.4 (**Rozdział 3.5**). W przyjętym przybliżeniu jednorodnego modu rezonansowego, pole anizotropii magnetycznej H^A określa preferowaną orientację namagnesowania próbki. Zgodność kierunku namagnesowania próbki z kierunkiem przyłożonego pola występuje wyłącznie dla $\theta_H = 0^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$) i $\theta_H = 90^\circ$ ($\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, w płaszczyźnie $\mathbf{ab}$). Dla pozostałych kątów θ_H namagnesowanie odchyła się od przyłożonego pola magnetycznego w kierunku łatwej osi namagnesowania. Efekt ten jest tym większy, im większe jest pole anizotropii, co ilustruje Rysunek 5.4. (a). Przy założeniu wartości pola anizotropii $\mu_0 H^A$ na poziomie 0.28 T, widać, że warunek rezonansu nie może być spełniony w paśmie X dla konfiguracji $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. Jest to zgodne z obserwacjami omawianymi dla próbki S2, Rys. 5.2 (b). Natomiast, dla $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, pojawia się drugie rozwiązanie równania Smitha i Beljersa, które odpowiada alternatywnemu kątowi równowagi (Rys. 5.4. (a)). W widmach FMR próbki S2 ten dodatkowy sygnał rezonansowy, związany z drugim możliwym kątem równowagowym został oznaczony gwiazdką „*”, Rysunki 5.2. (a – b) i 5.3. Dla tego sygnału nie zaobserwowano rozszczepienia linii rezonansowej na mody optyczny i akustyczny, jak ma

to miejsce dla wyżej położonej linii rezonansowej. Wszystko powyższe sugeruje zatem występowanie silnego pola anizotropii w próbce S2.

Rysunki 5.4. (b) i 5.4. (c) ilustrują wpływ pola anizotropii magnetycznej na orientację namagnesowania w obecności stałego pola magnetycznego 0.3 T. Mapy gęstości energii swobodnej odpowiadają dwóm różnym wartościom pola anizotropii: 0.01 T oraz 0.28 T. Minimum energii określa kąt równowagi namagnesowania. Przy niewielkim polu anizotropii ($\mu_0 H^A = 0.01$ T), kierunek namagnesowania jest zgodny z kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego (Rys. 5.4. (b)). Natomiast dla pola anizotropii $\mu_0 H^A = 0.28$ T, widoczna jest wyraźna tendencja namagnesowania do orientacji wzdłuż osi c (Rys. 5.4. (c)). Jednak dla konfiguracji $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ ($\theta_H = 90^\circ$), minimum energii swobodnej nie jest dobrze zdefiniowane (Rys. 5.4. (c)).



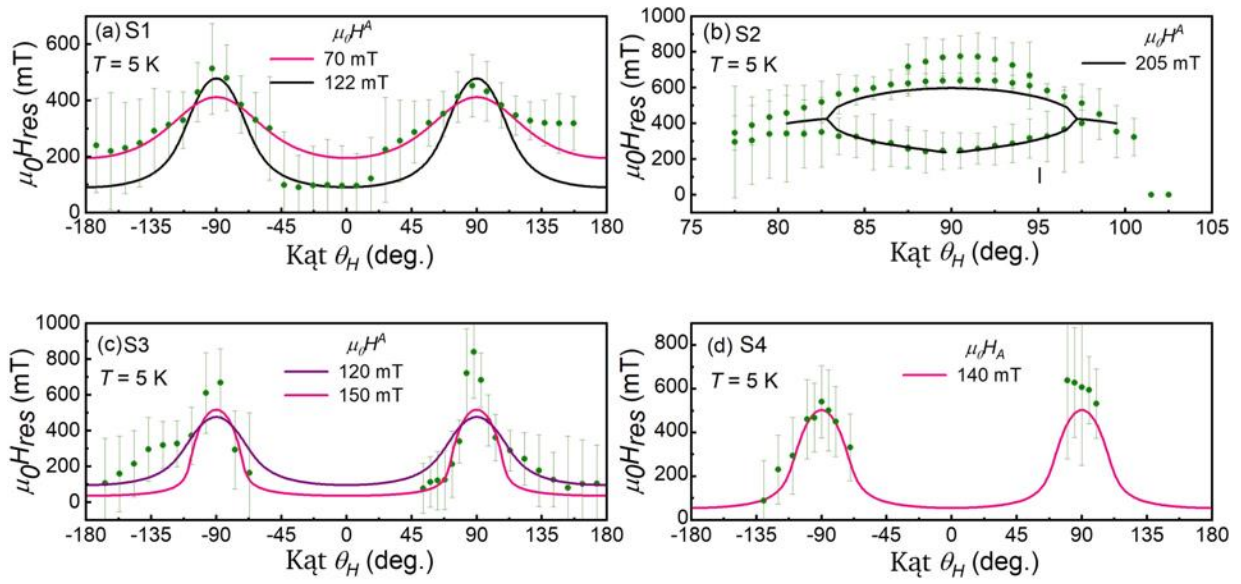
Rysunek 5.4. Wpływ pola anizotropii magnetycznej na położenie równowagowe namagnesowania. (a) Zależność równowagowego kąta namagnesowania (θ_{eq}) w polu rezonansowym od kąta θ_H (kąta między przyłożonym polem magnetycznym a osią c) dla różnych wartości pola anizotropii H^A . Dla pola anizotropii o wartości równej 0.28 T możliwe są dwa rozwiązania równania Smitha i Beljersa. Dolna gałąź oznaczona „*” odpowiada drugiemu możliwemu polu rezonansowemu, które oznaczone zostało w ten sam sposób na Rysunkach 5.2. (a – b) i 5.3. Mapy energii swobodnej obliczone przy polu magnetycznym 0.3 T dla pola anizotropii 0.01 T (b) i 0.28 T (c). Minimum energii wskazuje równowagowe położenie namagnesowania. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157] prawa autorskie IOP.

Stosując metodę Smitha i Beljersa, przeprowadzono teoretyczne modelowanie eksperymentalnych zależności kątowych pól rezonansowych dla wszystkich badanych próbek. Analizy dokonano zakładając różne pola anizotropii, a wyniki przedstawiono na Rysunku 5.5.

Wyznaczenie eksperymentalnych pól rezonansowych obarczone jest dużymi niepewnościami, wynikającymi z szerokich i często nieregularnych linii rezonansowych, co utrudnia precyzyjne określenie ich położenia. Znaczne szerokości linii FMR są skutkiem nieporządku występującego w badanych układach, co zostało wykazane w analizie strukturalnej (**Rozdział 4.1**). W szczególności, na szerokość linii rezonansowych istotny wpływ może mieć statystyczny rozkład odległości między warstwami septetowymi. Widma FMR wskazują również na obecność makroskopowych obszarów o zróżnicowanej koncentracji manganu i tak samo zróżnicowanej odległości między septetami. W rezultacie warunki rezonansu mogą być spełnione przy nieco odmiennych polach rezonansowych w różnych miejscach próbki. Ostatecznie wyniki pomiarów FMR reprezentują więc uśredniony efekt pochodzący z różnych obszarów na całej próbce. Jak widać na przykład na panelu (a) Rysunku 5.5, główny wkład do widma rezonansowego dla kątów bliskich $\theta_H = 0^\circ$ i 90° daje się z powodzeniem zamodelować przy założeniu pola anizotropii 122 mT. Tymczasem dla kątów pośrednich przebiega sygnał charakteryzowany niższym polem anizotropii 70 mT, prawdopodobnie pochodzącym z obszaru próbki o odmiennym rozkładzie Mn. Warto również zwrócić uwagę na to, że eksperymentalne zależności kątowe często nie są regularne i nie prezentują idealnej symetrii względem kąta $\theta_H = 0^\circ$. Najprawdopodobniej ma to związek z niedoskonałościami krystalicznymi badanych próbek – obecności ziaren, w których oś c może być nieznacznie odchyłona od kierunku prostopadłego do powierzchni próbki. Podczas selekcji próbek do pomiarów FMR dołożono wszelkich starań, aby z większej partii kryształu uzyskać próbkę optycznie jak najbardziej jednorodną, o błyszczącej powierzchni c . Nie zawsze było to jednak możliwe, ze względu na charakterystykę badanych kryształów podlegających nieporządkowi na wielu płaszczyznach.

Pomimo znaczących niepewności pomiarowych, zastosowany model umożliwił określenie przybliżonych wartości pól anizotropii bądź ich zakresów, dla każdej z badanych próbek. Z przeprowadzonej analizy wynika, że największe pole anizotropii występuje w próbce S2. Jest ono na tyle silne i bliskie wartości zewnętrznego pola magnetycznego, że prowadzi do pojawienia się drugiego modu rezonansowego przy wartościach θ_H oscylujących wokół 90° (Rys. 5.5. (b)). Natomiast najniższe pole

anizotropii uzyskano dla próbki S1 (Rys. 5.5. (a)).



Rysunek 5.5. Anizotropia sygnału FMR względem kąta θ_H dla odpowiednio próbek: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4. Wykorzystując przybliżenie jednorodnego modu i zakładając różne pola anizotropii H^A , wykonano symulacje eksperymentalnych zależności kątowych. Najlepsze symulacje umożliwiły ustalenie przybliżonych wartości H^A .

Dla niewielkich pól anizotropii, kiedy kierunek namagnesowania zbiega się z kierunkiem pola magnetycznego, Rys. 5.4. (a), – można wyprowadzić następującą formułę analityczną dla pola rezonansowego H_{res} :

$$\mu_0 H_{res} = \frac{\omega}{\gamma} - \mu_0 H^A (3 \cos \theta_H - 1). \quad (5.3)$$

Z powyższego równania wynika, że pole rezonansowe oscyluje wokół wartości średniej $\frac{\omega}{\gamma}$, a różnica między polem rezonansowym dla $\mathbf{H}$ przyłożonego równolegle do osi c i prostopadle do niej jest równa trzykrotnej wartości pola anizotropii:

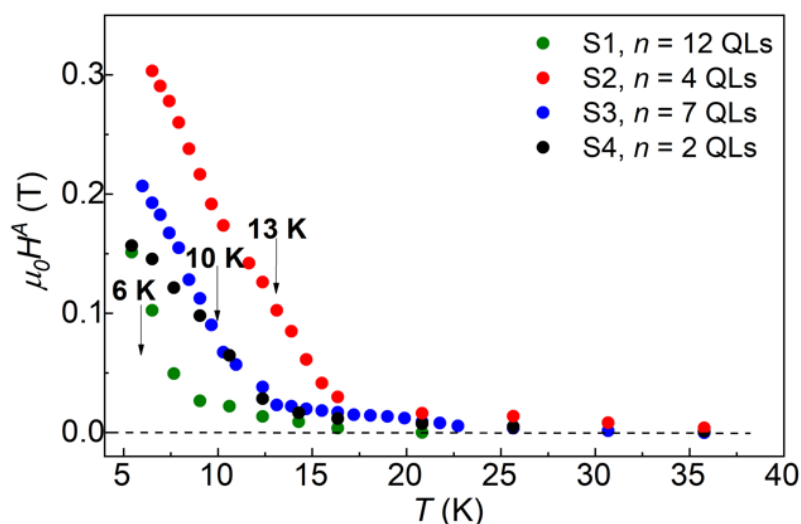
$$H_{res}(90^\circ) - H_{res}(0^\circ) = 3H^A. \quad (5.4)$$

Na Rysunku 5.6 pokazane jest pole anizotropii magnetycznej, H^A , wyznaczone dla wszystkich analizowanych próbek w funkcji temperatury, korzystając z Równania 5.4. Strzałkami zaznaczono temperaturę przejścia fazowego (Tabela 1). Pole anizotropii magnetycznej typowo skaluje się zgodnie z namagnesowaniem nasycenia i powinno dążyć do zera w temperaturze krytycznej. Jednak w badanych próbkach anizotropia sygnału FMR utrzymuje się znacznie powyżej T_C , aż do 40 K, co ilustruje Rysunek 5.6. Efekt ten prawdopodobnie wynika z dwuwymiarowego charakteru badanego układu. W polu magnetycznym, dwuwymiarowe ferromagnesy mogą tworzyć dalekozasięgowe korelacje w temperaturze powyżej T_C , które są wrażliwe na orientację przyłożonego pola

magnetycznego względem osi anizotropii.¹⁸⁶ Takie zjawiska są powszechnie obserwowane w rezonansie magnetycznym materiałów warstwowych.^{177,187,188}

Pole anizotropii otrzymane na podstawie Równania 5.4 jest jakościowo spójne z wynikami uzyskanymi z analizy zależności kątowej sygnałów FMR, wskazując na najwyższą wartość pola anizotropii dla próbki S2. Jest ona równa 280 mT w temperaturze 6 K, co zgodnie z Równaniem 5.2 odpowiada wartości stałej anizotropii K_1 na poziomie 407 Jm^{-3} , przy założeniu wartości M równej 150 emu mol^{-1} (Ref. [29]).

Porównanie wyników przedstawionych na Rys. 5.6 z charakterystykami próbek z Tabeli 1 (**Rozdział 3.1**) wskazuje na dobrą korelację pomiędzy wielkością pola anizotropii magnetycznej oraz temperaturą Curie, a jakością warstw septetowych. Najwyższą temperaturę przejścia fazowego równą 13 K i największe pole anizotropii magnetycznej zarejestrowano dla próbki S2, w której koncentrację Mn w warstwach septetowych oceniono na około 10.6 at.%. Z kolei najniższą T_C , równą 6 K i najmniejsze pole anizotropii magnetycznej zanotowano dla próbki S1, która charakteryzuje się największym odchyleniem od idealnej struktury, z jedynie 4.4 at.% Mn w warstwie septetowej. Próbka S3 z 5 at.% Mn w warstwie septetowej reprezentuje przypadek pośredni. Warto jednak zauważyć, że mimo że próbka S4 ($n = 2$) ma najwyższą całkowitą koncentrację Mn, wynoszącą 4 at.% (7.6 at.% w warstwach septetowych), jej temperatura Curie nie przekracza temperatury, którą osiąga próbka S3 (z 5 at. % Mn w warstwach septetowych), gdzie koncentracja Mn wynosi jedynie 2 % at. W tym przypadku mniejsza odległość między warstwami septetowymi ($n = 2$) prawdopodobnie zaczyna odgrywać znaczącą rolę, umożliwiając interakcje antyferromagnetyczne między nimi, a co za tym idzie, osłabiając sprzężenie wymiany ferromagnetycznej.



Rysunek 5.6. Pole anizotropii wyznaczone na podstawie Równania 5.4 w funkcji temperatury dla próbek S1 – S4. W przypadku próbki S2, w Równaniu 5.4 przyjęto średnią wartość pola rezonansowego dla modów akustycznego i optycznego. Strzałkami zaznaczono temperaturę przejścia fazowego (Tabela 1).

Podsumowując, przeprowadzone pomiary FMR ferromagnetycznych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, skorelowane z badaniami strukturalnymi przedstawionymi w **Rozdziale 4.1** wykazały, że zaburzenia w postaci deficytu manganu w warstwach septetowych oraz jego domieszkowanie do warstw kwintetowych, mają znaczący wpływ na właściwości magnetyczne tych układów. Strukturalne niedoskonałości w obrębie warstw septetowych spowodowane deficytem Mn prowadzą do większych odległości między atomami Mn, a tym samym do osłabienia siły porządkowania magnetycznego wewnątrz tych warstw i obniżenia temperatury Curie. Jednocześnie, uboższe w mangan warstwy septetowe mają możliwość sprzęgania się z atomami Mn dostępnymi w warstwach kwintetowych, co prowadzi do trójwymiarowej stabilizacji fazy ferromagnetycznej całego układu. Większość nieuporządkowanych struktur $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ przejawia właściwości jednodomenowych ferromagnesów, co uwiadcniają pomiary FMR, wykazujące jednorodny mod rezonansowy. Takie zachowanie jest spowodowane słabym parametrem sprzężenia międzywarstwowego (maksymalna znaleziona wartość J to $1.37 \times 10^{-7} \text{ J m}^{-2}$) oraz podobieństwem stałych anizotropii magnetycznej w MnBi_2Te_4 oraz w domieszkowanym Mn Bi_2Te_3 . Warto jednak podkreślić, że dla próbek bardziej uporządkowanych, charakteryzujących się węższymi liniami rezonansowymi, istnieje możliwość eksperymentalnego rozdzielenia modów akustycznego i optycznego dla tych dwóch podukładów spinowych.

Zaprezentowane w niniejszym rozdziale wyniki wskazują, że w celu uzyskania materiału $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o wysokiej temperaturze przemiany fazowej, kluczowe jest

zwrócenie szczególnej uwagi na jakość warstw septetowych. Równie ważne jest domieszkowanie manganu do większych bloków warstw kwintetowych, gdyż to ich obecność w miejscach Bi umożliwia stabilizację ferromagnetyczną układu w trzech wymiarach. Dodatkowo, zastosowanie prawa potęgowego $T^{3/2}$ w kontekście zależności między energią wymiany międzywarstwowej a temperaturą wskazuje, że mikroskopowe mechanizmy sprzężenia magnetycznego są zdominowane przez termiczne fluktuacje spinów występujące na granicach między poszczególnymi warstwami. Uzyskane wyniki ukazują zatem dodatkowe czynniki wpływające na interakcje ferromagnetyczne w próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o dużym n . Dotychczasowe badania skupiały się przede wszystkim na znaczeniu odległości między warstwami septetowymi^{26,27}, której wzrost prowadzi do rozprężnięcia tych warstw.

5.2 Wpływ zmiany położenia poziomu Fermiego na magnetyzm izolatorów topologicznych z samozorganizowanymi warstwami MnBi_2Te_4 . Pole anizotropii magnetycznej w funkcji naświetlania wiązką elektronową i wygrzewania.

Mimo szerokiego zainteresowania zarówno samoistnymi magnetycznymi izolatorami topologicznymi, jak i rozcieńczonymi MTI opartymi na Bi_2Te_3 , wciąż niewiele wiadomo na temat mikroskopowego pochodzenia obserwowanego ferromagnetyzmu. W szczególności, izolatory topologiczne domieszkowane Mn zwykle wykazują wysoką koncentrację wolnych nośników, które mogą być zarówno typu n , jak i p .^{15,17,29,189} Jasne jest więc, że ich rola w pośredniczeniu oddziaływań wymiennych wymaga dokładniejszego zbadania.

Chcąc zbadać wpływ położenia poziomu Fermiego na magnetyczne właściwości izolatorów topologicznych z samozorganizowanymi warstwami MnBi_2Te_4 wybrano kryształy Bi_2Te_3 i BiSbTe_3 domieszkowane Mn, oznaczone jako S5 i S6 w Tabeli 1 (**Rozdział 3.1**). Pomiary strukturalne opisane w **Rozdziale 4.2** potwierdziły obecność warstw septetowych MnBi_2Te_4 w obu tych kryształach (Rys. 4.3). W celu systematycznego zbadania związku między położeniem poziomu Fermiego a właściwościami magnetycznymi, próbki obu kryształów zostały poddane działaniu wiązki wysokoenergetycznych elektronów, a następnie wygrzewane w różnych temperaturach (szczegóły procedury naświetlania opisano w **Rozdziale 3.4**). Przed naświetleniem oba kryształy wykazywały przewodnictwo typu p z koncentracją dziur na poziomie około 10^{20} cm^{-3} . Naświetlanie doprowadziło do redukcji koncentracji dziur, a w przypadku próbki Bi_2Te_3 domieszkowanej Mn, finalnie, do zmiany typu przewodnictwa – pomiary

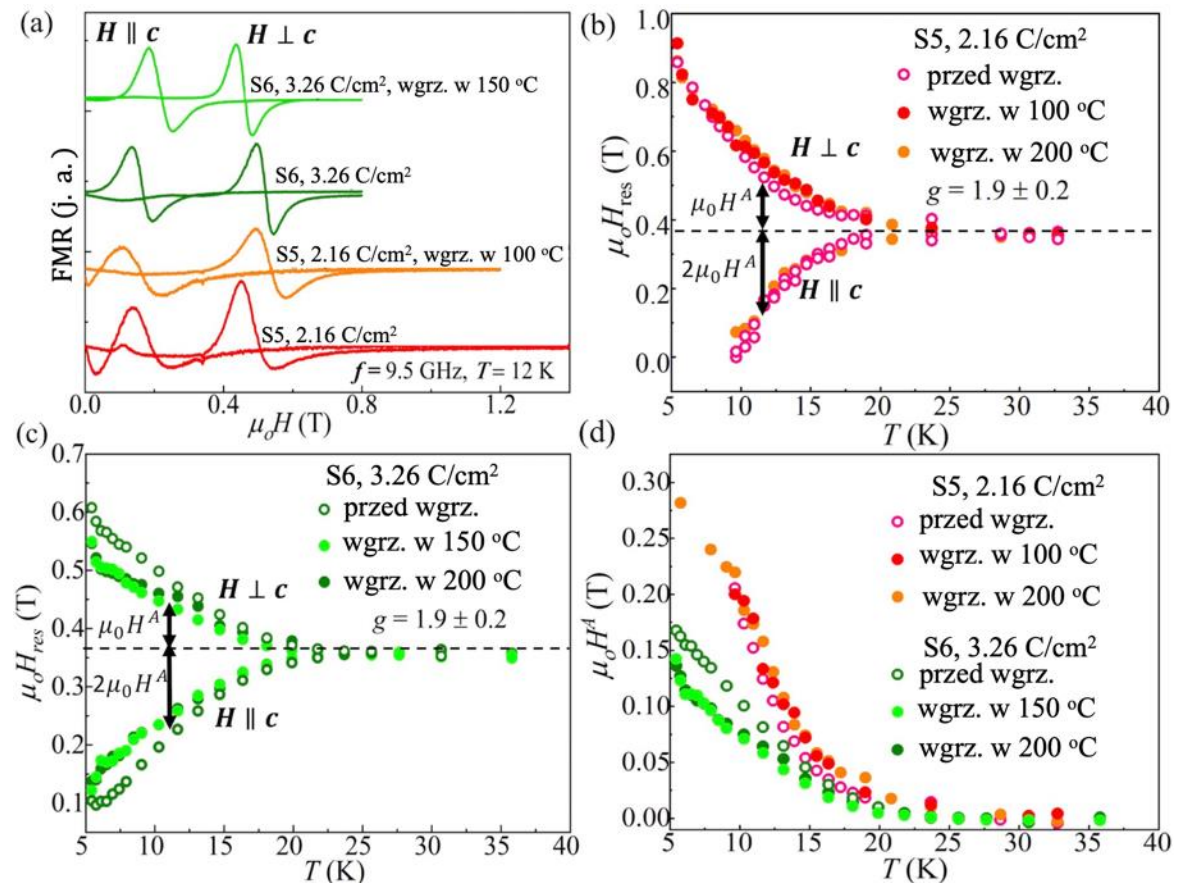
magnetotransportowe naświetlonych próbek zostaną szczegółowo omówione w **Rozdziale 7** niniejszej pracy. Dla zrozumienia badań prezentowanych w tym rozdziale kluczowe jest to, że po naświetleniu poziom Fermiego w obu próbkach przemieścił się w kierunku pasma przewodnictwa. Jak omówiono w **Rozdziale 3.4**, proces wygrzewania po naświetlaniu odwraca ten efekt, przesuwając poziom Fermiego z powrotem do jego pierwotnej pozycji sprzed naświetlenia, a więc w głąb pasma walencyjnego. W świetle wcześniejszych badań, wygrzewanie naświetlonych próbek Bi_2Te_3 przez 30 min. w temperaturze powyżej $75\text{ }^\circ\text{C}$, prowadzi do redukcji defektów indukowanych naświetlaniem.¹⁷⁰ Natomiast procesy wygrzewania realizowane powyżej $150\text{ }^\circ\text{C}$ skutkują przesunięciem poziomu Fermiego do pierwotnej pozycji sprzed naświetlenia.¹⁷⁰ W związku z tym, w celu świadomej manipulacji położeniem poziomu Fermiego, naświetlone próbki były wygrzewane przez 30 minut w odpowiednio dobranych temperaturach, w celu usunięcia efektu naświetlania i powrotu poziomu Fermiego do pierwotnej pozycji. Dla próbki S5 naświetlonej dawką 2.16 C/cm^2 , procesy wygrzewania przeprowadzono w temperaturach $100\text{ }^\circ\text{C}$ i $200\text{ }^\circ\text{C}$, natomiast dla próbki S6 naświetlonej dawką 3.26 C/cm^2 – w temperaturach $150\text{ }^\circ\text{C}$ i $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Aby śledzić wpływ zmiany energii Fermiego E_F na magnetyzm w analizowanych próbkach, przeprowadzono pomiary rezonansu ferromagnetycznego po naświetlaniu zarówno przed, jak i po procesach wygrzewania. Widma rezonansowe rejestrowano w różnych temperaturach przy dwóch orientacjach zewnętrznego pola magnetycznego: $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ i $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, gdzie $\mathbf{c}$ jest osią krystalograficzną prostopadłą do powierzchni próbki.

Rysunek 5.7. (a) przedstawia widma FMR dla każdej z naświetlonych próbek, przed i po wygrzewaniu. Mimo skomplikowanej struktury magnetycznej badanych próbek, złożonej zarówno z warstw septetowych, jak i domieszkowanych manganem warstw kwintetowych, widoczna jest pojedyncza linia rezonansowa. Pozwala to na opisanie precesji momentów magnetycznych za pomocą jednorodnego modu rezonansowego (**Rozdział 5.1**).¹⁵⁷ Po procesie wygrzewania nie zaobserwowano istotnych zmian w charakterze widm, co pokazuje, że magnetyzm w badanych próbkach nie zależy od położenia poziomu Fermiego. Obserwacje te są zgodne z wynikami opisanymi dla próbki $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ typu n , dla której stwierdzono, że jej temperatura Curie nie zależy od koncentracji swobodnych elektronów (suplement w Ref. [29]).

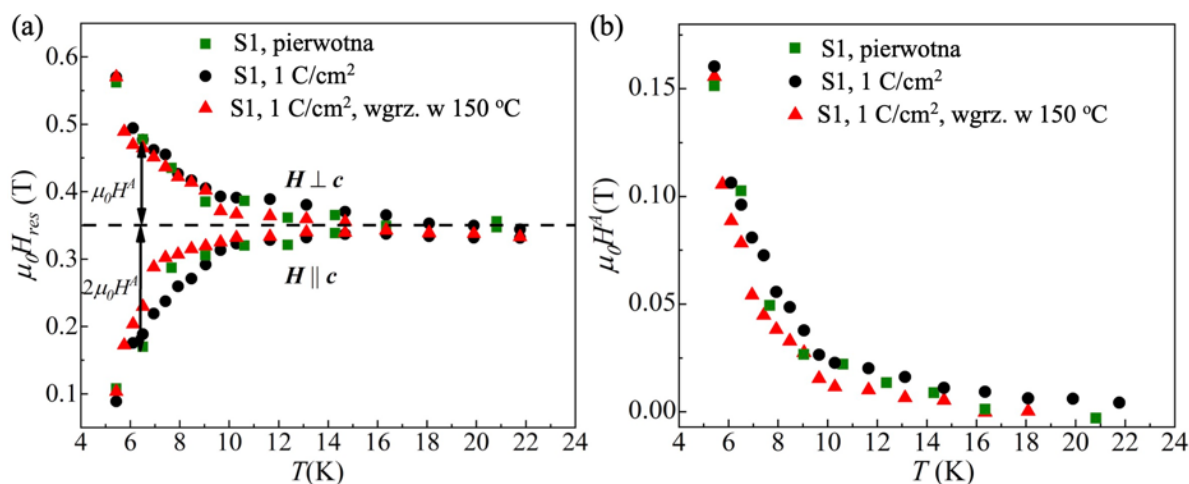
Na Rysunkach 5.7. (b) i 5.7. (c) zilustrowano ewolucję położenia linii rezonansowej

w zależności od temperatury odpowiednio dla próbek S5 i S6. Obserwacje te przeprowadzono przy dwóch różnych orientacjach próbki w odniesieniu do zewnętrznego pola magnetycznego, tj., $H \parallel c$ i $H \perp c$. Również w tym eksperymencie nie widać wpływu położenia poziomu Fermiego na rezonans ferromagnetyczny. Pole anizotropii magnetycznej H^A , które jest równe 1/3 wartości anizotropii położenia linii rezonansowej (Równanie 5.4), w badanym zakresie temperatur pozostaje praktycznie niezmiennie przez proces wygrzewania po naświetlaniu, który prowadzi do przesunięcia poziomu Fermiego w kierunku jego pierwotnej lokalizacji w paśmie walencyjnym. Pole anizotropii magnetycznej jest efektywną miarą energii potrzebnej do zmiany kierunku namagnesowania z osi łatwej na trudną, a zatem dostarcza kluczowych informacji o magnetycznych właściwościach danego materiału. Te zostają niezmienione w efekcie naświetlania i późniejszego wygrzewania.



Rysunek 5.7. Wyniki FMR próbek S5 (Bi₂Te₃ domieszkowany Mn) i S6 (BiSbTe₃ domieszkowany Mn), naświetlonych odpowiednio dawkami 2.16 C/cm² i 3.26 C/cm² i poddanych procesowi wygrzewania. Widma FMR zebrane w polu magnetycznym przyłożonym równoległe i prostopadłe do osi c są pokazane na panelu (a). Zależność pola rezonansowego $\mu_0 H_{res}$ od temperatury dla $H \parallel c$ i $H \perp c$ została zebrana dla naświetlanych próbek przed i po wygrzewaniu. W przypadku próbki S5 jest ona pokazana na panelu (b), natomiast dla próbki S6 – na panelu (c). Panel (d) przedstawia zależności pola anizotropii magnetycznej $\mu_0 H^A$ od temperatury dla naświetlanych próbek S5 i S6 zarówno przed jak i po ich wygrzewaniu. Proces wygrzewania naświetlanych próbek nie wpływa na ich pole anizotropii magnetycznej. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.

Dodatkowo, podobną analizę FMR wykonano dla próbki z kryształu S1, którego charakterystyka strukturalna została przedstawiona w **Rozdziale 5.1**. W przeciwieństwie do próbek Bi_2Te_3 i BiSbTe_3 domieszkowanych Mn, odpowiednio S5 i S6, próbka S1 nie została poddana systematycznej analizie magnetotransportowej, która opisana jest w **Rozdziale 7**. Wiadomo natomiast, że naświetlanie wysokimi dozami (powyżej $\sim 200 \text{ mC/cm}^2$) spowodowało zmianę jej typu przewodnictwa z p na n . Na Rysunku 5.8. (a) przedstawiona została anizotropia widm FMR w funkcji temperatury dla próbki S1 nienaświetlanej (pierwotnej), naświetlonej dozą 1 C/cm^2 , a następnie wygrzewanej w 150°C . Dane eksperymentalne, przedstawione na Rysunku 5.8. (a), posłużyły do wyznaczenia temperaturowych zależności pola anizotropii, przy użyciu Równania 5.4, które zilustrowano na Rysunku 5.8. (b). Na podstawie uzyskanych krzywych $H^A(T)$ można stwierdzić, że proces naświetlania, a następnie wygrzewania, nie powoduje zauważalnych zmian w polu anizotropii w badanym zakresie temperatur. Te obserwacje są zgodne z wynikami, które uzyskano dla próbek Bi_2Te_3 i BiSbTe_3 domieszkowanych Mn (S5 i S6), wskazując, że zmiany położenia poziomu Fermiego nie wpływają na magnetyczne właściwości analizowanych układów.



Rysunek 5.8. (a) Zależność pola rezonansowego $\mu_0 H_{res}$ od temperatury dla $H \parallel c$ i $H \perp c$ dla próbki S1 przed naświetlaniem (pierwotnej), po naświetlaniu i po wygrzewaniu w 150°C . (b) Zależności pola anizotropii magnetycznej $\mu_0 H^A$ od temperatury dla próbki S1 przed naświetlaniem, po naświetlaniu i po wygrzewaniu w 150°C . Proces naświetlania, a następnie wygrzewania nie wpływa na pole anizotropii magnetycznej badanej próbki.

Reasumując, na podstawie pomiarów FMR można stwierdzić, że położenie poziomu Fermiego nie ma wpływu na właściwości magnetyczne analizowanych próbek. Dodatkowo, defekty wywołane naświetlaniem (luki i defekty międzywęzłowe) nie zakłócają ich magnetyzmu. To ważna obserwacja pokazująca, że technika naświetlania wiązką elektronową może być skutecznie wykorzystywana do badań tej klasy materiałów magnetycznych bez ingerowania w ich właściwości magnetyczne. Jak wspomniano wcześniej, otrzymany rezultat jest zgodny z badaniami nad nieuporządkowanym układem $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ typu n , gdzie również nie zaobserwowano wpływu naświetlania i zmiany koncentracji nośników na temperaturę Curie.²⁹

W świetle powyższych wyników mogłoby się wydawać, że są one sprzeczne z najnowszymi obliczeniami *ab-initio* przeprowadzonymi dla rozcieńczonych MTI, które sugerują, że w przypadku braku wolnych nośników, magnetyzm układu jest zdominowany przez mechanizm nadwymiany, której znak zależy od koordynacji i stanu ładunkowego domieszki magnetycznej.¹⁹⁰ Konfiguracja manganu d^5 , miałyby wówczas wymusić nadwymianę antyferromagnetyczną, której powinno towarzyszyć oddziaływanie RKKY ze względu na akceptorowy charakter Mn zastępującego Bi. Jednakże, jak pokazuje analiza strukturalna, atomy manganu w badanych w tej pracy próbkach nie są rozłożone przypadkowo, lecz samoorganizują się w warstwy septetowe. Dodatkowo, pomiędzy warstwami septetowymi a warstwami kwintetowymi domieszkowanymi Mn występuje sprzężenie ferromagnetyczne (**Rozdział 5.1**). Badane materiały są więc jakościowo różne od rozcieńczonych MTI¹⁹⁰ a ich magnetyzm zdecydowanie wymaga dalszych badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych.

5.3 Podsumowanie wyników badań FMR

Podsumowując pomiary FMR zrealizowane na próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ i opisane w **Rozdziale 5.1** wykazały, że zaburzenia wynikające z deficytu manganu w warstwach septetowych oraz jego domieszkowania do warstw kwintetowych mają istotny wpływ na ich właściwości magnetyczne. Otrzymane rezultaty wskazują na dobrą korelację pomiędzy wielkością pola anizotropii magnetycznej oraz temperaturą Curie, a jakością warstw septetowych. Deficyt manganu w obrębie warstw septetowych prowadzi do osłabienia oddziaływań magnetycznych wewnątrz tych warstw, skutkując spadkiem temperatury Curie poniżej wartości charakterystycznej dla idealnej struktury MnBi_2Te_4 . Z kolei obecność Mn w warstwach kwintetowych umożliwia sprzężanie warstw septetowych na dużych dystansach ($n > 4$) i sprzyja ferromagnetycznej stabilizacji układu w trzech

wymiarach. Można zatem wnioskować, że jakość warstw septetowych oraz odpowiednie domieszkowanie manganu do bloków warstw kwintetowych jawią się jako czynniki kluczowe dla uzyskania materiału $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o optymalnych parametrach przemiany fazowej. Ponadto zastosowanie zależności $T^{3/2}$ w kontekście relacji między energią wymiany międzywarstwowej a temperaturą, świadczy o dominującym wpływie termicznych fluktuacji spinów na granicach między warstwami. Uzyskane wyniki ukazują zatem dodatkowe czynniki wpływające na oddziaływania ferromagnetyczne w próbkach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o dużym n . Dotychczasowe badania skupiały się przede wszystkim na znaczeniu odległości między warstwami septetowymi^{26,27}, której wzrost prowadzi do rozprężnięcia tych warstw.

W **Rozdziale 5.2**, przy użyciu pomiarów FMR, zbadano wpływ położenia poziomu Fermiego na magnetyzm próbek magnetycznych izolatorów topologicznych zawierających samozorganizowane warstwy septetowe MnBi_2Te_4 . Otrzymane rezultaty sugerują, że ani położenie poziomu Fermiego, ani defekty spowodowane naświetlaniem (luki i defekty międzywęzłowe) nie zakłócają magnetyzmu badanych próbek. Wnioski te są zgodne z wcześniejszymi badaniami dotyczącymi nieuporządkowanego układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ typu n , które nie wykazały wpływu naświetlania ani zmian w koncentracji nośników na temperaturę Curie.²⁹ Tym samym uzyskane wyniki wskazują, że swobodne nośniki nie odgrywają roli w przenoszeniu oddziaływań magnetycznych w MTI z samozorganizowanymi warstwami septetowymi, co podkreśla ich odmienną naturę w porównaniu do rozcieńczonych magnetycznych izolatorów topologicznych.

6 Powierzchniowa struktura pasmowa zaburzonego układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$: Badania z wykorzystaniem techniki ARPES oraz obliczeń DFT

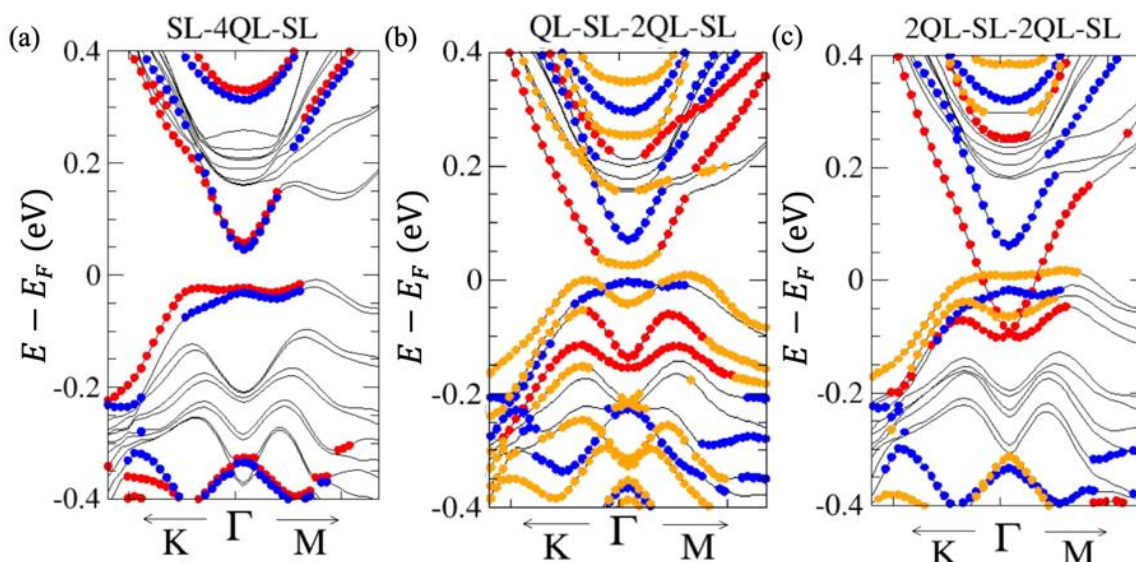
6.1 Teoretyczne obliczenia powierzchniowych struktur pasmowych dla idealnej struktury $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

Znaczącym aspektem w badaniach rodziny związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, na który wielokrotnie zwracano uwagę w literaturze, jest to, że typ zakończenia powierzchni w istotny sposób kształtuje jego powierzchniową strukturę pasmową.^{26,134–141} Powierzchnia może być zakończona warstwą septetową (SL), warstwa septetowa może być położona pod zewnętrzną warstwą kwintetową (QL-SL), pod dwiema warstwami kwintetowymi (2QL-SL), itd. W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione rezultaty obliczeń teorii funkcjonału gęstości (DFT, z ang. *density functional theory*) wykonane przez Kyungwha Park z Department of Physics, Virginia Tech, USA. W kontekście tych obliczeń rozważane są jedynie idealne struktury $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, o różnej konfiguracji warstw kwintetowych i septetowych przy powierzchni. Przeanalizowano zarówno symetryczną konfigurację próbki SL-4QL-SL (Rys. 6.1. (a)) jak i asymetryczne układy warstw QL-SL-2QL-SL oraz 2QL-SL-2QL-SL (Rys. 6.1. (b) i 6.1. (c)). Należy zaznaczyć, że przyjęta grubość struktur jest wystarczająca do symulacji topologicznej struktury elektronowej.¹⁹¹ Szczegóły obliczeń DFT (K. Park) zostały podane w części „Methods” w pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157].

Zakończenie powierzchni warstwą septetową prowadzi do utworzenia magnetycznej przerwy w punkcie Diraca o szerokości około 70 meV, (Rys. 6.1 (a) symetryczny układ SL- 4QL-SL).^{29,124,128,134} Warto również zauważyć, że występuje silna lokalizacja gęstości stanów poszczególnych pasm energetycznych na odpowiednich warstwach kwintetowych i septetowych. Na Rysunku 6.1. (a) stany zlokalizowane na górnej warstwie septetowej oznaczone są kolorem czerwonym, natomiast te odpowiadające stanom na dolnej SL mają kolor niebieski (zaznaczone są stany, dla których nie mniej niż 40% gęstości stanów jest zlokalizowana w danej warstwie). W symulacjach struktur asymetrycznych (Rys. 6.1. (b) i 6.1. (c)), które uwzględniają jednocześnie dwa różne typy zakończeń powierzchni, stany zlokalizowane na górnej QL i dolnej SL oznaczono odpowiednio kolorem czerwonym i niebieskim. Natomiast stany zlokalizowane na środkowej SL zaznaczono kolorem pomarańczowym.

W przypadku, kiedy powierzchnia zakończona jest konfiguracją QL-SL (warstwa septetowa położona pod jedną warstwą kwintetową), Rys. 6.1. (b), można zaobserwować

przerwę typu „*anticrossing*”, będącą efektem hybrydyzacji stożka Diraca (stany oznaczone kolorem czerwonym) ze stanami z pasma walencyjnego (stany pomarańczowe). W trakcie pomiarów ARPES, tę przerwę łatwo jest błędnie zinterpretować jako przerwę magnetyczną.^{26,137,140} Z kolei dla układu zakończonego QL-QL-SL (Rys. 6.1. (c)), otrzymana powierzchniowa struktura pasmowa przypomina tę obserwowaną dla czystego związku Bi₂Te₃ (pasma zaznaczone na czerwono).⁹ Rysunek 6.1. (c) ujawnia zarówno przerwę magnetyczną utworzoną przez niebieskie pasma pochodzące od powierzchni zakończonej SL-QL, jak i stożek Diraca Bi₂Te₃ (stany oznaczone na czerwono) wywodzący się z powierzchni zakończonej 2QL-SL. Widoczne jest więc, że umieszczenie warstwy septetowej pod dwiema warstwami kwintetowymi eliminuje wpływ magnetycznej warstwy septetowej na powierzchniową strukturę pasmową.

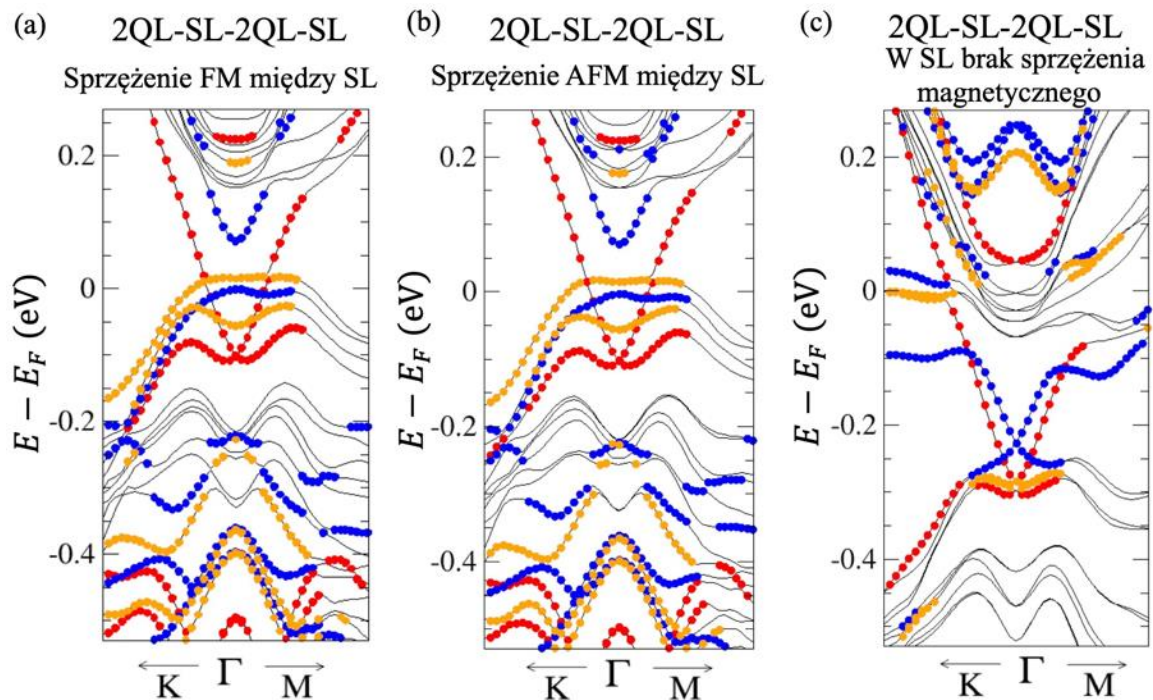


Rysunek 6.1. Otrzymane na podstawie obliczeń DFT powierzchniowe struktury elektronowe następujących konfiguracji warstw: (a) SL-4QL-SL, (b) QL-SL-2QL-SL, (c) 2QL-SL-2QL-SL. W otrzymanych strukturach pasmowych, stany zlokalizowane na górnej powierzchni (pierwsza warstwa z lewej strony sekwencji) zaznaczono kolorem czerwonym, zaś stany umieszczone na dolnej powierzchni (pierwsza warstwa z prawej strony sekwencji) oznaczono kolorem niebieskim. Kolorem pomarańczowym zaznaczone są stany zlokalizowane na środkowej SL. Obliczenia Kyungwha Park, Virginia Tech, rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie IOP.

Przedstawione powyżej rezultaty obliczeń DFT jednoznacznie wskazują, że w celu wygenerowania przerwy magnetycznej na topologicznej powierzchni niezaburzonego układu MnBi₂Te₄/(Bi₂Te₃)_n, jego powierzchnia musi być zakończona warstwą septetową.

Ponadto, obliczenia DFT przeprowadzone na asymetrycznej strukturze 2QL- SL- 2QL- SL wskazują, że zarówno przy założeniu sprzężenia ferromagnetycznego, jak i antyferromagnetycznego między warstwami septetowymi, otrzymane struktury

pasmowe są tożsame (Rys. 6.2. (a) – (b)). W sytuacji jednak, gdy sprzężenie magnetyczne w pojedynczej warstwie septetowej w układzie zakończonym SL zostanie zaniedbane, skutkuje to pojawieniem się bezprzerwowego stożka Diraca w paśmie wzbronionym (Rys. 6.2. (c) – pasma niebieskie). Oznacza to, że najbardziej znaczący wpływ na strukturę pasmową powierzchni ma uporządkowanie magnetyczne w obrębie pojedynczej warstwy septetowej.



Rysunek 6.2. Struktury pasmowe otrzymane z obliczeń DFT dla układu 2QL-SL-2QL-SL przy założeniu: (a) sprzężenia FM między warstwami septetowymi (b) sprzężenia AFM między warstwami septetowymi, (c) braku sprzężenia magnetycznego wewnątrz warstwy septetowej. W otrzymanych strukturach pasmowych, stany zlokalizowane na górnej powierzchni QL oznaczone są kolorem czerwonym, te zlokalizowane na dolnej SL zaznaczone są na niebiesko, a stany zlokalizowane na środkowej SL są oznaczone na pomarańczowo. Obliczenia wykonane zostały przez Kyungwha Park, Virginia Tech. Rezultat tych obliczeń został opisane w pracy J. Sitnicka i in. Ref. [157] natomiast rysunki nie były opublikowane.

6.2 Pomiary ARPES zaburzonych struktur $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

Pomiary ARPES, umożliwiając bezpośrednią obserwację powierzchniowych struktur elektronowych związków krystalicznych. W przypadku magnetycznych izolatorów topologicznych stanowią także wiodącą technikę w identyfikacji przerwy magnetycznej na topologicznej powierzchni. Widma ARPES zebrano z próbek magnetycznych izolatorów topologicznych $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ scharakteryzowanych w Tabeli 1 w **Rozdziale 3.1**. Warto podkreślić, że wyselekcjonowanie odpowiedniego obszaru na próbkach opartych na

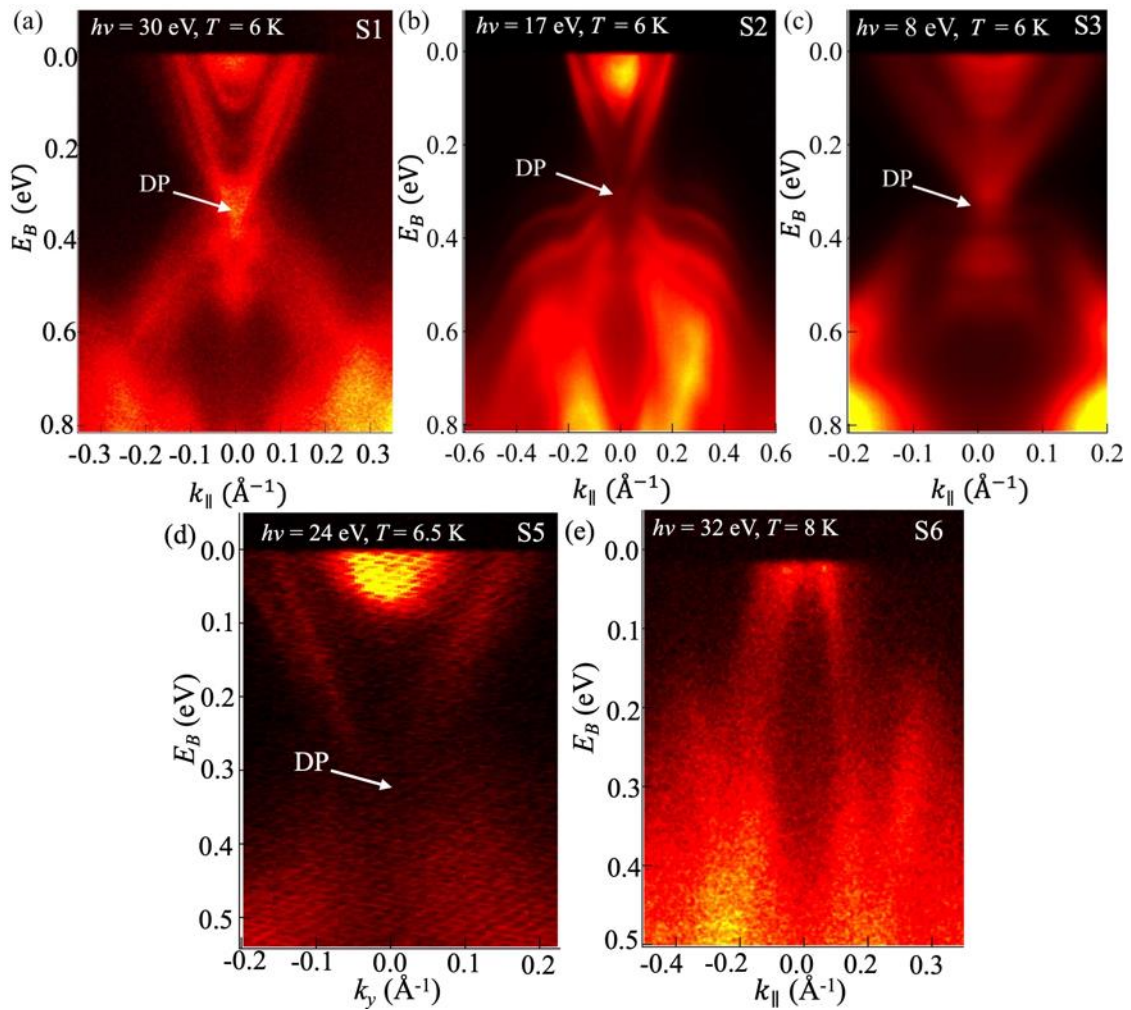
domieszkowanym Mn związku Bi_2Te_3 , umożliwiającego uzyskanie wysokiej jakości widma, stanowi duże wyzwanie. Proces eksfoliacji tych próbek prowadzi do tworzenia tarasów, co skutkuje powstaniem powierzchni o znacznym stopniu nierówności. Tymczasem dla uzyskania widma o dobrej jakości, potrzebna jest jak najbardziej równa powierzchnia.

Rysunki 6.3. (a) – (d) prezentują widma ARPES uzyskane dla próbek S1, S2, S3 i S5, zebrane dla energii fotonów odpowiednio 30 eV, 17 eV, 8 eV i 24 eV. W próbkach S1 – S3 wyraźnie widoczny jest bezprzerwowy stożek Diraca. Punkt Diraca (DP) zlokalizowany jest około 0.35 eV poniżej poziomu Fermiego, co jest typowym jego położeniem w związku Bi_2Te_3 .^{9,161,192} Mimo, że próbki S1 i S5 wywodzą się z kryształów o przewodnictwie typu *p*, w ich widmach ARPES poziom Fermiego umieszczony jest w paśmie przewodnictwa (Rys. 6.3 (a) i (d)). Może to wynikać z wygięcia pasm przy powierzchni, zjawiska typowo obserwowanego w materiałach z tej rodziny.^{29,192–194} Innym wytłumaczeniem mogą być niejednorodności występujące w kryształach, związane z rozmieszczeniem atomów Mn, które mogą powodować fluktuacje potencjału chemicznego w jego różnych obszarach. W efekcie próbki przeznaczone do pomiarów transportu elektrycznego mogą wykazywać inny typ przewodnictwa niż te wykorzystane w ARPES. Takiej hipotezy również nie można wykluczyć. W przypadku próbki S6, pochodzącej z kryształu BiSbTe_3 domieszkowanego Mn charakteryzującym się przewodnictwem typu *p*, poziom Fermiego znajduje się w paśmie walencyjnym zarówno w objętości kryształu, jak i przy powierzchni, co skutkuje brakiem obecności stożka Diraca w widmie ARPES (Rys. 6.3. (e)). Dla próbek z kryształu S4 z $n = 2$ w formule $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ nie udało się otrzymać widm ARPES z powodu niewielkich rozmiarów lateralnych próbek i słabej jakości powierzchni.

Widma pokazane na Rysunku 6.3 zostały zebrane w temperaturze 6 K, a więc poniżej, bądź też w okolicy temperatury Curie badanych próbek (Tabela 1). Nie uwidoczniono otwarcia przerwy magnetycznej w punkcie Diraca. Biorąc pod uwagę obliczenia DFT omówione w **Rozdziale 6.1** (Rys. 6.1. (c)), może to sugerować, że uzyskane widma pochodzą od powierzchni zakończonej warstwą kwintetową z warstwą septetową pogrzebaną pod co najmniej dwiema warstwami kwintetowymi, co jest efektem niekontrolowanego przygotowania powierzchni poprzez eksfoliację. Warto tu podkreślić, że obliczenia DFT prezentowane w **Rozdziale 6.1** zostały wykonane dla idealnych struktur, natomiast kryształy badane techniką ARPES wykazują cechy nieporządku, dlatego alternatywne wyjaśnienie braku przerwy magnetycznej będzie prezentowane

w dalszej części tego rozdziału.

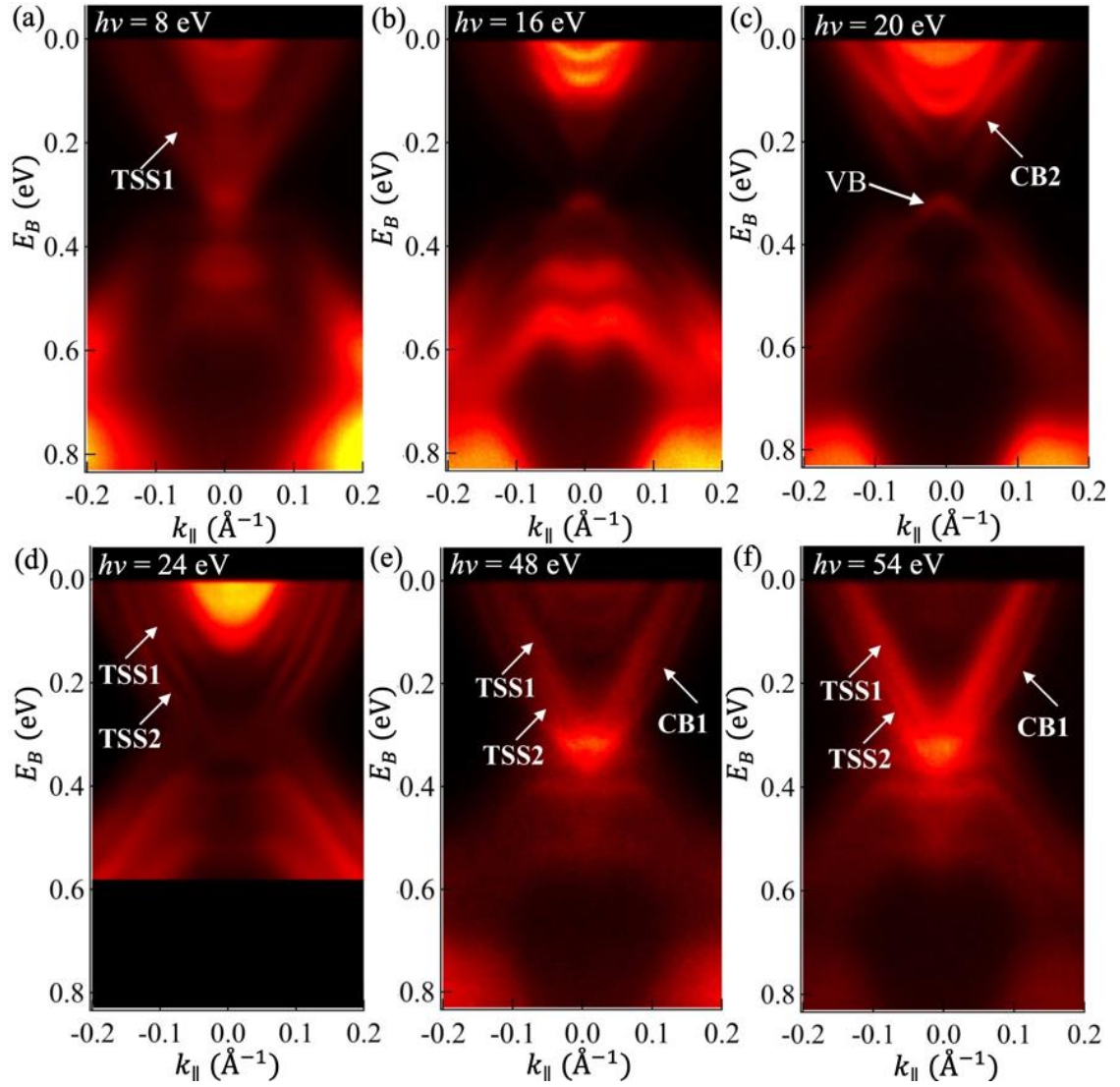
Pasma energetyczne widoczne na Rysunku 6.3 wykazują złożoną strukturę w okolicach stożka Diraca. W związku z tym, dla jednej z próbek, S3, wykonano systematyczne pomiary przy różnych energiach fotonów oraz temperaturach, zarówno powyżej, jak i poniżej temperatury Curie. Powierzchniowe struktury pasmowe związków z rodziny $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ cechują się złożonym charakterem orbitalnym, który można uwydatnić, poprzez odpowiedni dobór energii fotonów.¹³⁷ Ten aspekt jest wyraźnie widoczny w widmach analizowanych próbek, w których to intensywność sygnału ARPES pochodząca od danych pasm, bądź ich fragmentów, silnie zależy od wyboru energii fotonów $h\nu$.



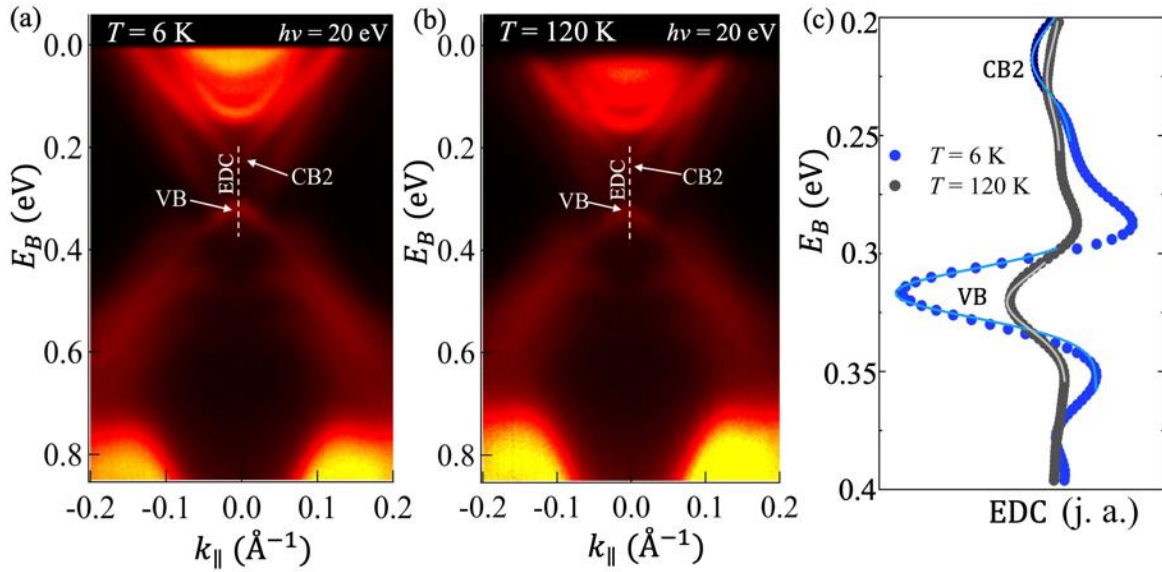
Rysunek 6.3. Widma ARPES próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ oznaczonych odpowiednio jako: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S5 i (e) S6. Widmo na panelu (d) pochodzi z próbki S5 kryształu Bi_2Te_3 domieszkowanego Mn, w którym SL występują mniej regularnie. Widma (a) – (d) otrzymano przy użyciu energii fotonów, które skutecznie uwypuklają bezprzerwowy stożek Diraca w strukturze pasmowej badanych próbek z punktem Diraca (DP) umiejscowionym około 350 meV poniżej poziomu Fermiego. Brak stożka Diraca w widmie dla próbki S6 (e) jest efektem przewodnictwa typu *p* charakterystycznego dla kryształu BiSbTe_3 domieszkowanego Mn, z którego ta próbka pochodzi. Widmo próbki S5 (d) reprezentuje przekrój z trójwymiarowej mapy przy $k_x = 0$ i $k_z = 0$. Dla pozostałych próbek widma zostały uzyskane poprzez dwuwymiarowe skany.

Widma ARPES próbki S3, otrzymane przy różnych energiach fotonów, przedstawiono na Rysunkach 6.4 (a) – (f). Dla energii fotonów w zakresie od 24 eV do 54 eV, oprócz stanów oznaczonych jako TSS1, analogicznych do topologicznych stanów powierzchniowych występujących w czystym związku Bi_2Te_3 (Rys. 6.4. (a)), obserwuje się także drugi stożek Diraca (TSS2) oraz pasmo paraboliczne (CB1) (Rys. 6.4. (e) i (f)). Tego rodzaju pasmo o charakterze parabolicznym zostało już zidentyfikowane w literaturze, lecz jego źródło wciąż stanowi przedmiot dyskusji. Biorąc pod uwagę, że obliczenia DFT prowadzone przy założeniu idealnych struktur $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ nie odtwarzają takiego parabolicznego pasma, przypuszcza się, że jego obecność może wynikać z odstępstw od struktury niezaburzonej.^{26,137,151} Z kolei zastosowanie pośrednich energii fotonów, 20 eV, uwypukliło pasmo przewodnictwa o dyspersji liniowej (CB2), Rys. 6.4. (c).

Można by postawić hipotezę, że pasmo CB2 tworzy przerwę energetyczną z pasmem walencyjnym oznaczonym na Rysunku 6.4. (c) jako VB i pochodzi od powierzchni zakończonej warstwą septetową. W celu weryfikacji, czy nie jest to magnetyczna przerwa energetyczna, wykonano dodatkowe pomiary ARPES przy tej samej energii fotonów (20 eV) lecz w temperaturze 120 K (Rys. 6.5). Na podstawie analizy porównawczej krzywych rozkładu energii (EDC), pokazanej na Rysunku 6.5. (c), stwierdzono, że pozycje wszystkich zidentyfikowanych pasm, w tym CB2 i VB, pozostają praktycznie niezmienione w temperaturze znacznie wyższej niż T_C próbki. W związku z tym można wykluczyć związek tych pasm z magnetycznymi właściwościami próbki S3.



Rysunek 6.4. (a) – (f) Dane ARPES zaburzonego układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (próbka S3) otrzymane wzdłuż kierunku $\Gamma \rightarrow M$ przy energiach fotonów odpowiednio 8 eV, 16 eV, 20 eV, 24 eV, 48 eV i 54 eV. Przy danych energiach fotonów uwypuklone zostają różne pasma powierzchniowej struktury elektronowej. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa IOP.



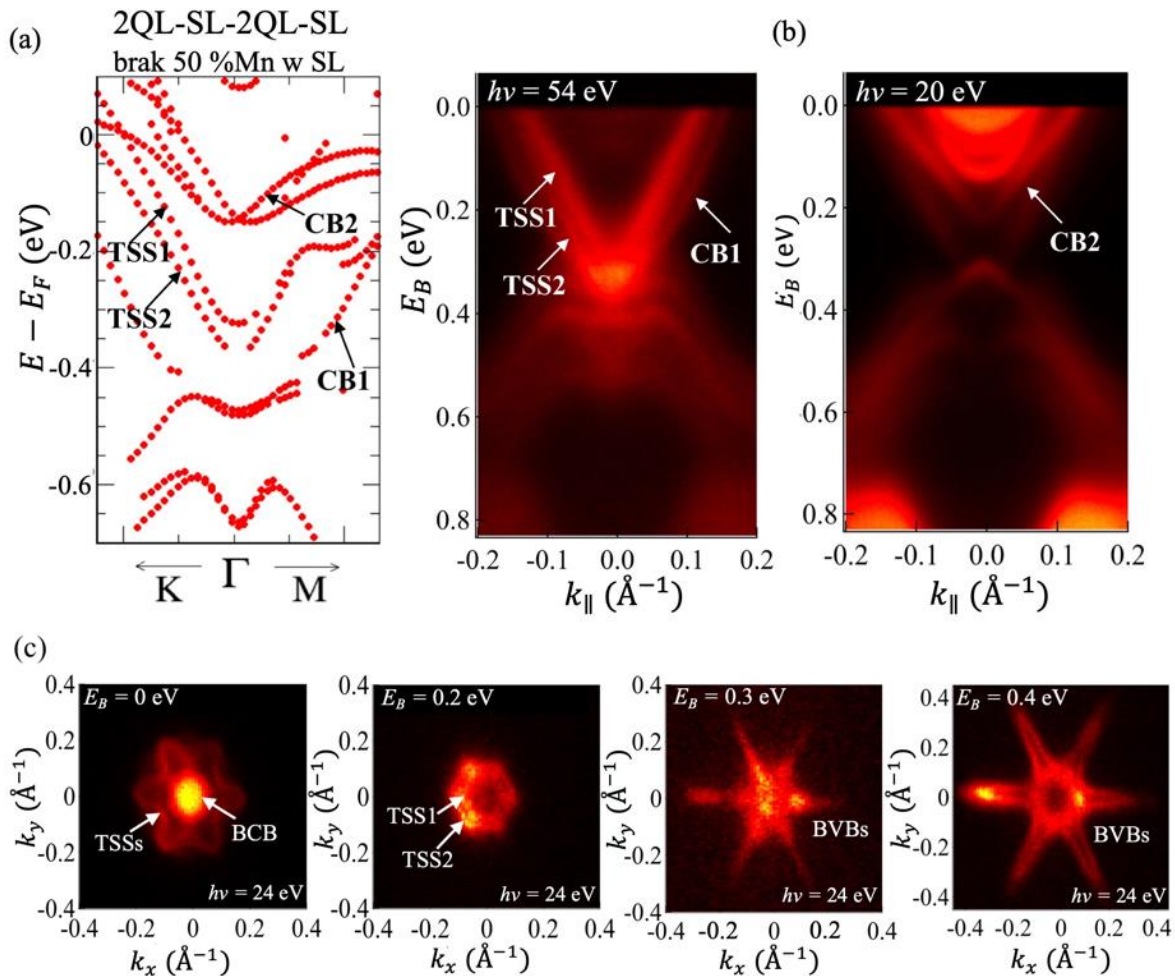
Rysunek 6.5. Widma ARPES uzyskane dla próbki S3 przy energii fotonów 20 eV poniżej temperatury Curie próbki (a), jak i powyżej T_C (b). Na panelu (c) przedstawiono fragmenty krzywych rozkładu energii (EDC) w punkcie Γ ($k_{||} = 0$) zebrane z widm (a) i (b). Pozycje pasm VB i CB2, otrzymane na podstawie dopasowań krzywymi Gaussa (linie ciągłe), pozostają praktycznie niezmienione wraz z podwyższeniem temperatury, co wskazuje, że nie tworzą one magnetycznej przerwy energetycznej pochodzącej od powierzchni zakończonej SL.

Pomimo potencjalnej możliwości, że badany wiązką ARPES obszar próbki może obejmować nieregularną powierzchnię składającą się z tarasów o różnych typach zakończeń – co mogłoby prowadzić do sytuacji, gdzie zebrany sygnał ARPES stanowiłby superpozycję odpowiadających im struktur pasmowych – uzyskane wyniki nie dają się jednoznacznie i w pełni wyjaśnić za pomocą tej tezy. Przede wszystkim pasma, które można by przypisać stanom powierzchniowym z przerwą magnetyczną, CB2 i VB, nie wykazują zależności od temperatury. W szczególności oddzielająca je przerwa energetyczna nie zamyka się powyżej temperatury krytycznej (Rys. 6.5). W zarejestrowanych widmach zauważalna jest również obecność pasm, CB1, których nie przewidują teoretyczne obliczenia DFT przeprowadzone dla idealnych układów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (Rys. 6.1). W związku z tym zaproponowano alternatywne wyjaśnienie charakterystyki zarejestrowanych widm, które uwzględnia efekty nieporządku zidentyfikowane w strukturze MnBi_2Te_4 badanych próbek (**Rozdział 4.1**).

Jak omówiono w **Rozdziale 6.1** (Rys. 6.2), obliczenia DFT wskazują, że uporządkowanie magnetyczne w obrębie pojedynczej warstwy septetowej odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu struktury pasmowej na powierzchni układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Faktycznie, skupienie uwagi na zaburzeniach rozkładu Mn w obrębie

SL pozwoliło uchwycić najbardziej charakterystyczne aspekty widm ARPES, zebranych dla rzeczywistych struktur $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Na Rysunku 6.6. (a) przedstawiono wyniki obliczeń DFT dla sekwencji warstw 2QL-SL-2QL-SL, do której wprowadzono zaburzenie polegające na zastąpieniu 50 % atomów Mn w warstwach septetowych przez Bi. Założenie takiego zakłócenia w układzie $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ jest uzasadnione, ponieważ przeprowadzona dla tej próbki analiza EDX wykazała obecność Mn w warstwach septetowych na poziomie tylko $5.0 \pm 0.8 \text{ at. \%}$ (Tabela 1), podczas gdy nominalna wartość dla idealnego układu MnBi_2Te_4 to ok. 14 at. %. W tym miejscu warto przypomnieć, że zgodnie z wynikami obliczeń DFT, w strukturach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ niezmiennych przez zaburzenie, stany elektronowe poszczególnych pasm są zlokalizowane na odpowiednich warstwach kwintetowych lub septetowych, co przedstawiają Rysunki 6.1. (a) – (c). Natomiast w przypadku wprowadzenia omawianego typu zaburzenia do układu 2QL-SL-2QL-SL następuje delokalizacja funkcji falowych, co skutkuje brakiem możliwości jednoznacznego przypisania danych pasm do konkretnych QL lub SL. Na Rysunku 6.6. (a) prezentowane są wyłącznie te stany, których co najmniej 28 % gęstości elektronowej jest zlokalizowana na górnej warstwie kwintetowej. Koreluje się to z głębokością penetracji wiązki ARPES, szacowaną na około 1nm (Rys. 3.1. (c)). Struktura pasmowa otrzymana z obliczeń DFT przy założeniu zaburzeń w warstwach septetowych struktury 2QL-SL-2QL-SL jest jakościowo zgodna z danymi uzyskanymi w eksperymentach ARPES (powtórzonymi dla porównania na Rys. 6.6. (b)). W widmie DFT można zidentyfikować górną część pasma parabolicznego (CB1), natomiast dolna część tego pasma prezentuje wyraźnie objętościowy charakter (nie jest zlokalizowana w pierwszej warstwie kwintetowej od powierzchni). Z powodzeniem została również odtworzona podwójna struktura stożka Diraca (TSS1 i TSS2). Wreszcie, uzyskane w pomiarach ARPES pasmo przewodnictwa o dyspersji liniowej (CB2) można przypisać fragmentowi pasma widocznego w obliczeniach DFT jako pasmo przewodnictwa podlegające charakterystycznemu rozszczepieniu typu Rashby, Rys. 6.6 (a). W eksperymencie, widoczna jest tylko liniowa część tego pasma, której intensywność spada w punkcie Γ , co może świadczyć o zmianach w jego charakterze orbitalnym.¹³⁷ Warto również zaznaczyć, że po wprowadzeniu zaburzenia do SL, otrzymana z obliczeń DFT struktura pasmowa wskazuje, że pasma oznaczone jako TSS1, TSS2, CB1, CB2 są zlokalizowane poniżej poziomu Fermiego (wartości zero na Rys. 6.6. (a)), co jest w pełni zgodne z rezultatami pomiarów ARPES.

Przeprowadzono również analizę powierzchni stałych energii przy $h\nu$ równej 24 eV, co przedstawiono na Rys. 6.6. (c). Topologiczne stany powierzchniowe (TSS) manifestują się jako wzór przypominający sześciokątny kwiat, stanowiąc kontrast do obserwowanych w czystym Bi_2Te_3 stanów powierzchniowych w kształcie gwiazd.^{9,192} Unikalny wzór przypominający kształt kwiatu jest najprawdopodobniej efektem hybrydyzacji najbardziej zewnętrznej warstwy kwintetowej z leżącą pod nią warstwą septetową, co jest obserwowane również dla idealnych struktur.¹⁴¹ Ta interpretacja, wsparta podobieństwem widm badanych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ do zaburzonej struktury 2QL-SL-2QL-SL (Rys. 6.6), sugeruje, że źródłem sygnału ARPES w badanych próbkach są powierzchnie zakończone warstwą kwintetową.



Rysunek 6.6. (a) Struktura pasmowa uzyskana z obliczeń DFT dla układu 2QL-SL-2QL-SL gdzie 50% atomów Mn w warstwach septetowych zastąpiono Bi. Prezentowane są tylko stany, w których co najmniej 28% gęstości elektronowej jest zlokalizowana na górnej QL. Dla celów porównawczych, obok wyników DFT zaprezentowano rezultaty pomiarów ARPES (b). Struktura pasmowa wyznaczona teoretycznie jest jakościowo zgodna z widmami ARPES i odwzorowuje wszystkie charakterystyczne pasma, zaznaczone strzałkami. (c) Powierzchnie stałej energii zarejestrowane przy energii fotonów 24 eV. Kształt topologicznych stanów powierzchniowych (TSSs) widoczny na powierzchni o energii wiązania $E_B = 0$ eV jest najprawdopodobniej efektem hybrydyzacji najbardziej zewnętrznej warstwy kwintetowej z leżącą pod nią warstwą septetową. Panel (a) pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie pochodzą z wydawnictwa IOP.

Podsumowując, pomiary ARPES skorelowane z obliczeniami DFT wskazują, że w strukturach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, zaburzenia związane z niedoborem Mn w MnBi_2Te_4 istotnie modyfikują ich powierzchniową strukturę elektronową. Mimo pewnych uproszczeń zastosowanych w modelu DFT, w szczególności pominięcia obecności Mn w warstwach kwintetowych, uwzględnienie zastąpienia części Mn przez Bi w warstwach septetowych pozwoliło odtworzyć najważniejsze cechy obserwowanej struktury pasmowej. Przejawia się to poprzez utworzenie nowych pasm, takich jak pasmo CB1 czy inne trywialne pasmo przewodnictwa CB2 o dyspersji liniowej. To ostatnie łatwo jest pomylić z przerwą magnetyczną w punkcie Diraca, charakterystyczną dla powierzchni zakończonej idealną warstwą septetową. W zaburzonej strukturze zakończonej warstwą kwintetową stożek Diraca ewoluuje w nietypową, podwójną formę, która niewątpliwie wymaga dalszych badań, zwłaszcza z uwzględnieniem jej struktury spinowej. Ponadto, wszystkie pasma elektronowe, które w idealnych strukturach można przyporządkować stanom dobrze zlokalizowanym na odpowiednich warstwach kwintetowych bądź septetowych, w materiale zaburzonym stają się zdelokalizowane. Tym samym, właściwe rozpoznanie i zrozumienie wpływu zaburzeń na elektronowe stany powierzchniowe w magnesach topologicznych $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ jest szczególnie istotne dla prawidłowej identyfikacji magnetycznej przerwy energetycznej w tych układach.

7 Badanie wpływu poziomu Fermiego na właściwości magnetotransportowe magnetycznych izolatorów topologicznych zawierających warstwy septetowe MnBi_2Te_4

Przedstawione w **Rozdziale 5.2** wyniki pomiarów rezonansu ferromagnetycznego próbek kryształów magnetycznych izolatorów topologicznych S5 (Bi_2Te_3 domieszkowany Mn) i S6 (BiSbTe_3 domieszkowany Mn) zawierających warstwy septetowe MnBi_2Te_4 dowiodły, że ich magnetyzm nie zależy od położenia poziomu Fermiego. W tym rozdziale skupiono się na analizie właściwości magnetotransportowych tych kryształów oraz ich korelacji z koncentracją nośników. Pomiary magnetotransportowe zostały przeprowadzone przez Marcina Konczykowskiego w École Polytechnique, Palaiseau (Francja), analiza wyników została wykonana przez autorkę niniejszej rozprawy.

Badania przeprowadzono w taki sposób, aby wykluczyć wpływ innych czynników, wynikających z powszechnie występujących efektów nieporządku, których znaczenie dla magnetyzmu opisano szerzej w **Rozdziale 5.1**. Do regulacji położeniem poziomu Fermiego zastosowano technikę naświetlania wysokoenergetyczną wiązką elektronów z późniejszym wygrzewaniem próbki. Dzięki temu możliwe było badanie właściwości magnetycznych oraz magnetotransportowych tej samej próbki, jednocześnie modyfikując położenie poziomu Fermiego i liczbę niemagnetycznych defektów powstałych wskutek naświetlania, zachowując przy tym rozmieszczenie domieszki Mn. Strukturalnej charakterystyki obu badanych kryształów dokonano w **Rozdziale 4.2**.

7.1 Wpływ naświetlania wiązką e^- na położenie poziomu Fermiego w próbkach kryształów MIT z warstwami MnBi_2Te_4

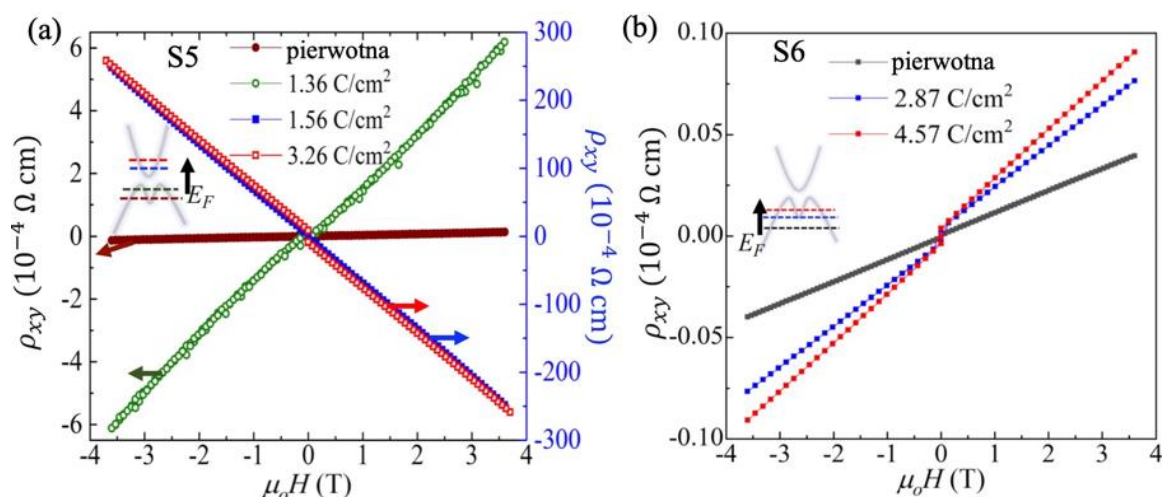
Zgodnie z informacjami przedstawionymi w **Rozdziale 3.4**, w wyniku naświetlania wiązką elektronów o energii 2.5 MeV kryształu Bi_2Te_3 , schłodzonego do 20 K, powstaje w nim równomierny rozkład par Frenkela (luka – defekt międzywęzłowy). Defekty międzywęzłowe stają się ruchliwe znacznie poniżej temperatury pokojowej i wówczas efektywnie rekombinują z pobliską luką bądź też migrują do powierzchni. W rezultacie, po podgrzaniu do temperatury pokojowej (koniecznym do przeniesienia próbki do kolejnego układu pomiarowego) dochodzi do częściowej anihilacji defektów powstałych w wyniku naświetlania. Dominującymi defektami, które pozostają, są luki. W przypadku badanych kryształów, poddanych naświetlaniu, luki Bi o charakterze donorowym odgrywają decydującą rolę w kształtowaniu bilansu ładunku w ich objętości (Rys. 3.2. (b)).

Mimo że luki Bi są znacznie bardziej stabilne niż defekty międzywęzłowe, również

ulegają częściowej anihilacji w temperaturze pokojowej. W związku z tym naświetlane próbki przechowywane są w zamrażalniku w temperaturze poniżej $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i transportowane w suchym lodzie. Niemniej jednak czas, przez który naświetlona próbka pozostaje w temperaturze pokojowej, nie jest parametrem, który można w pełni kontrolować, a wpływa on znacząco na koncentrację nośników. Stąd dozy naświetlania, dyskutowane w dalszej części tego rozdziału i prezentowane w Tabeli 2 służą przede wszystkim jako oznaczenia badanych próbek oraz jakościowe wskaźniki pokazujące ogólne tendencje zmian w typie i koncentracji nośników.

Zakres penetracji wiązki elektronów o energii 2.5 MeV zastosowanej w eksperymentach naświetlania, został obliczony z wykorzystaniem symulatora NIST ESTAR i przedyskutowany w pracy L. Zhao Nat. Commun. (2016), Ref. [170]. Głębokość penetracji wiązki elektronów dla Bi_2Te_3 sięga ponad $2000\text{ }\mu\text{m}$. Zważywszy na to, że typowa grubość badanych próbek nie przekraczała $60\text{ }\mu\text{m}$, zapewnione było równomierne naświetlenie całej próbki.

Pomiary magnetotransportowe, przeprowadzone na próbkach S5 oraz S6 przed naświetleniem oraz po naświetleniu różnymi dozami, wykonano w geometrii van der Pauwa z prądem płynącym w płaszczyźnie **ab**. Dane zabrano dla szerokiego zakresu pola magnetycznego, do 4 T , które było skierowane prostopadle do płaszczyzny badanych próbek. Wyniki pomiarów zostały zebrane na Rysunku 7.1. Pomiary Halla ujawniły silne domieszkowanie na typ p obydwu kryształów przed naświetleniem, z koncentracją dziur na poziomie $1.8 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ i $6 - 10 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ odpowiednio dla S5 i dla S6. W wysokim polu magnetycznym oporność Halla wykazuje liniowość. Dzięki temu, możliwe było wyodrębnienie wkładu wynikającego z anomalnego efektu Halla, który zostanie szczegółowo omówiony w **Rozdziale 7.2.2**. Koncentracja Halla p (lub n) została wyznaczona ze współczynnika Halla $|R_0| = \frac{1}{pe}$ (lub $|R_0| = \frac{1}{ne}$ dla nachylenia ujemnego), gdzie e to ładunek elektronu. W przypadku S5 (kryształ Bi_2Te_3 domieszkowany Mn), nachylenie krzywej zmienia się z dodatniego (dla próbki nienaświetlanej) na ujemne (dla próbki naświetlanej wysokimi dawkami), co wskazuje na zmianę typu przewodnictwa po naświetlaniu (Rys.7.1. (a)). Z kolei S6 (kryształ BiSbTe_3 domieszkowany Mn), pozostaje typu p zarówno przed jak i po naświetlaniu, lecz zmiana nachylenia ρ_{xy} wskazuje na przesunięcie poziomu Fermiego w górę pasma walencyjnego, Rys. 7.1. (b). W Tabeli 2 prezentowane są efekty naświetlania w odniesieniu do zmian w typie i koncentracji nośników.

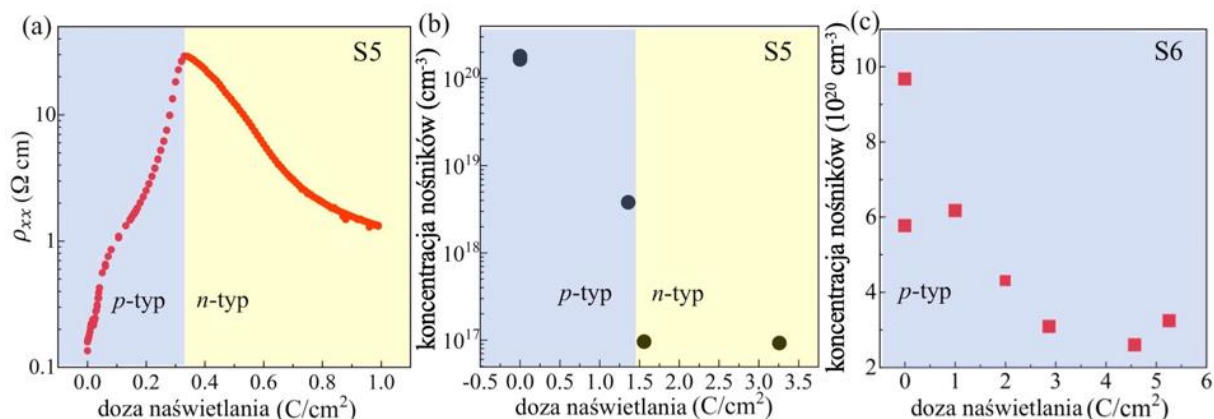


Rysunek 7.1. Oporność Halla ρ_{xy} w funkcji pola magnetycznego przyłożonego poza płaszczyznę próbki zmierzona w 4.2 K dla (a) próbki S5 nienaświetlanej (pierwotnej) i naświetlanej do wskazanej na rysunku dozy oraz (b) próbki S6 nienaświetlanej (pierwotnej) i naświetlanej do wskazanej dozy. Wstawki do obydwu paneli przedstawiają schematyczne struktury pasmowe z zaznaczonym położeniem poziomu Fermiego dla danej dozy naświetlania (kolor jest przypisany do odpowiedniej dawki promieniowania). Czarne strzałki wskazują kierunek zmian położenia E_F wraz ze wzrostem dozy naświetlania. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.

Tabela 2. Koncentracja nośników w S5 (kryształ Bi_2Te_3 domieszkowany Mn) i S6 (kryształ BiSbTe_3 domieszkowany Mn), zmierzona w temperaturze 4.2 K przed i po naświetlaniu elektronami o energii 2.5 MeV. Pomiar został wykonany po przeniesieniu próbek w temperaturze pokojowej do innego układu doświadczalnego.

Doza naświetlania (C/cm^2)	Koncentracja nośników (cm^{-3})
S5 (kryształ Bi_2Te_3 domieszkowany Mn)	
0	$p = 1.8 \times 10^{20}$
1.36	$p = 3.8 \times 10^{18}$
1.56	$n = 7.6 \times 10^{16}$
3.26	$n = 8.9 \times 10^{16}$
S6 (kryształ BiSbTe_3 domieszkowany Mn)	
0	$p = (5.8 - 9.7) \times 10^{20}$
1.00	$p = 6.2 \times 10^{20}$
2.00	$p = 3.4 \times 10^{20}$
2.87	$p = 3.1 \times 10^{20}$
4.57	$p = 2.6 \times 10^{20}$
5.26	$p = 3.2 \times 10^{20}$

W kryształach Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn proces naświetlania pozwolił na efektywne manipulowanie położeniem poziomu Fermiego przez przerwę energetyczną. Na Rysunku 7.2. (a) przedstawiona została zależność oporności próbki S5 naświetlonej elektronami o energii 2.5 MeV w funkcji dozy promieniowania. Pomiary te wykonane były *in situ* w temperaturze 20 K. Dla dozy naświetlania na poziomie 0.34 C/cm^2 oporność próbki wzrosła o dwa rzędy wielkości. Jest to tzw. punkt neutralności ładunku (CNP, z ang. *charge neutrality point*), gdzie następuje zmiana typu przewodnictwa z *p* na *n*.



Rysunek 7.2. (a) Oporność podłużna w funkcji dozy promieniowania dla próbki S5 naświetlonej elektronami o energii 2.5 MeV. Pomiary wykonane zostały *in situ* w temperaturze 20 K. Maksimum oporności występuje w punkcie neutralności ładunku (0.34 C/cm^2), gdzie następuje zmiana typu przewodnictwa. Koncentracja nośników w funkcji dozy naświetlania dla S5 (b) i dla S6 (c). Pomiary przedstawione na panelach (b) i (c) wykonano w 4.2 K, po przeniesieniu próbek w temperaturze pokojowej do innego układu doświadczalnego. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.

W tym miejscu warto przywołać dane wskazujące, że nienaświetlony kryształ Bi_2Te_3 domieszkowany Mn (S5) charakteryzuje się wysoce jednorodną koncentracją nośników ładunku elektrycznego, równą $p = 1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (zmierzona na kilku fragmentach pochodzących z tego samego kryształu). Po naświetleniu dozą 1.36 C/cm^2 i przeniesieniu w temperaturze pokojowej do innego stanowiska badawczego, koncentracja dziur spadła do wartości $p = 3.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Próbką nie wykazała zmiany typu przewodnictwa przy tej dozie naświetlania, co wyraźnie wskazuje na istnienie rozbieżności między charakterystyką wykonaną *in situ* w temperaturze 20 K (Rys. 7.2. (a)), a pomiarami przeprowadzonymi po ekspozycji próbki na temperaturę pokojową (Rys. 7.2. (b)). Zmianę typu przewodnictwa po wystawieniu na temperaturę pokojową uzyskano dopiero po naświetleniu dozą 1.56 C/cm^2 , co skutkowało koncentracją elektronów na poziomie $n = 7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Podwyższenie dozy naświetlania do 3.26 C/cm^2 doprowadziło do nasycenia koncentracji elektronów na poziomie $n = 8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, jak przedstawiono na

Rysunku 7.2. (b) i opisano w Tabeli 2.

W przeciwieństwie do S5, w kryształach BiSbTe₃ domieszkowanym Mn (S6), nie udało się osiągnąć zmiany typu przewodnictwa, nawet po zastosowaniu wysokich dawek naświetlenia, co ilustruje Rys. 7.2. (c). Początkowa koncentracja dziur w nienaświetlonym kryształach BiSbTe₃ domieszkowanym Mn wahała się od 5.8×10^{20} do $9.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Po naświetleniu S6 dawkami: 1 C/cm², 2 C/cm², 2.87 C/cm², 4.57 C/cm² i 5.26 C/cm², koncentracja dziur wyniosła odpowiednio: $6.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $3.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ i $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Tabela 2). Obserwowany spadek koncentracji dziur w próbce kryształu BiSbTe₃ domieszkowanego Mn, z $9.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ do $6.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ po naświetleniu dawką 1 C/cm², czyli o $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ na 1 C/cm², jest znacząco większy w porównaniu do wcześniejszych obserwacji dla niedomieszkowanego Bi₂Te₃, gdzie spadek wyniósł około 1×10^{20} na 1 C/cm².¹⁷⁰ To sugeruje możliwość występowania dwukanałowego przewodnictwa oraz efektywny charakter koncentracji nośników, który został określony na podstawie stałej Halla ($p = 1/(eR_H)$). Po zastosowaniu najwyższych dawek naświetlania, czyli 4.57 C/cm² i 5.26 C/cm², zauważalna jest stabilizacja efektywnej koncentracji dziur na poziomie około $p = 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Lekkie fluktuacje wokół tego trendu są prawdopodobnie wynikiem niejednorodności czystego materiału (przed naświetleniem).

Podsumowując badane kryształy Bi₂Te₃ i BiSbTe₃ domieszkowane Mn, odpowiednio S5 i S6, w których występują samozorganizowane warstwy septetowe MnBi₂Te₄, były początkowo typu *p*. Niskotemperaturowe naświetlanie elektronami o energii 2.5 MeV spowodowało redukcję koncentracji dziur, a w przypadku S5 doprowadziło do zmiany typu przewodnictwa. W kolejnym rozdziale zostanie omówiony wpływ zmiany położenia poziomu Fermiego na temperaturę Curie oraz na anomalne przewodnictwo Halla w badanych kryształach.

7.2 Wpływ położenia poziomu Fermiego na właściwości magnetotransportowe próbek kryształów MIT z warstwami MnBi₂Te₄

Pomiary magnetotransportowe, niezależnie od analizy FMR przedstawionej w **Rozdziale 5.2**, umożliwiły ocenę wpływu koncentracji nośników na właściwości magnetyczne badanych kryształów S5 i S6. Przede wszystkim jednak pozwoliły na zbadanie korelacji między położeniem poziomu Fermiego a anomalnym efektem Halla.

7.2.1 Magnetyzm w MIT z warstwami MnBi_2Te_4 , zależność od położenia poziomu Fermiego

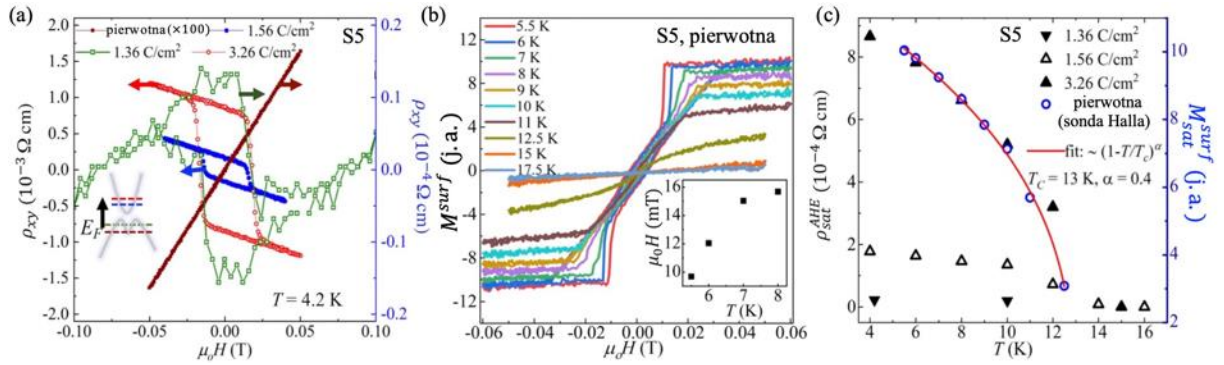
Jak pokazują Rysunki 7.1. (a) i 7.3. (a) próbka S5 przed naświetlaniem, nie wykazuje anomального efektu Halla. Niemniej jednak, pomiary namagnesowania przeprowadzone przy użyciu sondy Halla, przyłożonej do powierzchni próbki nienaświetlanej (pierwotnej), ujawniły charakterystyczne dla ferromagnetyków pętle histerezy (Rys. 7.3. (b)). Dopasowując zależność w postaci $(1-T/T_C)^\alpha$ do wartości namagnesowania nasycenia przedstawionych w funkcji temperatury, otrzymano temperaturę Curie T_C równą 13 K (Rys. 7.3. (c)). Taka wartość T_C jest bliska temperatury krytycznej dla uporządkowania ferromagnetycznego w pojedynczej, idealnej warstwie MnBi_2Te_4 i jest typowa dla wysokiej jakości próbek ferromagnetycznych $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (Rozdział 5.1).¹⁵⁷ Parametr α w dopasowaniu to tzw. krytyczny eksponent, który zależy w szczególności od wymiarowości układu oraz wymiarowości parametru porządku (w tym wypadku spinu). W różnych modelach opisujących przejście fazowe w ferromagnetykach α przyjmuje odmienne wartości, dostarcza zatem istotnych informacji na temat charakteru tego przejścia w badanym układzie. Dla modelu pola średniego, który zakłada, że wszystkie spiny układu odczuwają takie samo pole wymiany, wartość α jest równa $\frac{1}{2}$ niezależnie od wymiarowości sieci oraz spinu.¹⁹⁵ Z dopasowania otrzymano, że $\alpha = 0.4$, zatem charakter przejścia fazowego w badanym układzie odbiega nieznacznie od założeń modelu pola średniego. Uzyskana wartość jest bliższa wartości przewidzianej modelem Heisenberga dla układu trójwymiarowych spinów w sieci trójwymiarowej, według którego α jest równa 0.367.¹⁹⁵

Nieciągłości obserwowane w histerezach namagnesowania, zmierzonych za pomocą sondy Halla, wskazują na nagłe przejścia między różnymi stanami magnetycznymi w zależności od przyłożonego pola magnetycznego (Rys. 7.3. (b)). Rozdzielenie tych reżimów na diagramie fazowym zostało zilustrowane w prawym dolnym rogu Rysunku 7.3. (b). Mając na uwadze powierzchniowy charakter pomiarów wykonanych za pomocą sondy Halla, można przypuszczać, że obserwowane efekty dotyczą obszarów przypowierzchniowych próbki. W tym miejscu warto dodać, że natura różnych reżimów magnetycznych w ferromagnetycznych kryształach $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (z defektami typu Bi_{Mn} w warstwach kwintetowych Bi_2Te_3) nie jest w pełni zbadana. Do tej pory zidentyfikowano różne tekstury spinowe odpowiedzialne za AHE w antyferromagnetycznym MnBi_2Te_4 bez interkalacji warstw kwintetowych Bi_2Te_3 .^{33,196} Jednakże, w przypadku układów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, zagadnienie to wymaga dalszych

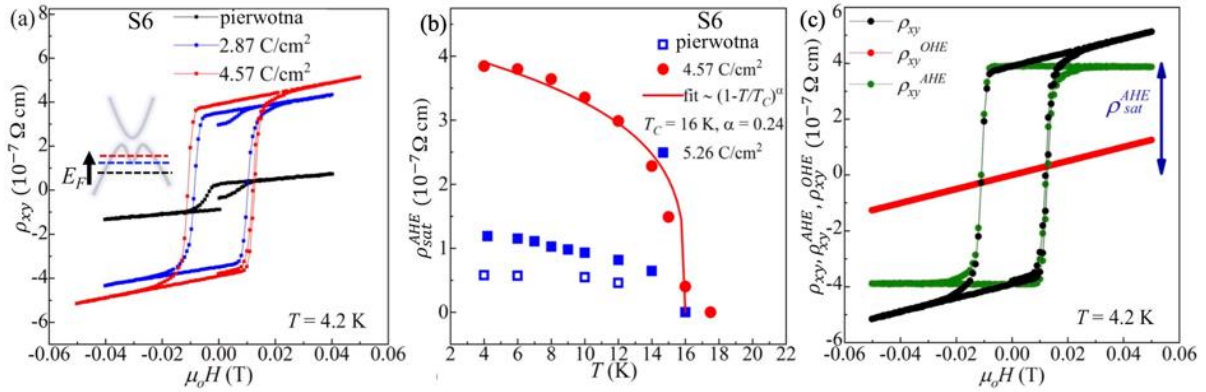
badan zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych. Jest to szczególnie istotne w kontekście osiągnięcia QAHE, który jest silnie zależny od tekstury spinowej obszarów przypowierzchniowych.

W próbce S5, w której przed naświetleniem anomalny efekt Halla nie występował, po naświetleniu wiązką elektronów i zmianie typu przewodnictwa na typ n , zaobserwowano wyraźne pętle histerezy widoczne w pomiarach poprzecznej oporności Halla ρ_{xy} (Rys. 7.3. (a)). Rysunek 7.3. (c) ilustruje temperaturową zależność zarejestrowanej anomalnej oporności Halla w warunkach nasycenia magnetycznego ρ_{sat}^{AHE} po naświetlaniu próbki różnymi dozami. Dla porównania, na tym samym rysunku zaprezentowano dane namagnesowania nasycenia w funkcji temperatury dla próbki przed naświetlaniem, uzyskane z pomiarów sondą Halla. Wszystkie prezentowane na Rysunku 7.3. (c) krzywe wskazują na tę samą temperaturę przejścia fazowego równą ok. 13 K. Ta obserwacja jest w pełni zgodna z wnioskami sformułowanymi na podstawie pomiarów FMR, opisanych w **Rozdziale 5.2**. Wyraźnie widać, że proces naświetlania, modyfikujący położenie poziomu Fermiego i wprowadzający defekty naświetlania, nie wpływa na właściwości magnetyczne analizowanej próbki S5. Nie ulega zmianie temperatura Curie ani też wielkość i charakter zależności temperaturowych pola anizotropii magnetycznej wyznaczony w pomiarach FMR.

Taki sam wniosek dotyczy kryształu BiSbTe_3 domieszkowanego Mn, dla którego AHE widoczny jest zarówno przed jak i po naświetlaniu (Rys. 7.4. (a)). Otrzymane zależności anomalnej oporności Halla przy nasyceniu magnetycznym ρ_{sat}^{AHE} w funkcji temperatury wskazują na taką samą temperaturę Curie, $T_C = 16$ K (Rys. 7.4. (b)) dla próbki S6, zarówno przed jak i po naświetlaniu. Z kolei uzyskany z dopasowania parametr α równy jest 0.27, co, podobnie jak w przypadku próbki S5, jest wartością najbardziej zbliżoną do przewidywań modelu Heisenberga dla układu trójwymiarowych spinów w sieci trójwymiarowej.¹⁹⁵



Rysunek 7.3. (a) Poprzeczna oporność Halla ρ_{xy} zmierzona w 4.2 K w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ przyłożonego poza płaszczyznę dla S5 przed i po naświetlaniu. Dla lepszego zobrazowania wyników dane ρ_{xy} dla próbki nienaświetlanej (pierwotnej) zostały przemnożone przez czynnik 100. Krzywa oznaczona kolorem brązowym (pierwotna) i krzywe niebieska (1.56 C/cm²) i czerwona (3.26 C/cm²) zostały otrzymane na tej samej próbce poddanej odpowiednio różnym dozom naświetlania. Natomiast krzywa zielona (1.36 C/cm²) przedstawia wynik uzyskany na próbce wyciętej z pobliskiego fragmentu kryształu S5, która w formie pierwotnej miała identyczne wartości oporności hallowskiej. Wstawka: schematyczna struktura pasmowa z zaznaczoną pozycją E_F dla danej dozy naświetlania (kolor jest przypisany do odpowiedniej dawki promieniowania). Strzałka pokazuje zmiany położenia E_F wraz ze wzrostem dozy naświetlania. (b) Namagnesowanie powierzchniowe M^{surf} zmierzone dla próbki pierwotnej S5 za pomocą sondy Halla w różnych temperaturach. W pomiarach z wykorzystaniem sondy Halla mierzy się indukcję magnetyczną na powierzchni próbki, która pozwala na określenie M^{surf} w funkcji przyłożonego pola magnetycznego. Otrzymane zależności $M^{surf}(\mu_0 H)$ wykazują nieciągłości na zboczach, świadczące o nagłych przejściach między różnymi reżimami magnetycznymi. Wstawka pokazuje diagram fazowy dla tych reżimów. (c) ρ^{AHE} zmierzone przy nasyceniu magnetycznym w funkcji temperatury dla próbki S5 naświetlonej odpowiednio dozą 1.36 C/cm² ($p = 3.8 \times 10^{18}$), 1.56 C/cm² ($n = 7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) i 3.26 C/cm² ($n = 8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Na tym samym panelu została również przedstawiona temperaturowa zależność M^{surf} w warunkach nasycenia magnetycznego uzyskana z pomiarów sondą Halla dla materiału nienaświetlanego (pierwotnego). Wszystkie krzywe, odpowiadające różnym położeniom poziomu Fermiego, wskazują na tę samą wartość $T_C \sim 13 \text{ K}$. Czerwona ciągła linia stanowi dopasowanie teoretyczne. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.



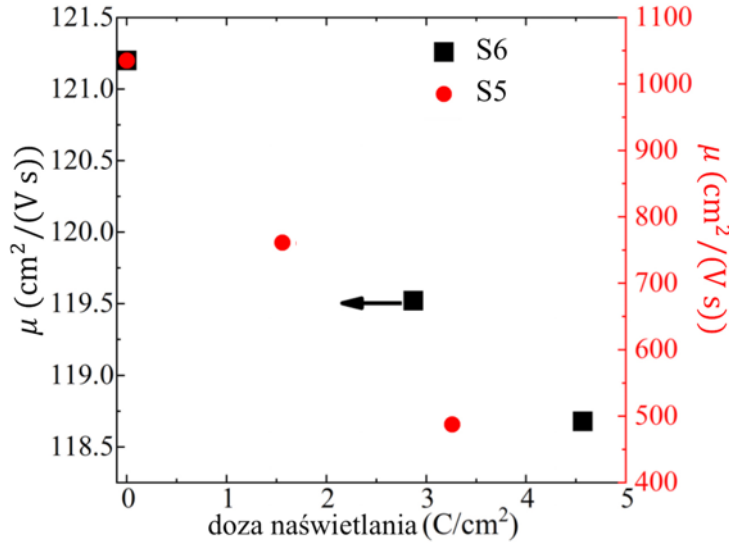
Rysunek 7.4. (a) Poprzeczna oporność Halla ρ_{xy} w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ przyłożonego poza płaszczyznę próbki zmierzona w 4.2 K dla próbki S6 nienaświetlanej (pierwotnej) i po naświetleniu do dozy wskazanej na rysunku. Wyniki zostały uzyskane na tym samym fragmencie kryształu. Wstawka przedstawia schemat struktury pasmowej z zaznaczoną pozycją poziomu Fermiego E_F (kolor przypisany jest do dawki naświetlania). Strzałka pokazuje zmiany położenia E_F wraz ze wzrostem dozy naświetlania. (b) ρ^{AHE} zmierzone przy nasyceniu magnetycznym w funkcji temperatury dla pierwotnej próbki S6 i naświetlonej dozami 4.57 C/cm^2 ($n = 2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) i 5.26 C/cm^2 ($n = 3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Wszystkie krzywe, odpowiadające różnym położeniom poziomu Fermiego, wskazują na tą samą wartość $T_C \sim 16 \text{ K}$. (c) ρ_{xy}^{OHE} (krzywa czerwona) i ρ_{xy}^{AHE} (krzywa zielona) zostały odseparowane z ρ_{xy} (krzywa czarna). Niebieską strzałką zaznaczono wartość ρ^{AHE} przy nasyceniu magnetycznym. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.

7.2.2 Badanie związku między położeniem poziomu Fermiego a anomalnym efektem Halla w MIT z warstwami MnBi_2Te_4

Pomimo, że anomalny efekt Halla został odkryty niedługo po konwencjonalnym efekcie Halla, stojący za nim mechanizm mikroskopowy był i nadal jest przedmiotem intensywnych dyskusji. Obecnie uważa się, że AHE jest spowodowany kombinacją mechanizmów zewnętrznych, jakimi są asymetryczne rozpraszanie magnetyczne (z ang. *skew scattering*) i tzw. *side jump*, a także wkładu wewnętrznego niezależnego od rozpraszania od zanieczyszczeń i nieporządku. Wewnętrzny wkład, o którym mowa była już w **Rozdziale 1.1.1**, wynika z krzywizny Berry'ego i topologii struktury elektronowej. Można go uzyskać na podstawie obliczeń struktury pasmowej. Niemniej jednak, wkład do AHE nie pochodzi jedynie od krzywizny Berry'ego, ale także od wspomnianych już zewnętrznych mechanizmów rozpraszania spinów, które wynikają z występujących w układzie zaburzeń i domieszek magnetycznych. Ujednoliconą teorię, która uwzględnia zarówno wewnętrzny jak i zewnętrzny wkład do AHE w metalicznych ferromagnesach z przypadkowo rozłożonymi domieszkami, opracowali S. Onoda, N. Sugimoto i N. Nagaosa.⁴⁶ W ramach niej można wyróżnić trzy reżimy AHE, które zdominowane są przez jeden z wyżej wymienionych mechanizmów:^{46,197}

- Reżim czysty (ang. *clean regime*) – w reżimie tym przewodnictwo Halla σ_{xy}^{AHE} zdominowane jest przez mechanizm zewnętrzny *skew scattering*, który proporcjonalny jest do czasu transportowego τ (czas między rozproszeniami), co daje $\sigma_{xy}^{AHE} \sim \sigma_{xx}$.
- Reżim pośredni (ang. *intermediate regime*) – w tym reżimie mechanizm *skew scattering* jest tłumiony przez zwiększone rozpraszanie na skutek zanieczyszczeń i mechanizmem, który dominuje jest mechanizm wewnętrzny wynikający z krzywizny Berry’ego.^{41,46,197} W tym przypadku σ_{xy}^{AHE} staje się niewrażliwe na czas rozpraszania, jest zatem niezależne od σ_{xx} .
- Reżim silnie zaburzony, tzw. *hopping regime* – w reżimie tym zależność między σ_{xy}^{AHE} a σ_{xx} przyjmuje postać $\sigma_{xy}^{AHE} \sim \sigma_{xx}^{\beta}$, gdzie $\beta = 1.6 - 1.8$. Mikroskopowe pochodzenie leżące u podstaw tego reżimu nie jest jeszcze w pełni znane, ale przypuszcza się, że może być związane z poszerzaniem się widma elektronowego.¹⁹⁷ Reżim ten obserwuje się w materiałach wykazujących transport hoppingowy (ang. *hopping transport*).

Badane kryształy Bi_2Te_3 i BiSbTe_3 domieszkowane Mn, odpowiednio S5 i S6, mieszczą się w reżimie pośrednim. Wskazuje to na dominującą rolę mechanizmu krzywizny Berry’ego w kształtowaniu AHE w tych materiałach. Można wykluczyć ekstremalne reżimy (czysty i silnie zaburzony), jako że ruchliwość analizowanych próbek mieści się w zakresie od 118 do 1000 cm^2/Vs (Rys. 7.5). Nie jest więc typowa ani dla reżimu *hoppingowego*, gdzie efektywna mierzona ruchliwość jest rzędu jedności,¹⁹⁸ ani dla reżimu czystego, gdzie można by się spodziewać znacznie większych ruchliwości. Mimo, że naświetlanie powoduje wzrost liczby defektów, co skutkuje obniżeniem ruchliwości (Rys. 7.5), wartości ruchliwości po naświetlaniu wciąż są znacznie wyższe niż te dla transportu *hoppingowego*. Ta obserwacja jest unikalną cechą prezentowanego tutaj eksperymentalnego podejścia, w którym poziom Fermiego jest regulowany w bardzo szerokim zakresie przez przerwę energetyczną, podczas gdy ruchliwość doświadcza jedynie niewielkich zmian.



Rysunek 7.5. Ruchliwość w funkcji dozy naświetlania dla S5 i S6. Ruchliwość obydwu próbek nieznacznie spada po naświetlaniu. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.

Do określenia dominującego wkładu w AHE w analizowanym układzie, typowym podejściem eksperymentalnym jest zbadanie zależności między σ_{xy}^{AHE} a σ_{xx} .

Oporność Halla w materiale ferromagnetycznym wyraża się empiryczną zależnością:¹⁹⁷

$$\rho_{xy} = \rho_{xy}^{OHE} + \rho_{xy}^{AHE}, \quad (7.1)$$

gdzie $\rho_{xy}^{OHE} = R_o H_z$ jest normalną opornością Halla proporcjonalną do zewnętrznego pola magnetycznego prostopadłego do powierzchni próbki H_z i opisaną współczynnikiem Halla R_o . Drugi człon w Równaniu 7.1, $\rho_{xy}^{AHE} = M_z R_A$, reprezentuje wkład od anomального efektu Halla, który skaluje się z namagnesowaniem próbki M_z i jest określony przez anomalny współczynnik Halla R_A . Na Rysunku 7.4. (c) przedstawiono udział anomального efektu Halla ρ_{xy}^{AHE} i zwykłego efektu Halla ρ_{xy}^{OHE} w całkowitej poprzecznej rezystancji ρ_{xy} dla przykładowej próbki.

Dla wewnętrznego mechanizmu AHE, który jest sterowany krzywizną Berry'ego, anomalny współczynnik Halla R_A jest proporcjonalny do kwadratu oporności podłużnej ρ_{xx} ,¹⁹⁷

$$R_A = a \rho_{xx}^2 \quad (7.2)$$

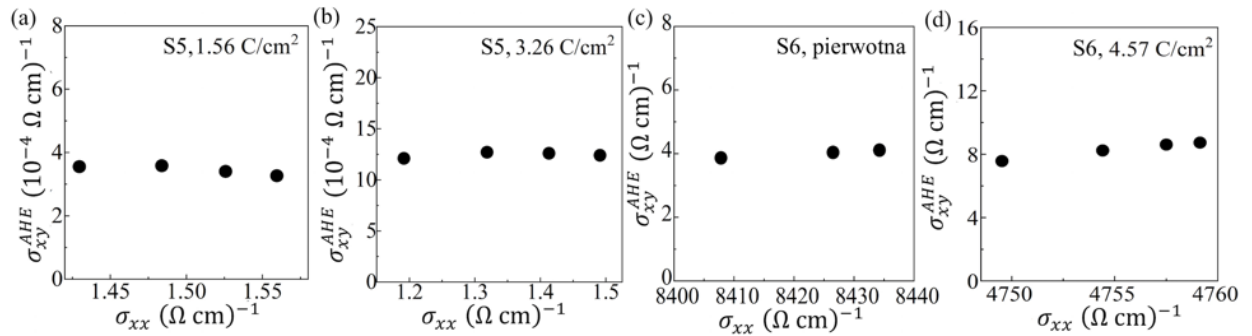
gdzie a jest parametrem proporcjonalnym do krzywizny Berry'ego lub równoważnie:

$$\sigma_{xy}^{AHE} = a M_z \quad (7.3)$$

po inwersji tensora oporności ($\sigma_{xy} \approx \rho_{xy}/\rho_{xx}^2$).

Rysunek 7.6 przedstawia σ_{xy}^{AHE} otrzymaną przez odjęcie wkładu od normalnego efektu Halla, w funkcji σ_{xx} . Dane zebrano w różnych temperaturach fazy ferromagnetycznej dla

próbki S5 naświetlonej dozami 1.56 C/cm² i 3.26 C/cm² oraz dla próbki S6 nienaświetlonej i naświetlonej dozą 4.57 C/cm². Ze względu na fakt, że temperatura Curie wynosi około 13 K dla S5 (Rys. 7.3. (c)) oraz około 16 K dla S6 (Rys. 7.4. (b)), zakres temperatur uwzględniony w analizie został ograniczony do $T \leq 10$ K dla S5 i $T \leq 12$ K dla S6, aby zapewnić praktycznie niezmiennie namagnesowanie. Zakres zmienności σ_{xx} jest niewielki ze względu na niską T_C . Niemniej jednak zmiana przewodnictwa AHE, $\Delta\sigma_{xy}^{AHE}$, względem zmiany przewodnictwa podłużnego $\Delta\sigma_{xx}$ oscyluje pomiędzy 0,01%, a 10%. Obserwacja ta nie zaprzecza wcześniejszym założeniom dotyczącym dominacji wewnętrznego mechanizmu w AHE w badanych próbkach, według którego σ_{xy}^{AHE} nie zależy od σ_{xx} . Takie zachowanie w charakterystyce $\sigma_{xy}^{AHE}(\sigma_{xx})$ obserwowane jest zarówno przed jak i po naświetlaniu, pomimo wprowadzonych defektów. To wskazuje, że naświetlanie nie generuje dostatecznie dużych zakłóceń, które mogłyby zmienić dominujący mechanizm AHE w badanych próbkach (widoczne jest to w szczególności na Rys. 7.6. (b), który zawiera najszerszy zakres zmian σ_{xx}).



Rysunek 7.6. σ_{xy}^{AHE} vs. σ_{xx} zmierzone dla próbki S5 naświetlonej dozą 1.56 C/cm² (a) i 3.26 C/cm² (b). σ_{xy}^{AHE} nie zależy od σ_{xx} co jest zgodne z dominującym udziałem wewnętrznego mechanizmu w AHE. To samo dotyczy próbki S6 pierwotnej (c) i naświetlonej dozą 4.57 C/cm² (d), dla której σ_{xy}^{AHE} jest również praktycznie niezależne od σ_{xx} . Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że zewnętrzny mechanizm *side jump*, podobnie jak mechanizm wewnętrzny, przewiduje kwadratową zależność $R^A \propto \rho_{xx}^2$ (lub, równoważnie, przewodnictwo Halla niezależne od przewodnictwa podłużnego).¹⁹⁷ Tym samym wkłady te nie mogą być rozróżnione na podstawie ich zależności od czasu rozpraszania, jednak zasadniczo przewiduje się, że mechanizm *side jump* będzie miał mniejszy wkład niż ten wewnętrzny.¹⁹⁹ Dodatkowo, wewnętrzny wkład do AHE można ocenić ilościowo na podstawie obliczeń struktury pasmowej, nawet w przypadku stosunkowo złożonych układów. Praktycznym podejściem jest zatem sprawdzenie czy

obliczenia odpowiadają obserwacjom eksperymentalnym. Jeśli są one zgodne, wskazuje to na dominujący wkład wewnętrzny w AHE w badanym układzie.¹⁹⁷

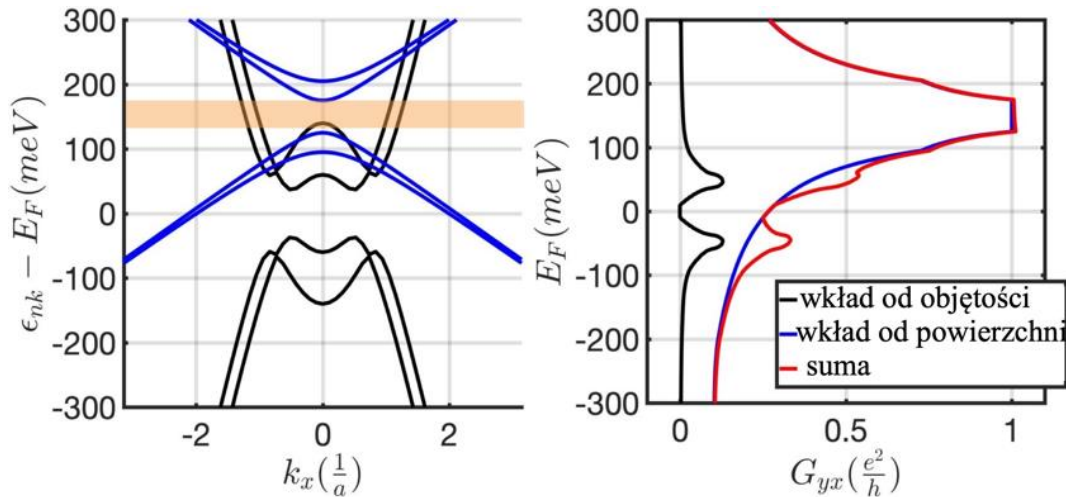
Dla analizowanych próbek teoria skutecznie tłumaczy otrzymane wyniki doświadczalne. Przeprowadzone obliczenia wskazują bowiem, że objęściowy wkład do AHE od krzywizny Berry'ego jest rezonansowo wzmacniany w pobliżu tzw. "avoided crossings" – szczególnych punktów w energetycznej strukturze pasmowej powstałych w wyniku inwersji pasm na skutek oddziaływania SO – o czym wspomniano już w **Rozdziale 1.1.1** (Rys. 1.2). Obliczenia przeprowadzone metodą *ab-initio* dla uniwersalnego modelu trójwymiarowego izolatora topologicznego²⁹ wskazują, że gdy poziom Fermiego znajduje się w paśmie wzbronionym, wartość σ_{xy}^{AHE} jest równa zero. W momencie, gdy poziom Fermiego przesuwają się w kierunku dna pasma przewodnictwa/lub wierzchołka pasma walencyjnego (obszary, gdzie występują tzw. „avoided crossings”), σ_{xy}^{AHE} ulega rezonansowemu wzmocnieniu, po czym szybko zbiega do zera, gdy poziom Fermiego oddala się od dolnej granicy pasma przewodnictwa lub górnej granicy pasma walencyjnego (Rys. 7.7).

Przebieg σ_{xy}^{AHE} w funkcji E_F można otrzymać doświadczalnie dla próbki S5, ponieważ eksperymenty naświetlania umożliwiły efektywne manipulowanie położeniem poziomu Fermiego przez przerwę energetyczną zmieniając typ przewodnictwa próbki z *p* na *n*. Ponadto poziom Fermiego był modyfikowany, przy jednoczesnym utrzymaniu namagnesowania próbki na stałym poziomie, co potwierdzają pomiary FMR (Rys. 5.7). Zatem manipulacja poziomem Fermiego pozwoliła efektywnie śledzić zmiany w krzywiznie Berry'ego (parametr *a* w Równaniu 7.3). Rysunek 7.8 przedstawia σ_{xy}^{AHE} , w funkcji energii Fermiego obliczonej na podstawie gęstości nośników *n* lub *p*, stosując skalowanie zaproponowane przez Köhlera.^{200,201} Wartość σ_{xy}^{AHE} jest równa zero, gdy poziom Fermiego znajduje się głęboko w paśmie walencyjnym i wzrasta, gdy poziom Fermiego przesuwają się ku jego wierzchołkowi. Dla próbki typu *p* o koncentracji dziur równej $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, co odpowiada położeniu poziomu Fermiego 25 meV poniżej wierzchołka pasma walencyjnego, anomalny efekt Halla nie jest widoczny. Natomiast, gdy poziom Fermiego przesuwają się do poziomu 22 meV poniżej wierzchołka pasma walencyjnego, co odpowiada $p = 3.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, AHE pojawia się. Po konwersji próbki na typ *n* obserwuje się rezonansowe wzmocnienie wartości σ_{xy}^{AHE} , w pobliżu dna pasma przewodnictwa przy koncentracji nośników $n = 7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($E_F = 2.4 \text{ meV}$ powyżej dna pasma przewodnictwa) i $8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($E_F = 2.6 \text{ meV}$ powyżej dna pasma

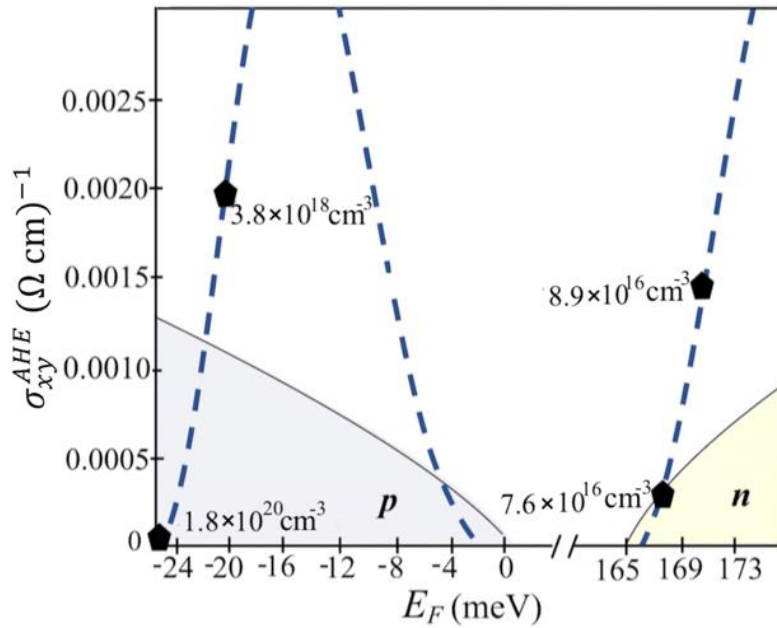
przewodnictwa), co jest zgodne z rozważaniami teoretycznymi (Rys. 7.8).

W przypadku próbki S6, zakres zmienności koncentracji nośników jest ograniczony. Niemniej jednak, obserwuje się wzrost wartości σ_{xy}^{AHE} z $4.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (Rys.7.6. (c)) do $8.8 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (Rys.7.6. (d)) wraz ze zmniejszaniem koncentracji dziur z $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ do $2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, co odpowiada przesunięciu poziomu Fermiego w kierunku wierzchołka pasma walencyjnego. Ten rezultat jest zatem zgodny z mechanizmem krzywizny Berry'ego.

Niemonotoniczna zależność między AHE, a położeniem poziomu Fermiego, w szczególności możliwość dostrojenia poziomu Fermiego tak, aby wkład wewnętrzny do AHE był zerowy, pozwoliła na obserwację kwantowej wersji anomalnego efektu Halla (QAHE) w próbce $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ typu n , jak opisano w pracy H. Deng i in., Ref. [29]. Na mierzony efekt nakłada się bowiem wkład od objętości (AHE) i skwantowany wkład od powierzchni (QAHE). W próbce nienaświetlonej, anomalny efekt Halla był zdominowany przez wkład pochodzący z objętości struktury pasmowej (analizowany w niniejszej pracy). Naświetlanie wiązką elektronów, a następnie wygrzewanie pozwoliło na całkowite wyeliminowanie udziału objętościowego AHE, ujawniając w ten sposób kwantyzację σ_{xy} na powierzchni (Rys. 7.7). Rysunek 7.8 prezentuje zatem pierwszy w swoim rodzaju eksperymentalny dowód na niemonotoniczną zależność anomalnego efektu Halla od położenia poziomu Fermiego. Pomimo, że zagadnienie to wymaga dalszych badań teoretycznych oraz eksperymentalnych, uzyskane wyniki stanowią solidną podstawę do dalszego rozwijania i eksploracji tego tematu.



Rysunek 7.7 Po lewej: objętościowa i powierzchniowa struktura pasmowa dla izolatora topologicznego 3D zaznaczona odpowiednio kolorem czarnym i niebieskim. Po prawej: udział AHE od pasm objętościowych i powierzchniowych w całkowitym AHE. W sytuacji, gdy poziom Fermiego znajduje się w powierzchniowej przerwie energetycznej, a udział objętości w przewodnictwie Halla jest bliski zeru, występuje skwantowane przewodnictwo $\frac{e^2}{h}$. Panel został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy H. Deng i in., Ref. [29].



Rysunek 7.8. σ_{xy}^{AHE} w warunkach nasycenia magnetycznego w funkcji energii Fermiego E_F , obliczonej z koncentracji nośników przy użyciu skalowania z Ref. [200] i [201] dla kryształu Bi_2Te_3 domieszkowanego Mn zawierającego warstwy septetowe (MnBi_2Te_4). Obok każdego punktu wskazana jest koncentracja nośników. Z uwagi na fakt, że namagnesowanie (M_z) nie zmienia się wraz z E_F (co zostało potwierdzone w pomiarach FMR), badana jest tu relacja między σ_{xy}^{AHE} a fazą Berry’ego (parametr a w równaniu $\sigma_{xy}^{AHE} = aM_z$). Niebieska, przerywana linia jest krzywą orientacyjną, schematycznie pokazującą wzmocnienie fazy Berry’ego w pobliżu górnej części pasma walencyjnego (zaznaczonego na niebiesko) i przy dolnej części pasma przewodnictwa (zaznaczonego na żółto). Założono, że przerwa energetyczna w objętości jest równa 165 meV zgodnie z Ref. [9]. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.

Reasumując, w zaprezentowanych w niniejszym rozdziale badaniach skupiono się na analizie dominującego wkładu do objętościowego AHE w kryształach Bi_2Te_3 i BiSbTe_3 domieszkowanych Mn, które zawierały warstwy septetowe MnBi_2Te_4 . Stwierdzono, że główny wkład pochodzi z wewnętrznego mechanizmu, wynikającego z fazy Berry’ego. Ponadto wykazano, że mechanizm ten skaluje się niemonotonicznie wraz z energią Fermiego, co jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi.²⁹ Wynika to z właściwości krzywizny Berry’ego, która jest skoncentrowana w obszarach struktury pasmowej określanych jako „*avoided crossings*”.^{29,41} Pokazano również, że wkład do AHE można efektywnie maksymalizować lub tłumić poprzez precyzyjne manipulowanie położeniem poziomu Fermiego. Z tego powodu, należy podejść z ostrożnością do stosowania AHE jako metody oceny właściwości magnetycznych, biorąc pod uwagę, że zjawisko to zanika w miarę oddalania się od dna lub wierzchołka odpowiednio pasma przewodnictwa lub walencyjnego.

8 Wnioski końcowe

W ramach niniejszej rozprawy, przeprowadzono badania magnetycznych izolatorów topologicznych opartych na związku Bi_2Te_3 domieszkowanym Mn. Skupiono się na ferromagnetycznych układach, w których domieszki manganu samoistnie organizują się tworząc warstwy septetowe MnBi_2Te_4 . Badania obejmowały zarówno próbki, w których warstwy septetowe tworzyły uporządkowane heterostruktury z naprzemiennie występującymi warstwami kwintetowymi Bi_2Te_3 , tworząc systemy z rodziny samoistnych izolatorów topologicznych $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, jak i próbki zawierające pojedyncze warstwy MnBi_2Te_4 , o mniej uporządkowanym rozmieszczeniu. Przeprowadzono badania za pomocą różnorodnych technik eksperymentalnych, w tym FMR, ARPES oraz pomiarów magnetotransportowych. Analiza ta, w zestawieniu z wynikami badań strukturalnych i obliczeń DFT realizowanych we współpracujących ośrodkach, pozwoliła na dogłębne zrozumienie badanych materiałów. Przystudiowano różne ich aspekty: od struktury krystalicznej i rozmieszczenia w niej domieszki Mn, przez analizę powierzchniowych elektronowych struktur pasmowych, aż po właściwości magnetyczne i magnetotransportowe.

Pierwszy obszar badań dotyczył wpływu nieporządku na magnetyzm i powierzchniową strukturę pasmową związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Analizie poddano próbki o różnym n , definiującym odległość między sąsiednimi warstwami septetowymi. Pomiary strukturalne w skali nanometrowej uwidoczniły zaburzenia w postaci deficytu Mn w MnBi_2Te_4 oraz jego domieszkowanie w warstwy kwintetowe Bi_2Te_3 . Defekty te w istotny sposób wpływają na strukturalne i magnetyczne właściwości układów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Pomiary rezonansu ferromagnetycznego pokazały, że obecność Mn w kwintetach Bi_2Te_3 umożliwia sprzężenie warstw MnBi_2Te_4 nawet na znacznych odległościach ($n > 4$), stabilizując w ten sposób porządek ferromagnetyczny w trzech wymiarach.

W pomiarach rezonansu ferromagnetycznego sprzężenie dwóch podukładów spinowych – warstwy MnBi_2Te_4 , zubożonej w mangan oraz warstwy Bi_2Te_3 z przypadkowo rozmieszczonymi atomami manganu – manifestuje się poprzez obserwację modów optycznego i akustycznego. Mody te są wyraźnie rozdzielone jedynie w próbkach o największym uporządkowaniu strukturalnym, a co za tym idzie najwyższym polu anizotropii magnetycznej. W przypadku większości badanych próbek zaburzonych układów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, widmo FMR tworzy pojedynczą, nieregularną linię rezonansową. Wynika to z niewielkiej wartości stałej sprzężenia międzywarstwowego,

oszacowanej na $J = 1.37 \times 10^{-7} \text{ J m}^{-2}$ i zbliżonych stałych anizotropii magnetycznej w MnBi_2Te_4 oraz w domieszkowanym $\text{Mn Bi}_2\text{Te}_3$. Na podstawie tych obserwacji, nieuporządkowane układy $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ mogą być rozpatrywane jako ferromagnesy jednodomenowe, a ich widma FMR analizowane przy użyciu przybliżenia jednorodnego modu. Zastosowanie takiego podejścia pozwoliło wyznaczyć pola anizotropii magnetycznej dla wszystkich analizowanych próbek. Otrzymane wyniki wskazują na dobrą korelację pomiędzy wielkością pola anizotropii magnetycznej oraz temperaturą Curie, a jakością warstw septetowych. Najwyższą temperaturę przejścia fazowego zarejestrowano dla próbki, w której koncentracja Mn w SL była najbliższa temu przewidzianemu dla niezaburzonej warstwy septetowej. Z kolei najniższą T_C zanotowano dla próbki, która cechowała się największym odchyleniem od idealnej struktury MnBi_2Te_4 . Otrzymane wyniki wskazują, że w celu poprawy jakości kryształów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ i uzyskania materiału o wysokiej temperaturze przemiany fazowej, kluczowe jest zwrócenie szczególnej uwagi na jakość warstw septetowych. Równie ważne jest domieszkowanie manganu do większych bloków warstw kwintetowych, gdyż to ich obecność w miejscach Bi umożliwia stabilizację ferromagnetyczną układu w trzech wymiarach. Dodatkowo, zastosowanie prawa potęgowego $T^{3/2}$ w kontekście zależności między energią wymiany międzywarstwowej a temperaturą sugeruje, że mikroskopowe mechanizmy sprzężenia magnetycznego są zdominowane przez termiczne fluktuacje spinów występujące na granicach między poszczególnymi warstwami. Uzyskane wyniki ukazują zatem dodatkowe czynniki wpływające na ferromagnetyzm próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o dużym n . Dotychczasowe badania skupiały się przede wszystkim na znaczeniu odległości między warstwami septetowymi,^{26,27} której wzrost prowadzi do rozprężnięcia tych warstw.

Ponadto pomiary kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej skorelowane z obliczeniami DFT uwidocznily, że deficyt Mn w warstwach septetowych prowadzi do delokalizacji funkcji falowych poszczególnych pasm energetycznych i ogólnej zmiany powierzchniowej elektronowej struktury pasmowej w porównaniu do układów niezaburzonych. Zrozumienie, w jaki sposób nieuporządkowanie w obrębie warstw septetowych wpływa na kształtowanie powierzchniowej struktury pasmowej jest niezbędne do prawidłowej identyfikacji magnetycznej przerwy energetycznej na topologicznej powierzchni analizowanych struktur. Otrzymane rezultaty wskazują na konieczność uwzględnienia nieporządku związanego z rozmieszczeniem Mn przy projektowaniu układów $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o optymalnych właściwościach

magnetycznych i topologicznych. W świetle uzyskanych wyników, dalsze badania powinny być skierowane na dogłębną analizę wpływu zaburzeń na strukturę spinową powierzchniowych stanów elektronowych, jak również na rozwijaniu strategii minimalizacji tych zaburzeń.

Drugi obszar badań skupiał się na wpływie koncentracji swobodnych nośników na właściwości magnetyczne i magnetotransportowe w izolatorach topologicznych Bi_2Te_3 i BiSbTe_3 domieszkowanych Mn z samozorganizowanymi warstwami MnBi_2Te_4 . Wykazano, że poprzez zastosowanie techniki naświetlania wiązką wysokoenergetycznych elektronów, a następnie przeprowadzając odpowiednie kroki wygrzewania, można efektywnie manipulować położeniem poziomu Fermiego, w szczególności doprowadzając do zmiany typu przewodnictwa. Pomiary magnetotransportowe ujawniły, że dominujący wpływ na objętościowy AHE ma wewnętrzny mechanizm powiązany z krzywizną Berry'ego, który cechuje się silną niemonotoniczną zależnością od położenia poziomu Fermiego. Warto zaznaczyć, że takie niemonotoniczne skalowanie między AHE a E_F nie było do tej pory zaobserwowane eksperymentalnie. Uzyskane rezultaty stanowią tym samym mocne podstawy do dalszych badań teoretycznych i eksperymentalnych nad tym zagadnieniem. Z kolei, analizy z zakresu rezonansu ferromagnetycznego oraz magnetotransportu ujawniły, iż zarówno stałe anizotropii magnetycznej, jak i temperatura Curie nie wykazują zależności od położenia poziomu Fermiego, co odrzuca możliwość pośrednictwa swobodnych nośników w procesie ustalania porządku ferromagnetycznego w badanych układach. Wyniki te sugerują zatem, że ferromagnetyczne izolatory topologiczne z uporządkowanymi warstwami MnBi_2Te_4 stanowią odmienne struktury magnetyczne niż powszechnie analizowane układy z przypadkowo rozłożonymi domieszkami magnetycznymi.

Podsumowując, badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy pozwalają lepiej zrozumieć wpływ nieporządku i położenia poziomu Fermiego na magnetyczne, magnetotransportowe i elektronowe właściwości magnetycznych izolatorów topologicznych z samozorganizowanymi warstwami septetowymi MnBi_2Te_4 . Otrzymane rezultaty są kluczowe zwłaszcza w kontekście uzyskania kontrolowanego dostępu do efektów magnetotopologicznych, takich jak kwantowy anomalny efekt Halla. W rezultacie, przeprowadzone badania przybliżają do wykorzystania tych układów w praktycznych rozwiązaniach technologicznych.

SPIS PUBLIKACJI

- [1] **J. Sitnicka**, M. Konczykowski, K. Sobczak, P. Skupiński, K. Grasz, Z. Adamus, A. Reszka & A. Wołoś, *Fermi level dependence of magnetism and magnetotransport in the magnetic topological insulators Bi_2Te_3 and BiSbTe_3 containing self-organized MnBi_2Te_4 septuple layers*, Phys. Rev. B **107**, 214424 (2023), doi:[10.1103/PhysRevB.107.214424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.214424)
- [2] **J. Sitnicka**, K. Park, M. Konczykowski, K. Sobczak, J. Borysiuk, P. Skupiński, K. Grasz, Z. Adamus, A. Reszka, M. Tokarczyk, N. Olszowska, J. Kołodziej, B. J. Kowalski, L. Krusin-Elbaum & A. Wołoś, *Influence of extrinsic properties on magnetism and magnetotransport in Mn doped Bi_2Te_3 topological insulator with self-organized MnBi_2Te_4 layers*, Conference Paper: Metamaterials XIV 1256804 (2023), doi:[10.1117/12.2666889](https://doi.org/10.1117/12.2666889)
- [3] **J. Sitnicka**, K. Park, P. Skupiński, K. Grasz, A. Reszka, K. Sobczak, J. Borysiuk, Z. Adamus, M. Tokarczyk, A. Avdonin, I. Fedorchenko, I. Abaloszewa, S. Turczyniak-Surdacka, N. Olszowska, J. Kołodziej, B. J. Kowalski, H. Deng, M. Konczykowski, L. Krusin-Elbaum & A. Wołoś, *Systemic consequences of disorder in magnetically self-organized topological $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ superlattices*, 2D Mater. **9**, 015026 (2022), doi:[10.1088/2053-1583/ac3cc6](https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac3cc6)
- [4] H. Deng, Z. Chen, A. Wołoś, M. Konczykowski, K. Sobczak, **J. Sitnicka**, I. V. Fedorchenko, J. Borysiuk, T. Heider, Ł. Pluciński, K. Park, A. B. Georgescu, J. Cano & L. Krusin-Elbaum, *High temperature quantum anomalous Hall regime in a $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ superlattice*, Nature Physics **17**, 36–42 (2021), doi:[10.1038/s41567-020-0998-2](https://doi.org/10.1038/s41567-020-0998-2)

WYKAZ RYSUNKÓW

- Rysunek 1.1.** (a) Powierzchnie sfery i torusa są rozróżnialne topologicznie na podstawie liczby otworów w ich kształcie. (b) Izolatory są topologicznie równoważne, jeśli mogą być przekształcane w siebie nawzajem przez powolną zmianę parametrów (λ) Hamiltonianu $H(\lambda)$ tak, że przerwa energetyczna nie zostanie zamknięta. Podczas przejścia od izolatora topologicznego do izolatora trywialnego przerwa energetyczna musi ulec zamknięciu na powierzchni izolatora topologicznego. To zamknięcie przerwy energetycznej jest równoważne z nieciągłym odkształceniem (tj. zamknięciem otworu) wymaganym do przekształcenia torusa w sferę. Skutkiem zamknięcia przerwy energetycznej jest pojawienie się bezprzerwowych stanów na powierzchni izolatora topologicznego. Fragment panelu (b) został zaadoptowany i zmodyfikowany z pracy F. Schindler, Ref. [40].19
- Rysunek 1.2.** Anomalny efekt Halla pochodzący od krzywizny Berry’ego dla dwupoziomowego układu, którego hamiltonian zawiera pasma rozszczepione spinowo w obecności pola wymiany i oddziaływania spinowo-orbitalnego. (a) Widmo energetyczne pasm rozszczepionych oddziaływaniem SO. (b) Zależność przewodności Halla od położenia poziomu Fermiego. Rysunek zostały zaadoptowane i zmodyfikowane z pracy Di Xiao, Ref. [41].24
- Rysunek 1.3.** (a) Zapełnione poziomy Landaua są oddzielone przerwą energetyczną $\hbar\omega_c$ podobnie jak ma to miejsce w strukturze pasmowej izolatora, gdzie przerwa energetyczna E_g oddziela pasma zapełnione od pustych. (b) Powierzchnie różniące się między sobą niezmiennikiem topologicznym, tzw. genusem. Dla sfery $g = 0$, a dla torusa $g = 1$. (c) Liczba Cherna C rozróżniająca dwa stany izolatorów jest podobnie jak genus niezmiennikiem topologicznym. Skutkiem czego na powierzchni styku między kwantowym stanem Halla a izolatorem trywialnym występują chiralne stan krawędziowe z $C = 1$. Panele (a) i (c) zostały zaadoptowane i zmodyfikowane z pracy M. Z. Hasan & C. L. Kane, Ref [39].27
- Rysunek 1.4.** (a) Helikalne stany krawędziowe, które powstają na powierzchni styku stanu QSHE i trywialnego izolatora, niezmiennik ν to równoważnik topologiczny klasyfikujący izolatory topologiczne Z_2 . (b – c) Eksperyment na studniach kwantowych HgTe/CdTe. (b) U góry: objętościowa struktura energetyczna dla HgTe i CdTe w pobliżu punktu Γ , u dołu: studnia kwantowa CdTe-HgTe-CdTe w reżimie normalnym oraz w reżimie odwróconym. Dla studni kwantowych cieńszych niż grubość krytyczna $d < d_c$, energia podpasma przewodnictwa o najniższej energii, E_1 , jest wyższa niż energia podpasma walencyjnego o najwyższej energii, H_1 . Natomiast dla $d > d_c$ kolejność pasm H_1 i E_1 jest odwrócona. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy B. A. Bernevig i in. Ref [57]. (c) Rezystancja dwóch par kontaktów zmierzona w funkcji napięcia bramki, które steruje położeniem poziomu Fermiego przez przerwę w objętości. Próbką I, dla której $d < d_c$, wykazuje zachowanie izolujące, podczas gdy próbki III i IV pokazują skwantowany transport związany ze stanami krawędziowymi. Panel (c) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy König i in., Ref [7].30
- Rysunek 1.5.** Stany elektronowe na krawędzi dwuwymiarowego izolatora topologicznego Z_2 o różnym sposobie połączenia. Jako że układ zachowuje symetrię TR, pokazana jest połowa strefy Brillouina. Dla przypadku (a) stany powierzchniowe przecinają poziom Fermiego E_F parzystą liczbę razy i takie ich połączenie jest topologicznie trywialne ($Z_2 = 0$). Z kolei w (b) liczba punktów przecięć E_F jest nieparzysta, co prowadzi do topologicznie chronionych, bezprzerwowych stanów na granicy ($Z_2 = 1$). Rysunek ten został zaadoptowany i zmodyfikowany z pracy M. Z. Hasan & C. L. Kane, Ref [39].32
- Rysunek 1.6.** Struktura elektronowa izolatora topologicznego 3D. (a) U góry: dyspersja Diracowska charakteryzująca bezmasowy stan powierzchniowy jest ściśle skorelowana

z kierunkiem spinu i kierunkiem pędu. Pasma stanu powierzchniowego o charakterze heliakalnym łączy ze sobą objętościowe pasmo walencyjne i objętościowe pasmo przewodnictwa. U dołu: obraz stanów powierzchniowych izolatora topologicznego 3D w przestrzeni rzeczywistej. (b) Powierzchniowa struktura energetyczna Bi_2Te_3 zmierzona dzięki technice ARPES. Pomiaru uwidocznili liniową dyspersję stanów powierzchniowych (stożek Diraca). Panel (a) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy Y. Tokura i in., Ref. [95]. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy Y. L. Chen i in., Ref. [9].35

Rysunek 1.7. (a) Schemat izolatora topologicznego 3D z namagnesowaniem $\mathbf{M}$ skierowanym prostopadle do płaszczyzny próbki, które prowadzi do utworzenia chiralnych stanów na krawędziach górnej i dolnej powierzchni. (b) Chiralny stan krawędziowy utworzony wokół ściany domenowej pomiędzy dwuwymiarowymi fermionami Diraca o masach dodatniej i ujemnej. Zilustrowana jest także funkcja falowa. Strzałka wskazuje przepływ prądu krawędziowego. (c) Kiedy ściana domenowa przekształca się w metaliczne pasmo o określonej szerokości, stan krawędziowy rozdziela się na dwie części, które są skoncentrowane wokół dwóch granic. Rysunek zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy R.-L. Chu i in., Ref.[96].37

Rysunek 1.8. (a) Schematyczne przedstawienie stanu QAHE w trójwymiarowym izolatorze topologicznym z wprowadzonymi domieszkami magnetycznymi. Kierunki namagnesowania na górnej i dolnej warstwie magnetycznej są równoległe. (b) Realizacja QAHE w symetrycznie domieszkowanych heterostrukturach izolatora topologicznego $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (BST) z użyciem wanadu (różowy) i chromu (zielony). Cechą charakterystyczną QAHE jest kwantyzacja przewodności Halla $\sigma_{xy} = e2h$ przy braku pola magnetycznego. (c) Schematyczne przedstawienie stanu izolatora aksjonowego w trójwymiarowym izolatorze topologicznym z wprowadzonymi domieszkami magnetycznymi. Kierunki namagnesowania na górnej i dolnej warstwie magnetycznej są antyrównoległe. (d) Realizacja stanu izolatora aksjonowego w domieszkowanych wanadem (różowy) i chromem (zielony) heterostrukturach izolatora topologicznego BST. Wykres ilustruje zależność przewodności podłużnej (σ_{xx}) i poprzecznej σ_{xy} od pola magnetycznego B. Cechą charakterystyczną izolatora aksjonowego są zerowe plateau przewodności Halla (σ_{xy}) z jednoczesnym zanikiem przewodnictwa podłużnego σ_{xx} . Rysunek został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy Y. Tokura i in., Ref. [95].38

Rysunek 2.1. (a) Lewa strona: schemat struktury krystalicznej Bi_2Te_3 składającego się z warstw kwintetowych o sekwencji Te-Bi-Te-Bi-Te. Prawa strona: schemat MnBi_2Te_4 organizującego się w warstwy septetowe Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te. Atomy Bi zaznaczone są kolorem czerwonym, atomy Te są zielone, natomiast Mn niebieskie. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [126]. (b) Po lewej stronie zaprezentowano spinowo rozdzielczą strukturę pasmową dla Bi_2Te_3 (układ złożony z samych QL). Uwidacznia ona bezprzerwowy stożek Diraca z punktem Diraca znajdującym się poniżej maksimum pasma walencyjnego. Po prawej stronie przedstawiono spinowo rozdzielczą strukturę pasmową dla Bi_2Te_3 zakończonego warstwą MnBi_2Te_4 (SL). W tym przypadku, w punkcie Diraca, następuje otwarcie przerwy energetycznej o szerokości 77 meV. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy M. M. Otrokov i in., Ref. [124].43

Rysunek 2.2. (a) Schemat związków $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ w zależności od liczby warstw Bi_2Te_3 (n) interkalowanych pomiędzy warstwy MnBi_2Te_4 . Od lewej kolejno: n = 0, 1, 2 i n > 3. Wraz ze wzrostem liczby warstw kwintetowych między sąsiednimi warstwami septetowymi, obserwuje się osłabienie antyferromagnetycznego sprzężenia wymiany między SL.^{26,27} Obliczenia teoretyczne przewidują zanikające sprzężenie wymiany między SL kiedy n > 3. Sugeruje to strukturę magnetyczną składającą się z rozprzęgniętych ferromagnesów 2D. Jednakże pomiary eksperymentalne przeprowadzone na próbkach

$\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ o $n > 3$ wskazują na ich właściwości FM.²⁶ (b) Wyniki potwierdzające realizację QAHE w ferromagnetycznym układzie $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Kwantyzacja przewodnictwa Halla (G_{yx}^{AHE}) jest obserwowana aż do temperatury $T \sim 7$ K, co jest bliskie temperaturze Curie ($T_C \sim 13$ K) tego układu. Wartość T_C można odczytać z krzywej namagnesowania $M(T)$. Panel (b) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy H. Deng i in., Ref [29].48

Rysunek 3.1. (a) Zależność między pędem elektronu w kryształach (k_{int}) a pędem fotoelektronu (k_{ext}). (b) Schemat typowej konfiguracji pomiarów ARPES z wykorzystaniem analizatora półsferycznego. (c) Krzywa przedstawiająca zależność średniej drogi swobodnej elektronów λ w funkcji E_k (dolna oś x) i padającej energii fotonu (górna oś x). (d) Przykładowy dwuwymiarowy skan ARPES otrzymany dla jednej z badanych próbek kryształu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Obszary analizy krzywych EDC i MDC zaznaczono odpowiednio przerywaną linią pionową i poziomą. Panel (c) został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy H. Zhang i in., Ref. [165].54

Rysunek 3.2. (a) Wiązki elektronów o wysokiej energii mają zdolność do przenikania ciał stałych na głębokości do kilkudziesięciu mikrometrów. Naświetlanie e^- prowadzi do tworzenia par Frenkla (par luka – atom międzywęzłowy), które kompensują elektrycznie defekty objętościowe. (b) Efektywne przekroje czynne tworzenia się par Frenkla (σ) jako funkcja energii elektronów E dla różnych podsieci. Obliczenia te wykonano przy użyciu oprogramowania SECTE, przyjmując typową wartość energii przemieszczenia (E_{th}) na poziomie 25 eV. Progi energii, E_{th} , ustalane są na podstawie masy atomowej. Dostosowanie energii elektronów do wartości mniejszej lub większej od energii przemieszczenia dla podsieci Bi pozwala na precyzyjne regulowanie poziomu Fermiego zarówno w izolatorach topologicznych typu p, jak i typu n. (c) Zmiany oporności próbki Bi_2Te_3 domieszkowanej Mn w czasie jej naświetlania. Próbka pierwotnie była typu p i została naświetlona wiązką elektronów o energii 2.5 MeV. W trakcie pomiarów in situ przeprowadzonych w temperaturze 20 K oporność próbki zwiększyła się o około dwa rzędy wielkości w punkcie neutralności ładunku (CNP), co odpowiada zmianie typu przewodnictwa z p na n. Wykres zależności $\sigma(E)$ z panelu (b) zostały zaadaptowane i zmodyfikowane z pracy H. Deng i in., Ref.[29]. Panel (c) został zaadaptowany z pracy J.Sitnicka i in., Ref. [158]...57

Rysunek 3.3. Schemat konfiguracji spektrometru do pomiarów FMR.....59

Rysunek 4.1. (a) Obraz struktury $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, uzyskany z użyciem STEM w warunkach HAADF, został skorelowany z profilem intensywności (b) warstwy MnBi_2Te_4 osadzonej w strukturze Bi_2Te_3 . Bizmut, będący najcięższym pierwiastkiem w badanej strukturze, generuje największą intensywność na obrazie. (c) Fragment supersieci $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ z próbki S1 przedstawiony z wykorzystaniem mapowania EDX. Dystrybucja Mn pokazana jest kolorem żółtym natomiast Bi kolorem niebieskim. Na panelu (c) pokazany jest również histogram prezentujący statystyczny rozkład odległości między sąsiednimi warstwami septetowymi z wartością średnią n równą 12 warstw kwintetowych oraz z odchyleniem standardowym na poziomie 5 warstw kwintetowych. (d) Obraz STEM uzyskany w warunkach HAADF i odpowiadająca mu mapa EDX (e) ukazująca podstawianie Bi przez Mn w warstwie kwintetowej Bi_2Te_3 w próbce S1. (f) Obraz STEM fragmentu próbki S2 przedstawiający grupowanie warstw septetowych w supersieci, które zawierają wielokrotności trzech warstw septetowych. Odległość pomiędzy warstwami septetowymi jest równa 4 QL. (g) Profil głębokościowy intensywności sygnału SIMS próbki S2, ukazuje charakterystyczne struktury będące efektem supersieci wytworzonej przez warstwy septetowe wewnątrz materiału gospodarza Bi_2Te_3 . Koncentracja manganu w warstwach kwintetowych jest około dziesięć razy niższa w porównaniu do warstw septetowych, co jest spójne z wynikami uzyskanymi za pomocą

analizy EDX. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie IOP.	
.....	61
Rysunek 4.2. (a) Obraz STEM uzyskany na próbce S3 przedstawiający zakłócenia ciągłości warstw septetowych. Warstwy septetowe oznaczone na żółto przeplatają się z warstwami kwintetowymi oznaczonymi kolorem czerwonym. (b) Wysokorozdzielcza mapa EDX warstwy septetowej. Mn oznaczony jest na żółto. Analiza ilościowa wykazuje deficyt Mn w warstwie septetowej w porównaniu do nominalnego składu MnBi_2Te_4 . Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [126].	62
Rysunek 4.3. Mapy EDX ukazujące rozkład Mn w kryształach BiSbTe_3 – S6 (a) oraz Bi_2Te_3 – S5 (b). Mn zajmuje pozycje podstawieniowe w macierzy BiSbTe_3 (a) lub w warstwach kwintetowych Bi_2Te_3 (b), jak również samoistnie organizuje się w warstwy septetowe MnBi_2Te_4 , które są widoczne jako żółte paski. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158].	64
Rysunek 5.1. Widma FMR otrzymane dla ferromagnetycznych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ oznaczonych odpowiednio S1 (a), S2 (b), S3 (c) i S4 (d). Intensywność sygnału FMR podana jest w jednostkach arbitralnych (j. a.). Widma uzyskano przy różnych temperaturach dla dwóch orientacji zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{H}$ względem osi c kryształu Bi_2Te_3 ($\mathbf{H} \parallel c$ i $\mathbf{H} \perp c$). Dla wszystkich próbek rezonans pojawia się w niższym polu magnetycznym dla $\mathbf{H} \parallel c$, co wynika z faktu, że łatwa oś namagnesowania jest skierowana prostopadle do płaszczyzny próbki. Strzałki na (b) oznaczają położenie dwóch komponentów rozszczepionej linii rezonansowej.	66
Rysunek 5.2. FMR w próbce S2 ukazuje rozdzielenie modów optycznego i akustycznego pochodzących od sprzężenia warstw septetowych i domieszkowanych Mn warstw kwintetowych. (a) Widmo FMR uzyskane w temperaturze 5 K dla $\mathbf{H} \perp c$ ($\theta_H = 90^\circ$). Mody optyczne i akustyczne zaznaczone są odpowiednio strzałkami. Gwiazdka „*” oznacza dodatkową linię rezonansową pochodzącą z drugiego rozwiązania równań Smitha i Beljersa (patrz Rozdział 5.1.2). (b) Anizotropia sygnałów rezonansowych w 5 K. Słupki błędów przypisane wartościom pola rezonansowego odpowiadają szerokości linii rezonansowej. Gwiazdka „*” oznacza drugie rozwiązanie równań Smitha i Beljersa. (c) Anizotropia sygnałów rezonansowych w 11 K. Mody akustyczny i optyczny się nie krzyżują. (d) Zmiana szerokości rozszczepienia między modelem akustycznym i optycznym w funkcji temperatury. Do uzyskanej zależności dopasowano funkcję potęgową w postaci: $1 - a(T/T_c)^{3/2}$. Rysunek pochodzi z artykułu J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie IOP.	69
Rysunek 5.3. Pole rezonansowe uzyskane dla $\mathbf{H} \perp c$ i $\mathbf{H} \parallel c$ w funkcji temperatury dla wszystkich badanych próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. W przypadku próbki S2 strzałkami oznaczono mody akustyczny i optyczny. Z kolei obserwowane w najniższych temperaturach drugie rozwiązanie równań Smitha i Beljersa dla próbki S2 zostało oznaczone symbolem „*”. W stanie paramagnetycznym, gdy anizotropia FMR jest zaniedbywalna, została określona wartość czynnika g , równa 2.03.	73
Rysunek 5.4. Wpływ pola anizotropii magnetycznej na położenie równowagowe namagnesowania. (a) Zależność równowagowego kąta namagnesowania (θ_{eq}) w polu rezonansowym od kąta θ_H (kąta między przyłożonym polem magnetycznym a osią c) dla różnych wartości pola anizotropii H^A . Dla pola anizotropii o wartości równej 0.28 T możliwe są dwa rozwiązania równania Smitha i Beljersa. Dolna gałąź oznaczona „*” odpowiada drugiemu możliwemu polu rezonansowemu, które oznaczone zostało w ten sam sposób na Rysunkach 5.2. (a – b) i 5.3. Mapy energii swobodnej obliczone przy polu magnetycznym 0.3 T dla pola anizotropii 0.01 T (b) i 0.28 T (c). Minimum energii wskazuje równowagowe położenie namagnesowania. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie IOP.	74

Rysunek 5.5. Anizotropia sygnału FMR względem kąta θ_H dla odpowiednio próbek: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4. Wykorzystując przybliżenie jednorodnego modu i zakładając różne pola anizotropii H^A , wykonano symulacje eksperymentalnych zależności kątowych. Najlepsze symulacje umożliwiły ustalenie przybliżonych wartości H^A76

Rysunek 5.6. Pole anizotropii wyznaczone na podstawie Równania 5.4 w funkcji temperatury dla próbek S1 – S4. W przypadku próbki S2, w Równaniu 5.4 przyjęto średnią wartość pola rezonansowego dla modów akustycznego i optycznego. Strzałkami zaznaczono temperaturę przejścia fazowego (Tabela 1).78

Rysunek 5.7. Wyniki FMR próbek S5 (Bi_2Te_3 domieszkowany Mn) i S6 (BiSbTe_3 domieszkowany Mn), naświetlonych odpowiednio dawkami 2.16 C/cm^2 i 3.26 C/cm^2 i poddanych procesowi wygrzewania. Widma FMR zebrane w polu magnetycznym przyłożonym równolegle i prostopadłe do osi c są pokazane na panelu (a). Zależność pola rezonansowego $\mu_0 H_{\text{res}}$ od temperatury dla $H \parallel c$ i $H \perp c$ została zebrana dla naświetlanych próbek przed i po wygrzewaniu. W przypadku próbki S5 jest ona pokazana na panelu (b), natomiast dla próbki S6 – na panelu (c). Panel (d) przedstawia zależności pola anizotropii magnetycznej $\mu_0 H^A$ od temperatury dla naświetlanych próbek S5 i S6 zarówno przed jak i po ich wygrzewaniu. Proces wygrzewania naświetlanych próbek nie wpływa na ich pole anizotropii magnetycznej. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.81

Rysunek 5.8. (a) Zależność pola rezonansowego $\mu_0 H_{\text{res}}$ od temperatury dla $H \parallel c$ i $H \perp c$ dla próbki S1 przed naświetlaniem (pierwotnej), po naświetlaniu i po wygrzewaniu w 150°C . (b) Zależności pola anizotropii magnetycznej $\mu_0 H^A$ od temperatury dla próbki S1 przed naświetlaniem, po naświetlaniu i po wygrzewaniu w 150°C . Proces naświetlania, a następnie wygrzewania nie wpływa na pole anizotropii magnetycznej badanej próbki. 82

Rysunek 6.1. Otrzymane na podstawie obliczeń DFT powierzchniowe struktury elektronowe następujących konfiguracji warstw: (a) SL-4QL-SL, (b) QL-SL-2QL-SL, (c) 2QL-SL-2QL-SL. W otrzymanych strukturach pasmowych, stany zlokalizowane na górnej powierzchni (pierwsza warstwa z lewej strony sekwencji) zaznaczono kolorem czerwonym, zaś stany umieszczone na dolnej powierzchni (pierwsza warstwa z prawej strony sekwencji) oznaczono kolorem niebieskim. Kolorem pomarańczowym zaznaczone są stany zlokalizowane na środkowej SL. Obliczenia Kyungwha Park, Virginia Tech, rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie IOP.86

Rysunek 6.2. Struktury pasmowe otrzymane z obliczeń DFT dla układu 2QL-SL-2QL-SL przy założeniu: (a) sprzężenia FM między warstwami septetowymi (b) sprzężenia AFM między warstwami septetowymi, (c) braku sprzężenia magnetycznego wewnątrz warstwy septetowej. W otrzymanych strukturach pasmowych, stany zlokalizowane na górnej powierzchni QL oznaczone są kolorem czerwonym, te zlokalizowane na dolnej SL zaznaczone są na niebiesko, a stany zlokalizowane na środkowej SL są oznaczone na pomarańczowo. Obliczenia wykonane zostały przez Kyungwha Park, Virginia Tech. Rezultat tych obliczeń został opisane w pracy J. Sitnicka i in. Ref. [157] natomiast rysunki nie były opublikowane.87

Rysunek 6.3. Widma ARPES próbek $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ oznaczonych odpowiednio jako: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S5 i (e) S6. Widmo na panelu (d) pochodzi z próbki S5 krysztalu Bi_2Te_3 domieszkowanego Mn, w którym SL występują mniej regularnie. Widma (a) – (d) otrzymano przy użyciu energii fotonów, które skutecznie uwypuklają bezprzerwowy stożek Diraca w strukturze pasmowej badanych próbek z punktem Diraca (DP) umiejscowionym około 350 meV poniżej poziomu Fermiego. Brak stożka Diraca w widmie dla próbki S6 (e) jest efektem przewodnictwa typu p charakterystycznego dla krysztalu BiSbTe_3 domieszkowanego Mn, z którego ta próbka pochodzi. Widmo próbki S5

(d) reprezentuje przekrój z trójwymiarowej mapy przy $k_x = 0$ i $k_z = 0$. Dla pozostałych próbek widma zostały uzyskane poprzez dwuwymiarowe skany.....89

Rysunek 6.4. (a) – (f) Dane ARPES zaburzonego układu $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (próbka S3) otrzymane wzdłuż kierunku $\Gamma \rightarrow M$ przy energiach fotonów odpowiednio 8 eV, 16 eV, 20 eV, 24 eV, 48 eV i 54 eV. Przy danych energiach fotonów uwypuklone zostają różne pasma powierzchniowej struktury elektronowej. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa IOP.91

Rysunek 6.5. Widma ARPES uzyskane dla próbki S3 przy energii fotonów 20 eV poniżej temperatury Curie próbki (a), jak i powyżej T_c (b). Na panelu (c) przedstawiono fragmenty krzywych rozkładu energii (EDC) w punkcie Γ ($k_{\parallel} = 0$) zebrane z widm (a) i (b). Pozycje pasm VB i CB2, otrzymane na podstawie dopasowań krzywymi Gaussa (linie ciągłe), pozostają praktycznie niezmienione wraz z podwyższeniem temperatury, co wskazuje, że nie tworzą one magnetycznej przerwy energetycznej pochodzącej od powierzchni zakończonej SL.92

Rysunek 6.6. (a) Struktura pasmowa uzyskana z obliczeń DFT dla układu 2QL-SL-2QL-SL gdzie 50% atomów Mn w warstwach septetowych zastąpiono Bi. Prezentowane są tylko stany, w których co najmniej 28% gęstości elektronowej jest zlokalizowana na górnej QL. Dla celów porównawczych, obok wyników DFT zaprezentowano rezultaty pomiarów ARPES (b). Struktura pasmowa wyznaczona teoretycznie jest jakościowo zgodna z widmami ARPES i odwzorowuje wszystkie charakterystyczne pasma, zaznaczone strzałkami. (c) Powierzchnie stałej energii zarejestrowane przy energii fotonów 24 eV. Kształt topologicznych stanów powierzchniowych (TSSs) widoczny na powierzchni o energii wiązania $E_B = 0$ eV jest najprawdopodobniej efektem hybrydyzacji najbardziej zewnętrznej warstwy kwintetowej z leżącą pod nią warstwą septetową. Panel (a) pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [157], prawa autorskie pochodzą z wydawnictwa IOP.94

Rysunek 7.1. Oporność Halla ρ_{xy} w funkcji pola magnetycznego przyłożonego poza płaszczyznę próbki zmierzona w 4.2 K dla (a) próbki S5 nienaświetlanej (pierwotnej) i naświetlanej do wskazanej na rysunku dozy oraz (b) próbki S6 nienaświetlanej (pierwotnej) i naświetlanej do wskazanej dozy. Wstawki do obydwu paneli przedstawiają schematyczne struktury pasmowe z zaznaczonym położeniem poziomu Fermiego dla danej dozy naświetlania (kolor jest przypisany do odpowiedniej dawki promieniowania). Czarne strzałki wskazują kierunek zmian położenia E_F wraz ze wzrostem dozy naświetlania. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.98

Rysunek 7.2. (a) Oporność podłużna w funkcji dozy promieniowania dla próbki S5 naświetlanej elektronami o energii 2.5 MeV. Pomiary wykonane zostały *in situ* w temperaturze 20 K. Maksimum oporności występuje w punkcie neutralności ładunku (0.34 C/cm^2), gdzie następuje zmiana typu przewodnictwa. Koncentracja nośników w funkcji dozy naświetlania dla S5 (b) i dla S6 (c). Pomiary przedstawione na panelach (b) i (c) wykonano w 4.2 K, po przeniesieniu próbek w temperaturze pokojowej do innego układu doświadczalnego. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.99

Rysunek 7.3. (a) Poprzeczna oporność Halla ρ_{xy} zmierzona w 4.2 K w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ przyłożonego poza płaszczyznę dla S5 przed i po naświetlaniu. Dla lepszego zobrazowania wyników dane ρ_{xy} dla próbki nienaświetlanej (pierwotnej) zostały przemnożone przez czynnik 100. Krzywa oznaczona kolorem brązowym (pierwotna) i krzywe niebieska (1.56 C/cm^2) i czerwona (3.26 C/cm^2) zostały otrzymane na tej samej próbce poddanej odpowiednio różnym dozom naświetlania. Natomiast krzywa zielona (1.36 C/cm^2) przedstawia wynik uzyskany na próbce wyciętej z pobliskiego fragmentu kryształu S5, która w formie pierwotnej miała identyczne wartości oporności hallowskiej.

Wstawka: schematyczna struktura pasmowa z zaznaczoną pozycją E_F dla danej dozy naświetlania (kolor jest przypisany do odpowiedniej dawki promieniowania). Strzałka pokazuje zmiany położenia E_F wraz ze wzrostem dozy naświetlania. (b) Namagnesowanie powierzchniowe M^{surf} zmierzone dla próbki pierwotnej S5 za pomocą sondy Halla w różnych temperaturach. W pomiarach z wykorzystaniem sondy Halla mierzy się indukcję magnetyczną na powierzchni próbki, która pozwala na określenie M^{surf} w funkcji przyłożonego pola magnetycznego. Otrzymane zależności $M^{surf}(\mu_0 H)$ wykazują nieciągłości na zboczach, świadczące o nagłych przejściach między różnymi reżimami magnetycznymi. Wstawka pokazuje diagram fazowy dla tych reżimów. (c) ρ^{AHE} zmierzone przy nasyceniu magnetycznym w funkcji temperatury dla próbki S5 naświetlonej odpowiednio dozą 1.36 C/cm^2 ($p = 3.8 \times 10^{18}$), 1.56 C/cm^2 ($n = 7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) i 3.26 C/cm^2 ($n = 8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Na tym samym panelu została również przedstawiona temperaturowa zależność M^{surf} w warunkach nasycenia magnetycznego uzyskana z pomiarów sondą Halla dla materiału nienaświetlanego (pierwotnego). Wszystkie krzywe, odpowiadające różnym położeniom poziomu Fermiego, wskazują na tę samą wartość $T_C \sim 13 \text{ K}$. Czerwona ciągła linia stanowi dopasowanie teoretyczne. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.103

Rysunek 7.4. (a) Poprzeczna oporność Halla ρ_{xy} w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ przyłożonego poza płaszczyznę próbki zmierzona w 4.2 K dla próbki S6 nienaświetlanej (pierwotnej) i po naświetleniu do dozy wskazanej na rysunku. Wyniki zostały uzyskane na tym samym fragmencie kryształu. Wstawka przedstawia schemat struktury pasmowej z zaznaczoną pozycją poziomu Fermiego E_F (kolor przypisany jest do dawki naświetlania). Strzałka pokazuje zmiany położenia E_F wraz ze wzrostem dozy naświetlania. (b) ρ^{AHE} zmierzone przy nasyceniu magnetycznym w funkcji temperatury dla pierwotnej próbki S6 i naświetlonej dozami 4.57 C/cm^2 ($n = 2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) i 5.26 C/cm^2 ($n = 3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Wszystkie krzywe, odpowiadające różnym położeniom poziomu Fermiego, wskazują na tę samą wartość $T_C \sim 16 \text{ K}$. (c) ρ_{xyOHE} (krzywa czerwona) i ρ_{xyAHE} (krzywa zielona) zostały odseparowane z ρ_{xy} (krzywa czarna). Niebieską strzałką zaznaczono wartość ρ^{AHE} przy nasyceniu magnetycznym. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.104

Rysunek 7.5. Ruchliwość w funkcji dozy naświetlania dla S5 i S6. Ruchliwość obydwu próbek nieznacznie spada po naświetlaniu. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.106

Rysunek 7.6. σ_{xyAHE} vs. σ_{xx} zmierzone dla próbki S5 naświetlonej dozą 1.56 C/cm^2 (a) i 3.26 C/cm^2 (b). σ_{xyAHE} nie zależy od σ_{xx} co jest zgodne z dominującym udziałem wewnętrznego mechanizmu w AHE. To samo dotyczy próbki S6 pierwotnej (c) i naświetlonej dozą 4.57 C/cm^2 (d), dla której σ_{xyAHE} jest również praktycznie niezależne od σ_{xx} . Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.107

Rysunek 7.7 Po lewej: objętościowa i powierzchniowa struktura pasmowa dla izolatora topologicznego 3D zaznaczona odpowiednio kolorem czarnym i niebieskim. Po prawej: udział AHE od pasm objętościowych i powierzchniowych w całkowitym AHE. W sytuacji, gdy poziom Fermiego znajduje się w powierzchniowej przerwie energetycznej, a udział objętości w przewodnictwie Halla jest bliski zera, występuje skwantowane przewodnictwo $e2h$. Panel został zaadaptowany i zmodyfikowany z pracy H. Deng i in., Ref. [29].109

Rysunek 7.8. σ_{xyAHE} w warunkach nasycenia magnetycznego w funkcji energii Fermiego E_F , obliczonej z koncentracji nośników przy użyciu skalowania z Ref. [200] i [201] dla kryształu Bi_2Te_3 domieszkowanego Mn zawierającego warstwy septetowe (MnBi_2Te_4). Obok każdego punktu wskazana jest koncentracja nośników. Z uwagi na fakt,

że namagnesowanie (M_z) nie zmienia się wraz z E_F (co zostało potwierdzone w pomiarach FMR), badana jest tu relacja między $\sigma_{xy}AHE$ a fazą Berry'ego (parametr a w równaniu $\sigma_{xy}AHE = aM_z$). Niebieska, przerywana linia jest krzywą orientacyjną, schematycznie pokazującą wzmocnienie fazy Berry'ego w pobliżu górnej części pasma walencyjnego (zaznaczonego na niebiesko) i przy dolnej części pasma przewodnictwa (zaznaczonego na żółto). Założono, że przerwa energetyczna w objętości jest równa 165 meV zgodnie z Ref. [9]. Rysunek pochodzi z pracy J. Sitnicka i in., Ref. [158], prawa autorskie do rysunku pochodzą z wydawnictwa APS.....110

WYKAZ TABEL

Tabela 1. Charakterystyka badanych próbek: kolejno, materiał izolatora topologicznego z domieszką Mn, średnia koncentracja Mn w próbce (na podstawie pomiarów SEM-EDX), średnia odległości między warstwami septetowymi (n), średnia koncentracja Mn w warstwach septetowych (na podstawie pomiarów TEM-EDX), temperatura Curie (T_C) dla ferromagnetycznego przejścia fazowego (dla próbek S1 – S4 na podstawie pomiarów magnetometrycznych lub magnetotransportowych uzyskanych z The City College of New York, dla próbek S5 i S6 patrz **Rozdział 7**) oraz użyta konfiguracja w metodzie Bridgmana. Koncentracja Mn w warstwie kwintetowej, zgodnie z danymi uzyskanymi za pomocą TEM-EDX, wynosi typowo od 0.3 do 1 at.% dla próbek S1 – S3, a dla S4 – około 2.9 at.%. W próbkach S5 i S6 Mn w większości był ulokowany w warstwach kwintetowych, najprawdopodobniej zajmował miejsca Bi (Rysunek 4.1. (e)).50

Tabela 2. Koncentracja nośników w S5 (kryształ Bi_2Te_3 domieszkowany Mn) i S6 (kryształ $BiSbTe_3$ domieszkowany Mn), zmierzona w temperaturze 4.2 K przed i po naświetlaniu elektronami o energii 2.5 MeV. Pomiar został wykonany po przeniesieniu próbek w temperaturze pokojowej do innego układu doświadczalnego.98

Bibliografia

1. Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Statistical physics*. (Pergamon Press, 1969).
2. Wen, X.-G. Topological Order: From Long-Range Entangled Quantum Matter to a Unified Origin of Light and Electrons. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2013**, 1–20 (2013).
3. Halperin, B. I. Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential. *Phys. Rev. B* **25**, 2185 (1982).
4. Wen, X. G. Gapless boundary excitations in the quantum Hall states and in the chiral spin states. *Phys. Rev.* **43**, 11025 (1991).
5. MacDonald, A. H. Edge states in the fractional-quantum-Hall-effect regime. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 220 (1990).
6. Klitzing, K. V., Dorda, G. & Pepper, M. New method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
7. König, M. *et al.* Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*. **318**, 766 (2007).
8. Xia, Y. *et al.* Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* **5**, 398–402 (2009).
9. Chen, Y. L. *et al.* Experimental realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi₂Te₃. *Science*. **325**, 178–181 (2009).
10. Hsieh, D. *et al.* A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* **452**, 970–974 (2008).
11. Hsieh, D. *et al.* Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators. *Science*. **323**, 919–922 (2009).
12. Dziawa, P. *et al.* Topological crystalline insulator states in Pb_{1-x}Sn_xSe. *Nat. Mater.* **11**, 1023–1027 (2012).
13. Liu, C. X., Zhang, S. C. & Qi, X. L. The Quantum Anomalous Hall Effect: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7**, 301–321 (2016).
14. Haldane, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the ‘parity anomaly’. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
15. Hor, Y. S. *et al.* Development of ferromagnetism in the doped topological insulator Bi₂-xMnxTe₃. *Phys. Rev. B* **81**, 195203 (2010).
16. Wolos, A. *et al.* High-spin configuration of Mn in Bi₂Se₃ three-dimensional topological insulator. *J. Magn. Magn. Mater.* **419**, 301–308 (2016).
17. Růžicka, J. *et al.* Structural and electronic properties of manganese-doped Bi₂Te₃ epitaxial layers. *New J. Phys.* **17**, 013028 (2015).
18. Otrokov, M. M. *et al.* Magnetic extension as an efficient method for realizing the quantum anomalous hall state in topological insulators. *JETP Lett.* **105**, 297–302 (2017).
19. Li, J. *et al.* Intrinsic magnetic topological insulators in van der Waals layered MnBi₂Te₄-family materials. *Sci. Adv.* **5**, eaaw5685 (2019).
20. Jo, N. H. *et al.* Intrinsic axion insulating behavior in antiferromagnetic MnBi₆Te₁₀. *Phys. Rev. B* **102**, 045130 (2020).
21. Hu, C. *et al.* Realization of an intrinsic ferromagnetic topological state in MnBi₈Te₁₃. *Sci. Adv.* **6**, eaba4275 (2020).
22. Dai, W. B., Li, H., Xu, D. H., Chen, C. Z. & Xie, X. C. Quantum anomalous layer

- Hall effect in the topological magnet MnBi₂Te₄. *Phys. Rev. B* **106**, (2022).
23. Liu, C. *et al.* Robust axion insulator and Chern insulator phases in a two-dimensional antiferromagnetic topological insulator. *Nat. Mater.* **19**, 522–527 (2020).
 24. Lian, B., Liu, Z., Zhang, Y. & Wang, J. Flat Chern Band from Twisted Bilayer MnBi₂Te₄. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 126402 (2020).
 25. Sun, H. *et al.* Rational Design Principles of the Quantum Anomalous Hall Effect in Superlattice-like Magnetic Topological Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 096401 (2019).
 26. Klimovskikh, I. I. *et al.* Tunable 3D/2D magnetism in the (MnBi₂Te₄)(Bi₂Te₃)_n topological insulators family. *npj Quantum Mater.* **5**, 54 (2020).
 27. Wu, J. *et al.* Toward 2D Magnets in the (MnBi₂Te₄)(Bi₂Te₃)_n Bulk Crystal. *Adv. Mater.* 2001815 (2020).
 28. Deng, Y. *et al.* Quantum anomalous Hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi₂Te₄. *Science*. **367**, 895–900 (2020).
 29. Deng, H. *et al.* High-temperature quantum anomalous Hall regime in a MnBi₂Te₄/Bi₂Te₃ superlattice. *Nat. Phys.* **17**, 36–42 (2021).
 30. Gu, M. *et al.* Spectral signatures of the surface anomalous Hall effect in magnetic axion insulators. *Nat. Commun.* **12**, 3524 (2021).
 31. Ge, J. *et al.* High-Chern-number and high-temperature quantum Hall effect without Landau levels. *Natl. Sci. Rev.* **7**, 1280–1287 (2020).
 32. Zhang, R. X., Wu, F. & Das Sarma, S. Möbius Insulator and Higher-Order Topology in MnBi_{2n}Te_{3n+1}. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 136407 (2020).
 33. Bac, S. K. *et al.* Topological response of the anomalous Hall effect in MnBi₂Te₄ due to magnetic canting. *npj Quantum Mater.* **7**, 46 (2022).
 34. Li, H., Jiang, H., Chen, C. Z. & Xie, X. C. Critical Behavior and Universal Signature of an Axion Insulator State. *Phys. Rev. Lett.* **126**, 156601 (2021).
 35. Gao, A. *et al.* Layer Hall effect in a 2D topological axion antiferromagnet. *Nature* **595**, 521–525 (2021).
 36. Kane, C. L. Chapter 1: Topological Band Theory and the $\mathbb{Z}_2$ Invariant. in *Topological Insulators, Contemporary Concepts of Condensed Matter Science* (ed. Molenkamp, M. F. and L.) (Elsevier, 2013).
 37. Wu, H. H. Historical development of the Gauss-Bonnet theorem. *Sci. China, Ser. A Math.* **51**, 777–784 (2008).
 38. Akhmerov, A. *et al.* Online course on topology in condensed matter (Delft University of Technology). *Hamiltonians, topology, and symmetry* https://topocondmat.org/w1_topointro/0d.html (2015).
 39. Hasan, M. Z. & Kane, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
 40. Schindler, F. Dirac equation perspective on higher-order topological insulators. *J. Appl. Phys.* **128**, 221102 (2020).
 41. Xiao, D., Chang, M. C. & Niu, Q. Berry phase effects on electronic properties. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1959 (2010).
 42. Berry, M. V. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes. *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **392**, 45–57 (1984).
 43. Ralph, D. C. Berry curvature, semiclassical electron dynamics, and topological materials: Lecture notes for Introduction to Solid State Physics. (2020).
 44. Culcer, D., MacDonald, A. & Niu, Q. Anomalous Hall effect in paramagnetic two-dimensional systems. *Phys. Rev. B* **68**, 045327 (2003).
 45. Onoda, S., Sugimoto, N. & Nagaosa, N. Quantum transport theory of anomalous electric, thermoelectric, and thermal Hall effects in ferromagnets. *Phys. Rev. B* **77**,

- 165103 (2008).
46. Onoda, S., Sugimoto, N. & Nagaosa, N. Intrinsic versus extrinsic anomalous hall effect in ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 126602 (2006).
 47. den Nijs, M. Quantized Hall conductance in a Two dimensional periodic potential. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **124**, 199–210 (1984).
 48. Onoda, M. & Nagaosa, N. Topological Nature of Anomalous Hall Effect in Ferromagnets. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 19–22 (2002).
 49. Laughlin, R. B. Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Phys. Rev. B* **23**, 5632(R) (1981).
 50. Kohmoto, M. Topological invariant and the quantization of the Hall conductance. *Ann. Phys. (N. Y.)* **160**, 343–354 (1985).
 51. Avron, J. E., Seiler, R. & Simon, B. Homotopy and Quantization in Condensed Matter Physics. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 51 (1983).
 52. Büttiker, M. Absence of backscattering in the quantum Hall effect in multiprobe conductors. *Phys. Rev. B* **38**, 9375 (1988).
 53. Buhmann, H. The quantum spin hall effect. *J. Appl. Phys.* **109**, 102409 (2011).
 54. Venturelli, D. Channel Mixing and Spin transport in the Integer Quantum Hall Effect. (Université de Grenoble, Università degli studi (Trieste, Italie), 2011).
 55. Chi, H. & Moodera, J. S. Progress and prospects in the quantum anomalous Hall effect. *APL Mater.* **10**, 090903 (2022).
 56. Kane, C. L. & Mele, E. J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
 57. Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S. C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science*. **314**, 1757–1761 (2006).
 58. Bernevig, B. A. & Zhang, S. C. Quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006).
 59. Kane, C. L. & Mele, E. J. Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall effect. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
 60. Akhmerov, A. *et al.* Online course on topology in condensed matter (Delft University of Technology). *Quantum Spin Hall Effect* https://topocondmat.org/w5_qshe/fermion_parity_pump.html (2015).
 61. Xu, C. & Moore, J. E. Stability of the quantum spin Hall effect: Effects of interactions, disorder, and Z₂ topology. *Phys. Rev. B* **73**, 045322 (2006).
 62. Maciejko, J., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. The Quantum Spin Hall Effect. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 31–53 (2011).
 63. Fu, L. & Kane, C. L. Time reversal polarization and a Z₂ adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B* **74**, 195312 (2006).
 64. Fukui, T. & Hatsugai, Y. Quantum spin Hall effect in three dimensional materials: Lattice computation of Z₂ topological invariants and its application to Bi and Sb. *J. Phys. Soc. Japan* **76**, 053702 (2007).
 65. Moore, J. E. & Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B* **75**, 121306(R) (2007).
 66. Fukui, T., Fujiwara, T. & Hatsugai, Y. Topological meaning of Z₂ numbers in time reversal invariant systems. *J. Phys. Soc. Japan* **77**, 123705 (2008).
 67. Qi, X. L., Hughes, T. L. & Zhang, S. C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Phys. Rev. B* **78**, 195424 (2008).
 68. Roy, R. Z₂ classification of quantum spin Hall systems: An approach using time-reversal invariance. *Phys. Rev. B* **79**, 195321 (2009).
 69. Wang, Z., Qi, X. L. & Zhang, S. C. Equivalent topological invariants of topological

- insulators. *New J. Phys.* **12**, 065007 (2010).
70. Roth, A. *et al.* Nonlocal transport in the quantum spin hall state. *Science*. **325**, 294 (2009).
 71. Knez, I., Du, R. R. & Sullivan, G. Evidence for helical edge modes in inverted InAs/GaSb Quantum Wells. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 136603 (2011).
 72. Wu, S. *et al.* Observation of the quantum spin Hall effect up to 100 kelvin in a monolayer crystal. *Science*. **359**, 76–79 (2018).
 73. Dietl, T. Effects of charge dopants in quantum spin Hall materials. **130**, 086202 (2022).
 74. Ström, A., Johannesson, H. & Japaridze, G. I. Edge dynamics in a quantum spin hall state: Effects from rashba spin-orbit interaction. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 256804 (2010).
 75. Grabecki, G. *et al.* Nonlocal resistance and its fluctuations in microstructures of band-inverted HgTe/(Hg,Cd)Te quantum wells. *Phys. Rev. B* **88**, 165309 (2013).
 76. Schmidt, T. L., Rachel, S., Von Oppen, F. & Glazman, L. I. Inelastic electron backscattering in a generic helical edge channel. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 156402 (2012).
 77. Lezmy, N., Oreg, Y. & Berkooz, M. Single and multiparticle scattering in helical liquid with an impurity. *Phys. Rev. B* **85**, 235304 (2012).
 78. Novelli, P., Taddei, F., Geim, A. K. & Polini, M. Failure of Conductance Quantization in Two-Dimensional Topological Insulators due to Nonmagnetic Impurities. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 016601 (2019).
 79. Hsu, C. H., Stano, P., Klinovaja, J. & Loss, D. Nuclear-spin-induced localization of edge states in two-dimensional topological insulators. *Phys. Rev. B* **96**, 081405(R) (2017).
 80. Hsu, C.-H., Stano, P., Klinovaja, J. & Loss, D. Effects of nuclear spins on the transport properties of the edge of two-dimensional topological insulators. *Phys. Rev. B* **97**, 125432 (2018).
 81. Väyrynen, J. I., Pikulin, D. I. & Alicea, J. Noise-Induced Backscattering in a Quantum Spin Hall Edge. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 106601 (2018).
 82. Väyrynen, J. I., Goldstein, M. & Glazman, L. I. Helical edge resistance introduced by charge puddles. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 216402 (2013).
 83. Väyrynen, J. I., Goldstein, M., Gefen, Y. & Glazman, L. I. Resistance of helical edges formed in a semiconductor heterostructure. *Phys. Rev. B* **90**, 115309 (2014).
 84. Maciejko, J. *et al.* Kondo effect in the helical edge liquid of the quantum spin hall state. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 256803 (2009).
 85. Tanaka, Y., Furusaki, A. & Matveev, K. A. Conductance of a Helical Edge Liquid Coupled to a Magnetic Impurity. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236402 (2011).
 86. Cheianov, V. & Glazman, L. I. Mesoscopic fluctuations of conductance of a helical edge contaminated by magnetic impurities. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 206803 (2013).
 87. Altshuler, B. L., Aleiner, I. L. & Yudson, V. I. Localization at the Edge of a 2D Topological Insulator by Kondo Impurities with Random Anisotropies. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 086401 (2013).
 88. Kimme, L., Rosenow, B. & Brataas, A. Backscattering in helical edge states from a magnetic impurity and Rashba disorder. *Phys. Rev. B* **93**, 081301(R) (2016).
 89. Zheng, J.-H. & Cazalilla, M. A. Non-trivial Interplay of Strong Disorder and Interactions in Quantum Spin Hall Insulators Doped with Dilute Magnetic Impurities. *Phys. Rev. B* **97**, 235402 (2016).
 90. Kurilovich, V. D., Kurilovich, P. D., Burmistrov, I. S. & Goldstein, M. Helical edge transport in the presence of a magnetic impurity: The role of local anisotropy. *Phys. Rev. B* **99**, 085407 (2019).

91. Dietl, T. Quantitative theory of backscattering in topological HgTe and (Hg,Mn)Te quantum wells: Acceptor states, Kondo effect, precessional dephasing, and bound magnetic polaron. *Phys. Rev. B* **107**, 085421 (2023).
92. Fu, L., Kane, C. L. & Mele, E. J. Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
93. Roy, R. Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions. *Phys. Rev. B* **79**, 195322 (2009).
94. Schnyder, A. P., Ryu, S., Furusaki, A. & Ludwig, A. W. W. Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions. *Phys. Rev. B* **78**, 195125 (2008).
95. Tokura, Y., Yasuda, K. & Tsukazaki, A. Magnetic topological insulators. *Nat. Rev. Phys.* **1**, 126–143 (2019).
96. Chu, R. L., Shi, J. & Shen, S. Q. Surface edge state and half-quantized Hall conductance in topological insulators. *Phys. Rev. B* **84**, 085312 (2011).
97. Ohno, H. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 110–129 (1999).
98. Ohno, H. *et al.* Electric-field control of ferromagnetism. *Nature* **408**, 944–946 (2000).
99. Kou, X. F. *et al.* Magnetically doped semiconducting topological insulators. *J. Appl. Phys.* **112**, 063912 (2012).
100. Choi, J. *et al.* Magnetic properties of Mn-doped Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃. *Phys. Status Solidi* **241**, 1541–1544 (2004).
101. Henk, J. *et al.* Topological character and magnetism of the Dirac state in Mn-Doped Bi₂Te₃. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 076801 (2012).
102. Qi, S. *et al.* Strain-modulated ferromagnetism and band gap of Mn doped Bi₂Se₃. *Sci. Rep.* **6**, 29161 (2016).
103. Chang, C. Z. *et al.* Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological Insulator. *Science*. **340**, 167–170 (2013).
104. Chang, C. Z. *et al.* High-precision realization of robust quantum anomalous Hall state in a hard ferromagnetic topological insulator. *Nat. Mater.* **14**, 473–477 (2015).
105. Weng, H., Yu, R., Hu, X., Dai, X. & Fang, Z. Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states. *Adv. Phys.* **64**, 227–282 (2015).
106. Liu, C. X., Zhang, S. C. & Qi, X. L. The Quantum Anomalous Hall Effect: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7**, 301–321 (2016).
107. He, K. The Quantum Hall Effect Gets More Practical. *Physics (College. Park. Md)*. **8**, 41 (2015).
108. Aliev, Z. S. *et al.* Novel ternary layered manganese bismuth tellurides of the MnTe-Bi₂Te₃ system: Synthesis and crystal structure. *J. Alloys Compd.* **789**, 443–450 (2019).
109. Rienks, E. D. L. *et al.* Large magnetic gap at the Dirac point in Bi₂Te₃/MnBi₂Te₄ heterostructures. *Nature* **576**, 423–428 (2019).
110. Qi, X. L. & Zhang, S. C. The quantum spin Hall effect and topological insulators. *Phys. Today* **63**, 33–38 (2010).
111. Yu, R. *et al.* Quantized Anomalous Hall Effect in Magnetic Topological Insulators. *Science*. **329**, 5987 (2010).
112. Nomura, K. & Nagaosa, N. Surface-quantized anomalous hall current and the magnetoelectric effect in magnetically disordered topological insulators. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166802 (2011).
113. Chang, C. Z. *et al.* Thin films of magnetically doped topological insulator with carrier-independent long-range ferromagnetic order. *Adv. Mater.* **25**, 1065–1070

- (2013).
114. Lee, I. *et al.* Imaging Dirac-mass disorder from magnetic dopant atoms in the ferromagnetic topological insulator $\text{Cr}_x(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{2-x}\text{Te}_3$. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112**, 1316–1321 (2015).
 115. Mogi, M. *et al.* Magnetic modulation doping in topological insulators toward higher-temperature quantum anomalous Hall effect. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 182401 (2015).
 116. Kawamura, M. *et al.* Current-Driven Instability of the Quantum Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Topological Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 016803 (2017).
 117. Wang, J., Lian, B., Zhang, H. & Zhang, S. C. Anomalous edge transport in the Quantum Anomalous Hall State. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 086803 (2013).
 118. Chang, C. Z. *et al.* Zero-Field Dissipationless Chiral Edge Transport and the Nature of Dissipation in the Quantum Anomalous Hall State. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 057206 (2015).
 119. Kou, X. *et al.* Scale-invariant Quantum Anomalous Hall Effect in Magnetic Topological Insulators beyond the Two-Dimensional Limit. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 137201 (2014).
 120. Checkelsky, J. G. *et al.* Trajectory of the anomalous Hall effect towards the quantized state in a ferromagnetic topological insulator. *Nat. Phys.* **10**, 731–736 (2014).
 121. Kandala, A., Richardella, A., Kempinger, S., Liu, C. X. & Samarth, N. Giant anisotropic magnetoresistance in a quantum anomalous Hall insulator. *Nat. Commun.* **6**, 7434 (2015).
 122. Grauer, S. *et al.* Coincidence of superparamagnetism and perfect quantization in the quantum anomalous Hall state. *Phys. Rev. B* **92**, 201304(R) (2015).
 123. Li, Y., Zou, X., Li, J. & Zhou, G. Ferromagnetism and topological surface states of manganese doped Bi_2Te_3 : Insights from density-functional calculations. *J. Chem. Phys.* **140**, 124704 (2014).
 124. Otrokov, M. M. *et al.* Highly-ordered wide bandgap materials for quantized anomalous Hall and magnetoelectric effects. *2D Mater.* **4**, 025082 (2017).
 125. Chen, Y. L. *et al.* Massive dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. *Science*. **329**, 659–662 (2010).
 126. Sitnicka, J. *et al.* Influence of extrinsic properties on magnetism and magnetotransport in Mn doped Bi_2Te_3 topological insulator with self-organized MnBi_2Te_4 layers. *Metamaterials XIV* **12568**, 1256804 (2023).
 127. Otrokov, M. M. *et al.* Unique Thickness-Dependent Properties of the van der Waals Interlayer Antiferromagnet MnBi_2Te_4 Films. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 107202 (2019).
 128. Otrokov, M. M. *et al.* Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature* **576**, 416–422 (2019).
 129. Chen, B. *et al.* Intrinsic magnetic topological insulator phases in the Sb doped MnBi_2Te_4 bulks and thin flakes. *Nat. Commun.* **10**, 4469 (2019).
 130. Gong, Y. *et al.* Experimental Realization of an Intrinsic Magnetic Topological Insulator. *Chinese Phys. Lett.* **36**, 076801 (2019).
 131. Lee, S. H. *et al.* Spin scattering and noncollinear spin structure-induced intrinsic anomalous Hall effect in antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys. Rev. Res.* **1**, 012011(R) (2019).
 132. Cui, J. *et al.* Transport properties of thin flakes of the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys. Rev. B* **99**, 155125 (2019).
 133. Feng, X. *et al.* Thickness Dependence of the Quantum Anomalous Hall Effect in Magnetic Topological Insulator Films. *Adv. Mater.* **28**, 6386–6390 (2016).
 134. Wu, J. *et al.* Natural van der Waals heterostructural single crystals with both

- magnetic and topological properties. *Sci. Adv.* **5**, eaax9989 (2019).
135. Hu, C. *et al.* A van der Waals antiferromagnetic topological insulator with weak interlayer magnetic coupling. *Nat. Commun.* **11**, 97 (2020).
 136. Vidal, R. C. *et al.* Topological Electronic Structure and Intrinsic Magnetization in MnBi₄Te₇: A Bi₂Te₃ Derivative with a Periodic Mn Sublattice. *Phys. Rev. X* **9**, 041065 (2019).
 137. Vidal, R. C. *et al.* Orbital Complexity in Intrinsic Magnetic Topological Insulators MnBi₄Te₇ and MnBi₆Te₁₀. *Phys. Rev. Lett.* **126**, 176403 (2021).
 138. Xu, L. *et al.* Persistent surface states with diminishing gap in MnBi₂Te₄/Bi₂Te₃ superlattice antiferromagnetic topological insulator. *Sci. Bull.* **65**, 2086–2093 (2020).
 139. Hu, Y. *et al.* Universal gapless Dirac cone and tunable topological states in (MnBi₂Te₄)_m(Bi₂Te₃)_n heterostructures. *Phys. Rev. B* **101**, 161113(R) (2020).
 140. Ma, X. M. *et al.* Hybridization-induced gapped and gapless states on the surface of magnetic topological insulators. *Phys. Rev. B* **102**, 245136 (2020).
 141. Wu, X. *et al.* Distinct Topological Surface States on the Two Terminations of MnBi₄Te₇. *Phys. Rev. X* **10**, 31013 (2020).
 142. Gordon, K. N. *et al.* Strongly Gapped Topological Surface States on Protected Surfaces of Antiferromagnetic MnBi₄Te₇ and MnBi₆Te₁₀. arXiv:1910.13943 (2019).
 143. Hao, Y. J. *et al.* Gapless Surface Dirac Cone in Antiferromagnetic Topological Insulator MnBi₂Te₄. *Phys. Rev. X* **9**, 041038 (2019).
 144. Chen, Y. J. *et al.* Topological Electronic Structure and its Temperature Evolution in Antiferromagnetic Topological Insulator MnBi₂Te₄. *Phys. Rev. X* **9**, 041040 (2019).
 145. Swatek, P. *et al.* Gapless Dirac surface states in the antiferromagnetic topological insulator MnBi₂Te₄. *Phys. Rev. B* **101**, 161109(R) (2020).
 146. Yuan, Y. *et al.* Electronic states and magnetic response of MnBi₂Te₄ by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Nano Lett.* **20**, 3271–3277 (2020).
 147. Shikin, A. M. *et al.* Nature of the Dirac gap modulation and surface magnetic interaction in axion antiferromagnetic topological insulator MnBi₂Te₄. *Sci. Rep.* **10**, 13226 (2020).
 148. Garnica, M. *et al.* Native point defects and their implications for the Dirac point gap at MnBi₂Te₄(0001). *npj Quantum Mater.* **7**, 7 (2022).
 149. Shikin, A. M. *et al.* Sample-dependent Dirac-point gap in MnBi₂Te₄ and its response to applied surface charge: A combined photoemission and ab initio study. *Phys. Rev. B* **104**, 115168 (2021).
 150. Men'shov, V. N., Shvets, I. A. & Chulkov, E. V. Towards comprehension of the surface state properties in the intrinsic. *Phys. Rev. B* **106**, 205301 (2022).
 151. Vidal, R. C. *et al.* Surface states and Rashba-type spin polarization in antiferromagnetic MnBi₂Te₄ (0001). *Phys. Rev. B* **100**, 121104(R) (2019).
 152. Shao, J. *et al.* Pressure-Tuned Intralayer Exchange in Superlattice-Like MnBi₂Te₄/(Bi₂Te₃)_n Topological Insulators. *Nano Lett.* **21**, 5874–5880 (2021).
 153. Liu, Y. *et al.* Site Mixing for Engineering Magnetic Topological Insulators. *Phys. Rev. X* **11**, 021033 (2021).
 154. Zhang, H. *et al.* A generic dual d-band model for interlayer ferromagnetic coupling in a transition-metal doped MnBi₂Te₄ family of materials. *Nanoscale* **14**, 13689 (2022).
 155. Müller, G. & Friedrich, J. Crystal Growth, Bulk: Methods. in *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* 262–274 (Elsevier, 2005).
 156. Korotcenkov, G. & Vatavu, S. 9.3.3. Melt Growing. in *Handbook of II-VI*

- Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors* 221–225 (Springer, 2012).
157. Sitnicka, J. *et al.* Systemic consequences of disorder in magnetically self-organized topological MnBi₂Te₄/(Bi₂Te₃)_n superlattices. *2D Mater.* **9**, 015026 (2022).
 158. Sitnicka, J. *et al.* Fermi-level dependence of magnetism and magnetotransport in the magnetic topological insulators Bi₂Te₃ and BiSbTe₃ containing self-organized MnBi₂Te₄ septuple layers. *Phys. Rev. B* **107**, 214424 (2023).
 159. Zhang, Y. *et al.* Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi₂Se₃ to the two-dimensional limit. *Nat. Phys.* **6**, 584–588 (2010).
 160. Dhakal, G. *et al.* Observation of anisotropic Dirac cones in the topological material Ti₂Te₂P. *Phys. Rev. B* **106**, 125124 (2022).
 161. Li, Y. Y. *et al.* Intrinsic topological insulator Bi₂Te₃ thin films on Si and Their thickness limit. *Adv. Mater.* **22**, 4002–4007 (2010).
 162. Chang, C. Z. *et al.* Growth of Quantum Well Films of Topological Insulator Bi₂Se₃ on Insulating Substrate. *Spin* **1**, 21–25 (2011).
 163. Hertz, H. Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen. *Ann. Phys.* **267**, 421–448 (1887).
 164. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **322**, 132–148 (1905).
 165. Zhang, H. *et al.* Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Nat. Rev. Methods Prim.* **2**, 54 (2022).
 166. Himpsel, F. J. Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids. *Adv. Phys.* **32**, 1–51 (1983).
 167. Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy. Chapter 7. Band Structure and Angular-Resolved Photoelectron Spectra* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003).
 168. Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
 169. Moser, S. An experimentalist's guide to the matrix element in angle resolved photoemission. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **214**, 29–52 (2017).
 170. Zhao, L. *et al.* Stable topological insulators achieved using high energy electron beams. *Nat. Commun.* **7**, 10957 (2016).
 171. Beuneu, F. & Bois, P. Defect production in Bi and dilute alloys irradiated by electrons. *Phys. Rev. B* **37**, 6041 (1988).
 172. Petwal, V. C., Senecha, V. K., Subbaiah, K. V., Soni, H. C. & Kotaiah, S. Optimization studies of photo-neutron production in high-Z metallic targets using high energy electron beam for ADS and transmutation. *Pramana - J. Phys.* **68**, 235–241 (2007).
 173. Maksymov, I. S. & Kostylev, M. Broadband stripline ferromagnetic resonance spectroscopy of ferromagnetic films, multilayers and nanostructures. *Phys. E* **69**, 253–293 (2015).
 174. Heinrich, B. & Bland, J. A. C. *Ultrathin Magnetic Structures II Measurement Techniques and Novel Magnetic Properties*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994).
 175. Lindner, J. & Baberschke, K. Ferromagnetic resonance in coupled ultrathin films. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S465 (2003).
 176. Smith, J. & Beljers, H. Ferromagnetic Resonance Absorption in BaFe₁₂O₁₀, a High Anisotropic Crystal. *Phillips Res. Rep* **10**, 113–130 (1955).
 177. Zimmermann, S. *et al.* Spin dynamics and magnetic interactions of Mn dopants in the topological insulator Bi₂Te₃. *Phys. Rev. B* **94**, 125205 (2016).
 178. Heinrich, B. & Cochran, J. F. Ultrathin metallic magnetic films: magnetic

- anisotropies and exchange interactions. *Adv. Phys.* **42**, 523–639 (1993).
179. Zhang, Z., Zhou, L. & Wigen, P. E. Angular dependence of ferromagnetic resonance in exchange-coupled Co/Ru/Co trilayer structures. *Phys. Rev. B* **50**, 6094 (1994).
 180. Yan, C. *et al.* Delicate Ferromagnetism in MnBi₆Te₁₀. *Nano Lett.* **22**, 9815–9822 (2022).
 181. Islam, F. *et al.* Role of Magnetic Defects in Tuning Ground States of Magnetic Topological Insulators. *Adv. Mater.* **35**, 202209951 (2023).
 182. Alayo, W., Pelegrini, F. & Baggio-Saitovitch, E. Ferromagnetic resonance study of sputtered NiFe/V/NiFe heterostructures. *J. Magn. Magn. Mater.* **377**, 104–110 (2015).
 183. Keffer, F. & Kittel, C. Theory of antiferromagnetic resonance. *Phys. Rev.* **85**, 329–337 (1952).
 184. Rezende, S. M. *et al.* Studies of coupled metallic magnetic thin-film trilayers. *J. Appl. Phys.* **84**, 958 (1998).
 185. Almeida, N. S. & Mills, D. L. Temperature variation of the interfilm exchange in magnetic multilayers: The influence of spin wave interactions. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 733–736 (1995).
 186. Pini, M. G., Politi, P. & Stamps, R. L. Anisotropy effects on the magnetic excitations of a ferromagnetic monolayer below and above the Curie temperature. *Phys. Rev. B* **72**, 014454 (2005).
 187. Zeisner, J. *et al.* Magnetic anisotropy and spin-polarized two-dimensional electron gas in the van der Waals ferromagnet Cr₂Ge₂Te₆. *Phys. Rev. B* **99**, 165109 (2019).
 188. Zeisner, J. *et al.* Electron spin resonance and ferromagnetic resonance spectroscopy in the high-field phase of the van der Waals magnet CrCl₃. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 064406 (2020).
 189. Watson, M. D. *et al.* Study of the structural, electric and magnetic properties of Mn-doped Bi₂Te₃ single crystals. *New J. Phys.* **15**, 103016 (2013).
 190. Śliwa, C., Autieri, C., Majewski, J. A. & Dietl, T. Superexchange dominates in magnetic topological insulators. *Phys. Rev. B* **104**, L220404 (2021).
 191. Park, K., Heremans, J. J., Scarola, V. W. & Minic, D. Robustness of topologically protected surface states in layering of Bi₂Te₃ thin films. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 186801 (2010).
 192. Chen, C. *et al.* Robustness of topological order and formation of quantum well states in topological insulators exposed to ambient environment. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 3694–3698 (2012).
 193. Analytis, J. G. *et al.* Bulk Fermi surface coexistence with Dirac surface state in Bi₂Se₃: A comparison of photoemission and Shubnikov-de Haas measurements. *Phys. Rev. B* **81**, 205407 (2010).
 194. Bahramy, M. S. *et al.* Emergent quantum confinement at topological insulator surfaces. *Nat. Commun.* **3**, 1159 (2012).
 195. Blundell, S. *Magnetism in condensed matter*. (Oxford University Press, 2001).
 196. Sass, P. M., Kim, J., Vanderbilt, D., Yan, J. & Wu, W. Robust A-Type Order and Spin-Flop Transition on the Surface of the Antiferromagnetic Topological Insulator MnBi₂Te₄. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 37201 (2020).
 197. Nagaosa, N., Sinova, J., Onoda, S., MacDonald, A. H. & Ong, N. P. Anomalous Hall effect. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).
 198. Wolos, A. *et al.* Mn configuration in III-V semiconductors and its influence on electric transport and semiconductor magnetism. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **6**, 2769–2777 (2009).
 199. Miyasato, T. *et al.* Crossover behavior of the anomalous Hall effect and anomalous

- Nernst effect in itinerant ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 086602 (2007).
200. Köhler, H. Non-Parabolic E(k) Relation of the Lowest Conduction Band in Bi₂Te₃. *Phys. Status Solidi* **73**, 95 (1976).
201. Köhler, H. Non-Parabolicity of the Highest Valence Band of Bi₂Te₃ from Shubnikov-de Haas Effect. *Phys. status solidi* **74**, 591 (1976).