Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 12, с. 801 – 808 © 2022 г. 25 июня

Динамика решетки Bi_2Te_3 и колебательные моды в рамановском рассеянии топологических изоляторов $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$

Н. А. Абдуллаев[a,b], *И. Р. Амирасланов*[a,b], *З. С. Алиев*[a], *З. А. Джахангирли*[a,b], *И. Ю. Скляднева*[c], *Е. Г. Ализаде*[a], *Е. Н. Алиева*[b,a], *М. М. Отроков*[d,e], *В. Н. Зверев*[f], *Н. Т. Мамедов*[a 1)], *Е. В. Чулков*[g,h 1)]

[a] *Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана, AZ1141 Баку, Азербайджан*

[b] *Бакинский Государственый Университет, AZ1148 Баку, Азербайджан*

[c] *Томский Государственный Университет, 634050 Томск, Россия*

[d] *Centro de Fisica de Materiales (CFM-MPC), Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20018 Donostia-San Sebastian, Basque Country, Spain*

[e] *IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain*

[f] *Институт физики твердого тела Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия*

[g] *Санкт-Петербургский Государственный Университет, 198504 С.-Петербург, Россия*

[h] *Departamento de Polımeros y Materiales Avanzados: Fısica, Quımica y Tecnologıa, Facultad de Ciencias Quımicas, Universidad del Paıs Vasco UPV/EHU, 20080 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain*

Поступила в редакцию 9 апреля 2022 г.
После переработки 11 мая 2022 г.
Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Работа посвящена экспериментальному исследованию и симметрийному анализу колебательных мод активных в рамановском рассеянии ван-дер-ваальсовских топологических изоляторов $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$, где n представляет количество пятислойных пакетов Te-Bi-Te-Bi-Te между двумя соседними семислойными пакетами Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te. Методом конфокальной рамановской спектроскопии исследуются кристаллические структуры с $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ и ∞. Проводится сравнение экспериментальных частот колебательных мод одинаковой симметрии с изменением n. Параллельно, теоретически рассматривается динамика решетки свободных пленок, состоящих из одного, трех и четырех пятислойных пакетов, а также обьемных Bi_2Te_3 ($n = \infty$) и $MnBi_2Te_4$ ($n = 0$). Колебательные моды последних двух систем имеют одинаковую симметрию, но разные поля смещений, которые, в случае активности моды в рамановском рассеянии, не содержат смещений атомов марганца для любого конечного n. Показывается, что две колебательные моды, в низкочастотной области спектра (35–70 см$^{-1}$) структур с $n = 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 практически отвечают динамике решетки n-го количества свободных пятислойных пакетов Bi_2Te_3. По этой причине остальные две колебательные моды, которые наблюдаются в высокочастотной области спектра (100–140 см$^{-1}$) и которые экспериментально неразличимы в смысле принадлежности к тому или иному пакету или к обоим пакетам одновременно, следует также предписывать колебаниям в пятислойных пакетах при неподвижных атомах семислойных пакетов.

DOI: 10.31857/S1234567822120084, EDN: imxnfw

1. Ведение. До открытия первого собственного антиферромагнитного топологического изолятора $MnBi_2Te_4$ с температурой Нееля 25.4 К [1] рассматривались разные возможности создания магнитной щели в точке Дирака и реализации фазы квантового аномального эффекта Холла (КАЭХ). Самый простой способ решения такой задачи был реализован, как теоретически [2, 3], так и экспериментально [4], путем допирования магнитными атомами немагнитного топологического изолятора (ТИ). Однако из-за неоднородного распределения магнитных атомов в реальных ТИ магнитная щель нерегулярно менялась вдоль поверхности [5], что обусловливает низкую температуру реализации КАЭХ. Другой способ, так называемый эффект магнитной близости, формирующийся вблизи границы раздела ТИ/ферромагнитный полупроводник, приводит в общем случае к смещению топологического поверхностного состояния в глубь ТИ и соответственно к ослаблению магнитного эффекта [6, 7]. Этот недоста-

1) e-mail: n.mamedov.physics@bsu.edu.az; evguenivladimirovich.tchoulkov@ehu.eus

Таблица 1. Пространственная группа симметрии, параметры решетки и последовательность чередования пятислойных и семислойных пакетов для каждого члена серии $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$

$MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$	n	Пространственная группа	Параметры решетки		Последовательность атомных пакетов
			a (Å)	c (Å)	
Bi_2Te_3	∞	R-$3m$	4.386	30.497	-5-
$MnBi_2Te_4$	0	R-$3m$	4.3304(1)	40.956(2)	-7-
$MnBi_4Te_7$	1	P-$3m1$	4.3601(1)	23.798(2)	-5-7-
$MnBi_6Te_{10}$	2	R-$3m$	4.3685(2)	101.870(7)	-5-5-7-
$MnBi_8Te_{13}$	3	R-$3m$	4.3927(8)	132.336(24)	-5-5-5-7-
$MnBi_{10}Te_{16}$	4	P-$3m1$	4.3701(7)	54.304(9)	-5-5-5-5-7
$MnBi_{12}Te_{19}$	5	R-$3m$	4.377	199.410	-5-5-5-5-5-7-
$MnBi_{14}Te_{22}$	6	R-$3m$	4.379	223.908	-5-5-5-5-5-5-7-

ток удается преодолеть в значительной степени при нанесении на поверхность немагнитного ТИ ультратонкой пленки ферромагнитного изолятора, обладающего кристаллической структурой и атомным составом, подобными таковым в исходном ТИ [6, 8–11]. Появление $MnBi_2Te_4$ во многом сняло проблему создания магнитной щели в спектре поверхностных топологических состояний и, одновременно, дало старт началу исследований целой серии кристаллических аналогов $MnBi_2Te_4$, известных сегодня как $MnBi_2Te_4$ $n(Bi_2Te_3)$, где n представляет количество пятислойных пакетов Te-Bi-Te-Bi-Te (ПСП) между двумя соседними семислойными пакетами Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te (ССП) в структуре с данным n [12].

Важность исследований этой серии, как естественных гетероструктур была впервые подчеркнута в работе, посвященной поверхностным топологическим состояниям, магнитным и транспортным свойствам $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ [13] и, в дальнейшем, нашла отражение во многих работах [12, 14–24], включая работы по рамановскому рассеянию [12, 19–24]. Однако динамика решетки, равно как и другие свойства структур с n выше трех остаются до сих пор неисследованными. Открытым пока остается и вопрос о существенном несоответствии между количеством мод, активных в рамановском рассеянии, которое должно наблюдаться в рамках симметрийного анализа объемного кристалла, и таковым наблюдаемым для структур с $n = 1$, 2, и 3. Следует отметить, что хотя структуры $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ при комнатной температуре являются парамагнитными, их топология остается нетривиальной и в этом случае [25, 26].

В настоящей работе представлены результаты исследований рамановского рассеяния для топологических изоляторов $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n = 0, 1, \ldots, 6, \infty$. Параллельно, теоретически рассмотрена динамика решетки одного, трех и четырех ПСП Bi_2Te_3, а также объемных Bi_2Te_3 ($n = \infty$) и $MnBi_2Te_4$ ($n = 0$). В совокупности, полученные результаты позволили установить весьма необычную динамику решетки топологически нетривиальных систем $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$, которая позволяет объяснить вышеупомянутое несоответствие.

2. Получение и рентгеновский анализ образцов. Монофазные образцы каждого члена серии скалывались под оптическим микроскопом из кристаллических слитков $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера из предварительно синтезированных поликристаллических фаз каждого состава. Процедура синтеза и условия выращивания отличались от таковых для $MnBi_2Te_4$ [12] только процентным содержанием начальных компонент и небольшим изменением температуры выращивания, в соответствии с требуемым n. Дифрактограммы от плоскостей $(000l)$, подтверждающие соответствие структуры каждого из исследованных образцов требуемому n были получены используя рентгеновский дифрактометр BRUKER XRD D2 Phaser (Cu, $K_{\alpha 1}$; $5 \leq 2\theta \leq 100°$). Фазовый состав и структурный анализ образцов проводился с использованием программных пакетов EVA и TOPAS-4.2. Структурные данные, полученные по каждому члену серии приведены в табл. 1.

3. Методика экспериментальных и теоретических исследований рамановского рассеяния. Рамановское рассеяние исследовалось с помощью конфокальной установки Nanofinder 30 (Tokyo Instruments, Japan) с дифракционной решеткой 1800 штрих/мм и спектральным разрешением $0.5\,\text{см}^{-1}$. Рассеяние возбуждалось на длине волны 532 нм излучением второй гармоники Nd : YAG лазера с максимальной мощностью 10 мВт. Диаметр лазерного пятна на образце не превышал 4 мкм. Детектирование сигнала проводилось в режиме счета фотонов CCD камерой, охлажденной до тем-

Таблица 2. Полное колебательное представление для каждого члена n серии $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$. N – количество атомов в элементарной ячейке. В скобках после спектроскопического обозначения дана теоретико-групповая симметрия каждого представления в точке Γ (центр зоны Бриллюена). Колебания E_u и E_g дважды вырождены

n	N	Полное колебательное представление $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$		
		Оптическая часть		Акустическая часть
		Инфракрасные моды	Рамановские моды	
∞	5	$2A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+2E_u(\Gamma_3^-)$	$2A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+2E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$
0	7	$3A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+3E_u(\Gamma_3^-)$	$3A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+3E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$
1	12	$6A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+6E_u(\Gamma_3^-)$	$6A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+6E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$
2	17	$8A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+8E_u(\Gamma_3^-)$	$8A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+8E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$
3	22	$11A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+11E_u(\Gamma_3^-)$	$11A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+11E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$
4	27	$13A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+13E_u(\Gamma_3^-)$	$13A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+13E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$
5	32	$16A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+16E_u(\Gamma_3^-)$	$16A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+16E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$
6	37	$18A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+18E_u(\Gamma_3^-)$	$18A_{1g}(\Gamma_1^+)$ $+18E_g(\Gamma_3^+)$	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$ $+E_u(\Gamma_3^-)$

пературы −100 °C. Временной промежуток сбора сигнала не превышал 1 мин, а сам сигнал отфильтровывался с использованием краевых фильтров LP03-532RU-50 (SemrockCompany). Расположение фильтров (https://www.semrock.com/filter-spectra-at-non-normal-angles-of-incidence.aspx) позволяло регистрировать 100 % рамановского сигнала в области 40–5000 см$^{-1}$ и не менее 50 % сигнала в области 35–40 см$^{-1}$. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния. Полученные спектры приводятся в работе в нормализованном виде.

Теоретические расчеты проводились в рамках теории возмущений функционала плотности. В случае $MnBi_2Te_4$ использовался псевдопотенциальный метод в рамках кода ABINIT [27] с базисом плоских волн. Для Bi_2Te_3 мы использовали псевдопотенциальный подход и смешанный базис [28, 29], в котором валентные состояния представлены в виде комбинации плоских волн и локальных орбиталей s- и p-типа в узлах Bi и Te, что позволило уменьшить энергию обрезания для плоских волн до 10 Ry без потери точности. Для обменно-корреляционного функционала использовалось PBE приближение [30]. Все рассчитанные величины получены с учетом спин-орбитального взаимодействия [31]. При интегрировании по зоне Бриллюэна мы использовали неоднородную сетку k-точек, очень плотную 96×96 вблизи центра зоны (для малых диапазонов импульса) и крупную 12×12 для остальной части зоны Бриллюэна.

Полное колебательное представление для каждого члена n серии $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ приведено в табл. 2.

4. Результаты и обсуждение. Соединения с $n = \infty$ и $n = 0$ являются концевыми членами серии $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ и их структуры содержат либо только пятислойные, либо только семислойные атомные пакеты, ПСП и ССП, соответственно (табл. 1, последняя колонка). Спектры рамановского рассеяния этих членов приведены на рис. 1.

Идентификация мод для $MnBi_2Te_4$ (рис. 1, розовая кривая) основана на сравнении экспериментальных спектров с расчетными частотами и симметрией фононов в точке Γ (рис. 2) и согласуется с данными недавней работы [24], где дополнительно проведены измерения поляризации наблюдаемых фононов. Для Bi_2Te_3 (рис. 1, голубая кривая) наблюдаемые моды идентифицированы на основе сравнения с расчетными частотами и симметрией мод, представленых на рис. 3.

Как видно из рис. 2 и 3, при одинаковой симметрии колебательных мод, поля смещений в $MnBi_2Te_4$ и Bi_2Te_3, равно как и во всех остальных членах серии разные. На обоих рисунках горизонтальные смещения атомов происходят в плоскости слоев, а верти-

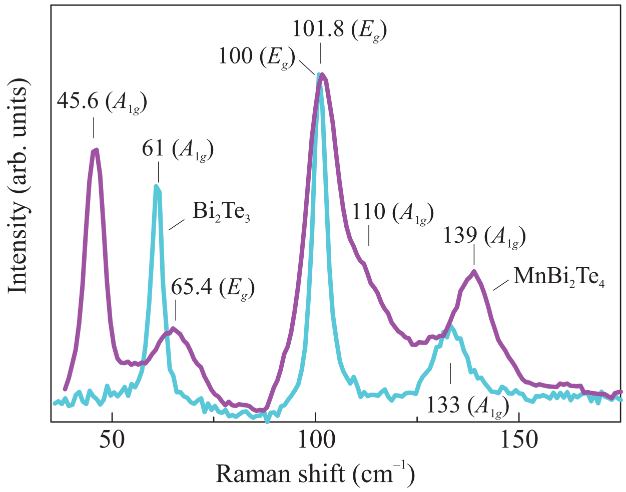

Рис. 1. (Цветной онлайн) Частоты и симметрия фононных мод, наблюдаемых в Рамановском рассеянии $MnBi_2Te_4$ (розовая кривая) и Bi_2Te_3 (голубая кривая)

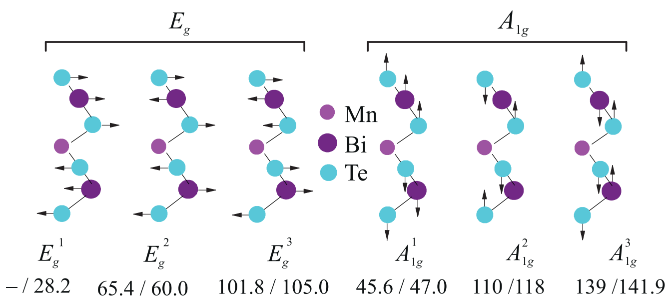

Рис. 2. (Цветной онлайн) Поля смещений раман-активных колебательных мод $MnBi_2Te_4$. Наблюдаемые частоты в $см^{-1}$ приведены внизу каждой моды, вместе с расчетными, указанными после наклонной (/)

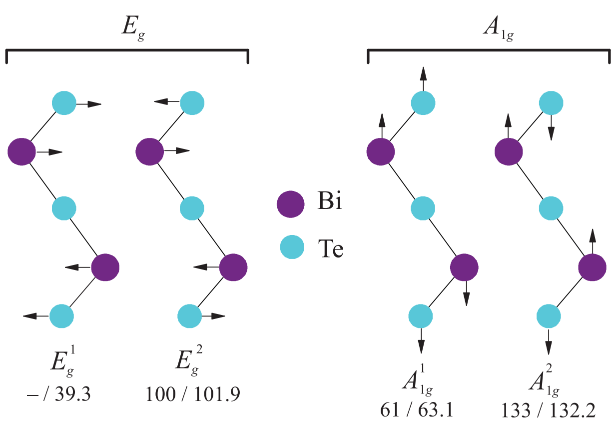

Рис. 3. (Цветной онлайн) Поля смещений раман-активных колебательных мод Bi_2Te_3. Наблюдаемые частоты в $см^{-1}$ приведены внизу каждой моды, вместе с расчетными, указанными после наклонной (/)

кальные перпендикулярно этой плоскости. Для простоты указаны только направления смещения каждого атома. Атомы Mn не участвуют в колебаниях, активных в рамановском рассеянии.

Как видно из табл. 2, ожидаемое количество мод в спектрах рамановского рассеяния членов $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n = 0$ ($MnBi_2Te_4$) и $n = \infty$ (Bi_2Te_3) составляет 6 и 4, соответственно. В спектрах же, приведенных на рис. 2, наблюдаются только 5 из 6 и 3 из 4 ожидаемых рамановских мод, соответственно. Как следует из сопоставления данных на рис. 1 и табл. 2, недостающей модой для каждого материала является мода E_g симметрии.

Проявление этой низкочастотной моды в рамановском рассеянии объемного Bi_2Te_3 затрудняется инструментальными ограничениями (см. предыдущий раздел) и при определенной интенсивности сигнала ее регистрация оказывается невозможной. По крайней мере, в целом ряде работ [32–37], эта мода не наблюдалась. В то же время существуют работы [38–41], которые сообщают о наблюдении в Bi_2Te_3 моды с E_g симметрией и частотой 36.5 $см^{-1}$. В $MnBi_2Te_4$ низкочастотная E_g мода с расчетной частотой 28.2 $см^{-1}$ (рис. 2, E_g^1) ни в одной из опубликованных до сих пор работ не наблюдалась. Поэтому в дальнейших рассуждениях мы будем пользоваться расчетным значением частоты этой моды.

На рисунке 4 приведены спектры рамановского рассеяния всех членов серии $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$. Как следует из этого рисунка, наиболее значительные изменения в спектре происходят при переходе от $MnBi_2Te_4$ ($n = 0$) к $MnBi_4Te_7$ ($n = 1$).

Спектры $MnBi_4Te_7$ ($n = 1$) и $MnBi_2Te_4$ ($n = 0$) представлены на рис. 5 (черные точки) вместе с результатами разложения этих спектров на составляющие (сплошные зеленые линии).

Обратимся к самым низкочастотным модам на рис. 2 (E_g^1, A_{1g}^1) для $MnBi_2Te_4$ и рис. 3 (E_g^1, A_{1g}^1) для Bi_2Te_3 с синфазными смещениями атомов Bi и Te и сравним их с самыми низкочастотными модами в спектрах $MnBi_4Te_7$ и $MnBi_2Te_4$ (рис. 5, верхний и нижний спектры, соответственно), которые также легко идентифицируются как E_g^1 и A_{1g}^1 моды.

В $MnBi_4Te_7$ эти моды оказываются сдвинутыми (более чем на 20 %) в сторону больших частот по сравнению с $MnBi_2Te_4$. Такое существенное увеличение частоты при замене одного ССП в $MnBi_2Te_4$ на один ПСП Bi_2Te_3 явно связано с уменьшением количества атомов, участвующих в синфазных смещениях, что имеет место при переходе от $MnBi_2Te_4$ к Bi_2Te_3 (сравни E_g^1 и A_{1g}^1 моды на рис. 2 и 3).

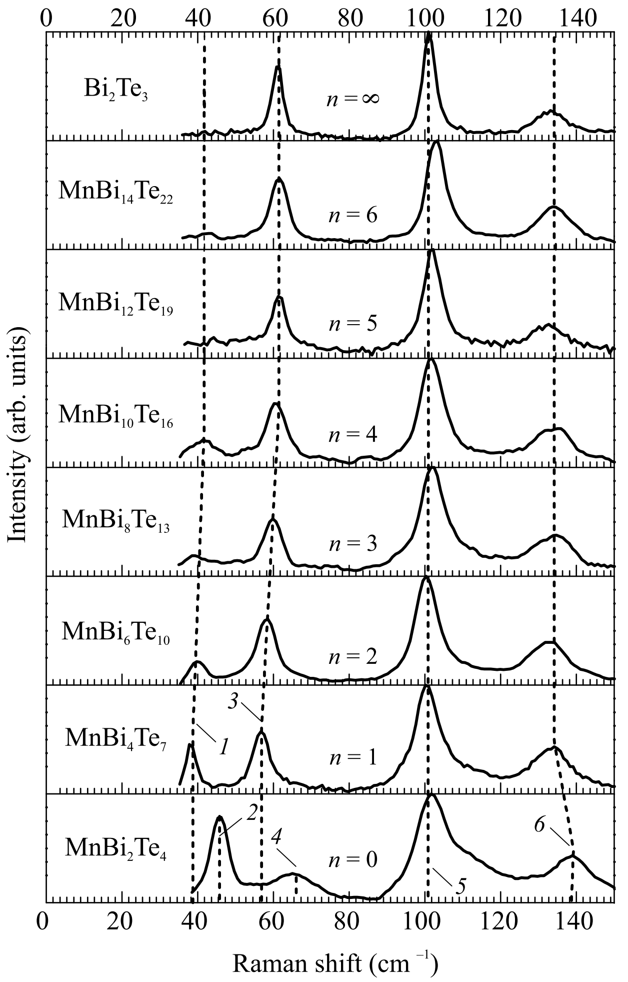

Рис. 4. Эволюция рамановских спектров $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с изменением n. Пунктирные линии *1*, *3*, *5* и *6* соединяют моды одинаковой симметрии и пересекают нижнюю и верхнюю горизонтальные оси следующим образом: *1* – 38 и 41 $см^{-1}$; *3* – 57.4 и 61 $см^{-1}$; *5* – 101 и 101 $см^{-1}$; *6* – 139 и 133 $см^{-1}$ соответственно. Пунктирные линии *2* и *4* пересекают нижнюю горизонтальную ось при 45.8 и 65.4 $см^{-1}$ соответственно. (Мода с частотой 110 $см^{-1}$ в $MnBi_2Te_4$ на рис. 4 не указана)

Как свидетельствуют результаты разложения спектров на компоненты (рис. 5, сплошные зеленые линии), вопреки ожидаемому количество мод, наблюдаемых для $MnBi_4Te_7$ ($n = 1$) явно меньше, чем для $MnBi_2Te_4$ ($n = 0$). При этом полностью отсутствует какое-либо дополнительное уширение основных мод, обусловленное ростом количества атомов в элементарной ячейке и появлением с ростом n большего количества мод (табл. 2, вторая и четвертая колонки, соответственно). Суперпозиция таких близких по частоте мод должна была бы привести к уширению основных линий. Как показывают результаты разложения и анализ уширения

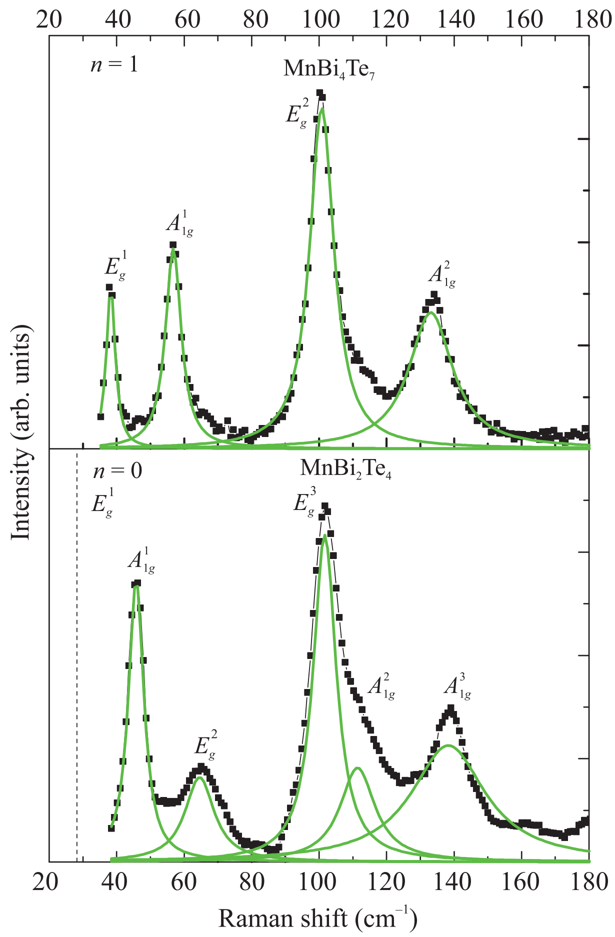

Рис. 5. (Цветной онлайн) Сравнение данных настоящей работы для структур с $n = 1$ (верхний спектр) и $n = 0$ (нижний спектр). Результаты разложения спектров на составляющие показаны сплошными зелеными линиями. Вертикальная прерывистая линия показывает расчетное положение самой низкочастотной моды E_g^1 в $MnBi_2Te_4$ [12]

составляющих компонент, проведенный для всех спектров на рис. 4, начиная с $n = 1$, с ростом n количество мод в спектрах $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ не изменяется и составляет 4. Примечательно, что количество мод для $MnBi_4Te_7$ ($n = 1$) могло бы достигать 12-ти, а для $MnBi_{14}Te_{22}$ 36-ти (табл. 2, данные для $n = 1$ и $n = 6$ в четвертой колонке).

Таким образом, если количество мод в экспериментальных спектрах $MnBi_2Te_4$ полностью согласуется с данными симметрийного анализа для объемного кристалла, то на первый взляд их количество в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n > 0$ противоречит этим данным. Это противоречие снимается, если предположить, что колебательные моды в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n > 0$ полностью или почти полностью вырождены по частоте.

Таблица 3. Частоты Раман-активных колебательных мод, наблюдаемых для разного количества ПСП в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ – первые пять колонок, и их расчетные частоты для разного количества ПСП Bi_2Te_3 – следующие пять колонок

ПСП $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$	E_g	A_{1g}	E_g	A_{1g}	ПСП Bi_2Te_3	E_g	A_{1g}	E_g	A_{1g}
	см$^{-1}$					см$^{-1}$			
1	38	57	100.5	134	1	36.0	50.5	102	136.5
2	38.5	60	101.5	134	2	–	–	–	–
3	40	60.5	101.5	134	3	36.5	53.0	102.4	136.1
4	41	61	101	134	4	37.2	56.2	101.2	137.2
5	41*)	61	101	133	5	–	–	–	–
6	41*)	61	102.5	135	6	–	–	–	–
∞	41*)	61	100	133	∞	39.3	63.1	101.9	132.3

*) Не наблюдается и принята равной частоте для $n = 4$.

Низкочастотные моды E_g^1 и A_{1g}^1 в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n > 0$ соответствуют E_g^1 и A_{1g}^1 колебаниям n-го числа ПСП Bi_2Te_3, что согласуется с данными наших расчетов, проведенных выборочно для одного, трех и четырех ПСП Bi_2Te_3 и приведеных в табл. 3.

Действительно, как видно из табл. 3, расчетные значения частот этих мод для одного ПСП Bi_2Te_3 практически совпадают с наблюдаемыми частотами мод с аналогичной симметрией в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n = 1$. Частоты этих мод с повышением количества ПСП Bi_2Te_3 от 1 до 4 имеют тенденцию к повышению, аналогично наблюдаемой для низкочастотных мод в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ при изменении n от 1 до 4 (рис. 4).

Таким образом, совокупность полученных данных по колебательным модам, активным в рамановском рассеянии свидетельствует о том, что часть динамики решетки $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n > 0$, связанная, по крайней мере с низкочастотными модами, определяется динамикой решетки n-го количества ПСП Bi_2Te_3.

С этим хорошо согласуются и данные экспериментальных исследований рамановского рассеяния сверхтонких пленок Bi_2Te_3, выращенных газотранспортным методом на подложках Si/SiO_2 или флурофлогопитовой слюды [41]. Аналогично описанной выше низкочастотной E_g моде в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n > 0$, низкочастотная E_g мода наблюдалась для двух ПСП Bi_2Te_3 (минимальное количество ПСП, исследованных в работе [41]) и ее интенсивность стремительно падала с дальнейшим увеличением числа ПСП. Разница в ~ 2 см$^{-1}$ между частотами этой моды для случая $n = 2$ в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ (табл. 3, 38.5 см$^{-1}$) и двух ПСП Bi_2Te_3 (36.5 см$^{-1}$ [37]), видимо, обусловлена технологическим фактором. В первом случае подложка, необходимая для получения одного (двух и т.д.) ПСП Bi_2Te_3 (второй случай) отсутствует и полученная структура свободна от ее влияния. Точно так же, как для $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с $n > 0$, в случае одного и более слоев Bi_2Te_3, положение низкочастотной A_{1g} моды испытывает небольшой сдвиг в сторону больших частот с увеличением числа ПСП Bi_2Te_3. Полное сравнение наших данных по $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ с n, отличным от нуля и данных [41] по Bi_2Te_3 с разным количеством ПСП приведено на рис. 6. Ясно видно, что влияние подложки, заметное для случая $n = 2$, быстро убывает с ростом n и для $n > 3$ практически не наблюдается.

Согласно расчетам (табл. 3, девятая колонка) высокочастотная мода E_g в Bi_2Te_3 не испытывает дисперсию частоты при изменении числа ПСП Bi_2Te_3, аналогично подобным модам в $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ на рис. 4, частота которых (101 см$^{-1}$) с ростом n не изменяется. Хотя и имеется совпадение частоты (101 см$^{-1}$) мод с симметрией E_g, соединенных прерывистой линией *5* на рис. 4, ставить знак равенства между этими модами и относить их к колебаниям, связанным с ССП $MnBi_2Te_4$ или ПСП Bi_2Te_3 в $MnBi_4Te_7$ нельзя. В рамках имеющихся экспериментальных данных эти моды неразличимы.

Похожая ситуация наблюдается и для самой высокочастотной моды A_{1g} как для Bi_2Te_3 (табл. 3, десятая колонка), так и для подобных мод на рис. 4. Высокочастотные моды, имеющие одинаковую симметрию A_{1g}, но разные частоты 139 ($MnBi_2Te_4$) и 136 см$^{-1}$ ($MnBi_4Te_7$) и соединенные прерывистой линией *6* на рис. 4, строго говоря, также неразличимы с точки зрения принадлежности к ССП $MnBi_2Te_4$ или ПСП Bi_2Te_3 или к обоим одновременно. Небольшое (2 %) уменьшение частоты этой высокочастотной моды при появлении одного ПСП Bi_2Te_3 в $MnBi_2Te_4$ ($n = 0$) и образовании $MnBi_4Te_7$ ($n = 1$) не может быть решающим для выбора какого-то одного из вышеприведенных вариантов принадлежности этой моды. Тем не менее, факт наличия низкочастотных

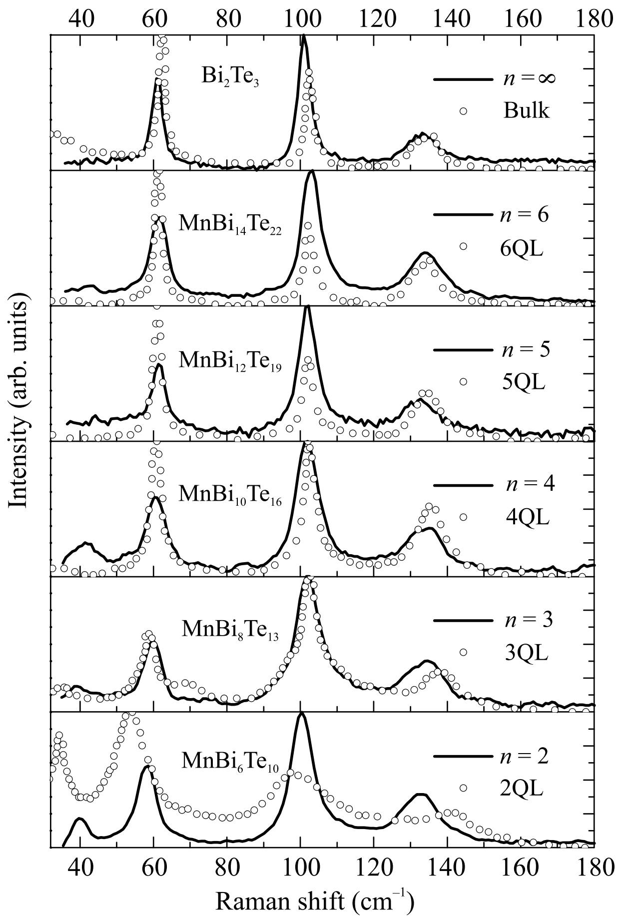

Рис. 6. Сравнение данных настоящей работы для $\mathrm{MnBi_2Te_4} \cdot n(\mathrm{Bi_2Te_3})$ с $n = 2, 3, 4, 5, 6$ и ∞ (сплошные кривые) с данными [41] (кружки) для объемного $\mathrm{Bi_2Te_3}$ и двух (2QL), трех (3QL)), четырех (4QL), пяти (5QL), шести (6QL) ПСП $\mathrm{Bi_2Te_3}$

мод, связанных с колебаниями именно в пятислойных пакетах, диктует необходимость появления и высокочастотных мод этих пакетов. По этой причине, высокочастотные моды также следует отнести к колебаниям атомов Bi и Te в пятислойных пакетах при неподвижных атомах в семислойных пакетах. Этого же требует предельный переход к спектру $\mathrm{Bi_2Te_3}$, который в противном случае окажется невозможным.

3. Заключение. Колебательные моды, активные в рамановском рассеянии системы $\mathrm{MnBi_2Te_4} \cdot n(\mathrm{Bi_2Te_3})$ с $n > 0$ в исследованной области спектра оказываются практически вырожденными по частоте. Вследствие этого, количество наблюдаемых мод ограничено и равно четырем, как в случае $\mathrm{Bi_2Te_3}$. Вырождение охватывает как низкочастотные моды с синфазными смещениями атомов, так и высокочастотные с антифазными смещениями атомов. В обоих случаях колебательные моды отвечают смещениям атомов Bi и Te в ПСП при неподвижных или почти неподвижных атомах в ССП. Отметим, что неподвижность атомов Bi и Te в ССП никак не связана с симметрией, в отличие от центрального Mn, который в силу симметричности своего положения не участвует в колебаниях, активных в рамановском рассеянии для любого n в $\mathrm{MnBi_2Te_4} \cdot n(\mathrm{Bi_2Te_3})$.

В целом, реализуется интересная ситуация, в которой ССП $\mathrm{MnBi_2Te_4}$ практически "молчат", но это молчание не связано с симметрией и не имеет никакого отношения к "молчанию" так называемых "*silent modes*", неактивных как в рамановском рассеянии, так и в ИК (инфракрасном) отражении (поглощении) и имеющих отличные от нуля смещения атомов. Нам неизвестны примеры подобного поведения колебательных мод в слоистых кристаллах.

Отсутствие вклада магнитных атомов Mn в рамановские спектры решеточных колебаний указывает на необходимость исследований ИК спектров $\mathrm{MnBi_2Te_4} \cdot n(\mathrm{Bi_2Te_3})$. Согласно нашим оценкам, верхняя граница частот дипольных колебаний с участием Mn составляет приблизительно $200\,\text{см}^{-1}$.

В контексте данной работы, которая основана на данных, полученных при комнатной температуре, связь между колебательными модами и магнитными фазовыми переходами отсутствует. Однако такая связь может вскрыться при низкотемпературных исследованиях всей серии $\mathrm{MnBi_2Te_4} \cdot n(\mathrm{Bi_2Te_3})$ и данные настоящей работы послужат отправной точкой для анализа полученных результатов. Работа в этом направлении нами уже начата.

Авторы выражают благодарность Р. Хейду за обсуждение работы. Работа выполнена при финансовой поддержке академии наук Азербайджана в рамках проекта NovelMTI.

Е. В. Чулков благодарит за поддержку проект # 90383050 Санкт-Петербургского Государственного Университета.

1. M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, H. Bentmann et al. (Collaboration), Nature **576**, 416 (2019).
2. V. N. Men'shov, V. V. Tugushev, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **94**, 629 (2011).
3. J. Henk, M. Flieger, I. V. Maznichenko, I. Mertig, A. Ernst, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. Lett. **109**, 076801 (2012).
4. S.-Y. Xu, M. Neupane, Ch. Liu et al. (Collaboration), Nat. Physics **8**, 616 (2012).
5. I. Lee, Ch. K. Kima, J. Lee, S. J. L. Billinge, R. Zhong, J. A. Schneeloch, T. Liu, T. Valla, J. M. Tranquada, G. Gu, and J. C. S. Davis, PNAS **112**, 1316 (2015).

6. S. V. Eremeev, V. N. Men'shov, V. V. Tugushev, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **88**, 144430 (2013).
7. V. N. Men'shov, I. A. Shvets, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **110**, 771 (2019).
8. W. Luo and X.-L. Qi, Phys. Rev. B **87**, 085431 (2013).
9. М. М. Отроков, Т. В. Меньщикова, И. П. Русинов, М. Г. Вергниори, В. М. Кузнецов, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **105**, 275 (2017).
10. M. M. Otrokov, T. V. Menshchikova, M. G. Vergniory, I. P. Rusinov, A. Yu. Vyazovskaya, Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, A. Ernst, P. M. Echenique, A. Arnau, and E. V. Chulkov, 2D Mater. **4**, 025082 (2017).
11. E. K. Petrov, I. V. Silkin, T. V. Menshchikova, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **109**, 121 (2019).
12. Z. S. Aliev, I. R. Amiraslanov, D. I. Nasonova, A. V. Shevelkov, N. A. Abdullayev, Z. A. Jahangirli, E. N. Orujlu, M. M. Otrokov, N. T. Mamedov, M. B. Babanly, and E. V. Chulkov, J. Alloys Compd. **789**, 443 (2019).
13. I. I. Klimovskikh, M. M. Otrokov, D. Estyunin et al. (Collaboration), npj Quantum Mater. **5**, 54 (2020).
14. J. Wu, F. Liu, M. Sasase, K. Ienaga, Y. Obata, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira, S. Okuma, T. Inoshita, and H. Hosono, Sci. Adv. **5**, eaax9989 (2019).
15. C. Hu, X. Zhou, P. Liu, J. Liu, P. Hao, E. Emmanouilidou, H. Sun, Y. Liu, H. Brawer, A. P. Ramirez, H. Cao, Q. Liu, D. Dessau, and N. Ni, Nat. Commun. **11**, 97 (2020).
16. S. Tian, S. Gao, S. Nie et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **102**, 035144 (2020).
17. J.-Q. Yan, Y. H. Liu, D. Parker, Y. Wu, A. A. Aczel, M. Matsuda, M. A. McGuire, and B. C. Sales, Phys. Rev. Materials **4**, 054202 (2020).
18. C. Hu, L. Ding, K. N. Gordon et al. (Collaboration), Sci. Adv. **6**(30), eaba4275 (2020).
19. R. Lu, H. Sun, S. Kumar et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **11**, 011039 (2021).
20. P. Rani, A. Saxena, R. Sultana, V. Nagpal, S. Islam, S. Patnaik, and V. P. S. Awana, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **32**, 3705 (2019).
21. H. Li, Sh. Liu, Ch. Liu, J. Zhang, Y. Xu, R. Yu, Y. Wu, Y. Zhang, and S. Fan, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 556 (2020).
22. M. Rodriguez-Vega, A. Leonardo, and G. A. Fiete, Phys. Rev. B **102**, 104102 (2020).
23. C. Pei, Y. Xia, J. Wu, Y. Zhao, L. Gao, T. Ying, B. Gao, N. Li, W. Yang, D. Zhang, H. Gou, Y. Chen, H. Hosono, G. Li, and Y. Qi, Chin. Phys. Lett. **37**, 066401 (2020).
24. J. Choe, D. Lujan, M. Rodriguez-Vega, Z. Ye, A. Leonardo, J. Quan, T. N. Nunley, L.-J. Chang, Sh.-F. Lee, J. Yan, G. A. Fiete, R. He, and X. Li, Nano Lett. **21**, 6139 (2021).
25. J. Li, Y. Li, S. Du, Z. Wang, B.-L. Gu, S.-C. Zhang, K. He, W. Duan, and Y. Xu, Sci. Adv. **5**, eaa5685 (2019).
26. Y.-J. Hao, P. Liu, Y. Feng et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **9**, 041038 (2019).
27. X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas et al. (Collaboration), Mater. Sci. **25**, 478 (2002).
28. S. G. Louie, K.-M. Ho, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **19**, 1774 (1979).
29. R. Heid and K. P. Bohnen, Phys. Rev. B **60**, R3709 (1999).
30. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
31. R. Heid, K.-P. Bohnen, I. Y. Sklyadneva, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **81**, 174527 (2010).
32. W. Richter, H. Kohler, and C. R. Becker, Phys. Stat. Sol. (b) **84**, 619 (1977).
33. L. M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, A. G. Rolo, F. Völklein, and J. H. Correia, Thin Solid Films **518**, 2816 (2010).
34. N. A. Abdullaev, N. M. Abdullaev, A. M. Kerimova, S. Sh. Kahramanov, A. I. Bayramov, H. Miyamoto, K. Wakita, N. T. Mamedov, and S. A. Nemov, Semiconductors **46**, 1140 (2012).
35. Z. I. Badalova, N. A. Abdullayev, G. H. Azhdarov, Kh. V. Aliguliyeva, S. Sh. Gahramanov, S. A. Nemov, and N. T. Mamedov, Semiconductors **53**, 291 (2019).
36. D. L. Mo, W. B. Wang, and Q. Cai, Nanoscale Res. Lett. **11**, 354 (2016).
37. V. Chis, I. Yu. Sklyadneva, K. A. Kokh, V. A. Volodin, O. E. Tereshchenko, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **86**, 174304 (2012).
38. W. Kullmann, J. Geurts, W. Richter, N. Lehner, H. Rauh, U. G. Eichhorn, and R. Geick, Phys. Stat. Sol. (b) **125**, 131 (1984).
39. K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, D. Teweldebrhan, and A. A. Balandin, Appl. Phys. Lett. **96**, 153103 (2010).
40. Ch. Wang, X. Zhu, L. Nilson, J. Wen, G. Wang, X. Shan, Q. Zhang, Sh. Zhang, J. Jia, and Q. Xue, Nano Res. **6**, 688 (2013).
41. Y. Zhao, X. Luo, J. Zhang, J. Wu, X. Bai, M. Wang, J. Jia, H. Peng, Z. Liu, S. Y. Quek, and Q. Xiong, Phys. Rev. B **90**, 245428 (2014).