



磁性拓扑绝缘体 $\text{MnBi}_2\text{Te}_{3n+1}$ 研究综述

杨诗祺¹, 叶堉^{1,2*}

1. 人工微结构和介观物理全国重点实验室, 北京大学物理学院, 北京 100871

2. 量子物质协同创新中心, 北京 100871

* 联系人, E-mail: ye_yu@pku.edu.cn

2025-04-01 收稿, 2025-07-09 修回, 2025-07-11 接受, 2025-07-15 网络版发表

国家自然科学基金(12425402, 12250007)资助

摘要 磁性拓扑绝缘体 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料, 包括 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(n=0)$ 、 $\text{MnBi}_4\text{Te}_7(n=1)$ 、 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}(n=2)$ 和 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}(n=3)$ 等, 因其本征磁性和拓扑非平庸能带结构的结合引起了凝聚态物理学领域的广泛研究兴趣. 这一类本征磁性拓扑绝缘体为研究拓扑序、磁序、自旋-轨道耦合、电荷等自由度之间的相互作用及其磁结构调控提供了极佳的平台. 对其块材及二维极限下磁性的理解和操控是进一步探索其新奇物态的基础, 并对深入理解其量子物性和发展相关量子技术应用具有重要意义. 本文回顾了近年来 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料块材及薄膜中磁性的研究, 包括其磁基态演化、缺陷对磁性的调制, 以及多种机制下的交换偏置现象等, 以增强对磁性拓扑绝缘体中磁性现象的理解, 并强调了操控其磁态对推动未来量子器件发展的重要性. 最后, 对未来磁性拓扑绝缘体的研究方向和该体系中尚未充分理解的磁性现象进行了分析和展望.

关键词 磁性拓扑绝缘体, 锰铋碲体系, 磁性, 缺陷, 交换偏置

拓扑绝缘体(topological insulator, TI)的发现不仅革新了量子物态的分类范式, 其特有的自旋-轨道锁定表面态更为自旋电子学提供了非耗散运输的新载体, 从而在凝聚态物理与信息技术领域开辟了新的研究维度. 这类材料的独特之处在于, 其体态呈现绝缘性质, 而表面态却具备导电能力, 且该导电表面态受时间反演对称性的严格保护, 这一性质也孕育出一系列新奇的物理现象. 自2013年在磁性掺杂拓扑绝缘体 $\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$ 中实现量子反常霍尔(quantum anomalous Hall, QAH)效应以来^[1], 寻找具有内禀磁性的拓扑绝缘体已成为突破磁性掺杂均匀性差异所带来临界温度限制的关键途径. 实际上, 在2010年就有理论预言, 当满足一种时间反演和空间平移的联合对称性时, 可以同时保留磁性和拓扑性^[2]; 而在2013年, 也有课题组合成过 MnBi_2Te_4 晶体^[3], 但并未对其磁性和拓扑性质进行探究; 直到2018年, 国内外凝聚态相关领域的研究者

才相继关注这一材料体系并对其磁性和拓扑性质展开深入研究^[4-6]. 随之, 针对 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料的研究成为探究磁性拓扑现象结合的重要平台^[4-17]. 范德华材料 MnBi_2Te_4 是首个被证实具有内禀磁序与非平凡拓扑表面态的材料^[4,6-12], 其衍生化合物 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, 包括 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(n=0)$ 、 $\text{MnBi}_4\text{Te}_7(n=1)$ 、 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}(n=2)$ 和 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}(n=3)$ 等, 通过引入非磁性 Bi_2Te_3 层, 使得这一族材料可能具有更加丰富的磁性与电子特性^[18-28]. 与传统的磁性掺杂拓扑材料相比, 范德华磁性拓扑绝缘体 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料展现出了显著的优势: 不仅具备更高的临界温度^[11], 而且层间相互作用具有良好的可调性^[17], 为进一步深入操控和研究磁性拓扑特性提供了前所未有的实验平台.

由于其层间范德华耦合的特性, 这一类材料可以通过机械剥离的方法从块材减薄到薄层, 甚至可以达到单层(指单磁性层)的厚度. 在奇数或偶数层的

引用格式: 杨诗祺, 叶堉. 磁性拓扑绝缘体 $\text{MnBi}_2\text{Te}_{3n+1}$ 研究综述. 科学通报

Yang S, Ye Y. Review on the magnetic topological insulator $\text{MnBi}_2\text{Te}_{3n+1}$ (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/CSB-2025-0405](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0405)

MnBi₂Te₄中,理论计算和实验结果已共同证实了多种新颖的拓扑态,例如QAH绝缘体和轴子绝缘体等^[11,25-34].基于MnBi₂Te₄(Bi₂Te)_n族材料的磁性探究也同样至关重要,为我们理解和操控它们的量子行为提供了重要途径.首先,从块体过渡到二维极限下的少层,其磁性特性表现出有趣的演变^[27];此外,正如下文将要讨论的,这些材料中普遍存在的化学掺杂无序性会显著影响其磁性^[35],而多种外场(磁场、电场、应力等)为精细调控这些磁性特性提供了丰富的手段^[36,37].研究在不同尺度下温度、非磁性层、化学掺杂和外场等因素对磁性的影响,是更深层次理解其基本物理性质和实现未来应用的关键.

尽管已有许多开创性研究集中于这些材料的能带拓扑^[1,4,6,9-11,13,38],但仍有很多复杂的现象尚未完全理解.例如,随外场演化的磁态与其拓扑态之间的确切关系、在偶数层MnBi₂Te₄中观察到的未补偿磁信号的来源,以及各种缺陷对磁性的影响,特别是对少层样品的影响.深入理解这些问题将为我们揭示块材与少层样品磁性行为如何影响其量子特性提供指导,并有望通过更精细的磁性控制,为操控其拓扑性质提供潜在的途径.因此,本文聚焦于MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n从晶体体相到二维极限的本征与缺陷相关的磁性特性,综述其最新研究进展及当前仍待解决的问题.

本文首先介绍MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n族材料的晶体结构、制备方法及其缺陷特性;然后系统总结该体系二维极限下的磁性演化,讨论各类磁性测量方法对其磁态的表征,对薄层器件中的量子输运现象及其调控策略进行阐述,并描述外场和缺陷结构对其磁态和拓扑态的影响,进一步归纳交换偏置现象及其与缺陷耦合机制的研究进展,最后对目前研究中尚存的问题与未来可能的研究方向进行展望.通过从体态到二维性质,从磁性到量子态,从基态到缺陷和外场对其性质调控的多角度阐述,本文综述MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n体系磁性演化与拓扑物性及其外场调控的研究进展.

1 MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n族晶体的制备与磁性

1.1 MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n晶体的生长及其缺陷特性

MnBi₂Te₄是一种层状三元辉锑矿化合物,属于 Rm 空间群,其结构由Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te(MnBi₂Te₄)的七重层(septuple layer, SL)堆叠而成,层间通过范德华力结合在一起.如图1(a)示意,MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n族包括

MnBi₂Te₄、MnBi₄Te₇、MnBi₆Te₁₀和MnBi₈Te₁₃等,由沿晶轴 c 轴交替的MnBi₂Te₄七重层和 n 层Te-Bi-Te-Bi-Te(Bi₂Te₃)五重层(quintuple layer, QL)组成.高质量单晶的合成通常涉及助熔剂或化学气相传输(CVT)法.随着 n 的增加,MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n族晶体也均可以采用类似的生长方法,但需要更严苛的条件.准二元MnTe-Bi₂Te₃相图显示,MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n可以在8℃的温度窗口内结晶^[14],并且获得较大的单晶样品;然而,由于不可避免的多相混合^[39],生长 $n \geq 3$ 的纯相样品仍然是一项具有挑战性的工作.在助熔剂法中^[8],需要按照MnTe:Bi₂Te₃= x :100- x 的比例混合Mn、Bi和Te,其中不同的相, x 在10~20之间分布.对于较大的 n ,最好使用较低的 x 以确保有足够的助熔剂进行生长,这样可以获得更大尺寸的单晶样品.生长过程中的温度控制至关重要,因此必须对生长的加热系统进行细致的校准;此外,不可避免的Bi₂Te₃相杂质经常会残留在所得到的晶体中,因此需要进行额外的筛选.CVT方法的优势在于可以制备出具有较低的Bi₂Te₃含量和较高的Mn含量的晶体^[40],对于实现QAH效应非常有利;然而,CVT方法所得晶体的尺寸相对较小,不利于样品的收集和进一步器件制备.上述生长方法均会不可避免地导致各种缺陷的形成,包括具有不同 n 的杂相,以及Mn-Bi之间的替位缺陷和Mn空位等,如图1(b, c)所示,这些缺陷均是由于在降温冷却过程中各个原子间的非理想占据所导致的.同时,这些缺陷的存在会对材料的磁性和拓扑性质产生影响,最终导致器件性能下降.因此,单晶生长方案的优化和可控性是后续研究的重要基础,需要更加精确的温度和气氛控制来降低晶体内的缺陷分布,以获得更高质量的MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n单晶.

进一步地,研究者通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和中子衍射等表征手段揭示了体系的晶格对称性、晶格参数、原子排列、缺陷种类及浓度^[4,10,15,41-46].此外,扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)^[8,47-54]和扫描透射电子显微镜(scanning tunnel electron microscope, STEM)^[4,10,17,19,39,55,56]等也在原子尺度下为揭示晶格结构并深入理解局域缺陷分布和磁畴结构提供了重要的依据.如图1(b, c)所示^[19],在MnBi₄Te₇和MnBi₆Te₁₀的超晶格中,高角度环形暗场(high-angle annular dark-field, HAADF)-STEM图像显示出不同的Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te层和插入其中的1层或2层Te-Bi-Te-Bi-Te层.原子分辨的STEM结合电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy,

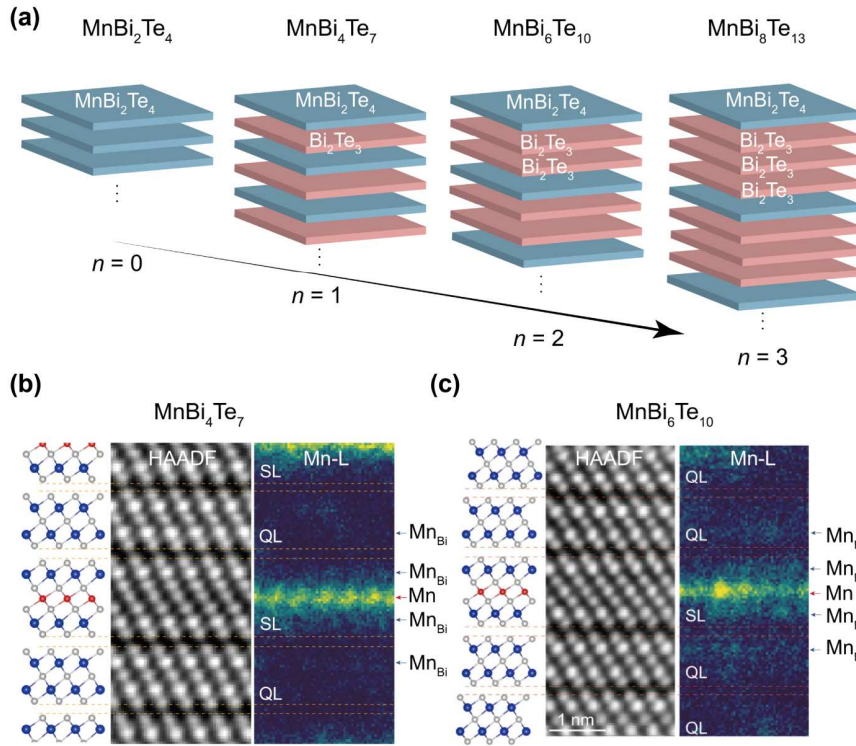


图 1 (网络版彩色) (a) $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 结构示意图. (b, c) MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 截面原子结构示意图、高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜成像和Mn-L电子能量损失谱成像^[19]

Figure 1 (Color online) (a) Schematic diagram of the structure of $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. (b, c) Schematic diagram of the cross-sectional atomic structure, high-angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy imaging, and Mn-L electron energy loss spectroscopy imaging of MnBi_4Te_7 and $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ^[19]

EELS)或能量色散谱(energy dispersive spectrometer, EDS)以及STM扫描, 会发现其结构中存在的多种缺陷, 其中替位缺陷尤为普遍. 具体来说, 包括Mn取代Bi位点(Mn_{Bi})、Bi取代Mn位点(Bi_{Mn})或Bi取代Te位点(Bi_{Te})等. EELS图像显示Mn层少数位点存在明显的信号减弱, 两个Bi层内都有强烈的Mn信号, 证实了 Bi_{Mn} 、Mn空位及 Mn_{Bi} 的存在. 其他元素的空间成像也证实了存在各种类型的替位缺陷, 如 Mn_{Te} 或 Bi_{Te} 等, 这里不再详细介绍. 另外, 需要注意的是, 在 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族中, 随着在超晶格结构中 Bi_2Te_3 层的增多, 缺陷的复杂性将会不断增加. 在 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 中, Mn不仅有可能替代SL中的Bi, 而且还有可能替代 Bi_2Te_3 层中的Bi. 我们可以将这些替位缺陷标记为 Mn_{Bi1} 、 Mn_{Bi2} 和 Mn_{Bi3} , 对应于SL或QL结构中Mn对Bi位点的替换. 此外, 随着超晶格结构容纳更多的 Bi_2Te_3 层, 堆垛层错缺陷也变得更加明显. 例如, 可能会在 MnBi_4Te_7 中观察到局域的 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 或 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 结构. 以上这些替位、空位、堆垛层错等缺陷, 将会导致复杂的磁结构. 表1总结了一

些表征方法所得到的缺陷浓度结果, 可以发现, 随着 n 的增加, Bi_{Mn} 和 Mn_{Bi} 替位缺陷的浓度和多样性均会增加. 通过后文对于磁性性质的理解, 我们会发现, 这些缺陷结构不仅展示了晶格结构的复杂性, 也会对磁性产生深远的影响.

1.2 块材的磁性和拓扑性质

$\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料体系为我们通过调控晶格结构研究磁相互作用和相关的拓扑性质提供了一个平台. 研究者使用振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)和中子衍射等技术对这些材料的块材磁性进行了广泛的研究^[4,6-10,13,15,21,41-46,57]. 其表面磁性也可以通过磁力显微镜(magnetic force microscope, MFM)^[58-61]和金刚石中的氮空位(nitrogen vacancy, NV)色心^[62]等纳米级量子成像方法进行大量的探索.

当温度降至 MnBi_2Te_4 奈尔温度($T_N \sim 24.5$ K)以下时, Mn^{2+} 离子的自旋在SL内表现出铁磁(ferromagnetic,

表 1 通过STM扫描和SCXRD分析获得的单晶 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n (n=0, 1, 2, 3)$ 族样品缺陷浓度^{a)}

Table 1 Summary of antisite defects in the $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n (n=0, 1, 2, 3)$ single crystals obtained by STM scanning and SCXRD analysis

	Mn_{Bi}	Bi_{Mn}	测量方法	参考文献
MnBi_2Te_4	8.8%	17.5%	SCXRD	[46]
	2.5%	11%	STM	[50]
	20%~25%	40%~50%	STEM	[39]
MnBi_4Te_7	4.1% (Mn_{Bi1})	25.5%	SCXRD	[52]
	3.5% (Mn_{Bi2})			
	3.9% (Mn_{Bi1})	15.4%	SCXRD	[27]
	3.9% (Mn_{Bi2})			
$\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$	1.7% (Mn_{Bi1})	27.5%	SCXRD	[52]
	1.5% (Mn_{Bi2})			
	1.4% (Mn_{Bi3})			
$\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$	8% (Mn_{Bi3})	15.4%	SCXRD	[27]
	/	36%	SCXRD	[41]

a) Mn_{Bi} 表示Mn取代SL层中的Bi位, 而 Bi_{Mn} 表示Bi取代Mn位. 对于 $n>1$, 替位缺陷 Mn_{Bi} 会变得更加复杂

FM)耦合, 具有面外易磁化轴, 同时在相邻SL之间表现出反铁磁(antiferromagnetic, AFM)交换耦合, 即A型AFM序, 如图2(a)所示. $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 化合物中的层间耦合受相邻层中Mn-3d轨道之间的超交换相互作用主导^[6], 由中间的Bi和Te原子的p轨道作为媒介, 由AFM耦合主导. 对于层内的Mn原子相互作用, 则由间接超交换和直接交换相互作用之间的竞争所决定. 在高自旋态 $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ 中, Mn原子之间禁止直接FM跃迁, 因此直接交换相互作用倾向于AFM耦合; 而经由Te原子的两个相邻Mn原子之间的超交换耦合保持Mn-Te-Mn键角约为 95° , 因此倾向于FM耦合. 由于层内Mn-Mn距离较远, 因此直接交换相互作用与间接超交换相互作用相比, 强度较弱, 故面内倾向于FM耦合. 此外, 大量研究的结果证实, MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 也表现出层间AFM耦合^[13,20,23,24,52,56,63~67], 但由于额外的非磁性 Bi_2Te_3 层导致层间Mn-Mn距离增加, 因此层间磁相互作用降低, AFM转变温度和饱和场进一步降低. 对于 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$, 层间AFM耦合进一步降低, 层间相互作用将由其他弱耦合机制(如 Mn_{Bi} 作为耦合媒介的FM耦合等)所主导, 具有FM基态^[24,27], 也因此通常 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 被视为具有完全独立FM层的二维(2D)磁体(即“单层磁性”^[68]).

如图2(a), 对于 MnBi_2Te_4 , 当受到沿c轴的外部磁场时, 在约3.5 T时会经历自旋翻转(spin flop)跃迁, 这是反铁磁材料在外磁场作用下, 通过自旋偏转到倾向于垂直外磁场方向以降低总能量的结果, 在7.8 T时达到饱

和. 可以使用Stoner-Wohlfarth模型估计层间AFM耦合能 J_c 和单离子各向异性能 D ^[69], $SJ_c \approx 0.09$ meV和 $SD \approx 0.08$ meV. 通过对比分析 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 在2 K时 $H//c$ 下的磁化曲线, 可以发现在0 T附近这两种材料都经历自旋跳变(spin flip)跃迁, 这时自旋倾向于处在平行/反平行于外磁场方向, 然后分别在0.22和0.20 T进入饱和FM态, 所有自旋完全平行于外磁场方向. 这三种化合物在其基态都表现出层间AFM耦合. 对于 MnBi_4Te_7 , 通过结合面内和面外的磁化曲线扫描, 其层间AFM耦合 J_c 和单离子各向异性能 $DSJ_c \approx 0.0127$ meV和 $SD \approx 0.0440$ meV; 对于 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, $SJ_c \approx 0.0037$ meV和 $SD \approx 0.0417$ meV. MnBi_4Te_7 或 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 的各向异性能与 MnBi_2Te_4 的各向异性能相似. 然而, MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 的层间耦合强度相比 MnBi_2Te_4 小1~2个数量级. 这表明从 MnBi_2Te_4 到 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, 随着非磁性层的增加, 层间磁耦合将显著降低. 值得注意的是, 如图2(b)所示^[19], 在较低温度下(2~4 K), 即使在没有外场的情况下, MnBi_4Te_7 晶体可以表现出非零磁矩. 同时随着磁场由负变正, 会经历三步的自旋跳变过程^[17,20,21,23~25,27,66,67]. 晶体磁化曲线测量结果中非零磁矩平台的存在, 可能表明在AFM基态中存在一些FM态的磁结构. 在 MnBi_4Te_7 中, 这些三步的转变过程会在6 K以上消失(在 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 中, 在8 K以上消失), 表明随着温度升高, 磁基态仍然由AFM耦合所主导. 对于包含三个 Bi_2Te_3 插层的 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$, 磁化曲线的测量结果显示在约0.12 T时出现spin flip跃迁达到饱和磁化^[24,28],

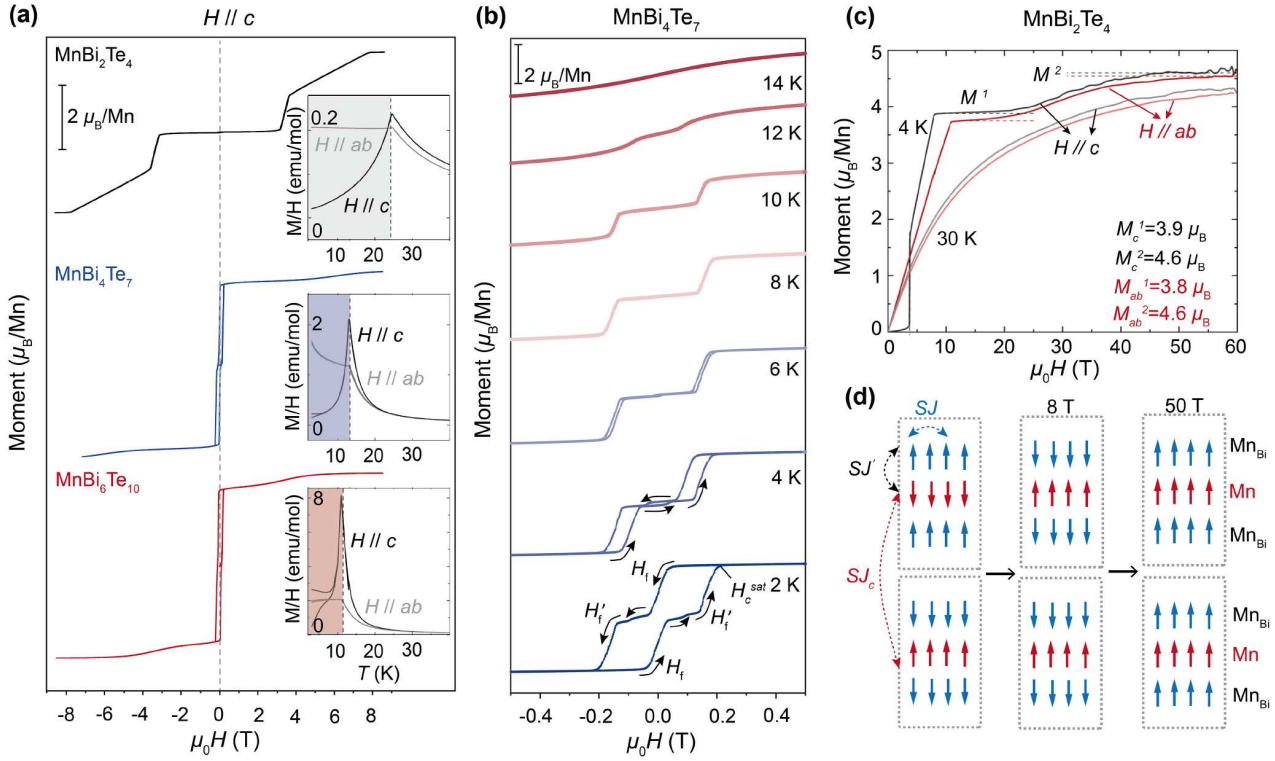


图 2 (网络版彩色) (a) MnBi_2Te_4 、 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 的磁化曲线^[18,19]及降温磁化率曲线^[22,24,57]. (b) MnBi_4Te_7 的变温磁化曲线^[19]. (c) 与 MnBi_2Te_4 缺陷相关的高场磁化曲线^[35]. (d) Mn及 MnBi 缺陷的自旋态在外磁场下的演化过程^[18,19]和冷却磁化率曲线^[22,24,57] of MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 , and $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$. (b) Temperature-dependent magnetization curve of MnBi_4Te_7 ^[19]. (c) Large-field magnetization curve in MnBi_4Te_7 ^[35]. (d) The magnetic state evolution of Mn and MnBi layer under external magnetic field

表明层间FM耦合的磁基态, 其居里温度(T_C)为10.5 K. 需要指出的是, 二维磁性材料的临界温度会受到层内和层间相互作用共同影响, 遵循表达式 $T_C(R) - T_C(R=0) \sim R^{1/2}$, 其中 R 表示层间和层内耦合强度之比“ $J_{\perp}/J_{\parallel}$ ”, 磁化率 $\chi \sim [T - T_C(R=0)]^{-1}$ ^[70]. 当 R 为0时, 即层间相互作用较弱情况下, 可以将系统简化为临界温度为 $T_C(R=0) = T_0$ 的单层. 引入非零的 R 项会对这一转变温度进行额外的校准, 即逐渐增大的 $J_{\perp}$ 和相似的 D 会导致相对更高的临界温度. 这也解释了从 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 到 MnBi_2Te_4 , 随着 n 减小(对应于层间磁耦合距离减小, 层间耦合强度 $J_{\perp}$ 增加), 临界温度从10.5 K增加到11、13 K再到24 K的原因.

MnBi_2Te_4 高场磁化曲线的测量对理解不同晶格缺陷对磁性的影响具有重要的参考意义^[35]. 如图2(c)所示, 在沿 c 轴施加磁场导致的spin flop之后, 磁化强度将随磁场增加线性增加, 直到约8 T达到 $M_c^1 = 3.9 \mu_B/\text{Mn}$ 的饱和平台. 随后, 随着磁场的进一步增加, 磁化强度逐渐上升, 在50 T左右达到 $M_c^2 = 4.6 \mu_B/\text{Mn}$ 饱和平台. 如图2(d)所示, 第二个平台来源于在SL层内替位Bi位点的Mn

离子(Mn_{Bi})的自旋翻转并最终达到完全与外磁场平行的饱和态. SL内的Mn和 Mn_{Bi} 之间存在较强的AFM超交换相互作用(由Mn-Te- Mn_{Bi} 键所连接), 导致 Mn_{Bi} 层磁矩在外场增加到接近50 T时才能够完全饱和, 从面内和面外的高场磁化曲线可以推导出 Mn_{Bi} 和Mn之间的磁耦合 SJ' 约为1.2 meV(也可由第一性原理计算证实). 该值远超过了层间AFM耦合强度($SJ_c = 0.09$ meV)和层内的FM耦合强度($SJ = 0.35$ meV)^[6]. 因此, 在10.8 T磁场下, 尽管本征磁性层的Mn离子与外部磁场平行排列, 但Mn和 Mn_{Bi} 离子之间的强AFM耦合使 Mn_{Bi} 层仍保持与外磁场反平行的状态, 只有到50 T磁场时, 才能最终实现 Mn_{Bi} 与Mn自旋的完全FM排列.

能带的拓扑性质和磁结构之间的相互耦合可以产生丰富的拓扑相, 包括陈绝缘体、磁性外尔半金属、轴子绝缘体和其他对称性保护的高阶拓扑态^[24,27,71~74]. 各个研究组通过角分辨光电子能谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)和STM表征结合第一性原理计算, 对这一材料体系的能带结构、表面

态及拓扑性质进行了详细的研究^[5,6,13,22,25,32,38,51,75]。理论上, MnBi_2Te_4 将具有与厚度和磁序耦合的拓扑性质^[5,74], 例如随厚度增加, 将从单层的拓扑平庸到随奇偶层数变化的陈绝缘体或轴子绝缘体; 随磁场变化, 将从轴子绝缘体演化到具有不同陈数的陈绝缘体等。然而, 关于 MnBi_2Te_4 表面能带结构的实验报道各不相同。由于晶体生长方法的多样性以及不同研究组的化学计量比和缺陷分布略有不同, 有的实验结果显示在零磁场下其表面狄拉克锥具有较大的带隙(70 meV以上), 有的则显示较小的带隙(10 meV以下)或几乎完美的狄拉克锥(可忽略的间隙), 而在外磁场驱动下则能看到明显的带隙。这可能是由于表面的晶格结构缺陷引起的, 例如Mn-Bi间替位等(及诱导的磁结构缺陷)会强烈影响表面态的电子分布, 从而导致表面电荷密度及带隙大小的不同^[76]。因此, 目前从实验上来看, 极少的研究组能稳定地在0 T附近观察到奇数层 MnBi_2Te_4 器件中本征的QAH(通常需要施加到饱和磁场才能观察到较好的量子化)^[11,12], 偶数层中轴子绝缘体、高磁场下的陈绝缘体等现象也需要较低的温度和较高的磁场才能够实现^[11,29-31,33,34]。最后需要提到的是, 尽管第一性原理计算和ARPES结果给出了 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 中的拓扑结构, 但目前仍有待实验的进一步验证。

1.3 晶体中的Sb掺杂

MnSb_2Te_4 具有与 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料相似的晶格结构和磁性^[13,44,45,55,75,77-83], 主要通过将Sb引入到 MnBi_2Te_4 层中占据Bi位点所得。Sb掺杂的 $\text{MnBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_4$ 可以将费米能级从导带调整到价带。在 $x=0.3$ 时, 载流子类型会从 n 型过渡到 p 型掺杂^[75]。随着 x 的增加($x<0.52$), AFM转变温度 T_N 、spin flop场和饱和场均有所降低, 但仍然保持本征AFM磁基态。 T_N 从 MnBi_2Te_4 中的24 K降至 MnSb_2Te_4 中的19 K, 沿 c 轴的spin flop转变发生在0.3 T(远小于 MnBi_2Te_4 中的3.5 T), 表明Sb掺杂对磁性、层间耦合和单离子各向异性均会产生显著的影响。随着 x 增加, 其晶格参数沿 a 轴减小, 而 c 轴晶格参数则对掺杂浓度没有明显的依赖特性。需要注意的是, MnSb_2Te_4 的饱和磁矩显著下降(从 MnBi_2Te_4 中的 $3.56\mu_B/\text{Mn}$ 下降到 MnSb_2Te_4 中的 $1.57\mu_B/\text{Mn}$), 这表明即使在较强的磁场和 T_N 以下, 仍然存在较强的磁涨落, 或者沿 ab 平面存在更加复杂的自旋排列。在 MnBi_4Te_7 ^[44,45]中, Sb掺杂会引入新的 Mn_{Sb} 替位缺陷, 改变了层间磁相互作用, 导致本征Mn层之间的AFM耦合

转变为FM耦合。Sb掺杂不仅有助于调控磁耦合性质, 使其从AFM拓扑绝缘体转变为FM轴子绝缘体, 并且在替位浓度较高的情况下, 有望实现I型磁性Weyl半金属相^[83]。这种掺杂调控为基于 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 体系的磁性和拓扑性的调控提供了一条新的途径。实际上, MnBi_2Te_4 和 MnSb_2Te_4 中Mn/X替位缺陷浓度可以基于化学式 $(\text{Mn}_{1-2x-y}\text{X}_{2x+y})(\text{X}_{1-x}\text{M})$ 来进行计算^[35]。这里, X 代表Bi或Sb, x 表示Bi位点被Mn占据的概率, $2x$ 表示Mn位点被Bi占据的概率, y 表示Mn位点上额外的X离子或Mn空位缺陷的浓度。因此, x 和 y 可以从低场(M^1)和高场(M^2)磁化平台及Mn本征磁矩 m_0 共同估算出来, 即 $x = \frac{M^2 - M^1}{4m_0}$, $y = \frac{m_0 - M^2}{m_0}$ 。这一方法不仅可以用于估算 MnBi_2Te_4 和 MnSb_2Te_4 中的缺陷浓度, 也可以应用在 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 中, 例如在10 T以下 MnBi_4Te_7 表现出多个磁化平台, 如图2(a), 分别对应于类似 MnBi_2Te_4 中所提到的Mn层的饱和 Mn_{Bi} 层的饱和平台。由于 Mn_{Bi} 可能存在于 MnBi_4Te_7 中的SL层(Mn_{Bi1})和QL层(Mn_{Bi2}), 因此最终估算的 Mn_{Bi1} 和 Mn_{Bi2} 浓度约为0.15和0.03。 Mn_{Bi} 与Mn层的AFM耦合削弱了整体磁化强度, 将会破坏局部的磁结构。另一方面, Bi_{Mn} 的引入会导致磁耦合的局部不均匀性, 可能形成畴结构并减少表面态中相关的狄拉克间隙; 此外, Bi_{Mn} 也会导致电子掺杂浓度的空间变化并进一步阻碍表面态的稳定形成^[49,78]。

总的来说, 在 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料的晶体生长过程中, 各类缺陷的形成是不可避免的, 目前已经采用优化生长方案(基于助溶剂法或CVT生长)和控制外部条件(如温度变化、生长时间或化学掺杂等)来帮助精确控制或降低这些缺陷, 但从大量的实验结果来看, 拓扑性质的不稳定性很可能来源于晶体中与缺陷相关的电子/磁结构不均匀性。这些普遍存在的缺陷分布对稳定实现高温QAHE具有重大影响。然而, 从另一方面来说, 精确控制这些缺陷也为操纵磁态和量子态提供了新的途径。

2 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族薄膜中的磁性及其调控

范德华磁性拓扑绝缘体 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 为减小自旋电子器件和量子器件的尺寸带来了契机。在二维极限下对其磁耦合性质展开研究对于该领域的发展具有关键意义, 因为这不仅能够揭示在原子尺度上涌现出的独特量子特性, 还为通过磁调控实现对量子现象的操控提供了机遇。然而, 当把尺寸从块材缩小至几层

时,会面临诸多挑战,其中包括维持结构稳定性、保持长程磁序以及实现较高的临界温度.另一个挑战在于如何对因只具有几层弱磁矩或近乎补偿的磁矩而显著降低的二维磁性信号进行直接检测^[84],这种磁化强度低于大多数传统磁性探测技术的检测极限.研究者需要基于表面形貌扫描(如atomic force microscopy, AFM)或截面STEM等来确认 Bi_2Te_3 层(1 nm)或 MnBi_2Te_4 层(1.4 nm)的存在和完整性,同时探测 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 系统中可能存在的缺陷结构和其他杂相等.此外,表面终止层也可能对磁性造成影响,这种影响在二维极限条件下尤为显著.正如后续章节将探讨的那样,这些薄膜材料及相关的器件制备极易受到环境因素影响而发生性能退化,因此,需借助先进的表征与制备技术,对其性质进行准确分析和结构优化.在推动器件应用这一方向上,目前仍然面临着一系列挑战,包括材料本身的缺陷、均匀性以及由其他界面效应所引发的性能变化等.

2.1 扫描探针测量

STM和MFM等表面探测技术在检测薄膜(或晶体表面)的电子能带结构、磁结构和磁畴分布等方面展现出了极其重要的作用^[47-51,53,58-62],这两种探测手段都可以在原子水平上对表面特性进行高分辨率成像,为精确分析表面结构和磁性提供了有力支持.不过,其扫描范围往往有一定限制,并且可能难以对块体内的特性进行有效探测.研究者在 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料体系中发现,普遍存在的缺陷结构将会影响局域的磁性和磁畴结构,进而会对其表面的拓扑性质和薄膜器件的整体磁行为和性能产生显著影响.

MFM研究表明, MnBi_2Te_4 单晶表面保持稳定的单轴A型AFM基态,并在外部磁场下出现表面spin flop (surface spin flop, SSF)和体态spin flop(bulk spin flop, BSF)的过程,这一现象是首次在天然反铁磁体中被观察到^[58].这一现象主要来源于A型反铁磁不同表面自旋态在外磁场下先后发生spin flop的过程.SSF跃迁发生在较低的磁场下,其中反平行(与外磁场)表面自旋发生翻转;此后,随着磁场的增强,平行于外磁场的表面自旋也发生翻转;再进一步增大磁场,体态内部的自旋才会发生翻转,对应BSF过程,当磁场达到约3.5 T时导致倾斜AFM(canting AFM)相,从而使得MFM扫描的磁畴对比度完全消失.图3(a)展示了MFM测量给出的 MnBi_2Te_4 磁相图.此外,在Sb掺杂的 MnBi_2Te_4 系统中可

以直接观察磁畴壁结构^[59],这些畴壁比磁畴本身具有更高的磁化,这可能与畴壁处存在自旋翻转态有关.这些畴壁的成核和钉扎相对较弱,因此在升降温或磁场循环之后,畴壁的形态和位置会随机分布.目前,针对 MnBi_4Te_7 至 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 的表面磁畴结构的直接探测研究较少^[60],这是由于:(1)需要准确区分样品表面终止层是 Bi_2Te_3 、 MnBi_2Te_4 或其他可能的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ 杂相,这需要利用例如开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscopy, KPFM)等手段;(2)样品在不同区域可能具有不同的磁基态,因此可能涉及各种相共存和转变的复杂磁行为,例如AFM态、不同自旋表面的SSF和FM态等. MnBi_4Te_7 材料的MFM测量所给出的相图显示,随着外磁场的增加,存在AFM态到AFM和FM态共存,再到FM或顺磁态的演化,如图3(f).总的来说,对于具有更大 n 的材料,由于超晶格结构中缺陷的复杂性,加上不同的表面终止等因素,使得表面磁化探测成为一项极具挑战性的任务,因此也需要结合其他前沿的手段进行测量以获得更全面的相图.

2.2 磁输运测量

基于机械解理或通过分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)合成薄膜的磁输运研究结果显示^[4,11,12,29-31,33,34,85-92], MnBi_2Te_4 及其超晶格结构的器件性质呈现出与厚度、磁场、温度、栅压等相关的磁态演化,拓扑性与反铁磁态的结合也会诱导出传统铁磁拓扑绝缘体中所不具备的新型量子现象.例如,在 MnBi_2Te_4 多层器件中观察到的QAH效应、轴子绝缘体态和量子度量非线性霍尔效应等.

值得注意的是,在接近零磁场实现量子化仅在极少数研究小组中实现,如图3(b)所示^[11],在零磁场和高栅极电压($V_g=-200$ V)下,未补偿的5层 MnBi_2Te_4 器件表现出明显的零场QAH,霍尔电阻 R_{xy} 为 $0.97 h/e^2$,纵向电阻 R_{xx} 降至 $0.061 h/e^2$.其中,在器件表面覆盖 AlO_x 等保护层起着重要的作用.对于少层 MnBi_2Te_4 ,低温磁圆二向色性谱的测量揭示了明显的奇偶层数效应^[18,34].如图3(c),主要表现为磁滞回线中几个特殊翻转场随厚度依赖的振荡($\mu_0 H_c$ 处发生低场spin flop、 $\mu_0 H_1$ 处发生spin flop及 $\mu_0 H_2$ 处自旋完全与外磁场平行达到饱和态).不同的磁态将会诱导不同的量子态.例如,轴子绝缘体态和量子度量非线性霍尔效应只能在偶数层样品中观察到;这些量子态可以通过施加外部磁场调整到具有陈数为1或更高陈数的QAH态.与之不同的是,奇数层样

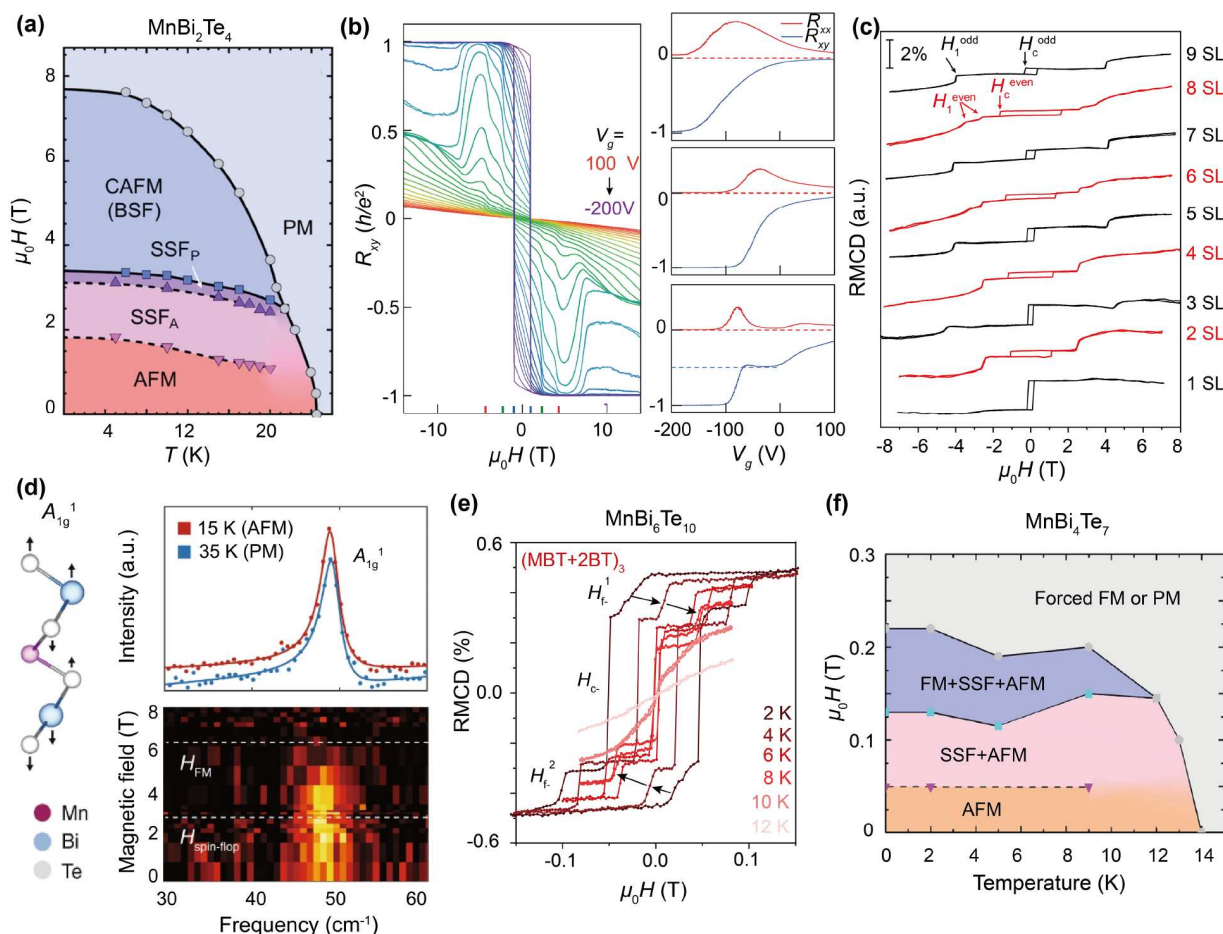


图 3 (网络版彩色) (a) MnBi_2Te_4 晶体表面磁力显微镜扫描相图, 对应区域分别为反铁磁态、表面自旋翻转态(平行或反平行于磁场的两种区域)、体态自旋翻转态(或倾斜反铁磁态)和顺磁态^[58]. (b) 5层 MnBi_2Te_4 中的量子反常霍尔效应及(97%量子化平台)霍尔电阻的栅压依赖性质^[11]. (c) 1~9层 MnBi_2Te_4 在1.65 K下的磁圆二向色性(RMCD)谱^[18]. (d) MnBi_2Te_4 的磁场依赖Raman测量^[94]. (e) 3层 MnBi_4Te_7 的变温磁圆二向色性谱测量^[19]. (f) MnBi_4Te_7 晶体表面磁力显微镜扫描相图^[60]

Figure 3 (Color online) (a) Phase diagram of the surface of MnBi_2Te_4 crystal scanned by magnetic force microscopy. The corresponding regions are AFM state, surface spin flop state (two regions parallel or antiparallel to the magnetic field), bulk spin flop state (or canted antiferromagnetic state), and paramagnetic (or forced ferromagnetic) state^[58]. (b) Quantum anomalous Hall effect (97% h/e^2) and gate voltage dependence of Hall resistance in a 5-layer MnBi_2Te_4 device^[11]. (c) Reflective magnetic circular dichroism (RMCD) measurement of 1- to 9-layer MnBi_2Te_4 at 1.65 K^[18]. (d) Magnetic field dependence Raman measurement of MnBi_2Te_4 ^[94]. (e) Temperature-dependent RMCD measurement of 3-layer MnBi_4Te_7 ^[19]. (f) Magnetic force microscopy phase diagram of MnBi_4Te_7 crystal^[60]

品在0 T, -200 V的背栅偏压下, 就可以实现QAH态; 或者, 当磁场超过6 T时, 在磁场诱导的FM态中观察到 $C=1$ 的陈绝缘体态^[34]. 因此, 在二维极限下, 揭示厚度、磁场、栅极电压、温度等相关的磁相图, 对于更深入地理解和可控操纵量子态至关重要. 实际上, 在零磁场下的奇数层样品中实现QAH具有较大的难度. 另外, 也有研究组在偶数层零磁场下发现了非零的霍尔平台, 这与偶数层样品在零场附近完全补偿的净磁矩是相矛盾的. 因此, 针对理论预测, 磁性测量和量子输运现象之间的差异引发了对于少层 MnBi_2Te_4 器件在其基态下

的拓扑性质的争论.

有研究者对200多个 MnBi_2Te_4 薄层的光学对比度进行分析后发现^[93], 有些研究组在偶数层器件中观察到的异常霍尔平台可归因于器件制备过程中的退化所导致的厚度减小, 因此实际上测量的是奇数层中的磁输运结果, 与磁性测量产生矛盾. 这也再次对量子器件的制备过程提出了更高的要求, 不仅仅是制备过程中的精细保护, 同时也需要在制备后进行厚度的准确评估. 除了器件制备过程可能引入的层数误差, 从磁性测量的结果来看, 在偶数层 MnBi_2Te_4 中, 也观察到了

奇数层器件中所特有的未补偿净磁矩相关的磁滞回线, 如图3(c), 研究者认为这可能源自与厚度无关的表面相关磁化, 例如来自 MnBi_2Te_4 的表面结构破坏和重构^[39], 或和衬底所导致的非对称性有关^[18]. 但从偶数层样品中该非零信号的大翻转场(高于1 T)可以推测该净磁化在整体磁化的贡献中占比较小, 因此在决定偶数层的spin flop和饱和场时不会起到明显的影响. 更加有趣的是, 由于偶数层 MnBi_2Te_4 是具有PT对称性保护的自反铁磁体, 两种时间反演对称的反铁磁态将在透射和反射谱中具有极其特殊的圆二向色性(2.4节中讨论). 总的来看, 在晶体生长、样品解理、器件制备等过程中引入的缺陷或退化将对QAH效应的稳定实现产生重要影响.

2.3 磁光测量

借助磁光克尔效应(magneto-optic Kerr effect, MOKE)、磁圆二色性(magnetic circular dichroism, MCD)谱、磁致拉曼光谱和二次谐波生成(second harmonic generation, SHG)等光学表征技术, 各个研究组深入揭示了薄层 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 中的磁态和对称性^[18,34,94~98]. 图3(c)和(e)展示了少层 MnBi_2Te_4 和 MnBi_4Te_7 的MCD测量结果. 在 MnBi_2Te_4 体系中, 由于较强的面内磁耦合($J_{\parallel} \gg J_{\perp}$), 可以利用一维线性链模型定量地揭示在外磁场下的磁态演化以及自旋翻转过程所具备的奇偶层数效应^[18]. 在该模型中, 每层的磁化都简化为一个单一自旋, 各层之间的单个自旋通过层间交换能量 J 耦合. 将第 i 层中的磁化表示为 M_i . 当磁场沿 z 轴(平面外)取向时, 磁化强度可表示为 $M_i = M_s(\sin\phi_i, 0, \cos\phi_i)$, 其中 ϕ_i 表示第 i 层磁化强度与 z 轴之间的夹角, M_s 表示饱和磁化强度. 因此, 沿易磁化轴各向异性性能 K 的 N 层系统的能量可以用 ϕ_i 来表示(引入磁场尺度参量 H_J 和 H_K : $H_J = (2J)/(\mu_0 M_s)$, $H_K = K/(\mu_0 M_s)$):

$$U_N = \mu_0 M_s \left[\frac{H_J}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \cos(\phi_i - \phi_{i+1}) - \frac{H_K}{2} \sum_{i=1}^N (\cos\phi_i)^2 - H \sum_{i=1}^N \cos\phi_i \right] \quad (1)$$

该模型可以有效地描述具有不同各向异性和磁耦合能的体系. 通过拟合实验数据, 可以得出层间磁耦合能和各向异性性能的数值($\mu_0 H_J = 5.10$ T, $\mu_0 H_K = 1.58$ T), 从而能够直接计算具有不同厚度的奇数层和偶数层 MnBi_2Te_4 样品在外磁场下的磁演化. 此外, 该模型的结果也预测了稍厚偶数层 MnBi_2Te_4 中的多步spin flop, 即

首先形成的上下表面不对称自旋态, 然后演变为上下表面对称的自旋态, 这也和MFM测量所预测的SSF+BSF过程一致. 此外, 对 MnBi_2Te_4 进行的磁致拉曼光谱测量也揭示了层间磁耦合与晶格振动(声子)之间的相互作用^[94,96], 可以使得声子的振动模式和强度随磁态发生明显的演化, 如图3(d). 与自旋态耦合的 A_{1g} 振动模式积分强度的温度依赖符合临界幂律关系 $(1-T/T_N)^\beta$, 其中 $\beta=0.7$, $T_N=24$ K, 与磁相变的温度一致. 这种磁-声子耦合机制为利用光学操控 MnBi_2Te_4 的磁结构及拓扑态提供了新的思路. 例如, 基于特定声子模式的共振激发来诱导磁性和拓扑相变. 此外, SHG光谱提供了一种通过利用对称性破缺来探测二维极限下磁态的方法^[99]. 然而, 实验测量的 MnBi_2Te_4 样品的SHG信号与材料的磁态和层数均无明显的依赖关系, 这很可能是由于 MnBi_2Te_4 与真空/衬底界面所引入的不对称性所导致的^[97].

对于 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, 与通常在0 T左右具有接近零磁化强度的块材样品不同, 少层样品在0 T也始终显示明显的非零磁信号, 即使在仅包含2个磁性层的样品中也是如此^[19]. 以图3(e)为例, 从变温行为及不同跳变所占整体信号的比例可以推测, 样品中实际存在FM和AFM两相共存. 这种磁基态源于由缺陷(主要考虑 Mn_{Bi} 和 Mn 空位)所调节的空间不均匀分布的层间磁耦合. 同时, MCD测量的结果表明, 空间分布的FM和AFM磁畴结构的尺寸明显小于激光光斑尺寸(1~2 μm). 可以借助这种FM-AFM共存的基态产生可调的交换偏置效应, 为开发新型的自旋电子器件提供了新的材料平台. 然而, 从实际应用的角度来看, 由于在生长过程中难以控制晶格缺陷的浓度和种类, 精确控制这种FM-AFM共存态仍然具有极大的挑战.

2.4 磁序的调控

二维材料相比于三维的晶体材料可以实现更加有效的外场调控, 通过光、栅极电压、压力等外场可以有效地调控 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 的磁性. 如图3(b)所示, 在零磁场和高栅极电压下, 未补偿的5层 MnBi_2Te_4 器件表现出明显的零场QAH^[11], 通过控制栅极电压 V_g , 可以调控样品的费米能级, 费米能级在 $V_g = -200$ V时与表面态间隙中间对齐, 因此可以在零磁场下观察到QAH. 随着栅极电压远离电荷中性点, QAH逐渐消失, 进一步施加外磁场可以使得量子化平台达到0.998 h/e^2 . 此外, 施加栅极电压可以改变载流子浓度甚至类型, 从而影响

磁交换相互作用. 磁场的作用在于对齐所有层的磁矩, 增强QAH的稳定性和量化程度. 而在其他5层器件中, 霍尔电阻 R_{xy} 则呈现出三步转变过程, 对应于spin flop和达到磁化饱和的过程, 最终 R_{xy} 在7.6 T时达到峰值. 研究人员将这种行为归因于样品的质量退化. 因此, 通过施加栅极电压(或用铁电材料作为衬底^[100,101])和磁场可以有效调节 MnBi_2Te_4 薄膜器件中的磁性和相关拓扑状态. 有趣的是, 偶数层 MnBi_2Te_4 相邻层之间的反平行自旋排列在施加电场后, 尽管两种AFM基态中没有自发的反常霍尔效应, 如图4(a), 但却表现出一种特殊的层霍尔效应^[92]. 这揭示了偶数层 MnBi_2Te_4 中一种独特的层锁定Berry曲率, 可以通过电场和磁场的矢量点积来进行操纵, 从而产生轴子场, 诱导出反常霍尔电阻. 根据电场方向, 特定层的Berry曲率贡献占主导地位, 将导致AFM态下AHE信号的反号.

除了栅极电压、磁场和电场外, 光学方法作为一种非接触式且通常不会损伤样品的方法, 成为操纵这些材料磁态的有效手段. 例如, 图4(b)展示了利用旋光操纵偶数层 MnBi_2Te_4 中完全补偿的两种AFM态的方法^[98]. 首先需要注意的是, AFM态 MnBi_2Te_4 中的反射圆二色性(RCD)来源于具有 $PT(P, \text{空间反演}; T, \text{时间反演})$ 对称性下特殊的轴子场的作用. 通过对称性分析可以得到, 这一效应仅在RCD中出现, 而在透射圆二色性(TCD)谱中不存在. 具有相反旋度的圆偏振光只能诱导相应的AFM畴($\uparrow\downarrow$ 或 $\downarrow\uparrow$)发生磁翻转, 因此可以通过特定区域的旋光来诱导特定区域的磁翻转. 偶数层 MnBi_2Te_4 中独特的光学响应为利用光学手段调控这类 PT 对称性的反铁磁体(如 Cr_2O_3 和偶数层 CrI_3)提供了途径. 另一项研究也预测, 光诱导的瞬态晶格畸变也可能改变层间交换相互作用的符号和磁序, 并伴有拓扑能带跃迁^[102]. 此外, 有研究团队通过时间分辨磁光克尔效应观测到了轴子准粒子的相干振荡, 频率约为44 GHz. 这一工作证实了偶数层 MnBi_2Te_4 器件中动态轴子准粒子(dynamical axion quasiparticle, DAQ)的存在, 其来源于磁振子与贝里曲率的耦合所导致的相干振荡^[103], 展示了二维 MnBi_2Te_4 在超快自旋电子与光-物质耦合中的潜在应用.

施加静水压也是调控二维材料磁性的有效手段. 在 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料系列中, 众多研究组深入研究了高压对磁序的调制^[36,37,104,105]. 如图4(c)左侧图所示, 在 MnBi_2Te_4 中^[36], AFM金属相随着压力的增加而逐渐受到抑制. T_N 最初略有上升, 在2 GPa时达到峰值

约29.6 K, 然后逐渐下降并最终在7 GPa左右降为最低. 同时, 电阻率呈现逐渐增加的趋势, 发生从金属态转变为半金属或半导体. 通过施加压力, 磁性可以通过平衡磁相互作用和电子局域化程度得到有效调节. 具体来说, 压力升高会增强层间AFM耦合. 然而, 在更高的压力下, 层内FM和AFM相互作用之间的竞争会加剧, 具体来说, 压力施加改变了层内Mn原子之间的直接交换耦合和超交换耦合, Mn-Te键长和Mn-Mn距离的减小会触发直接交换耦合的增强以及超交换耦合的相对减弱, 这种改变将导致层内磁化强度的降低, 从而影响层间交换耦合的强度. 此外, 压力的增大也会导致部分Mn-3d电子离域. 以上这些效果共同导致了长程AFM序的破坏. Mn-3d电子的部分离域也促进了它们与Bi-6p和Te-5p导带电子的杂化, 从而形成杂化带隙, 使电阻率趋向非金属行为. 在 MnBi_4Te_7 中, 随着压力的增加, 饱和场逐渐增加, 转变温度降低. 这种转变归因于增强的层间AFM耦合与减弱的层内FM耦合的竞争. 相反, 对于 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, 在1.5 GPa左右发生从A型AFM到准二维FM状态的磁相变, 这可归因于较弱的层间耦合以及较强的缺陷诱导的层间交换相互作用的结果. 这种压力诱导的相变主要来源于 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料中磁耦合相互作用对晶格结构的敏感性, 是有效调控磁态及相关拓扑态的手段之一.

2.5 交换偏置效应

$\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料体系中存在大量的缺陷结构, 会显著影响局域的磁耦合相互作用, 从而导致复杂的磁畴和磁基态共存, 这些现象使得在扫描过程中可能会观察到不同磁耦合态之间相互作用所导致的有趣现象, 例如交换偏置(exchange bias, EB)效应. 自1956年Meiklejohn和Bean首次发现EB以来^[106], 其因在超高密度磁存储设备和其他自旋电子器件中的潜在应用而吸引了众多研究人员的关注. $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料中局域的磁畴结构可能会充当钉扎层/位点, 从而影响整个磁体的磁翻转行为. 近几年, 多个课题组在实验上观察到了奇数层样品中的磁滞回线偏移现象. 在磁场训练效应的作用下, 7层 MnBi_2Te_4 器件中出现了显著的交换偏置效应^[107], 最高可达400 mT, 见图5(a)所示. 理论模拟表明, 表面层(J_1)和内部各层($J_2 \sim J_6$)之间, 沿易磁化方向的磁耦合强度的变化可以很好地拟合出实验观察到的不对称回滞现象, 研究者认为这主要来源于器件制

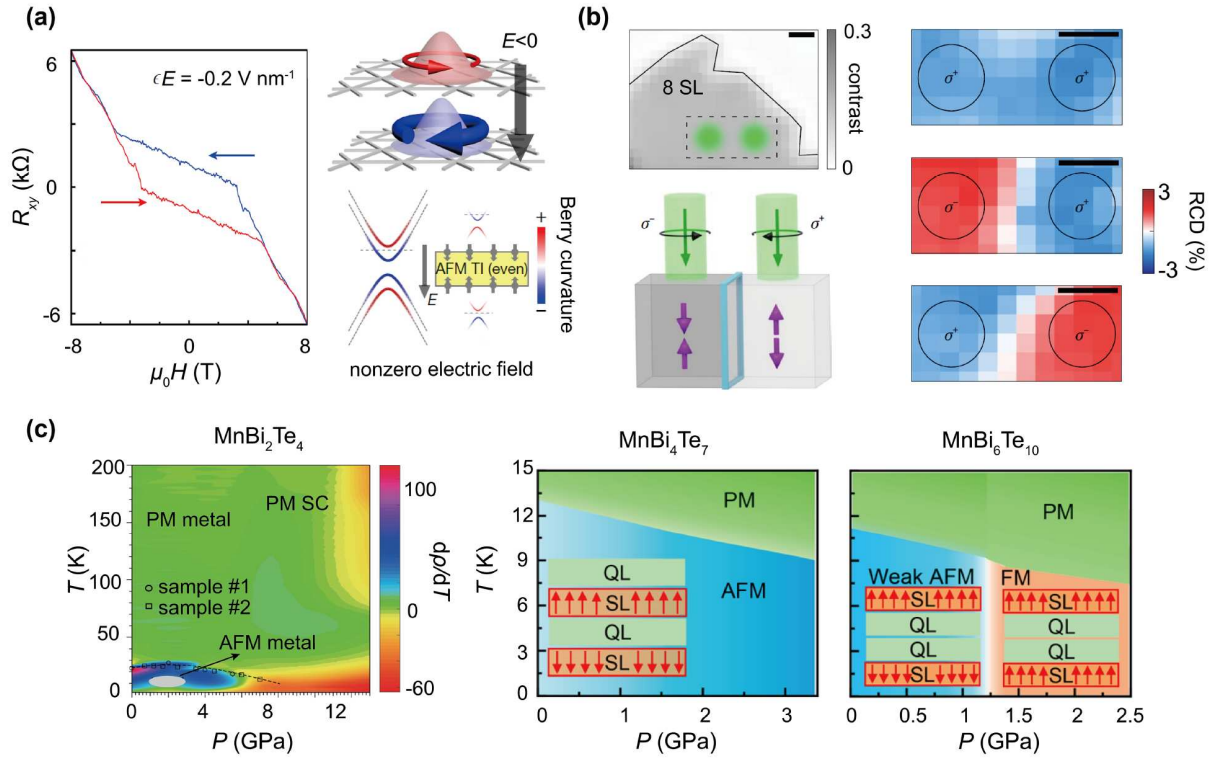


图 4 (网络版彩色) (a) 偶数层 MnBi_2Te_4 中层极化的霍尔效应^[92]. (b) 偶数层 MnBi_2Te_4 中旋光诱导的反铁磁磁态翻转^[98]. (c) MnBi_2Te_4 ^[36]、 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ^[37]的压力调控磁相变相图

Figure 4 (Color online) (a) Layer polarized Hall effect of even-numbered MnBi_2Te_4 ^[92]. (b) Circularly polarized light-induced antiferromagnetic state reversal in even-numbered MnBi_2Te_4 ^[98]. (c) Phase diagram of pressure-tuned magnetic phase transition in MnBi_2Te_4 ^[36], MnBi_4Te_7 and $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ^[37]

备过程中引入的表面退化. 这时, 顶层的行为类似于 FM 层, 而底层表现出 AFM 特性, 形成准 FM/AFM 双层结构. 不同的奇数层样品中, 由于表面层和内部各层磁耦合强度各不相同, 因此引发的交换偏置现象会有不同的大小和方向. 另一个研究组也发现了类似的现象^[108]. 与此同时, 另外的研究组的结果显示, 未补偿的 1、3、5、7 层 MnBi_2Te_4 中均可以具有稳定存在和可控的交换偏置现象^[109]. 以图 5(b) 为例, 无需进行升温场冷的过程, 仅仅通过恒温下设计磁场扫描方式(以单边场范围 H_S 为标定)即可实现对交换偏置场大小和方向的准确控制. 例如, 随着负场的 H_S (扫描方式 P) 逐渐增加, 交换偏置场 H_E 从 +22 mT 增加到 +235 mT; 而随着正场的 H_S (扫描方式 N) 逐渐增加, 交换偏置场 H_E 从 -20 mT 增加到 -237 mT. H_S 达到足够大时, 交换偏置方向会反转. 结合实验结果和理论模拟, 他们认为样品中普遍存在的缺陷结构所引起的局域钉扎磁畴对自旋翻转过程起到了决定作用, 从而产生了随 H_S 变化的磁畴成核翻转位点及 H_C . 可以发现, 实现这种稳定可调、无训练效

应的交换偏置现象无需场冷过程, 与之前观察到的交换偏置现象具有明显的不同; 并且, 这种现象很可能不是源于样品退化(引起的层间耦合强度变化), 而是源于晶体生长过程中不可避免的缺陷所影响的本征磁性. 实际上, 在少层的 MnBi_4Te_7 和 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 中也观察到了 EB 行为^[19], 这来源于共存的 FM 和 AFM 态之间的交换相互作用. 此外, 交换偏置现象在具有更高缺陷浓度的铁磁 MnSb_2Te_4 样品中也被发现到^[110]. 而在传统 FM/AFM 异质结构的基础上, 研究人员也探索了 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ 界面处的交换耦合和交换偏置现象^[111]. 因此, $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料体系中的这些独特行为为通过精细调控交换相互作用以实现更精准控制的交换偏置效应提供了一个极佳的平台, 也为未来新型自旋电子器件的设计提供了思路. 此外, 某些理论计算还预测了 $\text{CrI}_3/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ 异质结构中的交换耦合作用^[112,113]. 同时, 由于范德华材料的二维性质, 制备少层样品的转角结构可能会引入新的特性, 例如手性磁序甚至一些未探索的量子态等^[114,115].

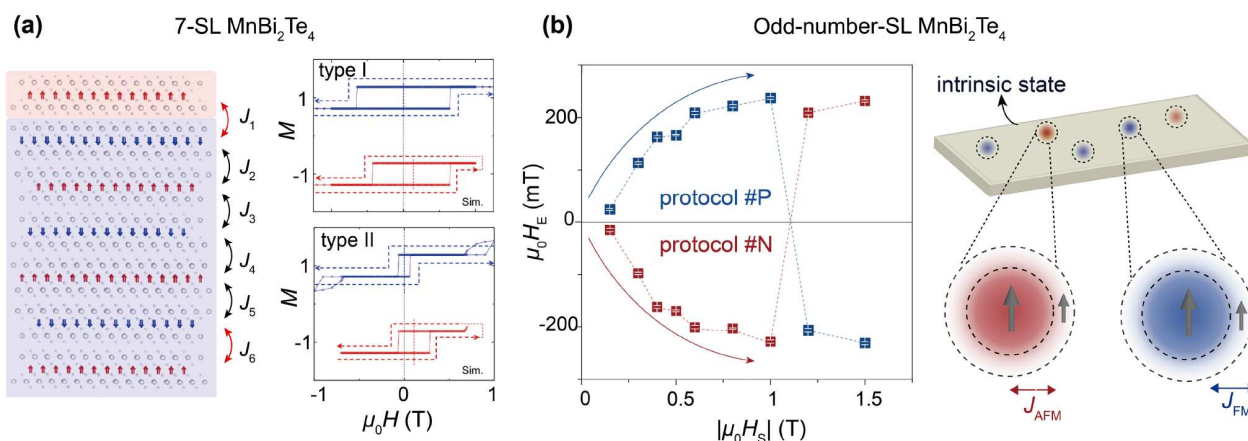


图 5 (网络版彩色) (a) 在磁场训练效应的作用下, 7层 MnBi_2Te_4 器件中显著的交换偏置效应^[107]. (b) 奇数层 MnBi_2Te_4 中通过设计磁场扫描方式(以单边场范围 H_s 为响应函数), 可实现对交换偏置场大小和方向的控制^[109]; 右图展示了缺陷相关的磁畴结构.

Figure 5 (Color online) (a) Significant exchange bias effect in a 7-layer MnBi_2Te_4 device under the magnetic field training effect^[107]. (b) In odd-number-layer MnBi_2Te_4 , the magnitude and direction of the exchange bias field can be controlled by designing a magnetic field sweeping protocol (as a function of the single-sided field range H_s)^[109]; the right panel shows the defect-related magnetic domain structures.

3 总结与展望

总结来说, $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 族材料体系作为一种全新的本征范德华磁性拓扑绝缘体, 由交替的磁性 MnBi_2Te_4 七重层和非磁性 Bi_2Te_3 五重层组成. 这些材料在晶体生长过程中难以避免地引入替位、空位和堆垛层错等缺陷, 大大影响这一类材料体系从块材到二维极限下的磁性行为, 进而影响其拓扑特征. 在本征的层内/层间磁交换相互作用和缺陷相关的间接交换相互作用等共同作用下, $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料体系体现出复杂的磁行为. 首先, 其磁基态随着 n 的增加, 将会由A型AFM态到共存FM-AFM态, 最终到FM态转变. 其次, 利用化学掺杂和Sb位点混合等生长技术, 可以对这些材料的载流子特性、磁性和拓扑性质进行精细调控, 例如从轴子绝缘体到陈绝缘体和磁性Weyl半金属的转变^[116]; 最后, 在磁场、电场、应力场等作用下也会诱导出磁态和拓扑态的相变过程. 这些特点为基于该材料系列连续控制磁性和拓扑提供了可能; 磁序、掺

杂^[79]、替位^[35]、晶格振动^[94]和轴子场^[98]之间的相互作用也为动态调控磁性和拓扑态提供了新的机会.

需要强调的是, $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ 材料体系是研究丰富的磁性和量子现象的极佳平台. 因此, 研究者需要进一步提高晶体生长质量并把握器件制备的可控性, 以实现更好的均匀性、更高的工作温度和更优的器件重复性, 以满足未来应用至量子计算和自旋电子器件的需求. 此外, 基于NV色心扫描或洛伦兹透射电子显微镜等全面表征结构中的磁畴结构和在外场下的自旋行为, 这将为联系缺陷特性、局域交换相互作用、磁行为和拓扑态之间的耦合提供实验依据, 对于增强对其磁耦合的形成和调控并优化器件性能至关重要. 未来的研究工作, 需要尝试通过结合多种测量和外场进一步实现其磁态/拓扑态的精准表征和调控. 此外, 将这些范德华材料设计并集成到丰富的异质结构^[117]中将会为进一步开发具有全新功能的自旋、光电子、量子器件等提供契机.

参考文献

- 1 Chang C Z, Zhang J, Feng X, et al. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 2013, 340: 167–170
- 2 Mong R S K, Essin A M, Moore J E. Antiferromagnetic topological insulators. *Phys Rev B*, 2010, 81: 245209
- 3 Lee D S, Kim T H, Park C H, et al. Crystal structure, properties and nanostructuring of a new layered chalcogenide semiconductor, Bi_2MnTe_4 . *CrystEngComm*, 2013, 15: 5532–5538
- 4 Gong Y, Guo J, Li J, et al. Experimental realization of an intrinsic magnetic topological insulator. *Chin Phys Lett*, 2019, 36: 076801

- 5 Li J, Li Y, Du S, et al. Intrinsic magnetic topological insulators in van der Waals layered MnBi_2Te_4 -family materials. *Sci Adv*, 2019, 5: eaaw5685
- 6 Otrokov M M, Klimovskikh I I, Bentmann H, et al. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature*, 2019, 576: 416–422
- 7 Li H, Liu S, Liu C, et al. Antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 : synthesis and magnetic properties. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 556–563
- 8 Yan J Q, Zhang Q, Heitmann T, et al. Crystal growth and magnetic structure of MnBi_2Te_4 . *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 064202
- 9 Chen Y J, Xu L X, Li J H, et al. Topological electronic structure and its temperature evolution in antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys Rev X*, 2019, 9: 041040
- 10 Rienks E D L, Wimmer S, Sánchez-Barriga J, et al. Large magnetic gap at the Dirac point in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ heterostructures. *Nature*, 2019, 576: 423–428
- 11 Deng Y, Yu Y, Shi M Z, et al. Quantum anomalous Hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Science*, 2020, 367: 895–900
- 12 Lian Z, Wang Y, Wang Y, et al. Antiferromagnetic quantum anomalous Hall effect under spin flips and flops. *Nature*, 2025, 641: 70–75
- 13 Vidal R C, Zeugner A, Facio J I, et al. Topological electronic structure and intrinsic magnetization in MnBi_4Te_7 : a Bi_2Te_3 derivative with a periodic Mn sublattice. *Phys Rev X*, 2019, 9: 041065
- 14 Aliev Z S, Amiraslanov I R, Nasonova D I, et al. Novel ternary layered manganese bismuth tellurides of the $\text{MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ system: synthesis and crystal structure. *J Alloys Compd*, 2019, 789: 443–450
- 15 Shi M Z, Lei B, Zhu C S, et al. Magnetic and transport properties in the magnetic topological insulators $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($n = 1, 2$). *Phys Rev B*, 2019, 100: 155144
- 16 Sun H, Xia B, Chen Z, et al. Rational design principles of the quantum anomalous Hall effect in superlattice-like magnetic topological insulators. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 096401
- 17 Wu J, Liu F, Sasase M, et al. Natural van der Waals heterostructural single crystals with both magnetic and topological properties. *Sci Adv*, 2019, 5: eaax9989
- 18 Yang S, Xu X, Zhu Y, et al. Odd-even layer-number effect and layer-dependent magnetic phase diagrams in MnBi_2Te_4 . *Phys Rev X*, 2021, 11: 011003
- 19 Xu X, Yang S, Wang H, et al. Ferromagnetic-antiferromagnetic coexisting ground state and exchange bias effects in MnBi_4Te_7 and $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$. *Nat Commun*, 2022, 13: 7646
- 20 Yan J Q, Liu Y H, Parker D S, et al. A-type antiferromagnetic order in MnBi_4Te_7 and $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ single crystals. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 054202
- 21 Ding L, Hu C, Ye F, et al. Crystal and magnetic structures of magnetic topological insulators MnBi_2Te_4 and MnBi_4Te_7 . *Phys Rev B*, 2020, 101: 020412
- 22 Hu C, Gordon K N, Liu P, et al. A van der Waals antiferromagnetic topological insulator with weak interlayer magnetic coupling. *Nat Commun*, 2020, 11: 97
- 23 Tian S, Gao S, Nie S, et al. Magnetic topological insulator $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ with a zero-field ferromagnetic state and gapped Dirac surface states. *Phys Rev B*, 2020, 102: 035144
- 24 Hu C, Ding L, Gordon K N, et al. Realization of an intrinsic ferromagnetic topological state in $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba4275
- 25 Hu Y, Xu L, Shi M, et al. Universal gapless Dirac cone and tunable topological states in $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ heterostructures. *Phys Rev B*, 2020, 101: 161113
- 26 Jo N H, Wang L L, Slager R J, et al. Intrinsic axion insulating behavior in antiferromagnetic $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$. *Phys Rev B*, 2020, 102: 045130
- 27 Klimovskikh I I, Otrokov M M, Estyunin D, et al. Tunable 3D/2D magnetism in the $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ topological insulators family. *npj Quantum Mater*, 2020, 5: 54
- 28 Lu R, Sun H, Kumar S, et al. Half-magnetic topological insulator with magnetization-induced Dirac gap at a selected surface. *Phys Rev X*, 2021, 11: 011039
- 29 Liu C, Wang Y, Li H, et al. Robust axion insulator and Chern insulator phases in a two-dimensional antiferromagnetic topological insulator. *Nat Mater*, 2020, 19: 522–527
- 30 Ge J, Liu Y, Li J, et al. High-Chern-number and high-temperature quantum Hall effect without Landau levels. *Natl Sci Rev*, 2020, 7: 1280–1287
- 31 Ge J, Liu Y, Wang P, et al. Magnetization-tuned topological quantum phase transition in MnBi_2Te_4 devices. *Phys Rev B*, 2022, 105: L201404
- 32 Xu L, Mao Y, Wang H, et al. Persistent surface states with diminishing gap in $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ superlattice antiferromagnetic topological insulator. *Sci Bull*, 2020, 65: 2086–2093
- 33 Liu C, Wang Y, Yang M, et al. Magnetic-field-induced robust zero Hall plateau state in MnBi_2Te_4 Chern insulator. *Nat Commun*, 2021, 12: 4647
- 34 Ovchinnikov D, Huang X, Lin Z, et al. Intertwined topological and magnetic orders in atomically thin Chern insulator MnBi_2Te_4 . *Nano Lett*, 2021, 21: 2544–2550
- 35 Lai Y, Ke L, Yan J, et al. Defect-driven ferrimagnetism and hidden magnetization in MnBi_2Te_4 . *Phys Rev B*, 2021, 103: 184429

- 36 Chen K Y, Wang B S, Yan J Q, et al. Suppression of the antiferromagnetic metallic state in the pressurized MnBi_2Te_4 single crystal. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 094201
- 37 Shao J, Liu Y, Zeng M, et al. Pressure-tuned intralayer exchange in superlattice-like $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ topological insulators. *Nano Lett*, 2021, 21: 5874–5880
- 38 Zhang D, Shi M, Zhu T, et al. Topological axion states in the magnetic insulator MnBi_2Te_4 with the quantized magnetoelectric effect. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 206401
- 39 Hou F, Yao Q, Zhou C S, et al. Te-vacancy-induced surface collapse and reconstruction in antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *ACS Nano*, 2020, 14: 11262–11272
- 40 Amiraslanov I R, Aliev Z S, Askerova P A, et al. Crystal structure and Raman-active lattice vibrations of magnetic topological insulators $\text{MnBi}_2\text{Te}_4-n(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ ($n = 0, 1, \dots, 6$). *Phys Rev B*, 2022, 106: 184108
- 41 Ding L, Hu C, Feng E, et al. Neutron diffraction study of magnetism in van der Waals layered $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$. *J Phys D-Appl Phys*, 2021, 54: 174003
- 42 Li B, Yan J Q, Pajeroski D M, et al. Competing magnetic interactions in the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 167204
- 43 Tcakaev A, Rubrecht B, Facio J I, et al. Intermixing-driven surface and bulk ferromagnetism in the quantum anomalous Hall candidate $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$. *Adv Sci*, 2023, 10: 2203239
- 44 Hu C, Lien S W, Feng E, et al. Tuning magnetism and band topology through antisite defects in Sb-doped MnBi_4Te_7 . *Phys Rev B*, 2021, 104: 054422
- 45 Guan Y D, Yan C H, Lee S H, et al. Ferromagnetic MnBi_4Te_7 obtained with low-concentration Sb doping: a promising platform for exploring topological quantum states. *Phys Rev Mater*, 2022, 6: 054203
- 46 Zeugner A, Nietschke F, Wolter A U B, et al. Chemical aspects of the candidate antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Chem Mater*, 2019, 31: 2795–2806
- 47 Yuan Y, Wang X, Li H, et al. Electronic states and magnetic response of MnBi_2Te_4 by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Nano Lett*, 2020, 20: 3271–3277
- 48 Hu C, Gao A, Berggren B S, et al. Growth, characterization, and Chern insulator state in MnBi_2Te_4 via the chemical vapor transport method. *Phys Rev Mater*, 2021, 5: 124206
- 49 Huang Z, Du M H, Yan J, et al. Native defects in antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 121202
- 50 Liang Z, Luo A, Shi M, et al. Mapping Dirac fermions in the intrinsic antiferromagnetic topological insulators $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($n = 0, 1$). *Phys Rev B*, 2020, 102: 161115
- 51 Wu X, Li J, Ma X M, et al. Distinct topological surface states on the two terminations of MnBi_4Te_7 . *Phys Rev X*, 2020, 10: 031013
- 52 Souhay D, Nentwig M, Günther D, et al. Layered manganese bismuth tellurides with GeBi_4Te_7 - and $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ -type structures: towards multifunctional materials. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 9939–9953
- 53 Garnica M, Otrokov M M, Aguilar P C, et al. Native point defects and their implications for the Dirac point gap at $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(0001)$. *npj Quantum Mater*, 2022, 7: 7
- 54 Yan J Q. Perspective—The elusive quantum anomalous Hall effect in MnBi_2Te_4 : materials. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2022, 11: 063007
- 55 Liu Y, Wang L L, Zheng Q, et al. Site mixing for engineering magnetic topological insulators. *Phys Rev X*, 2021, 11: 021033
- 56 Yan C, Zhu Y, Miao L, et al. Delicate ferromagnetism in $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$. *Nano Lett*, 2022, 22: 9815–9822
- 57 Hao Y J, Liu P, Feng Y, et al. Gapless surface Dirac cone in antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys Rev X*, 2019, 9: 041038
- 58 Sass P M, Kim J, Vanderbilt D, et al. Robust A -type order and spin-flop transition on the surface of the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 037201
- 59 Sass P M, Ge W, Yan J, et al. Magnetic imaging of domain walls in the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Nano Lett*, 2020, 20: 2609–2614
- 60 Guo J, Wang H, Wang X, et al. Coexisting ferromagnetic–antiferromagnetic phases and manipulation in a magnetic topological insulator MnBi_4Te_7 . *J Phys Chem C*, 2022, 126: 13884–13893
- 61 Shi Y, Bai Y, Li Y, et al. Correlation between magnetic domain structures and quantum anomalous Hall effect in epitaxial MnBi_2Te_4 thin films. *Phys Rev Mater*, 2024, 8: 124202
- 62 McLaughlin N J, Hu C, Huang M, et al. Quantum imaging of magnetic phase transitions and spin fluctuations in intrinsic magnetic topological nanoflakes. *Nano Lett*, 2022, 22: 5810–5817
- 63 Vidal R C, Bentmann H, Facio J I, et al. Orbital complexity in intrinsic magnetic topological insulators MnBi_4Te_7 and $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$. *Phys Rev Lett*, 2021, 126: 176403
- 64 Tan A, Labracherie V, Kunchur N, et al. Metamagnetism of weakly coupled antiferromagnetic topological insulators. *Phys Rev Lett*, 2020, 124:

197201

- 65 Xie H, Wang D, Cai Z, et al. The mechanism exploration for zero-field ferromagnetism in intrinsic topological insulator MnBi_2Te_4 by Bi_2Te_3 intercalations. *Appl Phys Lett*, 2020, 116: 221902
- 66 Chen B, Wang D, Jiang Z, et al. Coexistence of ferromagnetism and topology by charge carrier engineering in the intrinsic magnetic topological insulator MnBi_4Te_7 . *Phys Rev B*, 2021, 104: 075134
- 67 Xie H, Fei F, Fang F, et al. Charge carrier mediation and ferromagnetism induced in $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ magnetic topological insulators by antimony doping. *J Phys D-Appl Phys*, 2021, 55: 104002
- 68 Wu J, Liu F, Liu C, et al. Toward 2D Magnets in the $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ bulk crystal. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001815
- 69 Stoner E C, Wohlfarth E P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil Trans Royal Soc Lond Ser A Math Phys Sci*, 1948, 240: 599–642
- 70 Krasnow R, Harbus F, Liu L L, et al. Scaling with respect to a parameter for the Gibbs potential and pair correlation function of the $S = \frac{1}{2}$ Ising model with lattice anisotropy. *Phys Rev B*, 1973, 7: 370–379
- 71 Deng H, Chen Z, Woloś A, et al. High-temperature quantum anomalous Hall regime in a $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ superlattice. *Nat Phys*, 2021, 17: 36–42
- 72 Jahangiri Z A, Alizade E H, Aliev Z S, et al. Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *J Vacuum Sci Tech B Nanotechnol MicroElectron-Mater Processing Measurement Phenomena*, 2019, 37: 062910
- 73 Zhang R X, Wu F, Das Sarma S. Möbius insulator and higher-order topology in $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 136407
- 74 Otrokov M M, Rusinov I P, Blanco-Rey M, et al. Unique thickness-dependent properties of the van der Waals interlayer antiferromagnet MnBi_2Te_4 films. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 107202
- 75 Chen B, Fei F, Zhang D, et al. Intrinsic magnetic topological insulator phases in the Sb doped MnBi_2Te_4 bulks and thin flakes. *Nat Commun*, 2019, 10: 4469
- 76 Tan H, Yan B. Distinct magnetic gaps between antiferromagnetic and ferromagnetic orders driven by surface defects in the topological magnet MnBi_2Te_4 . *Phys Rev Lett*, 2023, 130: 126702
- 77 Du M, Yan J, Cooper V R, et al. Tuning fermi levels in intrinsic antiferromagnetic topological insulators MnBi_2Te_4 and MnBi_4Te_7 by defect engineering and chemical doping. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2006516
- 78 Lüpke F, Kolmer M, Yan J, et al. Anti-site defect-induced disorder in compensated topological magnet $\text{MnBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_4$. *Commun Mater*, 2023, 4: 82
- 79 Yan J Q, Okamoto S, McGuire M A, et al. Evolution of structural, magnetic, and transport properties in $\text{MnBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_4$. *Phys Rev B*, 2019, 100: 104409
- 80 Li P, Yu J, Wang Y, et al. Electronic structure and topological phases of the magnetic layered materials MnBi_2Te_4 , MnBi_2Se_4 , and MnSb_2Te_4 . *Phys Rev B*, 2021, 103: 155118
- 81 Riberolles S X M, Zhang Q, Gordon E, et al. Evolution of magnetic interactions in Sb-substituted MnBi_2Te_4 . *Phys Rev B*, 2021, 104: 064401
- 82 Eremeev S V, Rusinov I P, Koroteev Y M, et al. Topological magnetic materials of the $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ van der Waals compounds family. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 4268–4277
- 83 Murakami T, Nambu Y, Koretsune T, et al. Realization of interlayer ferromagnetic interaction in MnSb_2Te_4 toward the magnetic Weyl semimetal state. *Phys Rev B*, 2019, 100: 195103
- 84 Mak K F, Shan J, Ralph D C. Probing and controlling magnetic states in 2D layered magnetic materials. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 646–661
- 85 Zhang S, Wang R, Wang X, et al. Experimental observation of the gate-controlled reversal of the anomalous Hall effect in the intrinsic magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 device. *Nano Lett*, 2019, 20: 709–714
- 86 Wang N, Kaplan D, Zhang Z, et al. Quantum-metric-induced nonlinear transport in a topological antiferromagnet. *Nature*, 2023, 621: 487–492
- 87 Gao A, Liu Y F, Qiu J X, et al. Quantum metric nonlinear Hall effect in a topological antiferromagnetic heterostructure. *Science*, 2023, 381: 181–186
- 88 Zhao Y F, Zhou L J, Wang F, et al. Even-odd layer-dependent anomalous Hall effect in topological magnet MnBi_2Te_4 thin films. *Nano Lett*, 2021, 21: 7691–7698
- 89 Bai Y, Li Y, Luan J, et al. Quantized anomalous Hall resistivity achieved in molecular beam epitaxy-grown MnBi_2Te_4 thin films. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwad189
- 90 Zhang H, Xu C Q, Lee S H, et al. Thermal and thermoelectric properties of an antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Phys Rev B*, 2022, 105: 184411
- 91 Cui J, Lei B, Shi M, et al. Layer-dependent magnetic structure and anomalous Hall effect in the magnetic topological insulator MnBi_4Te_7 . *Nano Lett*, 2023, 23: 1652–1658
- 92 Gao A, Liu Y F, Hu C, et al. Layer Hall effect in a 2D topological axion antiferromagnet. *Nature*, 2021, 595: 521–525
- 93 Li Y, Wang Y, Lian Z, et al. Fabrication-induced even-odd discrepancy of magnetotransport in few-layer MnBi_2Te_4 . *Nat Commun*, 2024, 15: 3399

- 94 Padmanabhan H, Poore M, Kim P K, et al. Interlayer magnetophononic coupling in MnBi_2Te_4 . *Nat Commun*, 2022, 13: 1929
- 95 Lei C, MacDonald A H. Kerr, Faraday, and magnetoelectric effects in MnBi_2Te_4 thin films. *Phys Rev B*, 2023, 108: 125424
- 96 Bartram F M, Leng Y C, Wang Y, et al. Ultrafast coherent interlayer phonon dynamics in atomically thin layers of MnBi_2Te_4 . *npj Quantum Mater*, 2022, 7: 84
- 97 Fonseca J, Diederich G M, Ovchinnikov D, et al. Anomalous second harmonic generation from atomically thin MnBi_2Te_4 . *Nano Lett*, 2022, 22: 10134–10139
- 98 Qiu J X, Tzschaschel C, Ahn J, et al. Axion optical induction of antiferromagnetic order. *Nat Mater*, 2023, 22: 583–590
- 99 Sun Z, Yi Y, Song T, et al. Giant nonreciprocal second-harmonic generation from antiferromagnetic bilayer CrI_3 . *Nature*, 2019, 572: 497–501
- 100 Xue F, Wang Z, Hou Y, et al. Control of magnetic properties of MnBi_2Te_4 using a van der Waals ferroelectric $\text{III}_2\text{–VI}_3$ film and biaxial strain. *Phys Rev B*, 2020, 101: 184426
- 101 Yu G, Tang C, Tian Z, et al. Ferroelectrically switchable magnetic multistates in $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ and $\text{MnSb}_2\text{Te}_4(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ ($n = 0, 1$) thin films. *Phys Rev B*, 2023, 108: 014106
- 102 Rodriguez-Vega M, Lin Z X, Leonardo A, et al. Light-driven topological and magnetic phase transitions in thin layer antiferromagnets. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 4152–4158
- 103 Qiu J X, Ghosh B, Schütte-Engel J, et al. Observation of the axion quasiparticle in 2D MnBi_2Te_4 . *Nature*, 2025, 641: 62–69
- 104 Pei C, Xia Y, Wu J, et al. Pressure-induced topological and structural phase transitions in an antiferromagnetic topological insulator. *Chin Phys Lett*, 2020, 37: 066401
- 105 Guo W T, Huang L, Yang Y, et al. Pressure-induced topological quantum phase transition in the magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *New J Phys*, 2021, 23: 083030
- 106 Meiklejohn W H, Bean C P. New magnetic anisotropy. *Phys Rev*, 1956, 102: 1413–1414
- 107 Chong S K, Cheng Y, Man H, et al. Intrinsic exchange biased anomalous Hall effect in an uncompensated antiferromagnet MnBi_2Te_4 . *Nat Commun*, 2024, 15: 2881
- 108 Chen B, Liu X, Li Y, et al. Even–odd layer-dependent exchange bias effect in MnBi_2Te_4 Chern insulator devices. *Nano Lett*, 2024, 24: 8320–8326
- 109 Yang S, Xu X, Gao Y, et al. Defect-assisted domain nucleation drives unique exchange-bias phenomena in MnBi_2Te_4 . *Phys Rev X*, 2024, 14: 041024
- 110 Zang Z, Xi M, Tian S, et al. Exchange bias effects in ferromagnetic MnSb_2Te_4 down to a monolayer. *ACS Appl Electron Mater*, 2022, 4: 3256–3262
- 111 Fang J Z, Cui H N, Wang S, et al. Exchange bias in the van der Waals heterostructure $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. *Phys Rev B*, 2023, 107: L041107
- 112 Fu H, Liu C X, Yan B. Exchange bias and quantum anomalous Hall effect in the $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CrI}_3$ heterostructure. *Sci Adv*, 2020, 6: eaaz0948
- 113 Ying Z, Chen B, Li C, et al. Large exchange bias effect and coverage-dependent interfacial coupling in $\text{CrI}_3/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ van der Waals heterostructures. *Nano Lett*, 2022, 23: 765–771
- 114 Lian B, Liu Z, Zhang Y, et al. Flat Chern band from twisted bilayer MnBi_2Te_4 . *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 126402
- 115 Xiao C, Tang J, Zhao P, et al. Chiral channel network from magnetization textures in two-dimensional MnBi_2Te_4 . *Phys Rev B*, 2020, 102: 125409
- 116 Tokura Y, Yasuda K, Tsukazaki A. Magnetic topological insulators. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 126–143
- 117 Feng T, Wang P, Wu D. Spin Hall magnetoresistance in metal/ferromagnetic insulator heterostructures (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2993–3004 [丰韬, 王鹏, 吴镒. 金属/铁磁绝缘体异质结中的自旋霍尔磁电阻. 科学通报, 2022, 67: 2993–3004]

Summary for “磁性拓扑绝缘体 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 研究综述”

Review on the magnetic topological insulator $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$

Shiqi Yang¹ & Yu Ye^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

² Collaborative Innovation Centre of Quantum Matter, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: ye_yu@pku.edu.cn

The emergence of topological insulators (TIs) has brought about a paradigm shift in our understanding of quantum phenomena. Magnetic topological insulators (MTIs) of the $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ family, including MnBi_2Te_4 ($n=0$), MnBi_4Te_7 ($n=1$), $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ($n=2$), and $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ ($n=3$), etc., have attracted extensive research interest in the field of condensed matter physics due to their combination of intrinsic magnetism and nontrivial band topology. This class of intrinsic magnetic topological insulators provides an ideal platform for studying topological order and its interactions with magnetic order, spin-orbit coupling, and charge degrees of freedom, as well as the modulation of its magnetic structure. The understanding and manipulation of its magnetism is the basis for further exploring its novel states, and is of great significance for the in-depth understanding of quantum physics and the development of quantum technology applications. This paper reviews the experimental and theoretical studies on magnetism in crystals and thin films of $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($n=0, 1, 2, 3$) family of materials in recent years, including the evolution of their magnetic ground states, the modulation of magnetism by substitutional defects, the effective regulation of magnetic structures by external fields, and the exchange-bias phenomenon under various mechanisms. Firstly, crystal growth via flux or chemical vapor transport inherently introduces antisite defects, vacancies, and stacking faults, profoundly impacting magnetism. As n increases, neutron diffraction and STEM-EELS reveal rising defect complexity, driving magnetic ground-state evolution: A-type antiferromagnetic (AFM) order dominates in MnBi_2Te_4 , while coexisting ferromagnetic (FM)-AFM phases emerge in MnBi_4Te_7 and $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, transitioning to pure FM in $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ due to weakened interlayer exchange. High-field magnetization uncovers defect-mediated interactions, such as strong AFM coupling between Mn and Mn_{Bi} sites requiring ~ 50 T for alignment. Sb doping further modulates carrier types and exchange interactions, enabling topological phase transitions (e.g., AFM TI to FM axion insulator). Secondly, in the 2D limit, mechanical exfoliation enables few-layer samples exhibiting odd-even layer-dependent magnetism. Advanced probes—including magneto-optical Kerr effect (MOKE), reflective magnetic circular dichroism (RMCD), and magneto transport measurements—quantify layer-resolved spin configurations, revealing multi-step spin-flop transitions and critical fields sensitive to n and thickness. Odd-layer MnBi_2Te_4 hosts uncompensated moments, facilitating zero-field QAH (quantized to $0.97h/e^2$ at 1.4 K), whereas even-layers realize axion insulator states protected by PT symmetry. However, challenges persist: chemical disorder and surface degradation cause discrepancies between theory and experiments. Thirdly, external stimuli provide powerful control knobs: electric gating shifts Fermi levels to stabilize QAH; circularly polarized light selectively flips AFM domains via axion-field interactions; hydrostatic pressure tunes interlayer exchange, inducing AFM to FM transitions in $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ at 1.5 GPa; exchange bias (EB) arises in odd-layer devices originated from the interactions between intrinsic and defect-induced magnetic domains without the need of a field-cooling process, enabling programmable H_E via field-sweep protocols. Outstanding puzzles include the origin of uncompensated moments in even-layer systems, the precise interplay between magnetic phase transitions and topological states, and defect impacts on few-layer magnetism. Future efforts must prioritize high-purity crystal growth, interfacial engineering in heterostructures, and techniques like NV-center microscopy to correlate defects with quantum transport. Resolving these issues will accelerate applications in spintronics and topological quantum computation.

magnetic topological insulator, $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, magnetism, defects, exchange bias

doi: [10.1360/CSB-2025-0405](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0405)