

化学輸送法による高移動度磁性ワイル半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 薄片の作製

工学系研究科物理工学専攻 博士課程3年 藤代有絵子・田中未羽子

著者

藤代有絵子：十倉研究室所属。博士課程ではトポロジカル磁気構造をもつ物質の合成と磁気輸送特性の測定を行っている。本研究では化学輸送法による薄片成長と電気伝導測定を行った。

田中未羽子：中村研究室所属。博士課程ではグラフェンの量子ホール磁性状態における電荷中性流発生や相転移の実験を行っている。本研究では化学輸送法で得られた薄片のデバイス化を行った。

要旨

磁性ワイル半金属は磁性による時間反転対称性の破れに起因するワイル点（価電子帯と伝導体がゼロギャップで接する点）と、その周りでの線形分散のバンド構造（ディラックコーン）を持つ3次元物質であり、ワイル点周りのベリー曲率に起因して大きい磁気抵抗、高い移動度、異常ホール効果、カイラル磁気効果といった興味深い物性を示す[1-3]。シャンドライト化合物である $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ はカゴメ格子の層状物質で、磁性ワイル半金属としてこれまでに知られている物質の中でも最大の異常ホール伝導度が観測されている[4-6]。またワイル点以外のバンド由来のキャリアが少ないため、ワイル電子の振る舞いを研究するのに最も適した物質である。この物質の薄膜化が試みられてきたが、バルク単結晶に比べて移動度が低いものしか得られていなかった。

我々はブリッジマン法で作成した単結晶を原料に化学輸送法（Chemical Vapor Transport, CVT 法）を行い純度の高い高移動度の薄片（厚さ 250 nm）を作製し、電気伝導測定を行った。移動度は磁性ワイル半金属としては最高の $2600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に達した。異常ホール伝導度も $1400 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と大きな値が観測され、バンド計算との比較からホールドープによってフェルミエネルギーが異常ホール伝導度が最大となる場所に最適化されていることが分かった。今後 CVT 法の条件を工夫することで、さらに薄い薄片の作製も期待される。本研究は Nano Letters に掲載された（DOI: [10.1021/acs.nanolett.0c02962](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02962)）。

研究背景と概要

磁性ワイル半金属は磁性による時間反転対称性の破れに起因するワイル点（価電子帯と伝導体がゼロギャップで接する点）と、その周りでの線形分散のバンド構造（ディラックコーン）を持つ3次元物質である。ワイル点周りでは波動関数の曲率であるベリー曲率が有限となるために、内因性（バンド構造由来）の異常ホール効果を示す[2]。また、磁性ワイル半金属を2次元化すると異常ホール効果が量子化すると考えられている[3]。量子異常ホ

ール効果が見られる磁性ドーフトポロジカル絶縁体[7,8]に比べて内因的磁性をもつワイル半金属は空間的な乱れが少なく、比較的高温で量子異常ホール効果の発現が期待されている。

シャンダイト化合物である $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ はカゴメ格子の層状物質であり[9] (図 1 a)、180 K で強磁性転移を示す。ワイル点がフェルミエネルギーの近くに存在し、またトポロジカルに自明なバンドに起因するフェルミ面が小さいため大きい異常ホール伝導度が観測されている[4-6]。大きい異常ホール伝導度と層状の結晶構造をもつことから、2次元系における量子異常ホール効果の観測にもっとも適した物質である。

近年この物質の2次元化の試みが精力的になされている。集束イオンビーム加工によるトップダウン的方法[10]、分子線エピタキシー (MBE) [11]やスパッタリング蒸着[12]といったボトムアップ的方法などが報告されているがいずれも2次元極限には至っておらず、またバルク結晶に比べて不純物が多く、移動度や異常ホール伝導度が低い。2次元極限での量子異常ホール効果などの現象を観測するためには高品質な薄膜成長の手法を確立することが必要である。

そこで我々は化学輸送法を用いた薄片作製を行った。化学輸送法ではバルク試料の成長だけでなく、遷移金属ダイカルコゲナイドで報告されているように単原子層や数原子層の作製も可能であるが、比較的層間の結合が強い $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ においても大面積の薄片を得ることができた[13-15]。また化学輸送法では、対象物質を原料とするため、各元素ごとの蒸着が必要な、MBE やスパッタリングなどの薄膜作成法に比べて結晶性の良い均質な試料作製が可能である。本研究では250 nmの厚さの薄片に対し、電気伝導測定を行った。移動度は磁性ワイル半金属として最高値の $2600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、バルクよりも大きな異常ホール伝導度も観測された。

実験方法

1, CVT 法による薄片作成

ブリッジマン法で作成した $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 単結晶を砕いたものを原料として使用した。輸送材のヨウ素と原料を直径9mm、長さ13cmの石英管に入れ、 1×10^{-4} Pa以下の真空度で密閉した。石英管を温度勾配が制御できる3ゾーン管状炉に入れ、温度反転により不純物を取り除く下処理をしたのち、 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ — $850 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度勾配下で約120時間成長を行った(図 1b)。

2, 薄片の固定と電極作成

CVT法で作成した薄片を常温のサーマルリリーステープ(熱を加えると粘着力がなくなるテープ)で試験管から剥がし、 SiO_2 基板上に貼り付けた(図 1 c)。 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ に熱することでサーマルリリーステープの粘着力がなくなり SiO_2 基板上に薄片が転写される。基板上的薄片上に電極を作製するにあたり、PMMA(poly methyl methacrylate)をレジストを用いた電子線リソグラフィと金属(Ti/Au)蒸着による方法では導通が取れなかった。レジスト

が現像しきれていない可能性を考慮し、レジスト現像後にプラズマエッチングやウェットエッチング等を試みたものの導通は取れず、レジストの塗布そのものが試料に悪影響を与えていると推察される。そこで薄片の転写後レジストを塗布せずに基板全体に 600 nm の厚さの金をまず蒸着した。その後電子線リソグラフィーで電極部分をマスクするパターンを作製したのち、ヨウ化カリウムに 44 秒漬けて不要な部分の金を溶かすことで電極を作製した。この方法で厚さ 250nm の薄片 (図 1d) に良好な導通をとることができた (図 2a)。厚さ 100nm 以下の薄片 (図 1e,f) では導通が取れなかった。

3, 電気伝導測定

電気伝導測定は Quantum Design PPMS で行った。磁場は常に面直 (c 軸と平行) である。移動度とキャリア密度を求めるために 2 キャリアドルーデモデル

$$\sigma_{xy} = \frac{\mu_e^2 n_e e B}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{\mu_h^2 n_h e B}{1 + \mu_h^2 B^2}$$

を用いた。ここで μ_e と μ_h は電子とホール移動度、 n_e と n_h は電子密度とホール密度である。

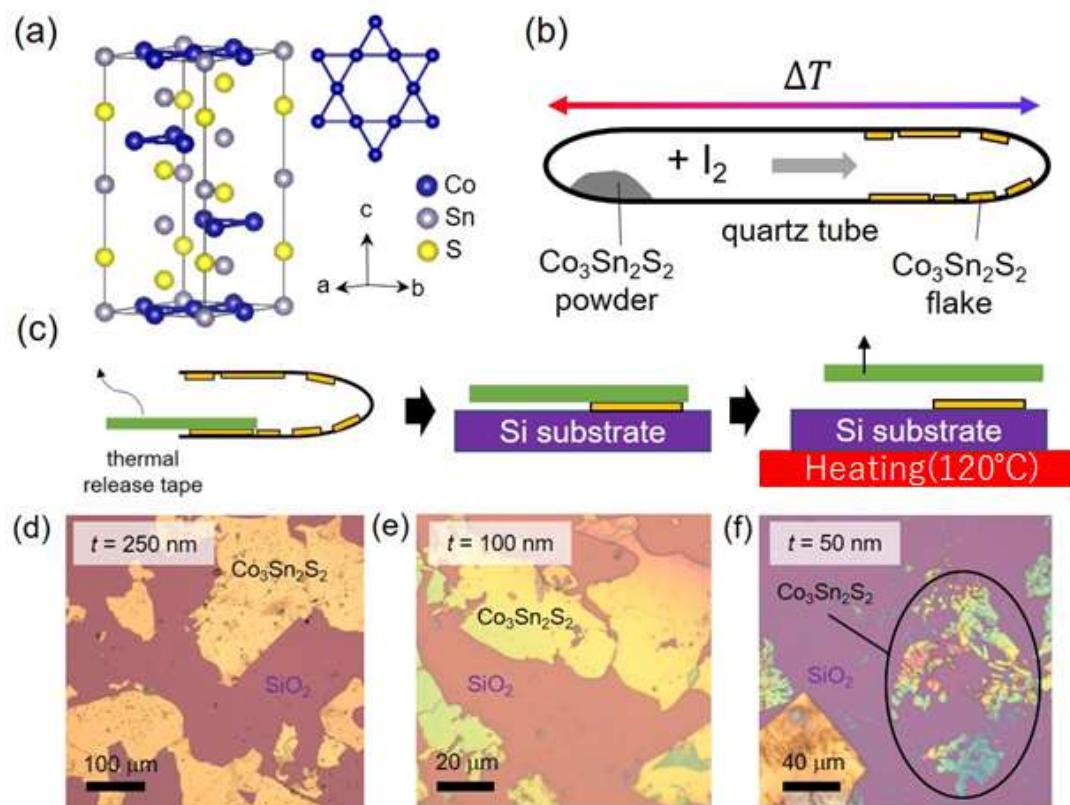


図 1 : $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 薄片の化学輸送法による成長

(a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の結晶構造

(b) 化学輸送法の模式図

(c) 薄片の基板への転写方法の

(d-f) 厚さ 250 nm(d), 100nm(e), 50 nm(f)の薄片の光学顕微鏡像

結果と考察

無磁場下で冷却したときの縦抵抗率の温度依存性を図 2 b に示す。どの試料も先行研究と同じ 180 K 付近で強磁性転移に由来するキック構造を示した。残留抵抗値は先行研究のバルク結晶のものよりも小さく [4,5,16]、不純物の少ない均質な試料が作成できていることがわかる。また本物質では半金属特有の electron-hole compensation による面直磁場に対する磁気抵抗（その大きさは移動度に比例する）が現れることが知られているが、本研究の試料での electron-hole compensation による磁気抵抗率は 2 K で 150% 以上と巨大であり移動度が高いことを示唆する（図 2c）。図 2d にホール抵抗率の磁場依存性を示す。保持力の大きさはバルクの 18 倍程度であり、薄膜における先行研究でも同様に保持力増大が観測されている [11,12]。

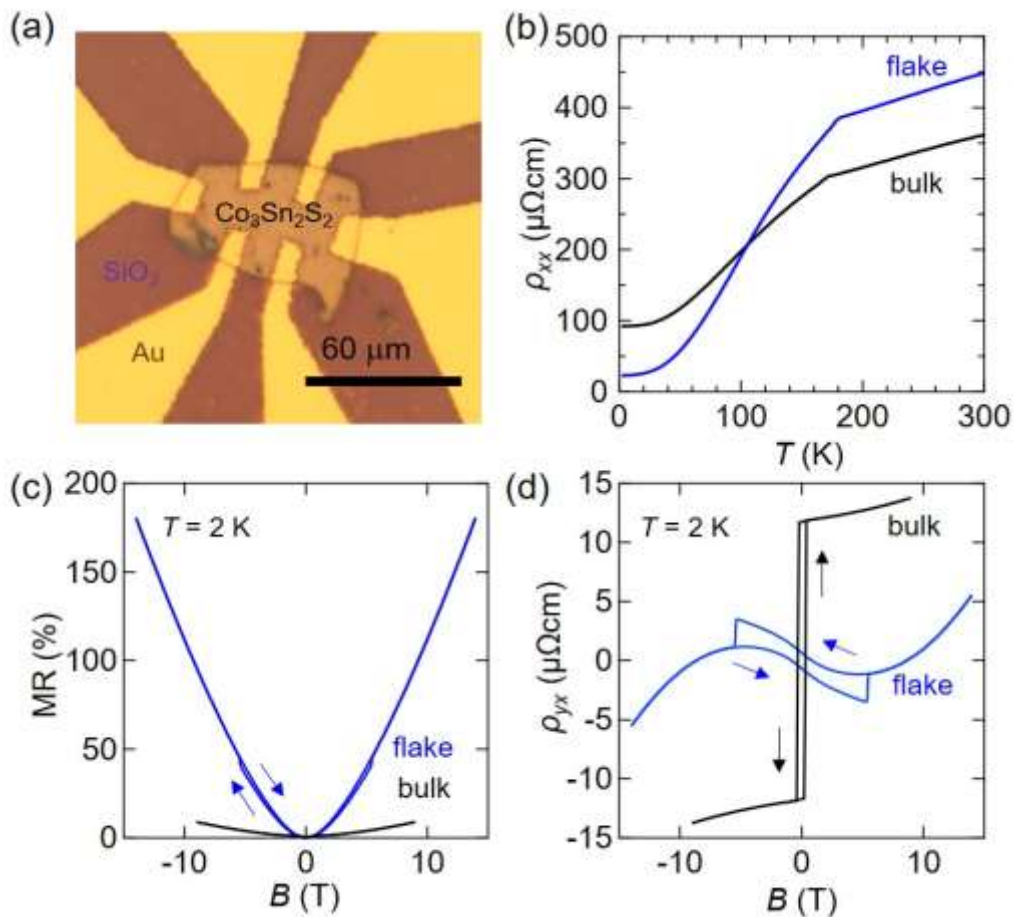


図 2：バルク試料と薄片試料における抵抗率

(a) 厚さ 250nm の薄片デバイスの光学顕微鏡像

(b) 無磁場下における縦抵抗率の温度依存性

(c,d) 温度 2K における縦抵抗率 (c) とホール抵抗率 (d) の面直磁場依存性

図3 a にホール伝導度の面直磁場依存性を示す。磁場依存しない異常ホール伝導度のヒステリシスに加えて、低温では磁場に対して非線形な正常ホール効果が見られる。磁場依存しない異常ホール伝導度を差し引いた正常ホール効果の成分は2キャリアのドルーデモデルでフィッティングできる(図3a 破線)。フィッティングパラメータは電子移動度 $\mu_e = 2579 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ホール移動度 $\mu_h = 159 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 電子密度 $n_e = 1.53 \times 10^{19} / \text{cm}^3$, ホール密度 $n_h = 3.37 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ (表1)となった。電子移動度は磁性をもつトポロジカル物質でこれまで報告された中で最大値である(e.g., GdPtBi ($\sim 1,500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [17], MnBi₂Te₄ flake ($\sim 1,100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [18], Co₂MnGa ($\sim 35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [19])。

異常ホール伝導度と異常ホール角 $\sigma_{xy}^A / \sigma_{xx}$ の温度依存性を図3 b に示す。異常ホール伝導度は160 K 以下でほぼ一定であり、ベリー曲率によって生じていることを示唆する結果である。異常ホール伝導度の値は先行研究で報告されている500~1400 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [4,5,10,11,16]と比べてほぼ同じか少し大きい値となった。異常ホール効果に対する外因性機構の寄与を調べるために ρ_{xx} と ρ_{yx} のスケーリング関係を調べた[10]。磁場ゼロにおけるホール抵抗率は $\rho_{yx} = (\alpha\rho_{xx} + \beta\rho_{xx}^2) \cdot M$ と表されることが知られており、第一項がスキュー散乱、第二項がサイドジャンプと内因性機構の和である。図3 c からバルクの先行研究と同じく[5,20] スキュー散乱の寄与はほとんどないことがわかった。

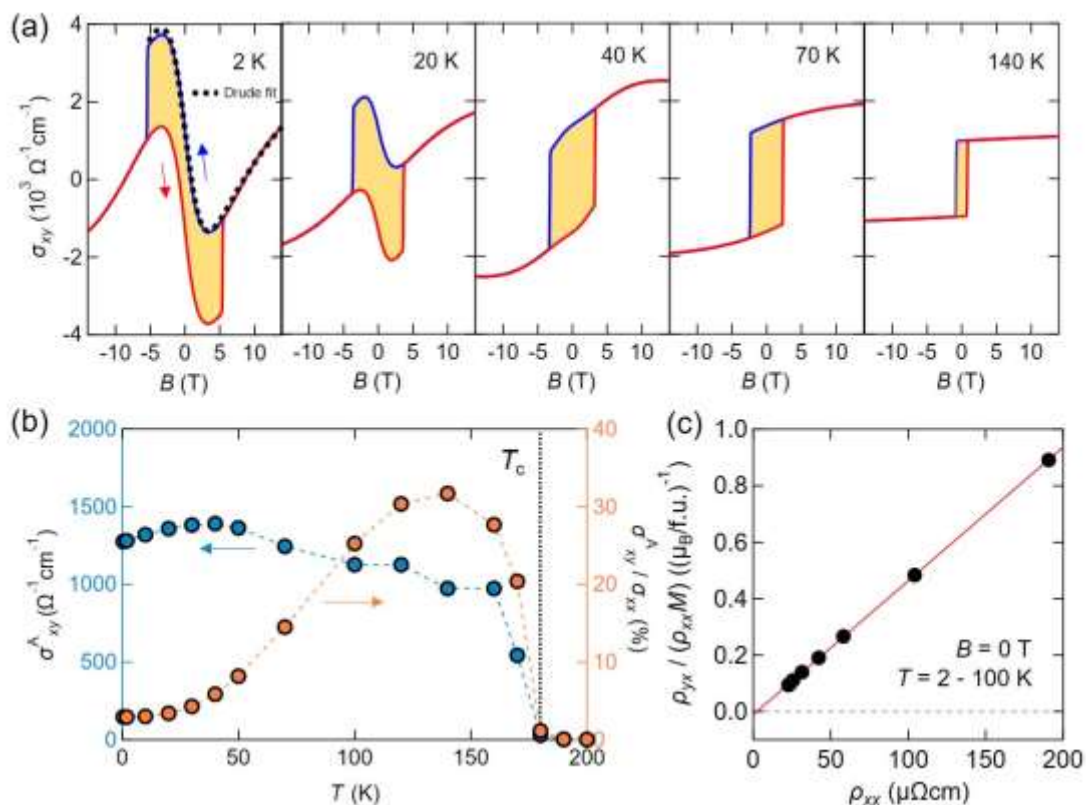


図3：高い電子移動度と大きい異常ホール伝導度

(a) ホール伝導度の面直磁場依存性。黄色い影は異常ホール伝導度の部分を表す。破線は

正常ホール効果のドルーデモデルによるフィッティング。

- (b) 異常ホール伝導度と異常ホール角の温度依存性。
- (c) ホール抵抗率のスケーリング関係。傾きがサイドジャンプ+内因性の寄与、切片がスキャタリングの寄与を表す。磁化 M はバルク試料で測定した値を用いた。

$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	μ_e (cm^2/Vs)	μ_h (cm^2/Vs)	n_e ($/\text{cm}^3$)	n_h ($/\text{cm}^3$)	Ref
bulk (flux)	730	640	7.6×10^{19}	9.3×10^{19}	[4]
bulk (CVT)	1796	1768	8.4×10^{19}	8.8×10^{19}	[20]
bulk (Bridgman)	574	532	5.3×10^{19}	4.7×10^{19}	This work
thin flake (CVT)	2579	155	1.5×10^{19}	3.4×10^{20}	

表 1：先行研究と本研究での移動度とキャリア密度。温度はすべて 2 K。

高い電子移動度と大きい異常ホール伝導度を統一的に理解するために東北大の是恒先生、東大の有田先生、見波博士らにバンド計算を依頼した。スピン軌道相互作用をゼロとした時のバンド構造は Γ -L と L-U パスに見られるように、ノーダルリングに沿って線形のバンド交差を示す。スピン軌道相互作用を含めるとワイル点を除いたノーダルリングにギャップが開く。ワイル点はフェルミエネルギーの 60meV 上に位置する。ドーピングされていない試料では電子密度とホール密度はほぼ同じであるが、[4,16]今回作製した薄片試料では電子密度がホール密度より小さく、ホールドーピングによってフェルミエネルギーが 30 meV 程度下がっていると考えられる。図 4 c を見ると、フェルミエネルギーが -30meV のとき異常ホール伝導度が最大化されることがわかる。これは、フェルミエネルギーがノーダルリングのギャップの最下点に近づくことでノーダルリング由来のベリー曲率が増大するからである [20]。

しかし計算された異常ホール伝導度は最大でも $1,150 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ であり、実験値より小さい。考えられる可能性のひとつとして挙げられるのは 2次元化による厚み方向の閉じ込めの効果である。厚さ 250nm はフェルミ波長 10nm 程度に比べて大きく 2次元極限には程遠いが、平均自由行程 150 nm 程度とは近い。厚さが平均自由行程程度になったことで定在波が生じ、バンド構造が変調されている可能性がある。様々な厚さの試料を作製し厚さ依存性を調べることでこのような可能性を検証できるはずである。

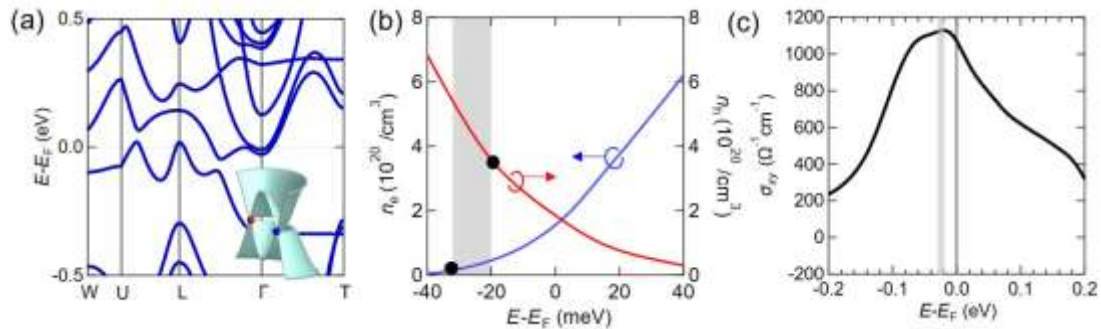


図4：Co₃Sn₂S₂のバンド構造の計算

- (a) スピン軌道相互作用を考慮して計算された Co₃Sn₂S₂ のバンド構造。格子定数は実験で求められた値を用いた。
- (b) キャリア密度のエネルギー依存性の計算。黒丸は本研究の厚さ 250nm の薄片で観測された値を表す。灰色の領域は実験値から推定した本薄片のフェルミエネルギーの範囲を示す。
- (c) 異常ホール伝導度のエネルギー依存性の計算。E=-20~30 meV 付近で最大値をとることがわかる。灰色の領域は(b)から推定される本薄片のフェルミエネルギー。

結論と展望

本研究では化学輸送法を用いて非常に高品質な磁性ワイル半金属 Co₃Sn₂S₂C 薄片を作製することに成功した。磁性トポロジカル物質としては最高の電子移動度とホールドープによって増大した異常ホール伝導度を観測した。

今後、化学輸送法の成長条件を最適化することでより薄い試料の作製が期待される。例えば成長時間を短くしたり、成長速度を遅くするためにヨウ素の代わりに他の輸送材を使ったりする方法が考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり指導教官である工学系物理工学専攻の十倉好紀教授、中村泰信教授及び理研の樽茶清悟教授に多大なご支援とご指導をいただいたことを深く感謝いたします。研究を進める上で物理工学専攻の金澤直也講師、理研の山本倫久チームリーダー、物理工学専攻の茂木将孝様に多くの有益なアドバイスをいただきました。化学輸送法に関しては理研の金子良夫上級技師にご指導とご協力をいただきました。デバイス化に関しては物理工学専攻の横澤峻元様にアドバイスをいただきました。バンド計算に関しては理学系物理学専攻の見波将博士、東北大学の是恒隆教授、工学系物理工学専攻の有田亮太郎教授にご協力をいただきました。MERIT の副指導教員である新領域創成科学研究科の芝内孝禎教授と理学系研究科の島野亮教授にも本研究の提案を許可いただけたことに感謝いたします。最後に共同研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに心より感謝いたします。

参考文献

- [1] Armitage, N. P., Mele, E. J. & Vishwanath, A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015001 (2018)
- [2] Nagaosa, N., Sinova, J., Onoda, S., MacDonald, A. H. & Ong, N. P. Anomalous Hall effect, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010)
- [3] Xu, G., Weng, H., Wang, Z., Dai, X. & Fang, Z. Chern semimetal and the quantized anomalous Hall effect in HgCr_2Se_4 , *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186806 (2011)
- [4] Liu, E. *et al.* Giant anomalous Hall effect in a ferromagnetic kagome-lattice semimetal. *Nat. Phys.* **14**, 1125 (2018)
- [5] Wang, Q. *et al.* Large intrinsic anomalous Hall effect in half-metallic ferromagnet $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ with magnetic Weyl fermions. *Nat. Commun.* **9**, 3681 (2018)
- [6] Liu, D. F. *et al.* Magnetic Weyl semimetal phase in a Kagomé crystal. *Science* **365**, 1282 (2019)
- [7] Yu, R. *et al.* Quantum anomalous Hall effect in magnetic topological insulators. *Science* **329**, 5987 (2010)
- [8] Chang, C. -Z. *et al.* Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator. *Science* **340**, 167 (2013)
- [9] Weihrich, R. & Anusca, I & Zabel, M. Half-antiperovskites: Structure and type-antitype relations of Shandites $\text{M}_{3/2}\text{AS}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{A} = \text{In}, \text{Sn}$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 1463 (2005)
- [10] Geishendorf, K. *et al.* Magnetoresistance and anomalous Hall effect in micro-ribbons of the magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 092403 (2019)
- [11] Li, S. *et al.* Epitaxial growth and transport properties of magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ thin films. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 126 (2020)
- [12] Fujiwara, K. *et al.* Ferromagnetic $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ thin films fabricated by co-sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 050912 (2019)
- [13] Wang, J. *et al.* Controlled synthesis of two-dimensional 1T- TiSe_2 with charge density wave transition by

chemical vapor transport. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 16216 (2016)

[14] Hu, D. *et al.* Two-dimensional semiconductor grown by chemical vapor transport. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 1 (2017)

[15] Grönke, M. *et al.* Chemical vapor growth and delamination of α -RuCl₃ nanosheets down to the monolayer limit. *Nanoscale*. **10**, 19014 (2018)

[16] Ding, L. *et al.* Intrinsic anomalous Nernst effect amplified by disorder in a half-metallic semimetal. *Phys. Rev. X*. **9**, 041061 (2019)

[17] Hirschberger, M. *et al.* The chiral anomaly and the thermopower of Weyl fermions in the half-Heusler GdPtBi. *Nat. Mater.* **15**, 1161 (2015)

[18] Lee, S. H. *et al.* Transport evidence for a magnetic-field induced ideal Weyl state in antiferromagnetic topological insulator Mn(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₄. arXiv:2002.10683

[19] Belopolski, I. *et al.* Discovery of topological Weyl fermion lines and drumhead surface states in a room temperature magnet. *Science* **365**, 1278 (2019)

[20] Zhou, H. *et al.* Enhanced anomalous Hall effect in the magnetic topological semimetal Co₃Sn_{2-x}In_xS₂. *Phys. Rev. B* **101**, 125121 (2020)