

研究終了報告書

「薄膜技術を駆使したトポロジカル半金属の非散逸伝導機能の開拓」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：打田 正輝

1. 研究のねらい

三次元トポロジカル半金属相の存在は2007年に村上によって提唱されていたが、2014年になりその代表的物質として Cd_3As_2 がディラック点及び表面状態をもつことが実験的に確認された。本研究者は、その理想的なバンド構造を利用したエレクトロニクス応用に可能性を見出し、高品質薄膜の作製を進めてきた。独自の高温アニール技術によってバルク試料を凌駕する高い結晶性と移動度を実現し、二次元薄膜における量子ホール効果の観測に初めて成功した。元素置換とゲート制御を組み合わせることで電荷中性点を含む広範囲のキャリア濃度制御にも成功し、本さきがけ研究の開始時点で Cd_3As_2 の材料特有の課題はほぼ解決されたと言える。

本研究では、特にワイル点に代表されるトポロジカル半金属特有の電子状態について、エレクトロニクス応用につながる非散逸伝導機能の開拓を目指した。本研究開始時点でもトポロジカル半金属の量子輸送特性については多くの理論提案がなされてきたが、トポロジカル絶縁体と比較してその実証が進んでいるとは言い難かった。特に、トポロジカル半金属表面特有の輸送現象として提唱されたワイル軌道については、様々な軌道運動状態の可能性が理論的に提唱されており、実験的検証が待たれる状況にあった。本研究では、トポロジカルディラック半金属相が実現すると考えられる三次元 Cd_3As_2 試料の高品質化について地道な努力を進め、トポロジカル半金属表面に由来する量子化伝導状態の観測とその運動状態の解明を目指した。

また、本研究では、Euを含む磁性ワイル半金属 $EuCd_2Sb_2$ にも着目した。磁性ワイル半金属については他の材料系を中心として薄膜研究が盛んになってきたが、 $EuCd_2Sb_2$ は自明なバルクバンドを持たず薄膜の成長方向にのみワイル点を持つため、ワイル点由来の輸送特性を調べる上で格好の材料系であるほか、これまでの Cd_3As_2 の研究で明らかになってきた量子閉じ込め効果を活用できる可能性も期待される。本さきがけ研究では、これらの材料系に着目し薄膜技術を駆使することで、トポロジカル半金属材料が潜在的にもつ新しい非散逸伝導機能の開拓を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

代表的なトポロジカルディラック半金属である Cd_3As_2 について、独自の成膜技術を改良することで高い平坦性をもつ薄膜試料を作製し、表面における伝導とその量子化の観測に成功した。観測された量子ホール状態は、二次元的であることに加えて、温度依存性から得られる有効質量がバルクの値よりもずっと大きいこと、Znドーピングによる通常の半導体への転移に伴って消失することから、トポロジカルディラック半金属の表面状態が量子化したものであること

を明らかにした。

次に、この表面量子ホール効果における具体的な軌道運動状態を調べるために、デュアルゲート型のトランジスタ構造を作製し、試料表裏のキャリア濃度を電界によって独立に制御する実験を試みた。試料表裏に配置したトップゲートとバックゲートの電圧を独立に掃引し、量子化したホール抵抗値の変化をマッピングした結果、従来型のサイクロトロン軌道において予測されるチェッカーボード状のパターンではなく、ストライプ状のパターンを描くことを発見した。これにより、トポロジカル半金属での量子化伝導が、試料の表(おもて)面と裏面の電子状態が結合したワイル軌道の空間分布を持つことを世界で初めて明らかにした。これまで二次元系でのみ観測されてきた量子ホール効果が、三次元的な電子状態を持つトポロジカル半金属に拡張される背景には、空間的に離れた表面状態の間での散逸のない電子の行き来を可能とするワイル軌道特有のメカニズムがあると解釈される。

磁性ワイル半金属 EuCd_2Sb_2 についても、原料や基板を工夫した独自の分子線エピタキシー成長により、単結晶薄膜の作製に初めて成功した。その異常ホール角はバルク試料で報告されている値と比較して大きく増大し、フェルミレベルをワイル点のエネルギーに調節することで0.1を超えるまでになることが明らかになった。さらに、Euを取り入れたII-V族の分子線エピタキシー成長を行う中で、三角格子磁性半導体 EuAs の開発に成功した。反強磁性転移温度よりもはるかに高温から巨大な磁気抵抗効果が現れ、伝導キャリアと局在スピン間に強い結合があるのみならず、強いスピンゆらぎがあることが明らかになった。特に、磁気秩序温度以上において巨大な異常ホール効果が現れ、半導体におけるホッピング伝導を考慮したスピクラスタによるスキュー散乱モデルでその温度依存性も説明できることがわかった。

(2) 詳細

研究テーマ A「トポロジカルディラック半金属薄膜における表面量子ホール機能の実証」

トポロジカル半金属においては、その表面状態がワイル点をつなぐアーク状になっているために特殊なサイクロトロン運動を示すことが理論的に予測されてきた。これまで本さがけ研究

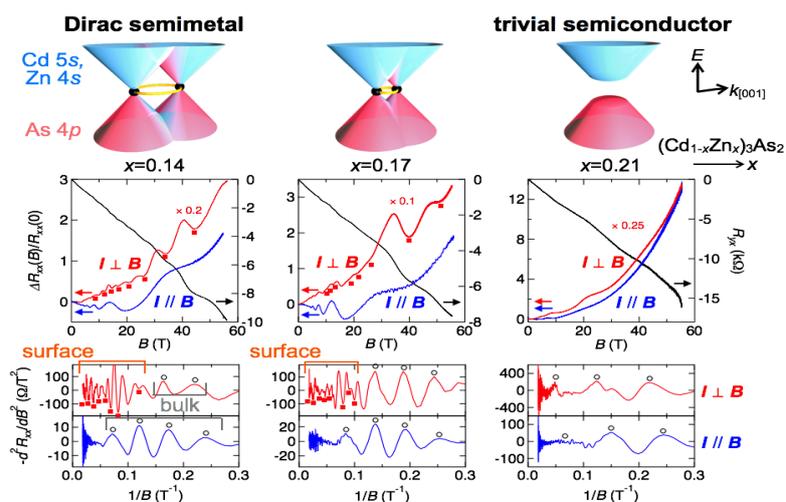


図 1 Znドーピング量を変化させた $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ 薄膜における表面量子ホール伝導の変化。

者は典型的なトポロジカルディラック半金属である Cd_3As_2 について独自の成膜手法を開発し、量子ホール効果の観測 (M. Uchida *et al.*, Nat. Commun. (2017))とその制御に成功してきた。一方、 Cd_3As_2 は量子閉じ込めの影響を受けやすく、50nm 程度の薄膜においても、観測された量子ホール状態は、量子閉じ込めを受けた二次元的な状態に由来するものであった。

そこで、開発した成膜手法を改良し、三次元的なディラック半金属相を実現する 100nm 程度の十分に厚い Cd_3As_2 薄膜を新たに作製することで、トポロジカルディラック半金属特有の表面伝導とその量子化の観測に成功した。図 1 に示すように、これらの厚い試料では磁場を面内に印加した場合にもバルク由来の振動 (白丸) が現れており、確かに三次元的なフェルミ面構造が実現していることがわかる。さらに、バルク由来の振動に加えて、より高磁場において別周期の量子振動 (赤四角) 及びホールプラトーが現れていることがわかる。この振動は、二次元的であることに加えて、温度依存性から得られる有効質量がバルクの値よりもずっと大きいこと、Zn ドーピングによる通常の半導体への転移に伴って消失することから、トポロジカルディラック半金属の表面状態が量子化したものであることを明らかにした (S. Nishihaya *et al.*, Nature Communications (2019) – 代表的な論文[1])。

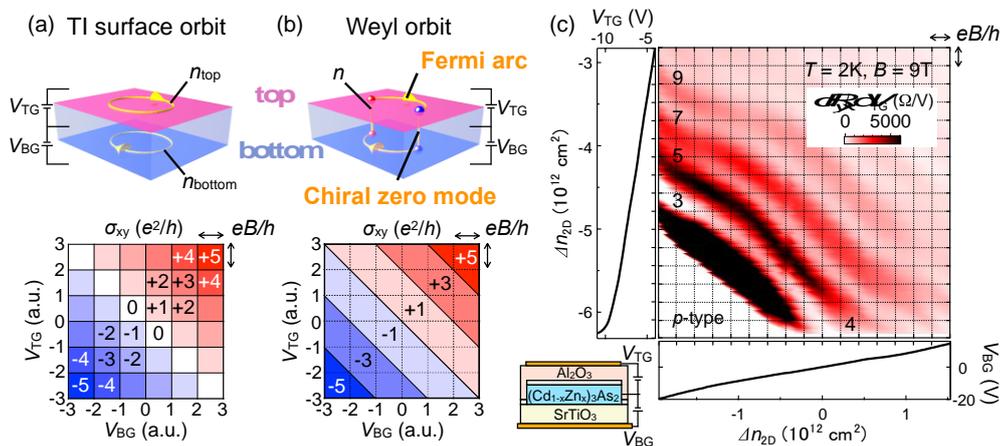


図 2 (a)トポロジカル絶縁体における表面軌道と(b)トポロジカル半金属で提案されているワイル軌道、並びにそれぞれの表面量子ホール状態において予測されるデュアルゲート電圧依存性。(c) Cd_3As_2 薄膜の表面量子ホール状態において観測された電圧依存性。

次に、この表面状態が三次元ディラック分散の磁場中状態であるカイラルゼロモードを通じて表裏が三次元的につながっているかどうかを実証するため、デュアルゲート電界効果の実験を行った。これは、図 2 に示すように、これまでの SrTiO_3 基板をゲート材料に用いたバックゲートに加えて、上部に Al_2O_3 ゲート絶縁膜をのせトップゲートによっても表面状態のキャリア密度を制御しようという試みである。三次元的な膜厚をもつトポロジカル絶縁体においては、表(おもて)面のキャリア密度はトップゲートのみで、裏面のキャリア密度はバックゲートのみでそれぞれ個別に制御される。すなわち、トップゲート・バックゲートに対して量子化ホール伝導度をマップするとチェッカーボード型となることが実験的にも確認されている。一方で、表(おもて)面と裏面がカイラルゼロモードを通じてつながっている場合には、二つの表面状態が共通したキャリア密度を持ち、トップゲートでもバックゲートでも同様に制御できることから、量子化ホール伝導度のマッピングはストライプ型になるとことを提唱した。実験で得られた結果は確かにストライプ型となっており、これは、トポロジカル半金属表面における量子化伝導が、表(おもて)面と裏面

が一体となった三次元的なワイル軌道に基づいて実現していることを初めて実証した結果である (S. Nishihaya *et al.*, Nature Communications (2021) – 代表的な論文[2])。

研究テーマ B「磁性ワイル半金属の薄膜化と巨大異常ホール機能の実証」

磁性ワイル半金属については、 Mn_3Sn 及び $Co_3Sn_2S_2$ を中心として薄膜作製による研究が盛んになってきたが、これらの系は複数のワイル点と自明なバルクバンドを持つためワイル点由来の輸送特性を正確に評価することは難しい。一方で、図 3 に示すように本研究で着目した $EuCd_2Sb_2$ 及び $EuCd_2As_2$ は薄膜の成長方向にのみワイル点を持つ磁性ワイル半金属であり、特に後者は単一のワイル点ペアのみを持つ理想的な磁性ワイル半金属である。しかしながら、これらの薄膜成長では他の不純物相を生み出さない条件を見つけることが極めて難しく、これまで薄膜の作製は報告されていなかった。

そのような中で、原料や基板を工夫した独自の分子線エピタキシー成長技術により、 $EuCd_2Sb_2$ 単結晶薄膜の作製に初めて成功した。図 3(d) に示すように、成膜時における Sb の分圧制御並びに Al_2O_3 をゲート絶縁膜に用いた電界効果によって、非常に広範囲でのキャリア制御が可能となった。その異常ホール角はバルク試料で報告されている値と比較して大きく増大し、フェルミレベルをワイル点のエネルギーに調節することで 0.1 を超えるまでになることが明らかになった (M. Ohno *et al.*, submitted)。

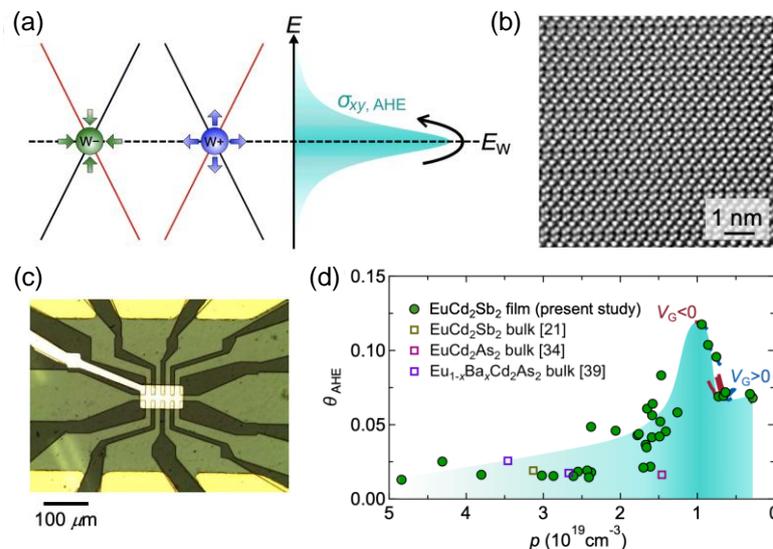


図 3 磁性ワイル半金属の電子構造と異常ホール伝導度のフェルミエネルギー依存性。 $EuCd_2Sb_2$ 薄膜の(b)断面透過電子顕微鏡像と(c)デバイス写真。(d)異常ホール角のキャリア濃度依存性。

研究テーマ C「三角格子磁性半導体 $EuAs$ の開発と巨大異常ホール機能の発見」

テーマ B でも説明した通り、異常ホール効果はこれまで内因性機構によるものが主に研究されてきた。一方で、近年、外因性機構でもスピカイラリティに比例した項により異常ホール効果が現れる、特に希薄キャリア及び強結合極限の場合には非常に巨大な効果が現れることが理論的に提案された。そこで、磁性半導体でありながら高密度のスピンの非自明な磁気秩序をもちうる系について研究を始めた。図 4 にも示すように、 $EuAs$ はこれまで多結晶における結晶

構造に関する報告が 1970 年代にあるのみであったが、正方晶をとる他の希土類モノニクタイトとは異なり歪んだ三角格子をもつ点に注目した。

分子線エピタキシー成長により EuAs 単結晶薄膜の作製に成功した。電子エネルギー損失分光等の測定により、c 軸方向の As-As はダイマーを形成し 4 価となるため、Eu は巨大なスピンモーメントをもつ +2 価となることがわかった。また、反強磁性転移温度よりもはるかに高温から巨大な磁気抵抗効果が現れ、伝導キャリアと局在スピン間に強い結合があるのみならず、強いスピンゆらぎがあることが明らかになった。さらに、図 4(b) に示すように、磁気秩序温度以上において巨大な異常ホール効果が現れ、ホッピング伝導を考慮したスピunkラスタによるスキュー散乱モデルでその温度依存性も説明できることがわかった (M. Uchida *et al.*, Science Advances (2021) – 代表的な論文[3])。

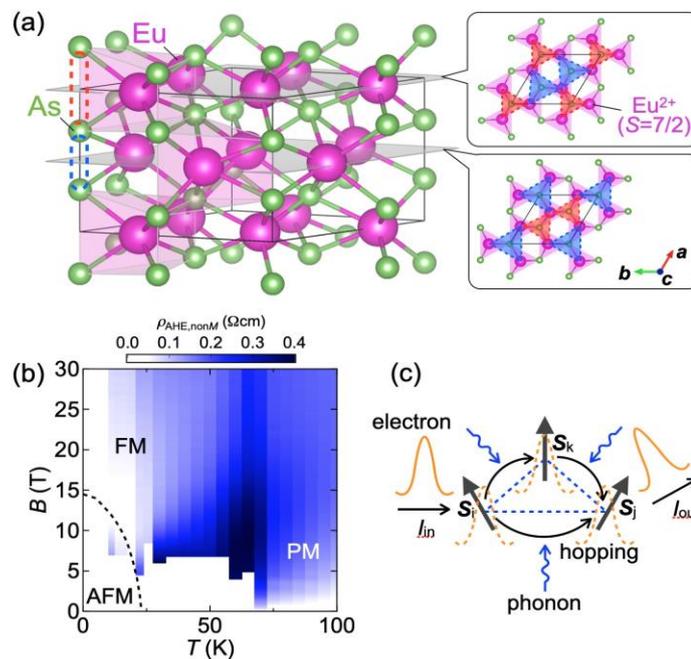


図 4 (a)EuAs の結晶構造。巨大なスピンを持つ Eu^{2+} イオンが異なる大きさの三角形からなる三角格子をなす。(b)磁化に比例しない異常ホール抵抗成分の温度磁場相図上の強度。(c)ホッピング伝導領域におけるスピunkラスタによる巨大スキュー散乱。

3. 今後の展開

現在でも表面量子ホール伝導を示すディラック半金属 Cd_3As_2 の薄膜作製に成功しているのは世界中で研究者のグループだけである。ワイル軌道に基づく三次元的な表面量子ホール伝導の実証は、空間的に離れて分布した二つの表面状態が量子力学的に結びつくことを意味しており、面直方向への三次元的な非散逸伝導や、二つの表面状態間における非局所量子相関等の新しい量子輸送機能の概念が、今後十年程度のスパンで次世代の情報エレクトロニクス応用につながっていくと期待される。

また、三角格子磁性半導体 EuAs の発見は、これまで単純な強磁性・反強磁性構造が対象とされてきた磁性半導体において、スピンが非共面的に並んだ構造が異常ホール応答の巨大化に有効であるという明確な指針を示している。こちらについては数年程度で類似の

半導体材料が網羅的に発見されると予測され、その中で室温動作するものがあれば、将来応用に向けたスピントロニクス研究が大きく加速すると期待される。

4. 自己評価

ワイル点に関わる表面量子ホール状態の研究については、独自の高品質 Cd_3As_2 薄膜を用いたデバイス実験によって、実際の軌道運動を判別するわかりやすい結果を出すことができた。本結果は空間的に離れた二つの状態がワイル点を通じて量子力学的に結びつくことを意味しており、固体中で実現される新しい非局所量子相関現象として特に理論面で波及効果が出始めている。磁性ワイル半金属の薄膜作製については時間がかかったが、学生と共に粘り強く取り組むことで、ワイル点に由来する異常ホール効果のキャリア制御を実証することができた。また、当初計画にはなかった結果ではあるが、Euを取り入れたII-V族分子線エピタキシー成長を広く捉えることで、三角格子磁性半導体 EuAs や高移動度磁性トポロジカル半金属 EuSb_2 の開発にも成功することができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 14件

1. S. Nishihaya, M. Uchida, Y. Nakazawa, R. Kurihara, K. Akiba, M. Kriener, A. Miyake, Y. Taguchi, M. Tokunaga, and M. Kawasaki “Quantized surface transport in topological Dirac semimetal films” <i>Nature Communications</i> 10 , 2564 (2019)
典型的なトポロジカルディラック半金属である Cd_3As_2 について、三次元的な膜厚を持ちながら高い平坦性を示す薄膜試料を作製し、表面における伝導とその量子化の観測に成功した。この表面伝導は、化学置換によって電子構造を通常の絶縁体へと相転移させたり、膜厚の制御によって量子閉じ込め効果を与えたりすることで消失することから、トポロジカルディラック半金属特有の表面状態に由来するものであることを明らかにした。
2. S. Nishihaya, M. Uchida, Y. Nakazawa, M. Kriener, Y. Taguchi, and M. Kawasaki “Intrinsic coupling between spatially-separated surface Fermi-arcs in Weyl orbit quantum Hall states” <i>Nature Communications</i> 12 , 2572 (2021)
高品質なトポロジカルディラック半金属 Cd_3As_2 の薄膜をもとにデュアルゲート型の電界効果トランジスタデバイスを作製し、表面量子ホール状態のゲート電圧依存性を調べた。トップゲートとバックゲートの電圧を独立に掃引した結果、量子化したホール抵抗値がストライプ状のパターンを描くことが明らかになった。これは、ディラック半金属の表面量子ホール状態が試料の表裏にまたがったワイル軌道に基づくものであることを初めて実証したものである。
3. M. Uchida, S. Sato, H. Ishizuka, R. Kurihara, T. Nakajima, Y. Nakazawa, M. Ohno, M. Kriener, A. Miyake, K. Ohishi, T. Morikawa, M. S. Bahramy, T. Arima, M. Tokunaga, N. Nagaosa, and

M. Kawasaki

“Above-ordering-temperature large anomalous Hall effect in a triangular-lattice magnetic semiconductor”

Science Advances **7**, eabl5381 (2021)

ユウロピウムが特徴的な三角格子を形成している EuAs に着目し、分子線エピタキシー成長による単結晶薄膜の作製に成功した。系統的な測定の結果、EuAs が低いキャリア密度、強い交換相互作用、有限のスピンカイラリティという、巨大な異常ホール応答の実現に必要な条件が揃った三角格子磁性半導体であることを発見した。異常ホール角は 0.1 を超え、磁気秩序温度よりもはるかに高温から現れることを明らかにした。

(2) 特許出願

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表 (国際会議招待講演)

・Strongly Correlated Electron Systems (SCES) 2019 (2019 年 9 月・岡山)

“Quantized Transport in Topological Semimetal Surfaces”

・2021 MRS Spring Meeting (2021 年 4 月・オンライン)

“Quantized Transport on Topological Semimetal Fermi Arcs”

受賞

・日本物理学会若手奨励賞 (領域 4) (2020 年 3 月・日本物理学会)

「砒化物ディラック半金属薄膜の量子輸送現象に関する実験的研究」

・科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2021 年 4 月・文部科学省)

「トポロジカルディラック半金属薄膜の量子輸送に関する研究」

・凝縮系科学賞 (2021 年 11 月・凝縮系科学賞運営委員会)

「ディラック半金属薄膜における量子化伝導状態の解明」

プレスリリース

・「ワイル粒子がつなぐ量子化された伝導を観測」(2019 年 6 月)

・「離れていてもつながった電子の軌道運動の実証」(2021 年 5 月)

・「巨大な磁場応答を示す三角格子磁性半導体」(2021 年 12 月)