

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13527

研究課題名(和文)カルコゲナイド人工超格子による熱電材料研究の新しいアプローチ

研究課題名(英文)New approach of thermoelectric research of chalcogenide superlattices

研究代表者

高橋 圭 (Takahashi, Kei)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員

研究者番号：90469932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：強磁性トポロジカル絶縁体が、ゼロ磁場で異常ホール効果が量子化する量子異常ホール効果が実現することが分かり盛んに研究されている。本研究では、量子化する温度を極低温から高温に上げることが急務であると考えた。

本研究では、カルコゲナイド化合物の積層構造を合成し、高濃度Crドープトポロジカル絶縁体層を表面近くに挿入した構造にすることで、質量ギャップの増加と均一性の増加を同時に実現することによって希釈冷凍機での冷却の必要のない0.5 Kでほぼ完全な量子化を実現した。この結果は、カルコゲナイド化合物の積層技術が将来のトポロジカル物質によるデバイスの基盤技術になると示唆している。

研究成果の概要(英文)：Quantum anomalous Hall effect (QAHE), which generates dissipation-less edge current without external magnetic field, is observed in magnetic topological insulators such as Cr-doped (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. The QAHE emerges when the Fermi level is inside the magnetically induced gap around the original Dirac point of the surface state. By introducing the rich-Cr-doped thin (1 nm) layers at the vicinity of both the surfaces based on non-Cr-doped (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films, we have succeeded in observing the QAHE up to 2K. The improvement in the observable temperature achieved by this modulation-doping appears to be originating from the suppression of the disorder in the surface state interacting with the rich magnetic moments. Such a superlattice designing of the stabilized QAHE may pave a way to dissipation-less electronics based on the higher-temperature and zero magnetic-field quantum conduction.

研究分野：薄膜成長

キーワード：トポロジカル絶縁体

### 1. 研究開始当初の背景

半導体  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、近年トポロジカル絶縁体として盛んに研究が行われている。トポロジカル絶縁体薄膜の研究で改善されたエピタキシー技術をさらに向上させて、これまでバルク結晶合成が困難であった熱電材料候補物質のカルコゲナイド化合物のホモロガス構造を薄膜成長で人工超格子として合成する。原子レベルで急峻な界面をもつ超格子の成長手法を確立し、ホモロガス構造  $((\text{Ge,Pb})\text{Te})_m((\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3)_n$  の合成と物性を評価するというのが、本研究の最初の目的であった。実験開始時からホモロガス構造のエピタキシー実験が予定通り進まなかったのと、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系の磁性トポロジカル絶縁体積層膜の研究が予想以上に上手く行ったのでその研究に注力した。

### 2. 研究の目的

強磁性トポロジカル絶縁体が、ゼロ磁場で異常ホール効果が量子化する量子異常ホール効果を実現することが分かり盛んに研究されている。本研究では、量子化する温度を極低温から高温に上げることが急務であると考えた。将来、ゼロ磁場かつ室温で量子化する量子異常ホール効果を実現できれば、量子ホール効果の端電流をエネルギー消費しない非散逸流として捉えた、次世代の革新的省エネルギーデバイス応用へ道が広がると期待される。

強磁性トポロジカル絶縁体の量子異常ホール効果は、トポロジカル絶縁体の表面ディラックバンドが強磁性バルクバンドの影響で質量ギャップが開き量子化する。このエネルギーギャップ自体は  $50\text{meV}$  程度と大きいということが分かっているが量子化するのは  $300\text{mK}$  以下であった。この原因の1つに表面ディラックバンドの不均一性が大きく、表面、界面全体のギャップが完全に繋がる温度が極低温であることを予想した。そこで、基板との界面、薄膜表面をなるべく結晶性の良いものにするこで量子化の温度の上昇を期待した。

これまでに、Cr ドープ  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  が強磁性トポロジカル絶縁体になることは分かっていたが、問題は Cr をドープした薄膜の結晶性がドープしていない  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  薄膜より悪いことであった。量子異常ホール効果に寄与するのは上、下部の界面だけであると考えて、内側の層

は結晶性の良い  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  層にして量子化の上昇を期待した。

### 3. 研究の方法

量子異常ホール効果の量子化の高温化には、ディラックバンドができる表面、界面の結晶性(均一性)が重要であると考えた。

図1に今回合成し比較した試料の構造を示した。これまでに量子異常ホール効果を観察した Cr ドープ  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3(\text{Cr}_x(\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y)_{2-x}\text{Te}_3)$  単層膜 (a)、基板との界面、表面  $1\text{nm}$  だけ Cr をドープした層の三層膜 (b) 表面  $1\text{nm}$  の下に Cr をドープした層を挿入した五層膜(c)を合成した。まず Bi/Sb 比は  $0.78$  に固定しディラック中性点近くに調節して、三層膜の上部、下部は  $1\text{nm}$  の  $\text{Cr}(x=0.46)$  ドープ層、五層膜はその  $\text{Cr}(x=0.46)$  ドープ層を最表面、下面から  $1\text{nm}$  離れた層に挿入した構造にした。試料は MBE により絶縁体  $\text{InP}(111)$  基板に成長した。Bi、Sb、Te は成長中同時に蒸発させて、Cr は成長中に選択的にシャッターを開けることで蒸着させた。TEM-EDX による組成分析によって Cr の層間拡散は殆どないことは確認済である。ホール効果を測定するためにホールバー形状にフォトリソ加工し、フェルミエネルギーを変調制御するために  $33\text{nm}$  厚のアルミナゲート絶縁膜を上部に蒸着したトップゲート構造を作った。  $0.5\text{K}$  以

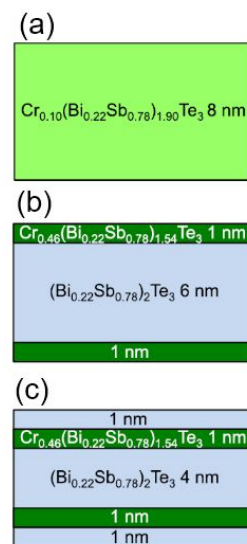


図1 : Cr- $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  単層/ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  積層膜の概略図。

下の測定は希釈冷凍機で行った。各層厚はそれぞれの成長速度から見積もった。それぞれの強磁性転移温度：キュリー温度は 9 K、25 K、25 K であり Cr ドープ量に対応している。

#### 4. 研究成果

図 2 に 2 T の磁場をかけて 0.5 K まで冷却した後、磁場をゼロにして強磁性の磁化が揃った状態でゲート電圧を変化させて、ホール抵抗  $R_{yx}$  と縦抵抗  $R_{xx}$  を測定した。電荷中性点  $V_{CNP}$  は 0.5 K でのホール角 ( $\tan^{-1}(R_{yx}/R_{xx})$ ) が最大になる電圧と定義した。その電荷中性点は試料ごとに少しずつ異なる。

全ての試料で、電荷中性点で  $R_{yx}$  が大きくなり、 $R_{xx}$  が極小値を持つような振る舞いをするが、五層膜では  $R_{yx}$  が量子化することが分かった。さらにこの量子化を調べるために、0.5 K でゲート電圧を各電荷中性点に固定し、磁場を変化させて磁気ヒステリシスを測定した。 $R_{yx}$  は三層膜、五層膜で量子化している事がわかる。さらに五層膜では  $R_{xx}$  が  $0.058h/e^2$  とほぼゼロになっていることが分かった。さらに、低磁場 0.2 T、 $V_G = V_{CNP}$  で  $R_{yx}$  と  $R_{xx}$  の温度依存性を測定した。図 3 のように  $R_{xx}$  にピーク値を持ち温度を下げていくと量子局在化が起こりゼロに近づいてい

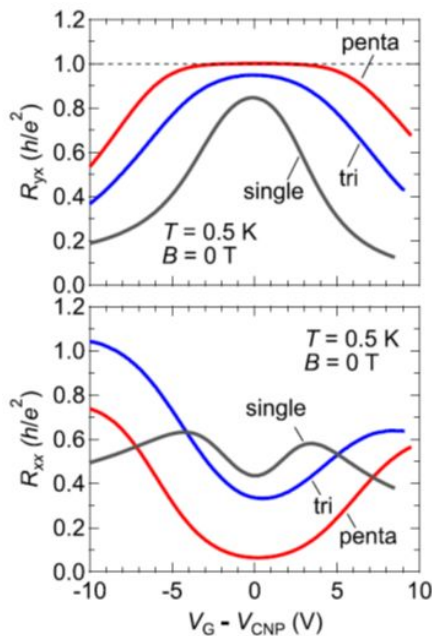


図 2：ゼロ磁場、0.5 K での単相膜、三層膜、五層膜のホール抵抗  $R_{yx}$ 、縦抵抗  $R_{xx}$  のゲート電圧依存性。

く振る舞いが観察できた。明らかに単相膜より三層膜、五層膜で量子化が起こる温度が上

昇していることが分かった。五層膜による構造の工夫で量子化温度が上がるということが分かったので、Cr ドープ量、Bi/Sb 比の最適化を行い、さらなる量子化温度の向上を目指した。注目すべき点は、バイアス電圧に対する量子異常ホール状態の幅で、五層膜では非常に大きなゲート電圧の範囲で量子化が実現していることが分かった。これは、大きな質量ギャップの存在、またはゲートによるフェルミエネルギーの変調が困難になっている可能性がある。

図 3 に、0.5 K で決めた電荷中性点にゲート電圧を固定しホール抵抗  $R_{yx}$  と縦抵抗  $R_{xx}$  の温度依存性を示した。キュリー温度はさほど変わらないにもかかわらず、量子局在化する温度は 1 K、7K、15 K と五層膜では劇的に量子化温度が上昇していることが分かる。このように、五層膜構造で量子化温度が劇的に上昇することが分かったので、五層膜構造の組成比を最適化することでさらなる量子化温度の上昇を狙った。

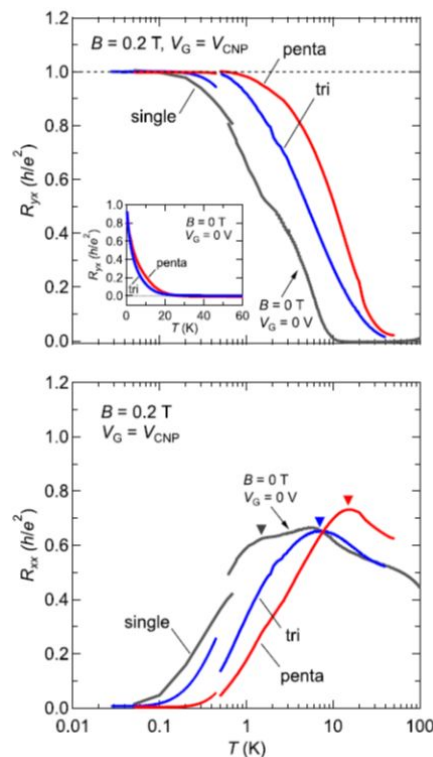


図 3：電荷中性点での、ゼロ磁場（三層膜、五層膜）と 0.2 T（単層膜）中のホール抵抗と縦抵抗の温度依存性。

図 4 に五層膜の Cr ドープ層 ( $\text{Cr}_x(\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y)_{2-x}\text{Te}_3$ ) の  $x$  を 0.46 0.57 0.95 に変化させ、それに伴いずれた電荷中性点を補正するように  $y$  も変化させて  $(x, y)$  を (0.46,

0.78)、(0.57, 0.74)、(0.95, 0.68)と変化させて最適化を行った。図4にその3種類の組成の五層膜の0.5 Kでの測定結果を示した。ゼロ磁場でのホール抵抗(a)と縦抵抗(b)のゲート電圧依存性から(x, y) =(0.57, 0.74)の試料で最も広いゲート電圧範囲で  $R_{yx}$  が量子抵抗になり、 $R_{xx}$  がゼロ抵抗に近づく事が分かった。この組成の量子化の安定性を調べるために、様々な温度での電荷中性点での  $R_{yx}$  と  $R_{xx}$  のヒステリシス曲線を図に示した。0.5 Kでは  $R_{yx}$  は完全に量子化抵抗値にゼロ抵抗で到達して、 $R_{xx}$  はほぼゼロの まで小さくなった。

理想的な量子異常ホール状態では、表面質量ギャップは  $J \cdot Mz$  に比例する。しかし、このギャップは Cr の不均一性とバルク伝導によって実効的に小さくなっている。今回合成した変調ドーピング構造は高濃度 Cr ドープによる表面状態と交換結合の増加とバルク

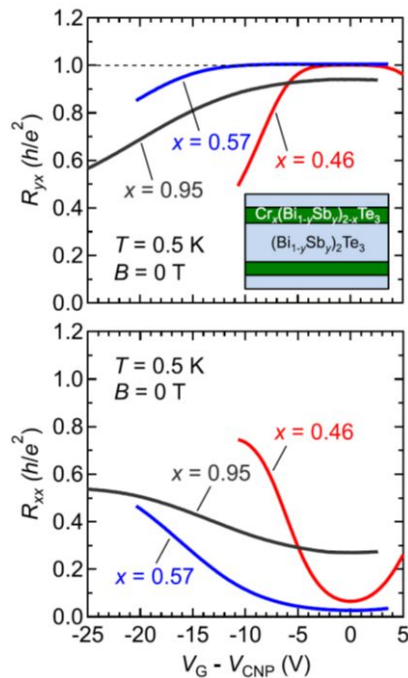


図4：五層膜のCrドープ層 ( $\text{Cr}_x(\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y)_{2-x}\text{Te}_3$ ) の(x, y)=(0.46, 0.78)、(0.57, 0.74)、(0.95, 0.68)膜のホール抵抗と縦抵抗のゲート電圧依存性。

伝導の減少を同時に実現し、三層膜と五層膜の量子化温度が高くなったと考える。しかし、表面状態との交換結合  $J$  は五層膜より三層膜の方が大きいと考えられる。五層膜の量子化温度が三層膜より高いという事実は、量子異常ホール状態の安定性を決めているのは質

量ギャップだけでなく、空間的な均一性であるということが明らかになった。

本研究では、カルコゲナイド化合物の積層構造を合成し、高濃度 Cr ドープトポロジカル絶縁体層を表面近くに挿入した構造にすることで、質量ギャップの増加と均一性の増加を同時に実現することによって希釈冷凍機での冷却の必要のない0.5 Kでほぼ完全な量子化を実現した。この結果は、カルコゲナイド化合物の積層技術が将来のトポロジカル物質による非散逸流省エネルギーデバイスに向けた基盤技術になると示唆している。

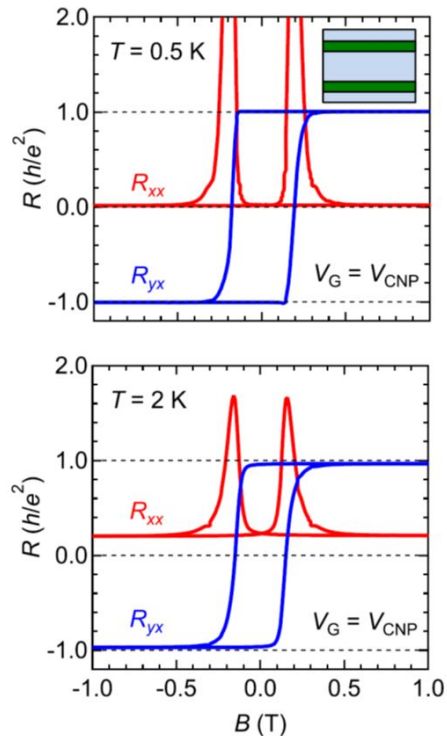


図5：五層膜で最適化した組成(0.57, 0.74)の0.5 Kと2 Kでのホール抵抗と縦抵抗の磁場依存性。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) Enhanced photogalvanic current in topological insulators via Fermi energy tuning”, K. N. Okada, N. Ogawa, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **93**, 081403(R) (2016). (査読有)
- (2) Magnetic modulation doping in topological

insulators toward higher-temperature quantum anomalous Hall effect”, M. Mogi, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. Yasuda, Y. Kozuka, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 182401 (2015). (査読有)

〔学会発表〕(計1件)

- (1) 茂木将孝他 磁気変調ドーピングされたトポロジカル絶縁体における量子異常ホール効果の高温化 日本物理学会 2016年3月22日 東北学院大学(仙台市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 圭 (TAKAHASHI, Kei)  
国立研究開発法人理化学研究所・創発物性  
科学研究センター・上級研究員  
研究者番号：90469932