

博士論文（要約）

Quantum transport in epitaxial Dirac semimetal films of  
 $\text{Cd}_3\text{As}_2$  with controlled electronic structures

（ディラック半金属 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ のエピタキシャル薄膜における  
量子輸送特性と電子構造の制御）

中澤 佑介

## 1. 目的と背景

二十世紀前半の量子力学の成立に伴い、固体物質中の電子状態を記述する、バンド理論が確立された。従来のバンド理論は、結晶構造の周期性に対する量子力学的な記述に基づき、金属、半導体、絶縁体といった固体中の電子状態の分類や、それらの電子相における電気伝導特性・光学特性などの理解を可能にした。一方、近年では、従来のバンド理論では記述することのできない非自明な電子状態の存在が理論的・実験的に確認されている。これは、バンド理論から導かれる固体中の電子波動関数の、トポロジカル(位相幾何学的)な性質に注目することにより理解可能であることから、トポロジカル電子相とも呼ばれる。トポロジカルに非自明な電子相の代表例として、物質内部の電子状態(バルク状態)は絶縁体である一方、表面に金属的な伝導状態を有するトポロジカル絶縁体相に加え、トポロジカル半金属相が挙げられる。

本研究が対象とする $\text{Cd}_3\text{As}_2$ は、トポロジカルに非自明な電子状態であるトポロジカルディラック半金属相と呼ばれる電子状態を持つ。トポロジカルディラック半金属は、三次元のギャップレスなエネルギー分散を持ち、その電子状態が相対論的粒子であるディラック粒子として記述できることや、フェルミアークと呼ばれる非自明な表面状態により特徴づけられる。その量子輸送特性に関しても、非自明な電子状態に由来する特異な現象が理論的に予測されており、これらの実験的な検証を通じたトポロジカルディラック半金属の物性研究が、近年盛んに行われている。

$\text{Cd}_3\text{As}_2$ がトポロジカルディラック半金属相を有することが理論的に示されると、バルク試料に対して、角度分解光電子分光法によるバンド構造の直接観察や、Shubnikov-de Haas振動等の量子輸送特性の実験報告がなされた。しかしながら、バルク試料においては、As欠損に由来するキャリア電子密度が大きく、 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ の非自明な電子状態の起源であるディラック点近傍における量子輸送特性を評価することが困難であるという問題点があった。加えて $\text{Cd}_3\text{As}_2$ のバルク試料については、化学置換を施した試料を作製することが困難であり、電子構造の制御を通じた物性評価が出来ないという問題点も挙げられた。

上記のようなバルク試料における問題点を克服し得る手段として、薄膜技術の応用が挙げられる。薄膜成長においては、より熱的非平衡状態での結晶成長を実現することが出来るため、成長温度や成膜時の元素分圧を制御することにより、As欠損の低減や効率的な化学置換が可能になると期待できる。そこで本研究では、高品質・希薄キャリア $\text{Cd}_3\text{As}_2$ 薄膜の作製手法の確立と、作製した薄膜試料における量子輸送現象の評価を行うことにより、バルク試料においては困難であった詳細な電子構造の検証を行うとともに、化学置換による電子構造の制御に取り組んだ。

## 2. 高結晶性 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ 薄膜における量子ホール状態

$\text{Cd}_3\text{As}_2$ の高結晶性薄膜試料の作製が困難である要因として、蒸気圧が高いために高温での薄膜成長が出来ないことが挙げられた。そこで本研究では、パルスレーザー堆積法により堆積させた $\text{Cd}_3\text{As}_2$ 上に、さらにキャップ層を堆積させることにより、蒸発を防ぎながら成膜後に高温でアニールすることを可能にした。このようにして作製した $\text{Cd}_3\text{As}_2$ 薄膜はバルク単結晶を超える結晶性を有し、磁気抵抗測定においては、膜厚領域に応じて起源の異なる量子ホール状態が観測された。

膜厚  $t$  について、 $t < 30$  nmの膜厚領域においては、量子閉じ込め効果によって生じた、バルク由来の二次元サブバンドを起源とする量子ホール状態が観測された。Shubnikov-de Haas振動の解析から算出される有効質量やフェルミ波数といったバンドパラメーターや、ホール抵抗の量子化値から得られる縮退度、またそれらの膜厚依存性は、量子閉じ込め効果によるバルク由来の二次元サブバンドの形成を考えることによって記述できることを明らかにした。

一方、三次元的なフェルミ面が実現している膜厚領域 ( $t \sim 100$  nm) の試料においては、非自明な表面状態に由来する量子ホール状態が観測された。この三次元的な膜厚領域において観測された量子ホール状態については、Znドーピングによる、ディラック半金属相からバンド絶縁体相へのトポロジカル相転移に伴って観測されなくなることや、バルク状態とは異なる有効質量をもつことから、非自明な表面状態が寄与していると考えられる。

### 3. 希薄キャリアCd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>薄膜における量子輸送現象

上記の通り、高温アニールにより作製した薄膜試料を用いることにより、Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>における量子ホール状態の詳細な検証が可能となったが、さらにフェルミ準位がディラック点近傍に調整され、電子状態の非自明性が顕在化すると考えられる、低キャリア密度領域における量子輸送特性を評価するため、分子線エピタキシー法によるCd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>薄膜の作製に取り組んだ。パルスレーザー堆積法ではCd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>自体を原料に用いるために成膜時の各元素の供給量を独立に制御できないのに対して、分子線エピタキシー法では各分圧を独立に制御することが出来る。そこで、As雰囲気中で成膜を行うことにより、キャリア電子の由来となるAs欠損の発生を抑制し、キャリア密度の希薄な薄膜試料が得られると期待できる。

分子線エピタキシー法によるCd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>薄膜の作製における課題として、原料元素および、Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>自体の蒸気圧が高いことに起因し、三次元的な結晶成長が非常に起こりやすく、平坦性や膜厚の制御性が乏しいことが挙げられた。この問題点を解決すべく、基板の表面処理、成長温度、元素分圧等の成膜条件を検討・最適化することにより、良質な結晶性・平坦性をもつCd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>薄膜が得られた。輸送特性については、高温アニールにより作製した試料と比較し、キャリア密度が1/20程度まで大幅に低減され、かつCd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>の薄膜試料としては最高の電子移動度を示した。これらの試料における量子輸送特性の測定と解析を行った結果、二次元的な電子状態の存在を示す量子ホールプラトー様の構造と、三次元的な電子状態に対応するフェルミ面の角度依存性が共存する振る舞いが観測された。この量子輸送現象については、トポロジカル半金属に対して半古典的理論から予測されている、ワイル軌道によっても記述されない、新奇の磁気軌道が関与していることが示唆された。

### 4. 化学置換によるディラック半金属相の電子構造制御

Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>の電子状態の非自明性は、大きなスピン軌道相互作用を起源とするバンド反転に由来するが、このバンド反転エネルギーを増大させることにより、カイラル異常等のトポロジカル半金属の非自明な量子輸送現象の変調や、量子閉じ込め効果による量子化スピンホール絶縁体状態の

実現などが期待できる。化学置換は電子構造制御の代表的な手法であるが、 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ における化学置換は非常に困難であるため報告例は限定的であり、特に、スピン軌道相互作用およびバンド反転量を減少させる、 $\text{Zn}$ や $\text{P}$ による化学置換に限られていた。バルク試料の合成法と比較し、分子線エピタキシー法は熱的非平衡状態での試料合成が可能であるため、 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ に化学置換を施す手法としてより効果的であると考えられる。そこで本研究では、 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ のバンド反転量の増大を企図し、スピン軌道相互作用の大きい $\text{Sb}$ によって化学置換を施した、 $\text{Cd}_3(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2$ 薄膜を作製し、その輸送特性の評価を行った。

分子線エピタキシー法を用いることにより、これまでに報告例のない $\text{Cd}_3(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2$ 薄膜について、置換量が系統的に異なる単結晶薄膜試料が得られた。輸送特性については、 $\text{Sb}$ 置換量の増大に対する、 $n$ 型から $p$ 型へのキャリアタイプの系統的な変調に加え、磁気抵抗測定において弱反局在効果の顕在化が観測された。これを二次元および三次元の弱反局在効果のモデルを用いて解析することにより、各 $\text{Sb}$ 置換量におけるスピン軌道散乱確率の評価を行った結果、 $\text{Sb}$ による化学置換によって、 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ におけるスピン軌道散乱確率が大きく増大することが確認された。また、 $\text{Sb}$ 置換によるバンド反転エネルギーの増大量を推定し、キャリア密度から算出されたフェルミ準位との比較を行った結果、作製した $\text{Cd}_3(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2$ 薄膜試料のうち、特に $y = 0.12$ の試料については、フェルミ準位がバンド反転領域内に位置していると考えられる結果が得られた。

## 5. 結論

トポロジカルディラック半金属 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ について、薄膜作製技術を用いた高品質試料の作製手法を確立し、バルク試料では困難であった低キャリア密度領域における量子輸送特性の評価を行った。特に薄膜試料を用いることにより、表面状態に由来する量子輸送現象の検証が可能であることに加え、正確な膜厚制御性や化学置換による、ディラック半金属の電子状態の制御が可能であることを実証した。今後の展望としては、薄膜試料の利点を活かし、超伝導体や磁性体との接合構造の作製による、トポロジカル超伝導体相・ワイル半金属相へのトポロジカル相転移現象の検証や、微細加工技術を組み合わせることによる、カイラルゼロモードと呼ばれる、三次元ディラック系特有の電子状態の検証などが考えられ、いずれも基礎学理の理解のみならず、応用の観点からも非常に大きな可能性を有している。従って本研究は、トポロジカルディラック半金属の基本的物性の理解と機能性の開拓という双方の点において基礎を成す成果を挙げた。