

Co₃Sn₂S₂ 单晶的磁性和电-热输运性能*

祝鑫强¹⁾ 王剑¹⁾ 朱璨¹⁾ 罗丰¹⁾ 陈树权¹⁾ 徐佳辉¹⁾
徐峰¹⁾ 王嘉赋²⁾ 张艳³⁾ 孙志刚^{1)3)†}

1) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学理学院, 武汉 430070)

3) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(2023 年 4 月 17 日收到; 2023 年 6 月 24 日收到修改稿)

Co₃Sn₂S₂ 是一种磁性外尔半金属, 具有特殊的磁性和电子结构, 其独特的能带结构使其拥有反常霍尔效应、负磁阻效应和反常能斯特效应等多种物理性质. 本文采用自熔剂法合成了高质量的 Co₃Sn₂S₂ 单晶, 并研究了 Co₃Sn₂S₂ 低温下的电输运行为 (磁阻效应与霍尔效应等) 和热输运行为 (塞贝克效应). 热磁曲线表明, 在居里温度点 ($T_C = 178$ K) 以下 140 K (T_A) 处存在特殊的磁结构, 为铁磁态与反铁磁态共存的磁性过渡态. 研究发现, 在 100—160 K 出现负的反常“凸形”磁阻, 且在 T_A 附近出现最大临界磁场 B_0 , 为 1.41 T, 同时霍尔电阻率 ρ_{yx} 也在 T_A 处取得最大值约 20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. 这可能是由于铁磁态与反铁磁态之间会相互竞争形成非凡的自旋织构, 导致 T_A 附近独特的电输运行为. Co₃Sn₂S₂ 在低温下的散射机制为声学波散射和电子-声子散射的共同作用, 在 60—140 K 时, 自旋无序的增强会引起电子-声子散射增强, 使得的塞贝克系数 S 出现平台特征. 研究表明, Co₃Sn₂S₂ 在低温下的特殊磁结构和电子自旋对其电-热输运行为有着重要影响.

关键词: Co₃Sn₂S₂, 反常霍尔效应, 磁阻, 塞贝克效应

PACS: 71.55.Ak, 73.43.Qt, 73.50.Lw, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.72.20230621

1 引言

磁性 Weyl 半金属 Co₃Sn₂S₂ 是一种具有 kagome 网状结构的拓扑材料, 这种低维结构会导致其具有高结构态密度 $N(E)$, 此外, 其奇异的电子结构^[1,2]也引起了人们的研究兴趣. 其还具有一些其他的特殊性质, 例如半金属性, 其中, 在费米能级 (E_F) 处, 自旋极化能带结构在自旋方向向上呈现半金属间隙, 而另一个自旋方向则是金属性的, 这是其自旋电子学应用的关键. 其特殊的磁性和电子结构使它具有诸如反常霍尔效应^[3–7]、反常能斯特效应^[8–11]、巨磁光响应^[12]等多种物理性质, 目前已成为研究

特殊磁性结构的重要平台. 研究发现, Co₃Sn₂S₂ 在低温下存在反常的磁性过渡态. 其在居里温度以上为顺磁态, 随着温度降低, 磁序重排形成 ab 平面内的三角状反铁磁序; 温度继续降低, 磁序趋向于沿着 c 轴排列形成铁磁序, 形成铁磁序与反铁磁序共存的反常的磁性过渡态; 而当温度进一步降低时, 完全转化为铁磁序^[13–18]. Guguchia 等^[19]通过 μ 子自旋实验, 发现了 Co₃Sn₂S₂ 存在竞争磁序的证据并对其进行定量分析, 结果发现 Co₃Sn₂S₂ 在低温下表现为沿 c 轴的平面外铁磁态, 但在 90 K 以上会出现平面内反铁磁态, 且随着温度升高反铁磁态的比例不断增大, 在 170 K 左右时达到 80%, 随着温度继续升高, 在 T_C 以上 Co₃Sn₂S₂ 表现为顺磁

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174297, 12204342) 和国家重点研究发展计划 (批准号: 2018YFE0111500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn

态, 此外他们还发现 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中的磁竞争以及磁有序分数与反常霍尔电导 σ_{yx}^A 之间具有密切关系.

Weyl 半金属常伴随有巨磁阻效应, 负磁电阻等磁输运行为^[20]. 研究者使用 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶、微带等不同样品^[6,20–22] 进行实验, 在 $B \perp I$, 2 K, 9 T 的条件下, 获得了 30%—150% 范围的磁阻, 磁阻范围较大的原因可能与晶体质量的不同有密切关系^[23]. 一些研究者发现在 100—150 K 存在异常的负磁阻, 将其归因于自旋无序散射的作用^[24]. 在 Weyl 半金属中, 当施加的外加电场与磁场平行时, 倒空间中不同手性间的散射由于正负手性 Weyl 点间的距离增大而导致相应的谷间散射减弱, 从而产生负磁阻效应^[25]. 同时 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 具有显著的反常霍尔效应, 其反常霍尔电导率和反常霍尔角分别达到 $1130 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 20%, 这比典型的磁系统要大 1 个数量级. 其巨大的反常霍尔电导与反常霍尔角来源于 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的低载流子浓度和拓扑能带结构增强的贝里曲率^[6]. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的能带结构计算表明, 费米能级附近区域主要由 Co 3d 态组成, 来自 Sn 5p 和 S 3p 态的贡献较小, 由此产生的 E_F 处 DOS 尖峰可能导致相对较高的塞贝克系数, 而其表现为金属导电性, 这引发了研究者对其热电性能的兴趣^[26].

研究表明, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的许多物理性质如磁阻等都与晶体质量密切相关, 获得质量较高的单晶对于物理性能的研究至关重要. 本文通过自熔剂法制备得到了质量较高的 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶 (归一化电阻率 $\rho_{3\text{K}}/\rho_{300\text{K}} = 0.08$), 并对其低温磁性以及低温下的磁阻性能、反常霍尔效应和塞贝克效应进行研究. 发现 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在 140 K 附近存在特殊的磁结构, 为铁磁态与反铁磁态共存的磁性过渡态, 这种反常磁态使得在 100—160 K 大范围出现“凸形”磁阻特征, 且在 T_A 附近出现最大临界磁场 B_0 , 为 1.41 T, 同时其霍尔电阻率 ρ_{yx} 也在 T_A 处取得最大值约 $20 \text{ } \mu\Omega \cdot \text{cm}$. 其竞争的磁性对其电输运性能产生了明显的影响. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在低温下的散射机制主要分为 3 个区域, 在 60 K 以下为声学波散射和电子-声子散射共同作用; 在 60—140 K 时, 随着自旋无序的增强, 使得电子-声子散射增强, 电子-声子散射占总散射的比重开始增大; 当温度升至 140 K 以上时, 以声学波散射为主. 这种散射机制的变化使得的塞贝克系数 S 在 60—140 K 附近出现平台, 功率因子 PF 在 60 K 取得最大值, 值为 $18.1 \text{ } \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$.

2 实 验

2.1 材料制备

采取自熔剂法制备 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶^[22,27,28]. 首先, 按照化学计量比称重高纯的 Co 粒、Sn 粒、S 粒放入圆柱形氧化铝坩埚中, 再置于石英玻璃管中, 随后抽真空进行密封. 将密封好的石英管缓慢加热至 400 °C, 保温 2 h; 接着在 6 h 内升温至 1000 °C, 保温 10 h, 然后在 4 d 中, 缓慢降温至 800 °C, 随后缓慢冷却至室温. 采用金刚石线切割机将材料切割成规则形状, 用于磁性/电输运性能/热电性能的测量.

2.2 结构与性能表征

为研究所制备样品的相组成, 采用德国布鲁克公司 D8Advance 粉末衍射仪, 在 Cu K α 辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ } \text{\AA}$) 及室温条件下, 获得了粉末测试样品 (过 200 目筛) 的 XRD 谱图. 通过 GSAS 软件对 XRD 数据进行精修^[29]. 为观测样品的微观形貌, 采用日本电子株式会社 JSM 7500F 扫描电子显微镜 (SEM) 得到样品的二次电子图像 (SE), 并用该仪器配备的英国牛津仪器公司 X-Max N80 型能量色散 X 射线能谱仪 (EDS) 对样品进行成分分析.

采用 Versalab 测量了 $H//c$ 轴, 50—300 K 时场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 下 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶样品的磁热 ($M-T$) 曲线, 并在 8000 Oe 磁场下对 $H//c$ 轴, 50—300 K 范围内的样品的磁化 ($M-H$) 曲线进行了测量, 其中在 50 K, 100 K, 150 K 下测量施加 3 T 磁场, $H//c$ 轴与 $H \perp c$ 轴下样品的 $M-H$ 曲线. 对于 ZFC 和 FC 曲线的测量, 分别在 0 磁场下和 50 Oe 磁场下从 300 K 降至 50 K, 再在 50 Oe 磁场下进行升温测量. 采用 PPMS-9 测量了样品 7 T 磁场下, 3—300 K 的磁阻性能, 施加的电流为 400 μA . 此外, 还对 3 K 下的样品进行了转角测量 (磁场 B 与电流 I 的夹角范围为 0° — 90°). 利用电输运性质测量系统 (ET9000, 东方晨景公司) 测量了样品的霍尔效应与低温下的塞贝克效应, 霍尔测量过程中分别施加了 0.5 T 的正向和反向磁场. 使用四探针法测量霍尔效应, 但由于测量霍尔效应时能斯特效应, 爱廷豪森效应等副效应也会对测量的结果造成影响, 为了获得准确的霍尔数据, 进一步应用对称化处理来获得准确的霍尔信号,

$\rho_{yx} = [\rho_{yx}(+B) - \rho_{yx}(-B)]/2$. 由于 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在 50 K 以上都是以单一载流子为主^[6], 所以通过 $n_{\text{H}} = 1/(eR_{\text{H}})$ 与 $\mu_{\text{H}} = \sigma R_{\text{H}}$ 计算得到霍尔载流子浓度 n_{H} 与霍尔迁移率 μ_{H} .

3 结 果

图 1(a) 为使用 GSAS 软件进行 Rietveld 精修拟合的 X 射线衍射数据. 使用 $R-3m$ 空间群对数据进行精修, 仅存在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 对应的峰, 这表明样品是单相的. 通过 Rietveld 精修得到的菱形结构六方设置下的晶格参数 a , b , c , 其中 $a = b = 5.3691 \text{ \AA}$ 和 $c = 13.1765 \text{ \AA}$, 晶体的 a , b 和 c 值与文献^[6]一致 ($a = b = 5.3689 \text{ \AA}$ 和 $c = 13.1762 \text{ \AA}$). 其中 $wR_p = 4.01\%$, $R_p = 2.38\%$, 均小于 10%, 这说明样品的精修程度令人满意, 证明形成了结晶性较好的纯相. 图 1(b) 为 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的晶体表面 XRD 结果. 在 X 射线衍射数据中观察到 3 个峰, 可与六方晶体结构中的 ab 平面对应, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的其他晶面所对应的峰的缺失表明样品具有良好的单晶性质. 插图显示的是所制备的片状单晶, 尺寸约为 $8 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$.

图 2(a) 为 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在 2000 倍下 SEM 图像. 单晶自由面表现出明显的层状生长特征, 这说明 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 晶体是沿着 c 轴方向生长的^[30], 与图 1(b) 中 XRD 结果一致. 图 2(b) 为 EDS 面扫区域的样品形貌, 图 2(c)—(e) 为 EDS 的面扫描图像. 其中

Co, Sn, S 三种元素在材料中均匀分布, $\text{Co}:\text{Sn}:\text{S} = 2.751:2.022:2$, 与化学计量比大致相当.

图 3(a) 为零场下 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶样品的电阻率随温度变化的曲线. 电阻率随温度的升高而升高, 表现出明显的金属行为, 在 178 K 处出现一个尖锐的扭折, 这与其铁磁相变对应, 178 K 为其居里温度. 图 3(b) 为以 300 K 下的电阻率为基准的归一化电阻率 $\rho/\rho_{300 \text{ K}}$ 随温度的变化曲线, 虚线为报道文献中的数据^[6,7,15,31]. 同一材料的归一化电阻率会由于杂质的数量和其他晶体缺陷而表现出较大的差异. 材料的杂质与晶体缺陷越少, 其归一化电阻率越小, 归一化电阻率可以作为判断晶体质量的一个标准. 将归一化电阻率 $\rho/\rho_{300 \text{ K}}$ 与文献中的样品进行对比^[6,7,15,31], 在约 120 K 以上, 归一化电阻率的值都基本一致, 当降至 120 K 以下时, 归一化电阻率曲线开始呈现出不同的下降速率, 在 3 K 下样品的归一化电阻率的值较小, $\rho_{3 \text{ K}}/\rho_{300 \text{ K}} = 0.08$, 较其他研究测量的归一化电阻率值 0.19 小 1/2 以上, 说明样品的晶体质量处于较高水平.

首先对其磁性能进行研究. 图 4(a) 为 50 Oe 磁场下, $H//c$ 时 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的 ZFC 和 FC 曲线. 磁化强度在居里温度处突然降低, 这与报道的铁磁相变相对应^[32]. 插图为磁化强度的一阶微分随温度的变化关系, 可以明显看出在 178 K 处取得最小值, 对应于居里温度 T_{C} . 在居里温度以下时, ZFC 与 FC 曲线出现一个比较大的分岔. 对于 FC 曲线, 磁化强度随着温度的升高不断降低; 对于 ZFC 曲

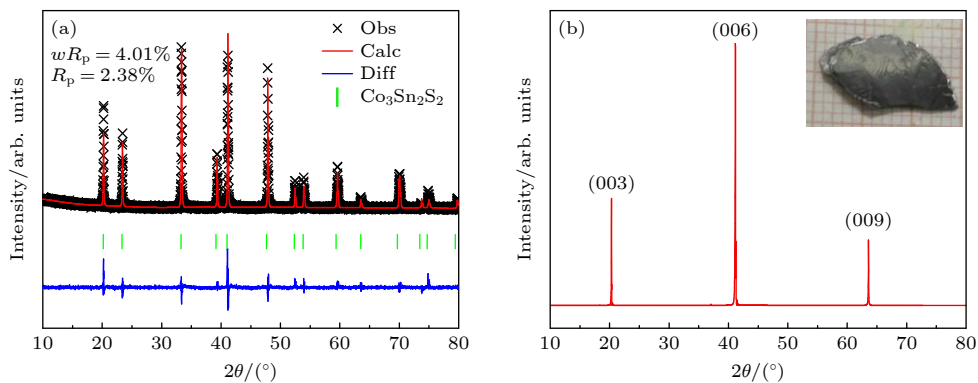


图 1 (a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的粉末 XRD 结果, 黑 \times 表示测量的衍射峰强度, 红线为计算的衍射峰强度, 蓝色的线条表示计算数据与测量数据之差, 绿色的线条表示 Bragg 衍射峰的位置; (b) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的晶体表面 XRD 结果, XRD 的峰对应于六方晶格的 ab 平面, 插图为 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 晶体的光学影像

Fig. 1. (a) Powder XRD results of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, black \times represents the measured diffraction peak intensity, the red line represents the calculated diffraction peak intensity, the blue line represents the difference between the calculated data and the measured data, and the green line represents the position of the Bragg diffraction peak; (b) XRD results of the crystal surface of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. The peak of XRD corresponds to the ab plane of the hexagonal lattice. The insert shows the optical image of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ crystal.

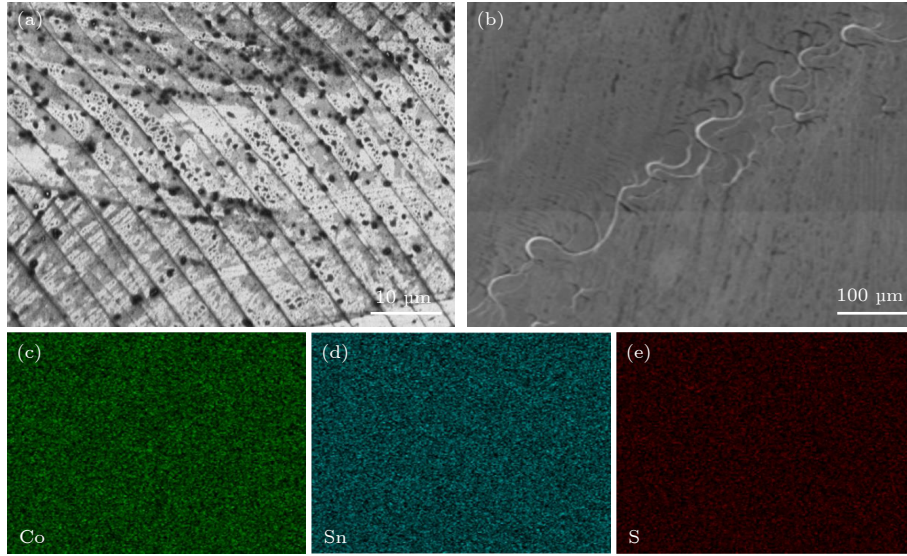


图 2 (a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 样品在 2000 倍下的表面 SEM 结果; (b) EDS 面扫区域形貌; (c)—(e) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 样品的 EDS 面扫描结果
Fig. 2. (a) Surface SEM results of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ sample at 2000 times; (b) EDS surface scanning area morphology; (c)–(e) EDS surface scan results of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ sample.

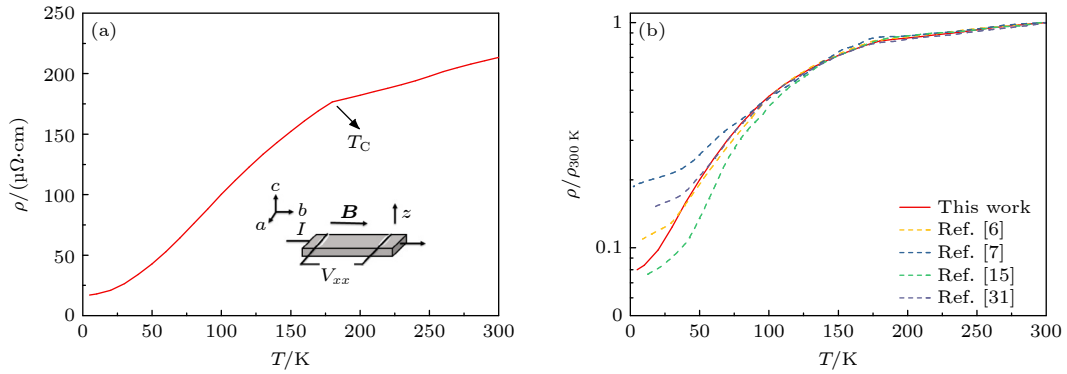


图 3 (a) 零场下 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的电阻率 ρ 随温度变化的曲线, 插图电阻率测量原理图; (b) 以 300 K 下的电阻率为基准的归一化电阻率 $\rho/\rho_{300\text{ K}}$ 随温度的变化曲线, 虚线是文献 [6, 7, 15, 31] 中报道的样品的归一化电阻率
Fig. 3. (a) Temperature dependence of resistivity ρ of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ at zero field, the insert is diagram of resistivity measurement; (b) temperature dependence of normalized resistivity $\rho/\rho_{300\text{ K}}$ based on resistivity at 300 K. The dotted line is the normalized resistivity of the sample reported in Ref.[6, 7, 15, 31].

线, 50—130 K 时磁化强度随温度升高而增大, 在 130 K 出现极大值, 随着温度继续升高, 磁化强度开始下降, 在 140 K 附近 ZFC 曲线出现极小值点 T_A , 在 140 K 以后磁化强度随温度升高继续增大, 到 T_C 附近时, 与 FC 曲线重合. T_A 附近磁化强度的反常降低表明 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在居里温度以下可能存在着特殊的磁结构 [13–15, 33, 34]. Guguchia 等 [19] 通过 μ 子自旋实验, 指出 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的 kagome 晶格中存在竞争磁序的证据. 他们的实验结果表明在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在 90 K 以下为铁磁态, 磁矩沿着 c 轴有序排列; 随着温度升高, 部分磁矩重排形成 ab 平面内的三角状反铁磁序, 形成铁磁序与反铁磁序共存的反常

磁性过渡态; 温度继续升高至居里温度 T_C 以上, 磁矩在热驱动下趋于无序排列, 表现出顺磁态. 他们还发现铁磁序的体积分数与反常霍尔电导 σ_{yx}^A 呈负相关的关系. Zhang 等 [15] 进一步利用非弹性中子散射和密度泛函理论 (DFT) 计算并证明了 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中铁磁序与反铁磁序两相共存的理论模型的可行性. Liu 等 [33] 通过弹性中子散射发现 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在居里温度以下内磁序的存在, 这也对 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶在 T_A 附近存在铁磁序与反铁磁序共存的磁性过渡态提供支持. 此外, 一些研究 [16, 18] 通过磁光谱学、磁显微镜以及磁性测量等手段提供了 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中磁性过渡态可能存在的证据. 图 4(b)

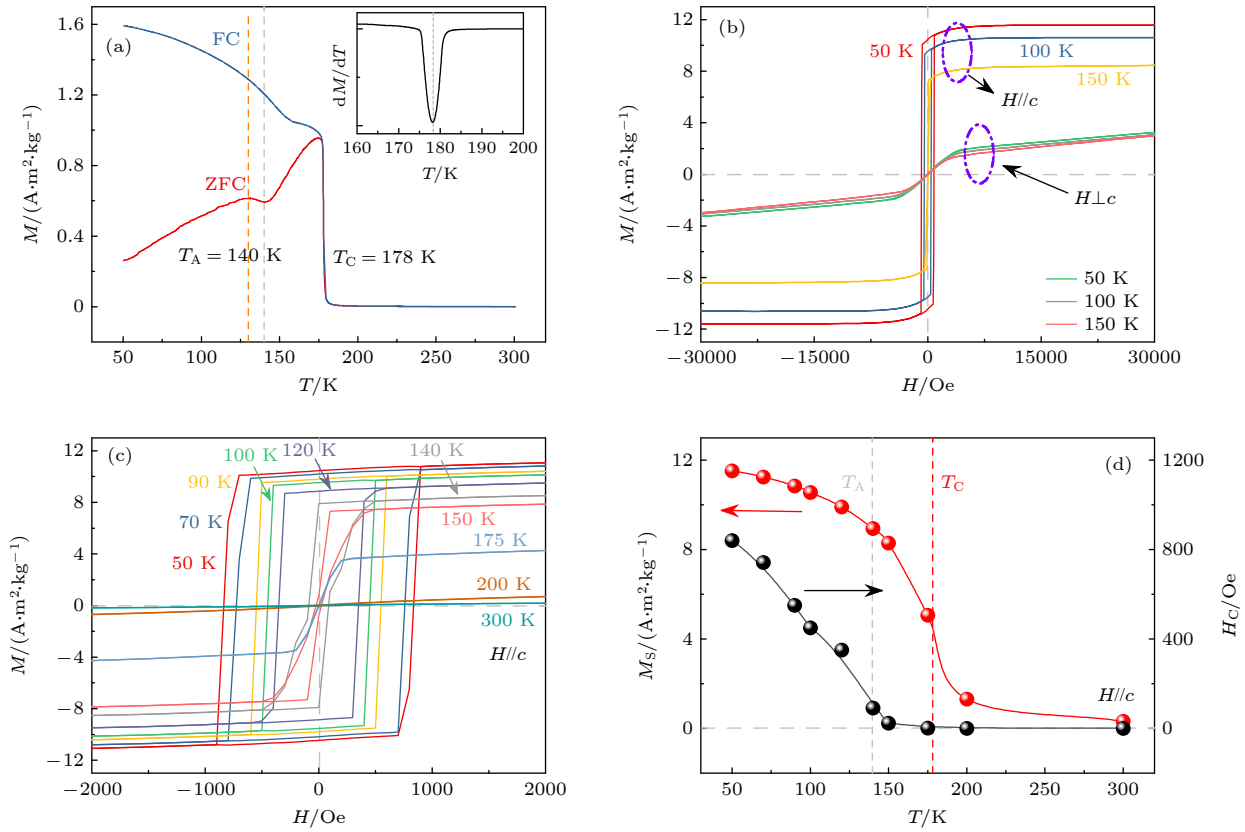


图 4 (a) $H//c$ 轴, 磁场为 50 Oe 时, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 样品的磁化强度 M 随温度的变化曲线, 插图展示的是磁化强度的一阶微分 dM/dT 随温度变化曲线; (b) $H//c$ 轴, $H\perp c$ 轴, 在 50 K, 100 K, 150 K 下磁化强度 M 随磁场 H 的变化曲线; (c) $H//c$ 轴, 在 50—300 K 下的磁化强度 M 随磁场 H 的变化曲线; (d) $H//c$ 轴, 饱和磁化强度 M_S 和矫顽力 H_C 随温度的变化曲线

Fig. 4. (a) $H//c$ axis, the magnetic field is 50 Oe, the temperature dependence of the magnetization M of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. The insert shows the dM/dT with T ; (b) $H//c$ axis, $H\perp c$ axis, magnetic field dependence of magnetization at 50 K, 100 K, 150 K; (c) $H//c$ axis, M - H at 50–300 K; (d) $H//c$ axis, the temperature dependence of the saturation magnetization M_S and coercivity H_C .

为 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的 $H//c$ 与 $H\perp c$ 时的 M - H 曲线. 当 $H//c$ 时, M - H 曲线在 2000 Oe 磁场以内就可以很快达到饱和, 且随着温度降低, 饱和磁化强度不断增大; 而当 $H\perp c$ 时, M - H 曲线在 30000 Oe 磁场下仍然没有饱和的趋势, 在 50 K, 100 K, 150 K 的曲线比较接近. 在相同温度下, $H//c$ 与 $H\perp c$ 时, M - H 曲线表现出较大的差异, 这说明样品具有强磁晶各向异性. 图 4(c) 为 2000 Oe 磁场以内 $H//c$ 时不同温度下 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的 M - H 曲线. 在 50—120 K 下, M - H 曲线表现出明显的矩形特征, 且随着温度的升高, 矩形的面积不断减小. 当温度升到 140—175 K 之间时, 磁化曲线不再是矩形. 磁化强度随磁场增大而线性增大, 在饱和磁场处磁化强度达到饱和, 然后随磁场增大缓慢上升. 此时的磁滞很小. 在 200 K 时, 磁化曲线转化为线性, 表明此时的样品为顺磁态. 由图 4(c) 可以得到 $H//c$ 时 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的饱和磁化强度 M_S 与矫顽力 H_C 随温度变化的曲线, 见图 4(d). 图中标出了 T_A 和 T_C . 在 T_A 以下,

样品处于铁磁态, 随着温度升高, M_S 与 H_C 线性降低; 当温度升至 T_A 附近时, 其 M_S 不为零, 而 H_C 几乎降为零; 当温度继续升至 T_C 时, M_S 急剧降低, 这是由铁磁相变引起的. 在 50 K 时, 饱和磁化强度 M_S 为 $11.54 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力 H_C 为 840 Oe.

图 5(a) 给出 $B//I$ 时, 7 T 磁场下单晶 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 磁阻随磁场的变化曲线. 磁阻由公式 $R_M = [\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)] / \rho_{xx}(0)$ 来计算得到, $\rho_{xx}(B)$ 表示在磁场 B 下的电阻率, $\rho_{xx}(0)$ 表示零磁场下的电阻率. 在温度低于 60 K 时, 磁阻为正磁阻, 其与磁场表现为抛物线形关系. 当温度达到 60 K 附近时, 出现正负磁阻的转变, 在 60 K 处表现为抛物线形的负磁阻. 在 100—160 K 时, 磁阻呈现出“凸形”特征, 磁阻曲线由两段不同曲率的负抛物线组成. 当磁场较小时, 抛物线曲率较大, 负磁阻随磁场的增大迅速增大; 到达某个临界磁场以后, 抛物线曲率大幅降低, 负磁阻随磁场的增大而缓慢增大. 我们称磁阻曲率变化的转变磁场为临界磁场 B_0 .

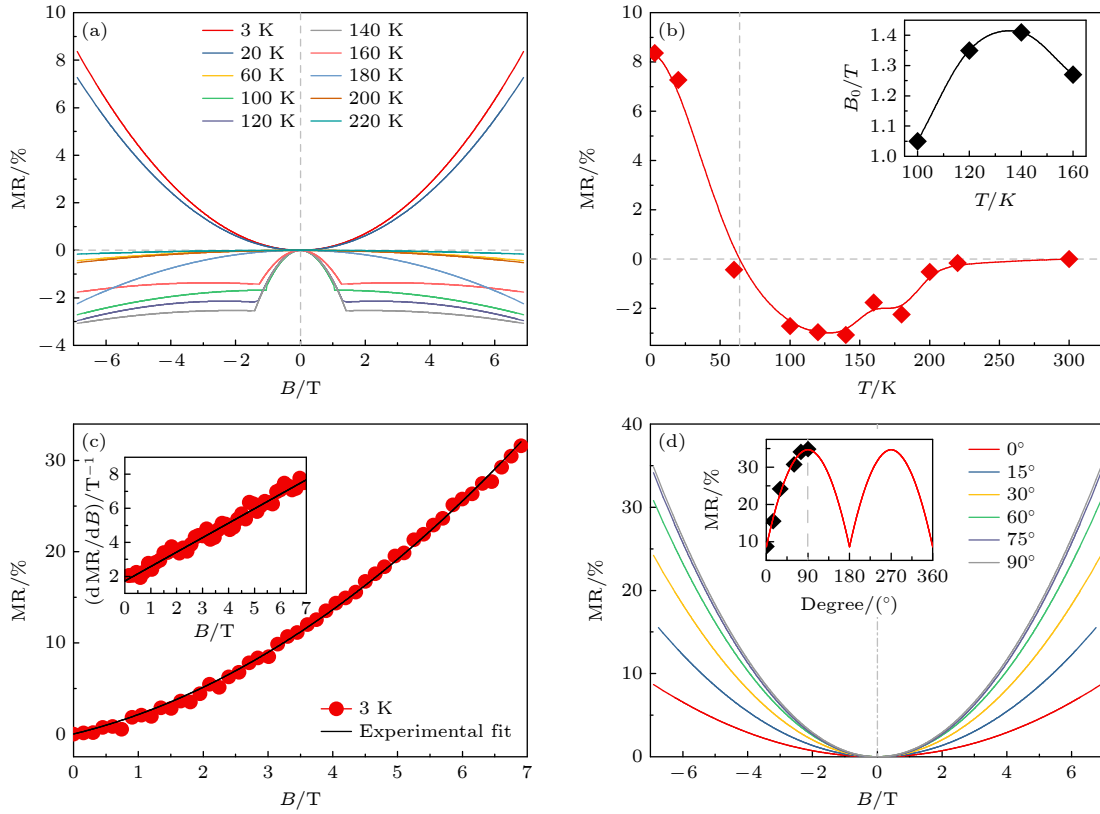


图 5 (a) 当 $B//I$ 时, 3—220 K 的磁阻曲线; (b) 当 $B//I$ 时, $B = 7$ T 下磁阻 MR 随温度变化曲线, 插图为 100—160 K 的“凸形”磁阻的临界磁场 B_0 随温度变化曲线; (c) 当 $B \perp I$ 时, 3 K 下磁阻 MR 随磁场的变化, 黑色的实线表示根据公式拟合的值 ($MR = aB^2 + cB$), 插图为 3 K 下 dMR/dB 随磁场的变化; (d) 3 K 下, 磁场 B 与电流 I 在不同夹角下的磁阻变化曲线, 插图为 MR 随夹角变化的曲线, 红色实线为使用正弦函数拟合的值

Fig. 5. (a) $B//I$, the magnetoresistance(MR) curve of 3–220 K; (b) $B//I$, the curve of MR versus temperature at $B = 7$ T, the insert is the critical point B_0 of “convex” MR versus temperature at 100–160 K; (c) $B \perp I$, the MR versus the magnetic field at 3 K, the black solid line represents the value fitted according to the formula ($MR = aB^2 + cB$), and the insert shows the dMR/dB versus the magnetic field at 3 K; (d) the MR of different angle between the B and I versus the magnetic field B at 3 K, and the insert is the MR versus different angles, the red solid line represents the value fitted according to sine function.

当温度进一步上升至 T_C 以上时, 磁阻重新转化为抛物线形的负磁阻. 图 5(b) 为 $B//I$ 时, $B = 7$ T 下磁阻随温度变化的曲线. 在约 60 K 以下, 呈现明显的正磁阻, 在 60 K 处出现正负磁阻的转变, 此后一直表现为负磁阻, 在居里温度以上, 磁阻几乎消失. 这种正负磁阻的转变主要归因于洛伦兹力对磁阻的正贡献和自旋无序的负贡献的相互竞争. Shivam 等^[23] 在研究晶体质量对 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的电输运行为影响时, 发现两个不同晶体质量的样品的正负磁阻的转变温度分别约为 22 K ($\rho_{2\text{K}}/\rho_{300\text{K}} = 0.18$) 与 67 K ($\rho_{2\text{K}}/\rho_{300\text{K}} = 0.06$). 其中晶体质量较高样品的正负磁阻的转变温度与本文测量得到的转变温度值相近. 图 5(b) 插图为临界磁场 B_0 随温度的变化关系. 可以看出临界磁场 B_0 随温度升高先增大后减小, 在 T_A (140 K) 处取得最大值 1.41 T, 与此对应其负磁阻大小也有相似的变化, 在 T_A 处

取得最大的负磁阻约 -3.1%, 这与 T_A 处特殊的磁结构所对应, 其平面内三角状反铁磁矩与铁磁矩的相互竞争可能是造成这种特殊磁阻现象的原因. 为了更好地理解磁阻 R_M 随磁场的变化规律, 图 5(c) 中给出了 3 K 时的磁阻曲线以及使用 $MR = aB^2 + cB$ 对该曲线拟合的结果. 拟合结果得到 $a = 0.4246$, $c = 1.7112$, 这说明磁阻随磁场的变化由线性贡献和抛物线贡献共同组成^[35]. 为了进一步理解磁阻与磁场的关系, 对图 5(d) 中 3 K 时不同角度下的 R_M - B 曲线都进行拟合, 结果如表 1 所示. 随着 B 与 I 夹角从 0° 增至 90° , a , c 都不断增大, 但它们的比值都在 0.25 左右, 这说明 B 与 I 的夹角的变化不会对其磁阻来源的贡献造成影响. 进一步研究了磁阻随温度变化的一阶导数与温度的关系, 见图 5(c) 的插图. 发现 dMR/dB 随磁场 B 的增大线性增大, 没有观察到饱和的现象, 这说明在 7 T 磁

表 1 使用公式 $MR = aB^2 + cB$ 拟合 B 与 I 在不同夹角下的 MR - B 曲线得到的拟合值
Table 1. The fitting values of the MR- B curve according to the formula $MR = aB^2 + cB$ at different angles between B and I .

Angle/(°)	a	c	a/c
0	0.11125	0.39786	0.27962
15	0.20063	0.76517	0.26221
30	0.31282	1.09081	0.28678
60	0.37345	1.52122	0.24549
75	0.42358	1.66508	0.25439
90	0.42455	1.71172	0.24803

场以内, 磁阻的贡献由洛伦兹力对电子的偏转占主导地位. Nagpal 和 Patnaik^[20] 对 $B \perp I$, 2 K 下, 0—12 T 的 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶的磁阻效应进行研究, 发现在 8 T 以上出现线性磁阻. 在 Abrikosov^[36] 提出的理论中, 在费米能级附近表现出线性体带交叉的系统中, 线性磁阻发生在量子区, 其中所有电子都被限制在最低朗道能级, 带电粒子表现为相对论性狄拉克费米子. Nagpal 和 Patnaik^[20] 认为当受到外加磁场作用时, 由于电荷载流子轨道运动的量子化, 形成了具有线性能量色散关系的量子化朗道能级, 所有载流子填充在最低朗道能级上, 表现为狄拉克费米子, 导致 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 产生线性磁阻. 目前的研究认为, 在 Weyl 半金属中, 当施加的外加电场与磁场平行时, 由于手性反常而产生负磁阻效应^[25]. 为了验证 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中的手性反常, 测量了 3 K 下 B 与 I 在不同夹角下的磁阻 MR, 如图 5(d) 所示. 研究发现, 在不同角度下的磁阻曲线都表现为抛物线形的正磁阻. Nagpal 和 Patnaik^[20] 以及 Shama 等^[24,37] 通过研究也发现在不同角度下磁阻曲线均表现为抛物线形的正磁阻. 他们认为可能是 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中较大的正磁阻会掩盖负磁阻的存在, 此外样品内部不均匀电流分布引起的电流喷射效应^[38] 也会使得难以观察到负磁阻现象. 在 3 K, 7 T 磁场作用下的 MR 随角度的变化如图 5(d) 插图所示, 当 $B \perp I$ 时, 磁阻取得最大值约 35%, 随着 B 转向 I , 磁阻不断减小, 在 $B // I$ 时, 取得最小值约 8%. 这是因为 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是一种具有强磁晶各向异性的材料, 其易磁化轴是 c 轴. 使用正弦函数对磁阻随 B 与 I 夹角变化的曲线进行拟合, 拟合程度很高. 磁阻随 B 与 I 夹角 θ 的变化具有反转对称

性与 C_{2x} 对称性. 反转对称性指 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的磁阻在当 $B \perp I$ 时取得最大值, 随着 B 转向 I , 磁阻则不断减小, 磁阻大小关于 $\theta = \frac{1}{2}\pi + k\pi$ (k 为整数) 对称. C_{2x} 对称性指 $MR(\theta) = MR(\pi + \theta)$. Shen 等^[14] 通过对 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的磁晶各向异性性能进行研究, 得到了在 2 K, 500 Oe 磁场下的磁化强度随 B 与 c 轴角度的变化关系, 同样呈现出反转对称性与 C_{2x} 对称性.

为了对电输运行行为有更深入的理解, 测量了 20—300 K 下 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的霍尔电阻率 ρ_{yx} 随磁场的变化曲线, 如图 6(a) 所示. 与磁化强度的曲线相似, 在居里温度以下表现出明显的磁滞现象. ρ_{yx} 随着磁场增大迅速趋于饱和, 并随着磁场继续增大, 继续缓慢增大. 此时霍尔系数为正值, 空穴载流子在输运过程中占主导地位, Liu 等^[6] 通过对霍尔效应的研究也得到 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在高于 50 K 时空穴载流子主导输运过程. 当温度升至居里温度以上时, 磁滞消失, ρ_{yx} 表现为一条平滑的曲线. 矫顽力 H_C 随温度升高而降低, 为明显的铁磁材料特征. 图 6(b) 为 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的反常霍尔电导 σ_{yx}^A 和霍尔电阻率 ρ_{yx} 随温度变化的曲线. 反常霍尔电导通过 $\sigma_{yx}^A = -\rho_{yx}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2)$ 来计算. 发现霍尔电阻率 ρ_{yx} 随温度的升高先增大后减小, 在 $T_A = 140$ K 附近取得最大值约 20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, Wang 等^[7] 在对 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的反常霍尔效应进行研究时在 5 K 下获得了约 21 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的饱和霍尔电阻率, 与本文测量值相近. σ_{yx}^A 在 100 K 以下随温度变化不大, 约 $1.4 \times 10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这是由于其 σ_{yx}^A 是由内禀的 Berry 曲率产生的, 受到拓扑保护, 具有鲁棒性^[6], 在较低温度下的热激发不足以对其造成影响, 而随着温度升高, 热激发加剧, 使得拓扑保护被破坏, σ_{yx}^A 急剧降低. 计算的反常霍尔角 σ_{yx}^A/σ 如图 6(c) 所示. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的反常霍尔角随着温度的升高先增大后减小, 在 140 K 取得最大值约为 16%. Liu 等^[6] 通过研究发现, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中存在较大的反常霍尔电导与反常霍尔角, 其数值分别达到 1130 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 20%, 这与我们测量的值相近. 图 6(d) 和图 6(e) 为通过霍尔电阻率 ρ_{yx} 获得的 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 载流子浓度 n 和载流子迁移率 μ 随着温度的变化曲线. 发现随着温度升高, 载流子浓度 n 单调上升, 这是因为随着温度升高, 热运动加剧, 电子与空穴受激发而挣脱共价键而使得载流子浓度增大, Nagpal 和

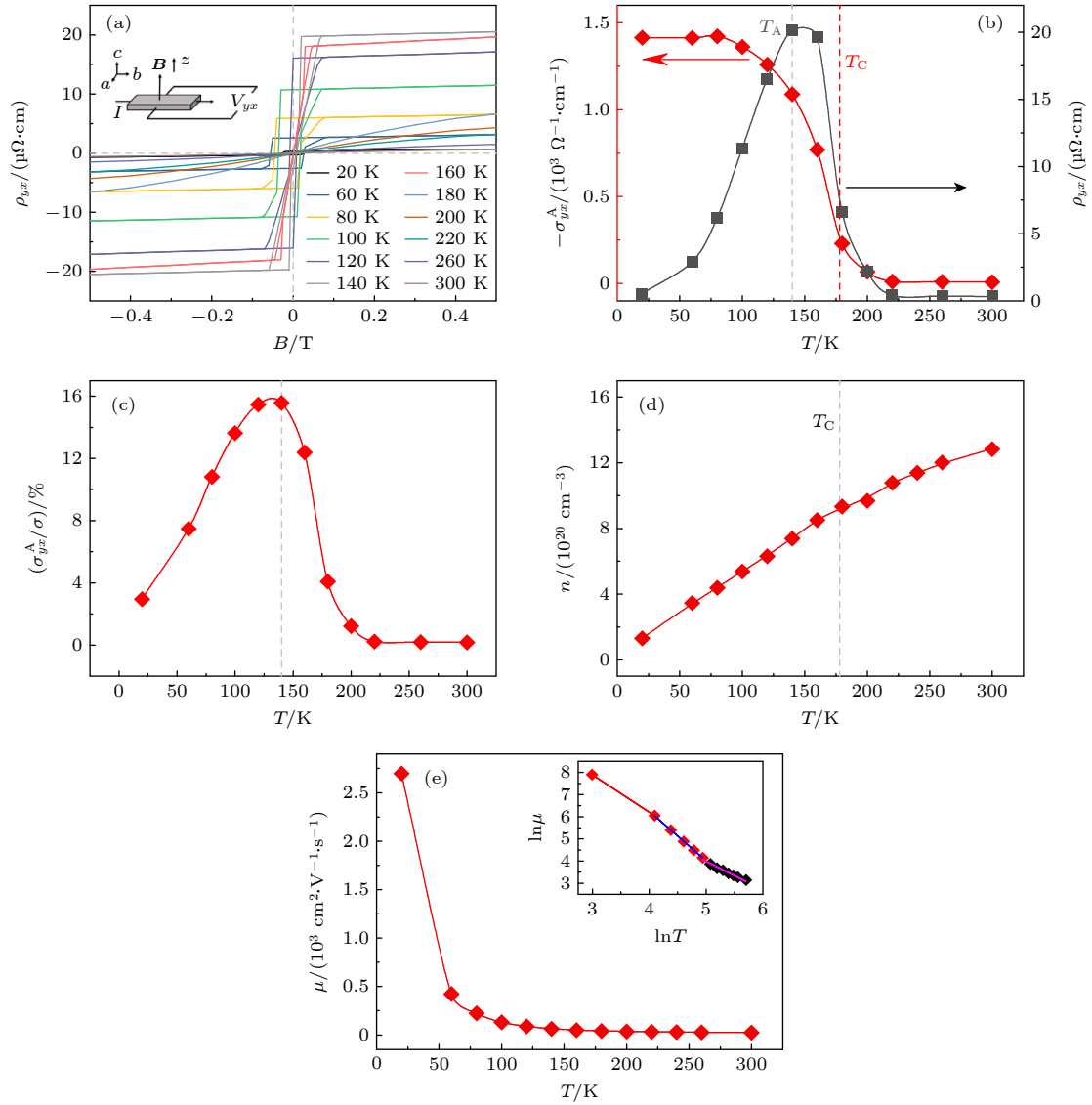


图 6 (a) 不同温度下 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的霍尔电阻率 ρ_{yx} 随磁场变化的曲线, 插图为霍尔电阻率测量原理图; (b) 反常霍尔电导率 σ_{yx}^A 与霍尔电阻率 ρ_{yx} 随温度变化的曲线; (c) 反常霍尔角 σ_{yx}^A/σ 与随温度变化的曲线; (d) 载流子浓度 n 随温度变化曲线; (e) 载流子迁移率 μ 随温度变化曲线, 插图为 $\ln \mu$ 随 $\ln T$ 的变化曲线

Fig. 6. (a) Hall resistivity ρ_{yx} versus the magnetic field of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ at different temperatures, the insert is the diagram of Hall resistivity measurement; (b) the temperature dependence of abnormal Hall conductivity σ_{yx}^A and Hall resistivity ρ_{yx} ; (c) the temperature dependence of abnormal Hall angle σ_{yx}^A/σ ; (d) the carrier concentration n versus the temperature; (e) the carrier mobility μ versus the temperature, the insert is the $\ln \mu$ versus $\ln T$.

Patnaik^[20] 研究发现在 50 K 以下时, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的载流子浓度随温度的升高不断增大, 与我们的研究结果一致. 而在居里温度之后的载流子浓度斜率较低温时减小, 这可能是因为铁磁相变的影响. 如图 6(e) 所示, 载流子迁移率 μ 则随着温度的升高而单调降低, 在 20 K 时, 载流子迁移率 μ 取得最大值, 约 $2.7 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 可以根据 $\ln \mu - \ln T$ 曲线的斜率对材料的散射机制进行分析, 可以看到曲线在 60 K 和 140 K 处的斜率发生了改变, 分别对其进行线性拟合, 如图 6(e) 插图所示. 对于处于绝对零

度以上的晶体, 其不可避免地存在着晶格本身的热振动, 载流子在晶体中的运动偏离晶格的周期性, 导致散射的发生. 晶体振动对载流子的散射可以归结于各个格波对载流子的散射, 包括声学波和光学波. 对于单晶化合物材料, 其散射机制主要以声学波散射为主. 其中简并态材料的声学波散射的迁移率 μ 与温度的关系为 $\mu \sim T^{-1}$ ^[39]. Fivaz 等^[40] 对层状材料进行研究, 发现电子与声子之间会发生相互作用. 根据电子和晶格之间耦合的强度, 这种涉及短程力的相互作用会导致载流子被束缚或被释放, 从

而使得迁移率 μ 与温度的关系为 $\mu \sim T^{-\beta}$, 其中 GaSe 的 β 值可以达到 2.2, 而 MoS₂ 的 β 值可以达到 2.4, 较声学波散射的值大很多. 我们得到了 $\ln\mu - \ln T$ 曲线在 60 K 以下的斜率约为 -1.7, 处于声学波散射与电子-声子散射的值之间, 这说明此时 Co₃Sn₂S₂ 的散射机制为声学波散射和电子-声子散射共同作用; 在 60—140 K 时斜率降低至 -2.2, 此时 Co₃Sn₂S₂ 的自旋无序增强, 使得电子-声子散射增强; 当温度升至 140 K 以上时, 斜率升高至 -1.3, 与 -1 接近, -1 对应于简并态材料声学波散射的散射因子大小, 这说明此时 Co₃Sn₂S₂ 的散射机制以声学波散射为主.

接下来对 Co₃Sn₂S₂ 的热电输运行为进行研究, 图 7(a)—(c) 分别是单晶 Co₃Sn₂S₂ 的电导率 σ , 塞贝克 S , 功率因子 PF 随温度变化的曲线. 我们发现 σ 随温度升高单调降低, 且随着温度升高其下降速率不断减慢. 在图 6(c)—(d) 中得到, 载流子浓度 n 随着温度升高单调增大, 而载流子迁移率 μ 随着温度的升高不断降低. 根据 $\sigma = ne\mu$, 电导率 σ 的变化规律与载流子迁移率一致, 这说明载流子迁移率对电导率 σ 的贡献占主导地位. 其塞贝克系

数 S 在整个温度区间都是负值, 说明 Co₃Sn₂S₂ 中电子在输运过程中占主导地位, 这与霍尔测量得到的结论不一致, 这可能是由于其是由多种载流子共同调控输运的^[41]. 在 300 K 时, 塞贝克的值约为 -45 $\mu\text{V/K}$, 这与文献 [8, 42, 43] 中的值 -35—-60 $\mu\text{V/K}$ 接近. S 随着温度的降低而减小, 在居里温度处出现转折点, 对应于铁磁相变^[42]. 在 60—140 K 处 S 基本保持不变, 在低于 60 K 时 S 继续减小, 在 20 K 处取得最小值, 为 -11 $\mu\text{V/K}$. 图 7(c) 给出了功率因子 $\text{PF} = S^2\sigma$ 随温度的变化关系. 当温度低于 60 K 时, PF 随温度升高而急剧上升, 并在 60 K 取得最大值约 18.1 $\mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$. 在 60—140 K 时, PF 随温度的升高而降低, 随着温度的继续上升, PF 呈缓慢上升趋势. 由 $\text{PF} = S^2\sigma$, 可得 PF 的变化由塞贝克系数 S 与电导率 σ 的变化共同调控. 在 60 K 以下, 塞贝克系数 S 大幅提升, 而电导率 σ 降低, 塞贝克系数的变化占主导, PF 大幅提升; 在 60—140 K, 塞贝克系数 S 基本保持不变, 而电导率 σ 降低, PF 急剧降低; 在 140 K 以上, 塞贝克系数 S 缓慢提升, 电导率 σ 缓慢降低, 塞贝克系数的变化占主导, PF 缓慢提升.

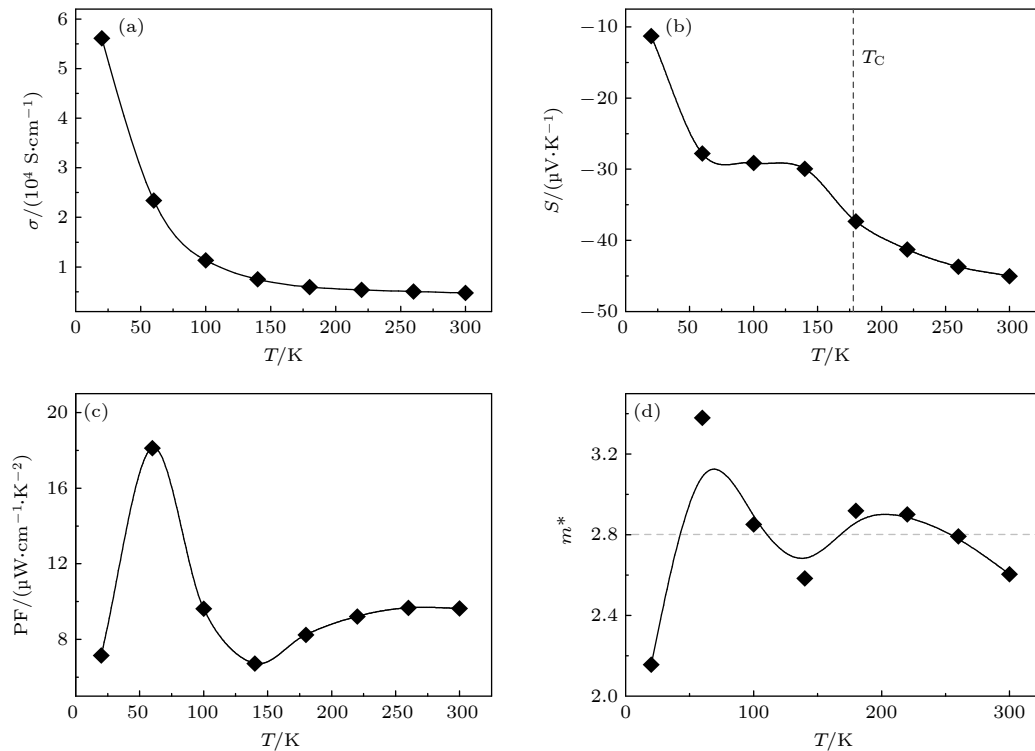


图 7 (a) Co₃Sn₂S₂ 的电导率 σ 随温度变化的曲线; (b) 塞贝克系数 S 随温度变化的曲线; (c) 功率因子 PF 随温度变化的曲线; (d) 使用载流子输运的能带模型计算获得的有效质量 m^* 随温度变化的曲线

Fig. 7. Temperature-dependent (a) conductivity σ , (b) Seebeck coefficient S , (c) power factor PF of Co₃Sn₂S₂; (d) effective mass m^* calculated according to the energy band model of carrier transport.

通过载流子输运的能带模型^[44], 使用 (1)—(3) 式计算了 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的有效质量 m^* , 如图 7(d) 所示.

$$S = \mp \frac{k_B}{e} \left[\eta - \frac{(\lambda + 2)F_{\lambda+1}(\eta)}{(\lambda + 1)F_{\lambda}(\eta)} \right], \quad (1)$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^*k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{\lambda}(\eta), \quad (2)$$

$$F_n(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{1 + \exp(x - \eta)}, \quad (3)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, 约为 1.38×10^{-23} J/K; e 为电荷量, 约为 1.6×10^{-19} C; h 为普朗克常数, 约为 6.63×10^{-34} J·s; λ 为散射因子; $\eta = E_F/(k_B T)$ 为简约费米能级, $x = E/(k_B T)$ 是简约载流子能量, n 可取整数或者半整数.

通过计算得到 20—300 K 的有效质量 m^* . $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的 m^* 在 300 K 以下随温度的变化不大, 在约 $2.8m_0$ 附近波动. 这说明 m^* 对热电输运的影响不大, 热电输运过程主要受载流子浓度与散射机制的影响. Liu 等^[6] 通过对 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的 Shubnikov-de Haas(SdH) 量子振荡进行研究, 得到 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的有效质量为 $3.9m_0$, 与本文测量值相近.

通过 (1)—(3) 式, 可以得到材料的塞贝克系数 S 与载流子浓度 n 的关系式:

$$S = \pm \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \left(\lambda + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

对于 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶, 其有效质量在 300 K 以下随温度的变化不大, 材料的塞贝克系数主要受温度 T 、载流子浓度 n 以及散射因子 λ 的影响. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

的载流子浓度 n 随温度的升高不断增大. 当散射因子不变时, 塞贝克系数 S 受温度和载流子浓度的共同作用, 其中塞贝克系数变化与温度变化呈正相关, 与载流子浓度变化呈负相关. 在 60 K 以下时, 温度的贡献占主导地位, 塞贝克系数随温度升高而增大; 在 60—140 K 时, 受自旋无序的影响, 电子-声子散射增强, 温度对塞贝克系数的提升受到抑制, 温度与载流子浓度的贡献基本相近, 产生平台状特征; 随着温度的继续升高, 温度对塞贝克系数的贡献重新占据主导地位, 塞贝克系数随温度升高而增大.

为进一步阐明 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的磁性和电-热输运性能的联系, 我们将在本文中获得 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的磁性能曲线 (磁热曲线、 M_S 曲线和 H_C 曲线)、电输运性能曲线 (σ_{yx}^A 曲线、 ρ_{yx} 曲线和 MR 曲线) 和热电输运性能曲线 (S 曲线) 进行归一化处理, 并重新绘制在一起, 见图 8(a) 和图 8(b). 图 8(a) 中通过对磁热曲线进行分析得到 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的居里温度 T_C 为 178 K, 并在 $T_A = 140$ K 附近发现了特殊的磁结构, 为沿着 c 轴的铁磁态与 ab 面的反铁磁共存的磁性过渡态, 其中在 T_A 处其铁磁态与反铁磁态可能形成一种特殊的临界状态, 使得在 $M-T$ 曲线中呈现极小值点. 受其磁结构影响, 当温度升至 T_A 附近时, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的矫顽力 H_C 几乎降为零, 霍尔电阻率 ρ_{yx} 取得最大值约 $20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; 当温度继续升至 T_C 时, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 发生铁磁相变, 其饱和磁化强度 M_S , 反常霍尔电导 σ_{yx}^A 以及霍尔电阻率 ρ_{yx} 急剧降低, 当温度继续上升时, 其饱和磁化强度 M_S , 反常霍尔电导 σ_{yx}^A 以及霍尔电阻率 ρ_{yx} 继

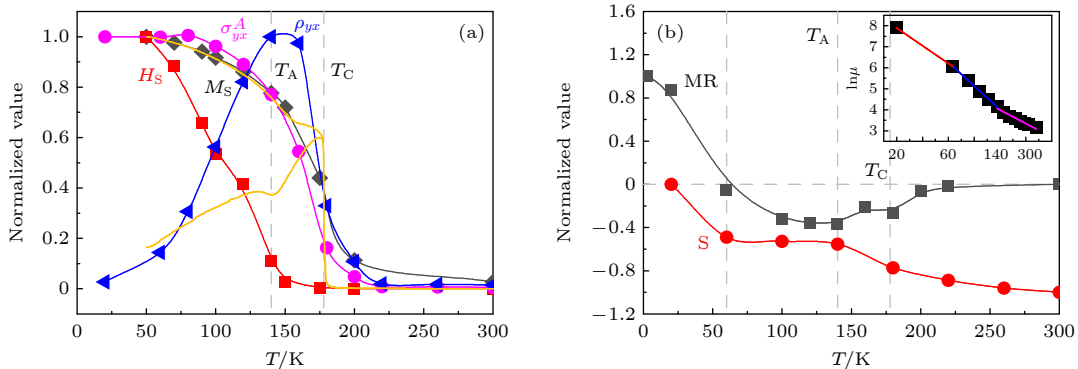


图 8 (a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的归一化饱和磁化强度 M_S , 归一化矫顽力 H_C , 归一化反常霍尔电导 σ_{yx}^A , 归一化霍尔电阻率 ρ_{yx} 随温度的变化曲线及归一化 ZFC 与 FC 曲线; (b) 归一化塞贝克系数 S , 归一化磁阻 MR 随温度的变化曲线, 插图为 $\ln \mu$ 随 $\ln T$ 的变化曲线

Fig. 8. (a) Temperature-dependent normalized saturation magnetization M_S , normalized coercivity H_C , normalized anomalous Hall conductivity σ_{yx}^A , normalized Hall resistivity ρ_{yx} and normalized ZFC and FC curves of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$; (b) temperature-dependent normalized Seebeck coefficient S and normalized magnetoresistance MR, the insert is the $\ln \mu$ versus $\ln T$.

续降低,直至趋近于0.如图8(b)插图所示,通过霍尔电阻率 ρ_{yx} 的测量,得到载流子迁移率 μ 随温度的变化曲线,通过分析得到 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在低温下的散射机制主要分为3个区域,在60 K以下为声学波散射和电子-声子散射共同作用;在60—140 K时,随着自旋无序的增强,使得电子-声子散射增强,电子-声子散射占总散射的比重开始增大;当温度升至140 K以上时,以声学波散射为主.在图8(b)中,对 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的磁阻曲线和塞贝克曲线进行协同分析.由于自旋无序的作用,在约60 K附近时发现了正负磁阻的转变,同时塞贝克系数 S 开始出现平台状特征.在温度升至140 K以上时,自旋无序的作用减弱,此时散射机制以声学波散射为主,塞贝克曲线的平台特征消失,塞贝克系数随温度升高而增大.其中在居里温度 T_C 附近塞贝克曲线出现扭折,这是由于铁磁相变的影响.此外,在100 K以下时,样品呈现铁磁态,其磁阻与磁场表现为抛物线形关系;而在100—160 K之间时,样品呈现铁磁态与反铁磁态共存的磁性过渡态,呈现“凸型”磁阻特征,其中在 T_A 处特殊的磁性临界状态会使得“凸型”磁阻的临界磁场 B_0 取得最大值;而当温度升至居里温度以上时,样品呈顺磁态,其磁阻与磁场表现为抛物线形关系.分析认为,当样品为单一磁态时,磁阻仅受洛伦兹力作用,磁阻随磁场变化呈抛物线型特征.而当样品为铁磁态与反铁磁态共存时,磁阻可能会受到自旋无序散射的影响,磁阻在自旋无序散射和洛伦兹力的竞争下而呈现出“凸型”磁阻特征.研究发现, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的磁结构和电子结构能通过控制材料的散射机制对其电-热输运性能进行调控.

4 结 论

本文通过自溶剂法制备了高质量的尺寸为 $8\text{ mm}\times 7\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ 的 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 单晶.研究发现 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的居里温度为178 K,在 $T_A = 140\text{ K}$ 附近发现了特殊的磁结构,为沿着 c 轴的铁磁态与 ab 面的反铁磁共存的磁性过渡态,这种特殊磁结构导致在 T_A 附近产生独特的电输运行为:在100—160 K的大范围出现负的反常“凸形”磁阻,且在 T_A 附近出现的临界磁场 B_0 最大,为1.41 T;同时霍尔电阻率 ρ_{yx} 也在 T_A 处取得最大值约 $20\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$.在约60 K时发现了正负磁阻的转变,

这种正负磁阻的转变主要归因于洛伦兹力对磁阻的正贡献和自旋无序的负贡献的相互竞争.其自旋无序的增强会引起电子-声子散射增强,使得温度对塞贝克系数的提升受到抑制,塞贝克系数 S 在60—140 K附近出现平台特征.目前对于低温下磁结构和电子自旋的特征尚未完全解析清楚,其对于输运性能的影响还有待更深入的研究.

参考文献

- [1] Yan M H, Jin Y C, Hou X F, Guo Y F, Tsaturyan A, Makarova A, Smirnov D, Dedkov Y, Voloshina E 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 9807
- [2] Dedkov Y S, Holder M, Molodtsov S, Rosner H 2008 *J. Phys. Conf. Ser.* **100** 072011
- [3] Shen J L, Zeng Q Q, Zhang S, Sun H Y, Yao Q S, Xi X K, Wang W H, Wu G S, Shen B G, Liu Q H, Liu E K 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000830
- [4] Thakur G S, Vir P, Guin S N, Shekhar C, Wehrich R, Sun Y, Kumar N, Felser C 2020 *Chem. Mater.* **32** 1612
- [5] Lachman E, Murphy R A, Maksimovic N, Kealhofer R, Haley S, McDonald R D, Long J R, Analytis J G 2020 *Nat. Commun.* **11** 560
- [6] Liu E K, Sun Y, Kumar N, Muchler L, Sun A L, Jiao L, Yang S Y, Liu D F, Liang A J, Xu Q N, Kroder J, Stüß V, Borrmann H, Shekhar C, Wang Z S, Xi C Y, Wang W H, Schnelle W, Wirth S, Chen Y L, Goennenwein S T B, Felser C 2018 *Nat. Phys.* **14** 1125
- [7] Wang Q, Xu Y F, Lou R, Liu Z H, Li M, Huang Y B, Shen D W, Weng H M, Wang S C, Lei H C 2018 *Nat. Commun.* **9** 3681
- [8] Guin S N, Vir P, Zhang Y, Kumar N, Watzman S J, Fu C, Liu E K, Manna K, Schnelle W, Gooth J, Shekhar C, Sun Y, Felser C 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806622
- [9] Papaj M, Fu L 2021 *Phys. Rev. B* **103** 075424
- [10] Yang H Y, You W, Wang J L, Huang J W, Xi C Y, Xu X F, Cao C, Tian M L, Xu Z A, Dai J H, Li Y K 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 024202
- [11] Ding L C, Koo J, Xu L C, Li X K, Lu X F, Zhao L X, Wang Q, Yin Q W, Lei H C, Yan B H, Zhu Z W, Behnia K 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041061
- [12] Okamura Y, Minami S, Kato Y, Fujishiro Y, Kaneko Y, Ikeda J, Muramoto J, Kaneko R, Ueda K, Kocsis V, Kanazawa N, Taguchi Y, Koretsune T, Fujiwara K, Tsukazaki A, Arita R, Tokura Y, Takahashi Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 4619
- [13] Kassem M A, Tabata Y, Waki T, Nakamura H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 014429
- [14] Shen J L, Zeng Q Q, Zhang S, Tong W, Ling L S, Xi C Y, Wang Z S, Liu E K, Wang W H, Wu G H, Shen B G 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 212403
- [15] Zhang Q, Okamoto S, Samolyuk G D, Stone M B, Kolesnikov A I, Xue R, Yan J, McGuire M A, Mandrus D, Tennant D A 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 117201
- [16] Wu H C, Sun P J, Hsieh D J, Chen H J, Kakarla D C, Deng L Z, Chu C W, Yang H D 2020 *Mater. Today Phys.* **12** 100189
- [17] Lee C, Vir P, Manna K, Shekhar C, Moore J E, Kastner M A, Felser C, Orenstein J 2022 *Nat. Commun.* **13** 3000

- [18] Soh J R, Yi C, Zivkovic I, Qureshi N, Stunault A, Ouladdiaf B, Rodriguez-Velamazán J A, Shi Y, Ronnow H M, Boothroyd A T 2022 *Phys. Rev. B* **105** 094435
- [19] Guguchia Z, Verezhak J A T, Gawryluk D J, Tsirkin S S, Yin J X, Belopolski I, Zhou H, Simutis G, Zhang S S, Cochran T A, Chang G, Pomjakushina E, Keller L, Skrzeczowska Z, Wang Q, Lei H C, Khasanov R, Amato A, Jia S, Neupert T, Luetkens H, Hasan M Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 559
- [20] Nagpal V, Patnaik S 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 405602
- [21] Geishendorf K, Schlitz R, Vir P, Shekhar C, Felser C, Nielsch K, Goennenwein S T B, Thomas A 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 092403
- [22] Ding L C, Koo J, Yi C J, Xu L C, Zuo H K, Yang M, Shi Y G, Yan B H, Behnia K, Zhu Z W 2021 *J. Phys. D Appl. Phys.* **54** 454003
- [23] Rathod S, Megha, Lakhani A, Kumar D 2020 *J. Solid State Chem.* **289** 121461
- [24] Shama, Gopal R K, Singh Y 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **502** 166547
- [25] Yan B, Felser C (Marchetti M C, Sachdev S ed) 2017 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **8** 337
- [26] Holder M, Dedkov Y S, Kade A, Rosner H, Schnelle W, Leithe-Jasper A, Wehrich R, Molodtsov S L 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205116
- [27] Lin X, Bud'ko S L, Canfield P C 2012 *Philos. Mag.* **92** 2436
- [28] Rathod S, Megha, Lakhani A, Kumar D 2020 *AIP Conf. Proc.* **2220** 060007
- [29] Toby B H, Von Dreele R B 2013 *J. Appl. Crystallogr.* **46** 544
- [30] Vu T V, Lavrentyev A A, Gabrelian B V, Sabov V I, Sabov M Y, Pogodin A I, Barchiy I E, Fedorchuk A O, Balinska A, Bak Z, Khyzhun O Y, Piasecki M 2020 *J. Alloys Compd.* **848** 156485
- [31] Jiang B Y, Zhao J J, Qian Y J, Zhang S, Qiang X B, Wang L J Y, Bi R, Fan J W, Lu H Z, Liu E K, Wu X S 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 056601
- [32] Kassem M A, Tabata Y, Waki T, Nakamura H 2016 *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 064706
- [33] Liu C, Yi C J, Wang X Y, Shen J L, Xie T, Yang L, Fennel T, Stühr U, Li S L, Weng H M, Shi Y G, Liu E K, Luo H Q 2021 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **64** 257511
- [34] Hu J, Kan X, Chen Z, Zheng G, Ma Y 2022 *J. Am. Ceram. Soc.* **105** 4827
- [35] Wang J, Luo F, Zhu C, Zhang S, Yang Z, Wang J F, He X, Zhang Y, Sun Z G 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 135103
- [36] Abrikosov A A 2000 *Europhys. Lett.* **49** 789
- [37] Shama, Singh R K 2019 *AIP Conf. Proc.* **2115** 030454
- [38] Dos Reis R D, Ajeesh M O, Kumar N, Arnold F, Shekhar C, Naumann M, Schmidt M, Nicklas M, Hassinger E 2016 *New J. Phys.* **18** 085006
- [39] Wang J, Zhu C, Luo F, Wang J F, He X, Zhang Y, Liu H X, Sun Z G 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 8105
- [40] Fivaz R, Mooser E 1964 *Phys. Rev.* **136** A833
- [41] Liu Y, Stavitski E, Attenkofer K, Petrovic C 2018 *Phys. Rev. B* **97** 165415
- [42] Geishendorf K, Vir P, Shekhar C, Felser C, Facio J I, van den Brink J, Nielsch K, Thomas A, Goennenwein S T B 2020 *Nano Lett.* **20** 300
- [43] Mangelis P, Vaqueiro P, Jumas J C, da Silva I, Smith R I, Powell A V 2017 *J. Solid State Chem.* **251** 204
- [44] Zhu C, Wang J, Luo F, Zhang S, Wang J F, Zhang Y, Liu H X, Sun Z G 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 38854

Magnetic and electrical-thermal transport properties of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ single crystal^{*}

Zhu Xin-Qiang¹⁾ Wang Jian¹⁾ Zhu Can¹⁾ Luo Feng¹⁾ Chen Shu-Quan¹⁾
 Xu Jia-Hui¹⁾ Xu Feng¹⁾ Wang Jia-Fu²⁾ Zhang Yan³⁾ Sun Zhi-Gang^{1)3)†}

1) (State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

2) (College of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

3) (College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 17 April 2023; revised manuscript received 24 June 2023)

Abstract

$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ is a magnetic Weyl semimetal with special magnetic and electronic structure. Its unique band structure makes it have many interesting physical properties such as abnormal Hall effect, negative magnetoresistance effect, and abnormal Nernst effect. In this work, high quality $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ single crystal with a dimension of 8 mm×7 mm×0.5 mm is synthesized by self-flux method. We measure its electrical transport properties (magnetoresistance effect, Hall effect, etc.) and thermal transport properties (Seebeck effect) at low temperature. The free surface of the single crystal exhibits obvious layered growth characteristics, indicating that the $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ crystal grows along the c -axis direction. The value of the normalized resistivity $\rho_{3\text{ K}}/\rho_{300\text{ K}}$ for the single crystal sample at 3 K is only 0.08, indicating that the crystal quality of the sample is at a relatively high level. The thermomagnetic (M - T) curves show that a special magnetic structure near 140 K (T_A) below the Curie temperature point ($T_C = 178\text{ K}$). This special magnetic structure is a magnetic transition state in which ferromagnetic state and antiferromagnetic state coexist, making them appear as a local minimum point in the M - T curve. The $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ shows a negative anomalous “convex” magnetoresistance in a large range of 100–160 K, and there exists a maximum critical magnetic field B_0 (1.41 T), near T_A . The coercivity H_C drops to almost zero at T_A and the Hall resistivity ρ_{yx} also reaches a maximum value of about 20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. This may be due to the competition between ferromagnetic state and antiferromagnetic state to form non-trivial spin texture, resulting in the unique electrical transport behavior near T_A . When the temperature rises to T_C , the $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ undergoes a ferromagnetic phase transition, with a saturation magnetization of M_S , anomalous Hall conductivity σ_{yx}^A , and Hall resistivity ρ_{yx} sharply decreasing. Large anomalous Hall conductance σ_{yx}^A and anomalous Hall angle σ_{yx}^A/σ are also present in $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, with these values reaching $1.4\times 10^3\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ and 18%, respectively. The magnetoresistance measurements reveal that the variation of the magnetoresistance with the magnetic field is due to the combination of linear and parabolic contributions. The change in magnetoresistance with the angle θ between the magnetic field B and the current I has a reversal symmetry with C_{2x} symmetry, and the change in θ does not affect the contribution of its magnetoresistance source. In addition, positive magnetoresistance and negative magnetoresistance are found to be shifted at about 60 K. the shift in positive magnetoresistance and negative magnetoresistance are mainly attributed to the competing positive contribution of the Lorentz force to the magnetoresistance and the negative contribution of the spin disorder. The scattering mechanism of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ at low temperature is a combination of acoustic wave scattering and electron–phonon scattering. At 60–140 K, the enhancement of spin disorder causes enhanced electron–phonon scattering, resulting in a plateau characteristic of the Seebeck coefficient S . The research shows that the special magnetic structure and electron spin of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ at low temperatures have an important influence on its electrothermal transport behavior.

Keywords: $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, anomalous Hall effect, magnetoresistance, Seebeck effect

PACS: 71.55.Ak, 73.43.Qt, 73.50.Lw, 77.80.B–

DOI: 10.7498/aps.72.20230621

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174297, 12204342) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFE0111500).

[†] Corresponding author. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn

Co₃Sn₂S₂单晶的磁性和电-热输运性能

祝鑫强 王剑 朱璨 罗丰 陈树权 徐佳辉 徐峰 王嘉赋 张艳 孙志刚

Magnetic and electrical-thermal transport properties of Co₃Sn₂S₂ single crystal

Zhu Xin-Qiang Wang Jian Zhu Can Luo Feng Chen Shu-Quan Xu Jia-Hui Xu Feng Wang Jia-Fu
Zhang Yan Sun Zhi-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 177102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230621

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230621>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SnSe₂的忆阻及磁阻效应

Memristive and magnetoresistance effects of SnSe₂

物理学报. 2020, 69(11): 117301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200160>

垂直各向异性Ho₃Fe₅O₁₂薄膜的外延生长与其异质结构的自旋输运

Epitaxial growth of Ho₃Fe₅O₁₂ films with perpendicular magnetic anisotropy and spin transport properties in Ho₃Fe₅O₁₂/Pt heterostructures

物理学报. 2021, 70(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201737>

一级磁结构相变材料Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}和Ni₅₀Mn₃₄Co₂Sn₁₄的磁热效应与磁场的线性相关性

Linear dependence of magnetocaloric effect on magnetic field in Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5} and Ni₅₀Mn₃₄Co₂Sn₁₄ with first-order magnetocrystal transformation

物理学报. 2018, 67(20): 207501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180927>

磁场中拓扑物态的量子输运

Quantum transport in topological matters under magnetic fields

物理学报. 2021, 70(2): 027201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200914>

Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

单晶Ta₃FeS₆薄膜中巨大的矫顽场

Giant coercivity in single crystal Ta₃FeS₆ film

物理学报. 2022, 71(12): 127503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220699>