

# 水素と希土類金属を用いた循環型材料開発と電子物性評価

## A Galvanomagnetic Study on Electron - Hole Compensation in Yttrium Dihydride Films

プロジェクト代表者：酒井政道（工学部機能材料工学科・助教授）  
Masamichi SAKAI (Department of Functional Materials Science, Associated Professor)

### 1. はじめに

面心立方格子(f.c.c.)や六方最密構造(h.c.p.)を有する2価金属、例えばMg、Zn、Cdなどでは、電気伝導には電子だけでなく正孔も寄与し、それらのキャリア濃度が正確に一致する。このような金属を補償金属という。元素金属では、補償金属かどうかは先験的に判定できる；原子番号あるいは原子価と基本単位胞内に含まれる原子数との積が偶数であれば補償金属、奇数のときは非補償である。<sup>1)</sup> イットリウム(Y)は原子番号39(3価金属)でh.c.p構造をとるのでY単体金属は非補償である。実際、報告されているホール係数 $R_H$ は約 $-10^{-10} \text{ m}^3 / \text{C}$ であり<sup>2)</sup>、この値から単一キャリアモデルに基づいて算出されるキャリア濃度は約 $6 \times 10^{-28} \text{ m}^{-3}$ である。これはY原子あたりのキャリア数が3個に相当し、Yが3価金属であることと整合する。

Yは $\text{YH}_2$ と $\text{YH}_3$ の形で水素物を形成することが知られている。 $\text{YH}_2$ が金属であるのに対し、 $\text{YH}_3$ は絶縁体である。水素価数によって、金属か絶縁体かという電子構造における本質的な問題に発展することを考慮すれば、 $\text{YH}_2$ が補償金属かどうかは、Y単体金属のように先験的には判定できないと思われる。 $\text{YH}_2$ ではYはf.c.cサイトを占めるが、例えば、Yから1個の電子が水素に移動すれば、Yは実質2価となり補償的金属に、一方、2個の電子が水素に移動すると1価となるので非補償的金属になると考えられる。換言すれば、 $\text{YH}_2$ の補償状態を調査することによって、水素-金属元素間の電荷移動状態を推定できると考えられる。

### 2. イットリウムの水素化

$\text{YH}_2$ 薄膜を以下の方法によって作成した。<sup>3)</sup> 真空度 $2.3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ で排気した後、石英基板にRFスパッタ装置を用いて $33 \text{ nm/min}$ の成膜速度で $300 \text{ nm}$ のY薄膜を作成した。原料であるYの純度は99.9%である。Y薄膜を水素化するには、Arガスと水素ガス(500 ppm~3%)を充填したゴールドイメージ炉にY薄膜を封入する。その後、炉を所定温度(300~450)まで昇温し、5分から30分間保持することで、Yを水素化した。得られた水素化物の化学組成をラザフォード後方散乱および水素前方反跳法によって調べた。その結果、水素化物は $\text{YH}_{2+x}$ の組成を示し、このとき $x$ 値は $-0.27 \sim +0.04$ であった。このようにunderstoichiometricな化合物が得られることが多いが、結晶構造はホタル石構造( $\text{O}_h^5$ )であり、格子定数もこれまでに報告されているバルク $\text{YH}_2$ 結晶の場合とほぼ同じあることが確認された。

### 3. 磁気電気輸送特性の測定原理と方法

磁気電気輸送特性を代表するのは、磁気抵抗とホール抵抗である。補償金属の磁気抵抗は、磁場 $B$ の2乗に比例し、非補償のそれは高磁場側で飽和する。<sup>4)</sup> 補償の判定をするには、したがって、磁気抵抗の磁場依存性を測定すればよい。しかしながら、現状の $\text{YH}_2$ の結晶品質では緩和時間が約 $10^{-13} \text{ s}$ と小さいため<sup>3)</sup>、強磁場条件( $\mu B \gg 1$ )が達成し難く、磁気抵抗が飽和するかどうかの実験的判定が

困難である。一方、弱磁場条件( $\mu B < 1$ )では、補償と非補償の磁気抵抗はともに磁場の2乗に比例するので、磁気抵抗にもとづく補償・非補償の判定は原理的に難しい。

これに対してホール抵抗では、補償金属ではゼロに、非補償金属のそれは有限値で磁場に比例するので、ホール抵抗がゼロか有限値かどうかによって、補償・非補償を判定することが原理的に可能である。現実には、しかしながら、ゼロか有限値かを判定するのは測定精度との相対的問題になるので、一般に簡単ではない。

そこで、弱磁場条件下における補償・非補償の判定方法として、以下のような方法を提案する。この方法は、補償状態のときにゼロであったホール抵抗が、補償状態からずれることにより次第に増加し、やがて磁気抵抗よりも大きくなることを利用して、磁気抵抗とホール抵抗の重ね合わせ状態を測定するという方法である。この重ね合わせ状態を便宜上、以下、磁気・ホール混合抵抗と呼ぶ。磁気・ホール混合抵抗が近似的に磁場の1乗に比例するならば補償からのずれが大きく、それが近似的に磁場の2乗に比例するならば補償状態に非常に近いと判定される。いずれも有限値同士で比較するので、ホール抵抗だけで判定するより容易である。

測定試料は、膜厚 250 nm 前後の  $\text{YH}_{2+}$  薄膜 ( $\delta = -0.23, -0.12, -0.03, +0.04$ ) であり、その面を  $xy$  面、電流方向を  $x$  軸の正方向とすると、磁場は  $z$  軸から約  $4^\circ$  傾けている。磁場の  $xy$  面への射影ベクトルは、 $x$  軸から約  $120^\circ$  の方向である。図 1 の記号を使えば、 $-4^\circ$ 、 $120^\circ$  である。 $x$  軸方向に 6 mA、40 Hz の矩形交流電流を流し、位相検波方式によって電流方向と交差する概ね  $y$  軸方向に発生する電圧を測定した。今回は、磁場範囲 -1 ~ 1 T、室温で測定した。

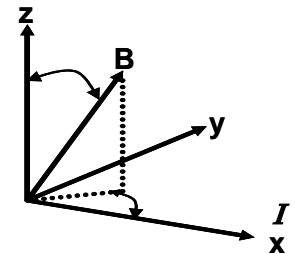


Fig. 1 Magnetic field  $B$  and current directions are indicated with respect to the plane of sample ( $xy$  plane).

#### 4. 実験結果

図 2 に  $\text{YH}_{2+}$  ( $\delta = -0.03$ ) の測定結果を示す。実際の測定では、電圧端子方向が電流方向と正確に垂直でないために、ゼロ磁場においても電圧が発生する。図 2 では、実際に観測される交差電圧からゼロ磁場の電圧を差し引いてプロットしている。図から分かるように、 $\delta = -0.03$  では磁場の反転に対して交差電圧は符号を変えず、偶関数的な挙動を示す。このことは、 $\delta = -0.03$  における磁気・ホール混合抵抗では、磁場の2乗に比例する成分、すなわち、磁気抵抗成分が支配的であることを意味する。

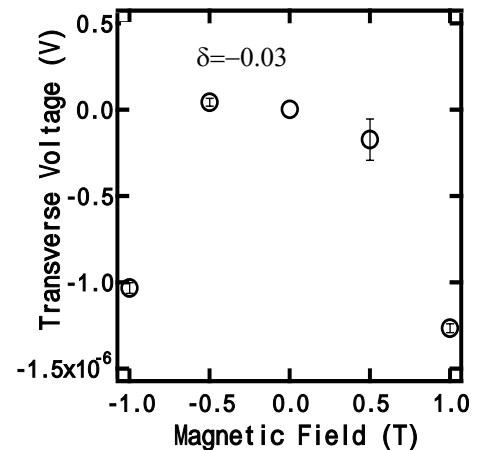


Fig. 2 Magnetic field dependence of a transverse voltage in  $\text{YH}_{2+}$  ( $\delta = -0.03$ ) with geometrical conditions of  $-4^\circ$  and  $120^\circ$  in Fig. 1

ホール係数  $R_H$  は、ホール抵抗成分に関わる量であるから、それを求めるには、

$$V_H = \frac{\{V(B) - V(-B)\}}{2}, \quad R_H = -\frac{V_H d}{IB} \quad (1)$$

によって磁気抵抗成分を除去すればよい。図 3 は、このようにして得られたホール係数を 4 つの値 (-0.23, -0.12, -0.03, +0.04) に対してまとめたものである。ホール係数の符号は、非補償金属である Y 単体金属が負値であるのに対し、これらの  $\text{YH}_{2+}$  では正值であり、さらにその大きさは、Y 単体金属の約 10 分の 1 とかなり小さい。このことは、 $\text{YH}_{2+}$  では電子のみならず、正孔も電気伝導に

寄与していることを意味する。また、興味深い点は、 $\delta = -2.0 \times 10^{-11}$  0.1 近傍で、ホール係数が最小値を示していることである。

## 5. 考察

ここでは、簡単なモデル計算と測定結果を比較しながら、 $\text{YH}_2$  における電子と正孔の補償状態を定量的に検討する。

磁気・ホール混合抵抗を計算するにあたって、次のような

モデルを採用する：1) エネルギーが縮退した系であること、  
2) キャリヤ緩和時間がエネルギーのみに依存すること、3)

エネルギー分散曲線が放物線であること。以上の仮定に基づくと、電子による電流密度  $\vec{j}_e$  は

$$\vec{j}_e = \frac{q^2}{(2\pi)^3 \hbar} \int d^3k \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \frac{\tau}{1 + \mu^2 B^2} \left\{ \vec{E} - \mu \vec{B} \times \vec{E} + \mu^2 (\vec{B} \cdot \vec{E}) \vec{B} \right\} \cdot \vec{v} \quad (2)$$

によって与えられる。<sup>5)</sup> ここで、 $q$  は電子の素電荷、 $f_0$  はフェルミ・ディラック分布関数、 $\mu$  は電子移動度、 $\tau$  は電子緩和時間、 $k$  は電子の波数ベクトル、 $B$  と  $E$  はそれぞれ磁場および電場である。正孔による電流密度  $\vec{j}_h$  も(2)式と同様に与えられ、全体の電流密度  $\vec{j}$  は、

$$\vec{j} = \vec{j}_e + \vec{j}_h \quad (3)$$

となる。(2)と(3)式より、電流密度と電場の関係式：

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (4)$$

が得られ、電気伝導度の逆行列  $\sigma^{-1}$  によって比抵抗  $\rho$  を計算することができる。このとき、 $\rho$  の非対角要素  $\rho_{yx}$  が、§ 2 で述べた磁気・ホール混合抵抗であり、電気伝導度のテンソル要素  $\sigma_{ij}$  によって次式で与えられる。

$$\rho_{yx} = \frac{\sigma_{yz}\sigma_{zx} - \sigma_{yx}\sigma_{zz}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy}\sigma_{zz} + \sigma_{xy}\sigma_{yz}\sigma_{zx} + \sigma_{xz}\sigma_{zy}\sigma_{yx} - \sigma_{xx}\sigma_{yy}\sigma_{zz} - \sigma_{xx}\sigma_{zz}\sigma_{yy} - \sigma_{yy}\sigma_{zz}\sigma_{xx}} \quad (5)$$

ここで、電流方向を  $x$  方向とすると、 $y$  方向に発生する交差電圧  $V_C$  は、電流値を  $I$ 、試料厚を  $d$  とすると、

$$V_C = -\rho_{yx} \frac{I}{d} \quad (6)$$

で与えられる。電圧端子が電流方向と垂直でない場合には、交差電圧は  $\rho$  の非対角要素だけでなく対角要素にも影響される。この場合は、対角要素も考慮に入れた式：

$$V_C = -(\rho_{yx} \cos \Omega - \rho_{xx} \sin \Omega) \frac{I}{d} \quad (7)$$

を使う。ただし、 $\Omega$  は電圧端子方向が  $y$  軸となす角、 $\rho_{xx}$  は、

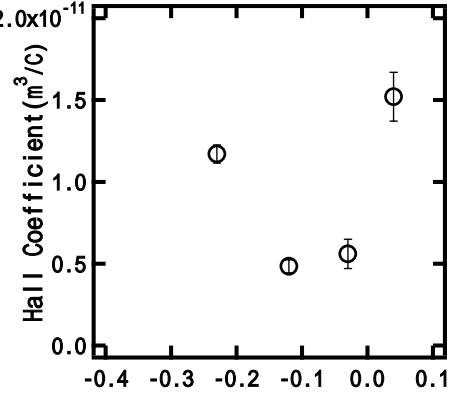


Fig. 3 Room temperature Hall coefficients determined from transverse voltages observed for various  $\delta$  values.

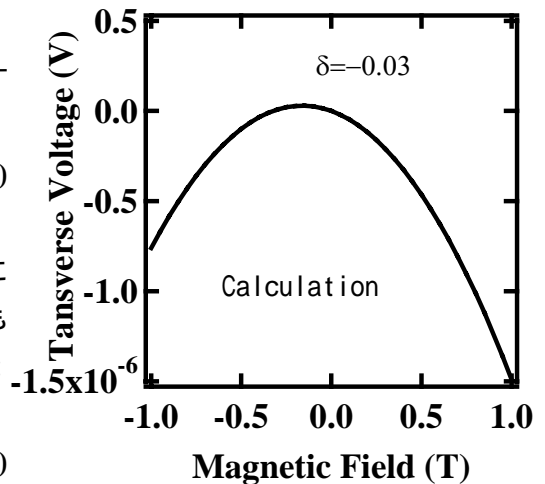


Fig. 4. Calculated transverse voltages calculated by using carrier characteristics listed in Table I.

比抵抗の対角要素で

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{yy} \sigma_{zz} - \sigma_{yz} \sigma_{zy}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy} \sigma_{zz} + \sigma_{xy} \sigma_{yz} \sigma_{zx} + \sigma_{xz} \sigma_{zy} \sigma_{yx} - \sigma_{xy} \sigma_{xz} \sigma_{zy} - \sigma_{yz} \sigma_{zx} \sigma_{xy} - \sigma_{zx} \sigma_{xy} \sigma_{yz}} \quad (8)$$

である。

YH<sub>2+</sub> ( = - 0.03)における磁気・ホール混合抵抗の測定結果(図 2)に対応する計算結果を図 4 に示す。電子と正孔の伝導パラメータを適切に選ぶことにより、磁場依存性のみならず観測された電圧値の大きさも再現することができる。伝導パラメータの決定に際しては、交差電圧の測定結果のみならず、YH<sub>2+</sub> ( = - 0.03)の直流伝導度、<sup>3)</sup>プラズマ周波数<sup>3)</sup>および

ホール係数にも整合するように決めている。この計算に用いた伝導パラメータを表 1 にまとめた。特徴的なことは、1) 軽い質量(0.08*m*<sub>0</sub>)をもつ電子・正孔対と重い質量(40*m*<sub>0</sub>)をもつ電子・正孔対という 2 組の電子・正孔対が存在すること、2) それら 2 組の電子・正孔は、補償状態に非常に近いこと、3) 重い質量では、電子と正孔濃度の合計が約 6 × 10<sup>-28</sup> m<sup>-3</sup> であり、Y 単体金属の電子濃度と同じ値であること、4) 軽い質量では、キャリア濃度が重い質量の場合の約 300 分の 1 である。

Table I. Carrier characteristics used for calculations of transverse voltages shown in Fig. 4 .

		質量	緩和時間(s)	濃度(cm <sup>-3</sup> )
- 0.03	電子 A	0.08 <i>m</i> <sub>0</sub>	2.5 × 10 <sup>-14</sup>	0.99 × 10 <sup>26</sup>
	正孔 A	0.08 <i>m</i> <sub>0</sub>	2.5 × 10 <sup>-14</sup>	1.0 × 10 <sup>26</sup>
	電子 B	40 <i>m</i> <sub>0</sub>	0.9 × 10 <sup>-13</sup>	3.0 × 10 <sup>28</sup>
	正孔 B	40 <i>m</i> <sub>0</sub>	0.9 × 10 <sup>-13</sup>	3.0 × 10 <sup>28</sup>

## 6. 結論

イットリウム二水素物 YH<sub>2+</sub> における水素の荷電状態を調査する目的で、 値がゼロに近い系( = - 0.03)の電子・正孔の補償状態を磁気電気輸送特性にもとづいて調べた。これまで難しいとされていた弱磁場条件下における補償状態の判定方法として、磁気・ホール混合抵抗測定を提案し、その測定結果を自由電子モデルによって解析した。解析結果より、i) YH<sub>2+</sub> ( = - 0.03)のキャリア濃度が Y 単体金属の場合より幾分増加し、ii) その増加分のキャリアのみならず水素化前から存在していたキャリアもそれぞれが YH<sub>2+</sub> の中ではトポロジカル的に電子と正孔に別れて存在し、iii) それらがかかり補償状態に近いことが推定された。増加分のキャリアは、水素原子から供給されたものと考えられる。今後、このような補償状態に関連する多くの現象を実験と理論にもとづいて示していく必要がある。

## 参考文献

- 1) E. Fawcett and W. A. Reed: Phys. Rev. **131** (1963) 2463.
- 2) J. N. Huijberts, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, S. Jetten, D. G. de Groot, B. Dam, N. J. Koeman, R. Griessen, B. Hjorvarsson, S. Olafsson and Y. S. Cho: J. Alloy and Compd. **239** (1996) 158.
- 3) M. Sakai, T. Kontani, O. Nakamura, K. Takeyama, Y. Uwatoko, Y. Obi and K. Takanashi: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 681.
- 4) W. A. Reed and G. F. Brennert: Phys. Rev. **130** (1963) 565.
- 5) A. C. Beer: Solid State Physics, Suppl. 4 "Galvanomagnetic Effects in Semiconductors" (Academic Press, 1963) p. 35.