

金属格子中の水素配位モフォロジーの多様性にもとづく電子機能

プロジェクト代表者：酒井政道（理工学研究科物質科学部門）

Masamichi SAKAI (Department of Functional Materials Science, Associated Professor)

Hall resistance and transverse magnetoresistance measurements were performed under magnetic fields of up to 1.2 T to reveal the basal characteristics of mobile carriers in near-stoichiometric dihydrides YH_{2+x} . Unusually small Hall coefficients, e.g. $5.0 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{C}$ for $x = -0.12$, were observed, leading us to the conclusion that YH_{2+x} is a compensated metal in which electrons and holes have nearly equal carrier density. In addition, carrier mobility was revealed to be nearly equal for electrons and holes, with a difference of approximately 1%. The compensation observed in YH_{2+x} is at variance with a simple criterion used previously [E. Fawcett and W. A. Reed, Phys. Rev. **131**, 2463 (1963)].

1. はじめに

希土類金属(R)は水素(H)と化合しやすいので水素吸蔵物質として古くから注目されてきたが、吸蔵された水素が電子物性にどのような影響を及ぼすかについて明らかにされ始めたのは1990年以降であり、それによると、(1) H/R比が整数2から3に変化することによって、金属相から絶縁相に転移すること[1]、(2) H/R比が2の近傍では、温度の変化によって、金属相から半導体相に可逆的に転移すること[2]などが見出されている。このように、希土類元素-水素系(R-H系)が、金属相、半導体相、絶縁相、磁性相という固体物性上のあらゆる電子相を提供する能力をもつことは電子機能材料を構成するうえで大変魅力的である。

R-H系を電子機能材料へ応用するためには、水素の配位状態と電子物性の関係を明確にしておくことが重要であるにも拘わらず、多くのR-H系では機能の根幹を担う電気伝導機構すら、明確になっていないのが実状である。本プロジェクト研究では、化学量論H/Y=2近傍の水素化合物 YH_{2+x} におけるモバイルキャリアの電気伝導特性を主に磁気電気輸送測定をつうじて明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

YH_2 薄膜の作成方法の詳細は参考文献[3]に譲るが、基本的には、中高真空中、イオン

プレーティング法によって石英基板にYを成膜、その後、高温・水素雰囲気中で YH_{2+x} ($-0.27 < x < +0.04$)を得る。膜中の水素濃度をはじめとする組成分析は、ラザフォード後方散乱および水素前方反跳法による。また、比較実験のため、Mo 薄膜を同様な方法で作成した。

測定試料は膜厚250 nm前後の薄膜であり、周囲に4個の電極(1~4)を設け、薄膜に垂直方向に磁場を印加したとき、1-3間(2-4間)電流に交差する2-4間(1-3間)電圧を測定する。これら2組の測定からホール抵抗 R_{yx} と比抵抗 R_{xx} を求める。周波数40 Hz、振幅2.5 mAの交流を流し、位相検波方式によって、電圧計測する。磁場範囲は-1.2~1.2 Tで、測定温度はすべて室温である。

3. ホール抵抗に関する実験結果と解析

実験によって得られたホール抵抗の磁場依存性を図1に示す。ホール抵抗は磁場にほぼ比例し、その比例係数、すなわち、ホール係数(R_H)が正值であることが分かる。量論比H/Y=2からの偏移量 x に対してプロットしたのが図2である。 $x = -0.1$ で最小値を示すことが見出された。水素化前のYが負の R_H 値を示すのに対して、 YH_{2+x} が正值を示すのは、明らかに水素導入の効果と考えられる。

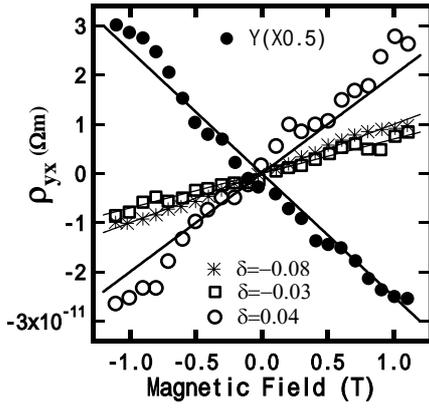


Fig.1: Magnetic field dependence of the Hall resistance ρ_{yx} in YH_{2+} ($\delta = -0.08, -0.03, 0.04$) and h.c.p. Y. The symbols and lines respectively indicate experimental results and calculations made with the parameters listed in Table I. The data observed in h.c.p. Y are indicated reducing their magnitude by a factor of 2, as shown by (Y \times 0.5).

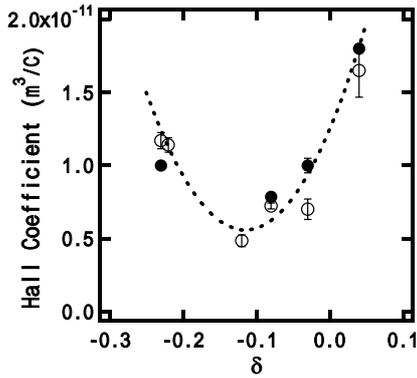


Fig.2: Room-temperature Hall coefficients obtained for various δ values in YH_{2+} . Open circles represent data obtained by measuring the Hall voltage at ± 1 T, while solid circles represent data obtained from the field dependency of the Hall resistance ρ_{yx} . The dashed line is a guide to the eye..

YH_{2+} では R_H が正值であるから、電気伝導が正孔によるものと解釈しそうになるが注意が必要である。図 2 に示したように R_H が $5 \times 10^{-12} \sim 2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ の範囲にあるが、キャリアが正孔としてその濃度を見積もると $1.2 \times 10^{30} \sim 3.1 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ となる。これは YH_2 1 分子あたり 11 ~ 43 個の正孔が存在することに対応するが、これは物理的に不自然である。

実は、正孔の他に電子も電気伝導に寄与す

ると考えると、 R_H が小さいことが説明できる。直接観測される量はホール電場 E_H であるが、原理的にこれは R_H と次式の関係にある：

$$E_H = R_H B j, \quad (1)$$

ここで B が磁場、 j が電流密度である。 R_H が小さい原因は、したがって、発生する E_H が小さいことに関係している。電流成分として正孔と電子は、互いに逆向きに移動するため、磁場から受ける力は同じ向きである。このため、電流と磁場に垂直方向の誘導電荷が発生しにくくなり、 E_H も弱くなる。例えば、

$$\text{正孔濃度}(n_h) = \text{電子濃度}(n_e) \quad (2)$$

$$\text{正孔移動度}(\mu_h) = \text{電子移動度}(\mu_e) \quad (3)$$

が成り立つとすると、 E_H は消失するとともに R_H がゼロ値を示す。実際、電子論に立脚して R_H をキャリア濃度と移動度で表現すると、

$$R_H = -e \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(\sigma_e + \sigma_h)^2} \quad (4)$$

となるが、(2)と(3)式によって、 $R_H = 0$ となる。

(2)式の条件が成立しているのが、補償金属、半金属、真性半導体である。本研究では、比較実験のため、補償金属である Mo 薄膜の R_H を、 YH_{2+} と同様な方法によって測定した。その結果、 R_H として $5 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ が得られた。この値は、 YH_{2+} ($-0.27 < \delta < +0.04$) における最小値の約 10 倍である。補償金属である Mo では(2)式が成り立つのであるから、その Mo より小さい R_H 値をもつ YH_{2+} では(2)式の他に近似的に(3)式が成り立っていると推測される。

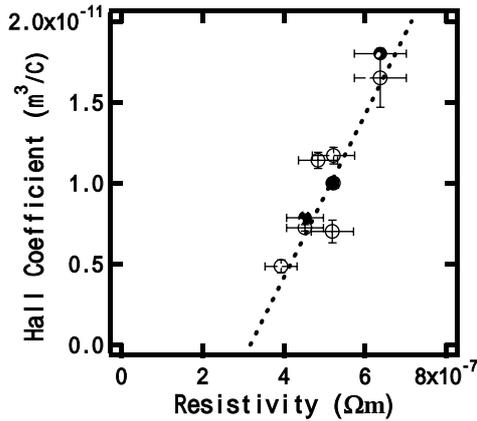


Fig. 3: Room-temperature Hall coefficients obtained for various δ values in YH_{2+} plotted as a function of zero-field resistivity. Open circles are data obtained by measuring the Hall voltage at ± 1 T, while solid circles represent data obtained from the field dependency of the Hall resistance. The dashed line is a least-square fit to the data.

この推測を裏付ける結果が図3である。図3は、測定した数種類の試料について R_H をゼロ磁場比抵抗 ρ_0 に対してプロットしたものである。図から分かるように、 R_H と ρ_0 の間には明確な比例関係が存在する。一方、(2)と(3)式が近似的に成立すると仮定して、正孔濃度と電子濃度との違い Δn 、正孔移動度と電子移動度の違い $\Delta\mu$ を考慮すると、(4)式は近似的に

$$R_H \approx (\Delta\mu)\rho_0 + \frac{\Delta n}{e(2n)^2} \quad (5)$$

と書ける[5]。(5)式の第2項を定数と見なすと、これは図3の比例関係に対応していることが分かる。このことから、 YH_{2+} では、近似的に(2)と(3)式が同時成り立っている可能性が極めて高いと判定される。この対応関係より、 $\mu = 5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/(\text{Vs})$ 、 $n/e(2n)^2 = 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ が得られる。

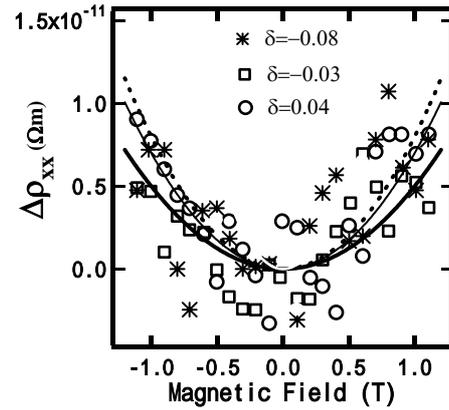


Fig. 4: Magnetic field dependence of the transverse magneto-resistance $\Delta\rho_{xx}$ in YH_{2+} ($\delta = -0.08, -0.03, 0.04$). The symbols and lines respectively indicate experimental results and calculations made with the parameters listed in Table I.

4. 横磁気抵抗に関する実験結果と解析

実験によって得られた横磁気抵抗 $\rho_{xx}(B)$ の磁場依存性を図4に示す。測定データのばらつきが大きいですが、 $\rho_{xx}(B)$ は近似的に磁場の2乗にほぼ比例していることが分かる。

ホール抵抗の測定結果から、(2)と(3)式が近似的に成り立つことが分かったので、ここでは、簡単化のために正孔濃度(移動度)と電子濃度(移動度)の違いは無視すると、 $\rho_{xx}(B)$ は電子論的に、

$$\rho_{xx} = \frac{1}{2en\mu} (1 + \mu^2 B^2) \quad (6)$$

と表現される[5]。ここで、 μ が移動度、 n がキャリア濃度である。図4のデータを(6)式を用いて解析することによって、 μ と n を決定することが出来る(表1)。

ホール係数の(5)式による解析から得られた正孔移動度と電子移動度の違い $\mu = 5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/(\text{Vs})$ は、横磁気抵抗の(6)式にもとづく解析から得られた移動度の約1%である。

このことは、(3)式が近似的に成り立つことを意味している。一方、(5)式の第2項 $n/e(2n)^2$ と(6)式の解析から得られるキャリア濃度の値からは、正孔濃度と電子濃度の違いとして $n = 4.6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ($\delta = -0.03$) が得られるが、これはキャリア濃度の約3%である。このことは、(2)式が近似的に成り立つことを意味している。

Table I: Carrier characteristics in $\text{YH}_{2+\delta}$, i.e., hole (electron) densities hole (electron) mobilities determined from the observed $\rho_{xx}(B)$.

伝導パラメータ	$\delta = -0.08$	$\delta = -0.03$	$\delta = 0.04$
正孔(電子)濃度 (m^{-3})	1.4×10^{27}	1.5×10^{27}	1.2×10^{27}
正孔(電子)移動度 (m^2/Vs)	4.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.8×10^{-3}

本研究では、横磁気抵抗を(6)式によって解析したが、正孔濃度(移動度)と電子濃度(移動度)の違いを考慮した式[5]:

$$\rho_{xx} = \frac{1}{2en\mu} \left(1 - \frac{\Delta n}{2n} - \frac{\Delta\mu}{2\mu} \right) + \frac{1}{2en\mu} \left(1 - \frac{\Delta n}{2n} + \frac{\Delta\mu}{2\mu} \right) \mu^2 B^2 \quad (7)$$

を用いることが出来れば、さらに正確にキャリア濃度・移動度が決定できる。そのためには、今後、ホール抵抗および横磁気抵抗測定におけるデータばらつきを低減する必要がある。

5. 結論

化学量論からの偏移度合い δ によって、 $\text{YH}_{2+\delta}$ のホール係数が系統的に変化し、 $\delta = -0.1$ で最小値を示すことが見出されたが(図2)、この原因は、(1) $\text{YH}_{2+\delta}$ が補償金属

あるいは半金属状態にあって、正孔移動度と電子移動度とが極めて等しいこと、(2) 比抵抗が $\delta = -0.1$ で最小値を示すこと、という2点による。 YH_2 では基本単位胞に奇数個の電子が含まれるので本来補償しない金属であるにも拘わらず[6]、実験によって補償金属であることが確認された。そのキャリア補償機構の解明は今後の課題である。

$\text{YH}_{2+\delta}$ ($-0.27 < \delta < +0.04$) では、水素格子に欠陥が発生し、その欠陥配置は室温では不規則状態にあること、低温にするとその欠陥配置が規則化することが報告されている[2]。水素配置の不規則 - 規則転移が電気伝導機構にどのような影響を与えるのかは、物質機能の観点からも大変に興味深い問題である。ホール抵抗と横磁気抵抗の温度依存性の測定も今後の課題である。

参考文献

- 1) J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot and N. J. Koeman, *Nature* **380**, 231 (1996).
- 2) P. Vajda and J. N. Daou, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3176 (1991).
- 3) M. Sakai, T. Kontani, O. Nakamura, K. Takeyama, Y. Uwatoko, Y. Obi, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 681 (2004).
- 4) M. Sakai, Y. Tanji, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*: **310**, e59 (2007).
- 5) M. Sakai, T. Nanbo, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima, *J. Appl. Phys.* **101**, 103713 (2007).
- 6) E. Fawcett and W. A. Reed, *Phys. Rev.* **131**, 2463 (1963).