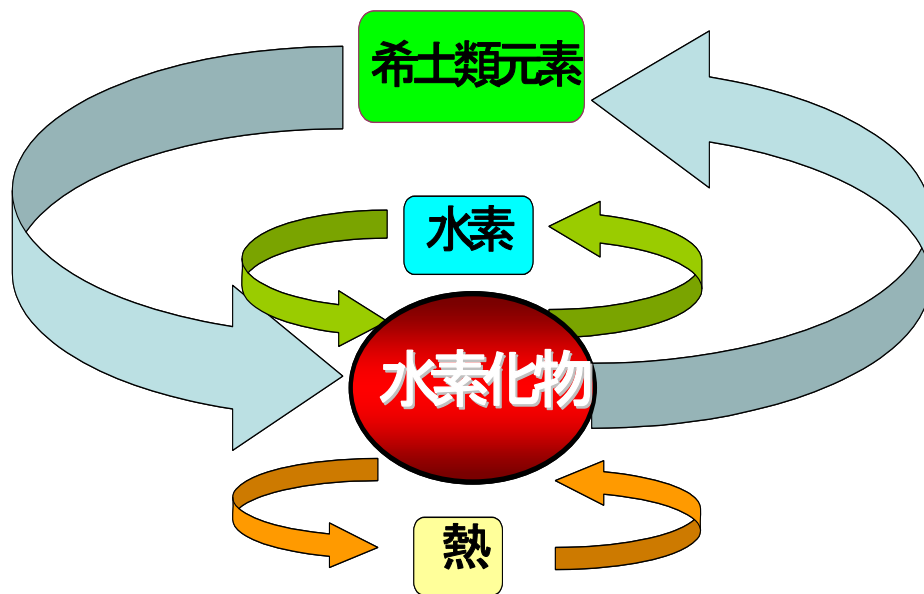


金属格子中の水素配位モフォロジーの 多様性にもとづく電子機能

フェーズ I 電子輸送特性の解明

埼玉大学理工学研究科物質科学部門 酒井政道



水素と希土類元素による循環型材料開発を目指して

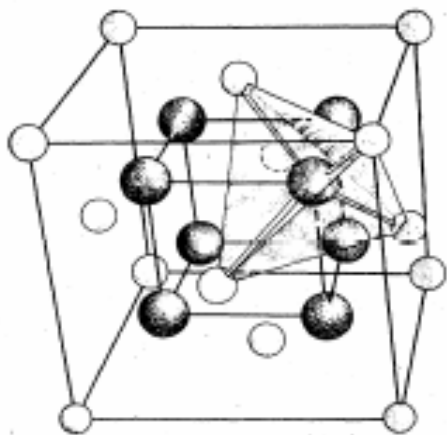
背景

- 希土類金属(R)は水素吸蔵物質として古くから知られていたが、吸蔵された水素が金属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たのは1990年以降であり、それによると、
- 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、
- 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**することなどが見出されている。
- 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。

$\text{YH}_{2+\delta}$ (β 相)における電子転移現象

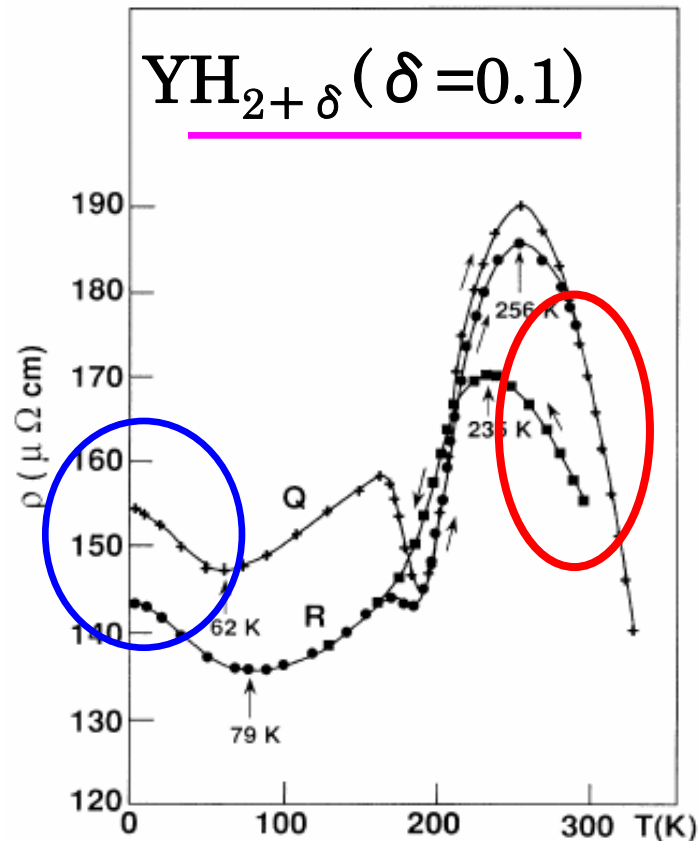
- 温度依存型金属-絶縁体転移 ($\delta \doteq 0.1$)
 - 高温側で絶縁体: 水素配位の規則-不規則転移
 - 低温側で絶縁体: キャリヤの局在化
- 水素誘起絶縁体転移

Vajda&Daou (1991)



YH_3 ← β 相 (f.c.c.)

○ 金属元素
● 水素



目的

- 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が、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 $YH_{2+\delta}$ 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。

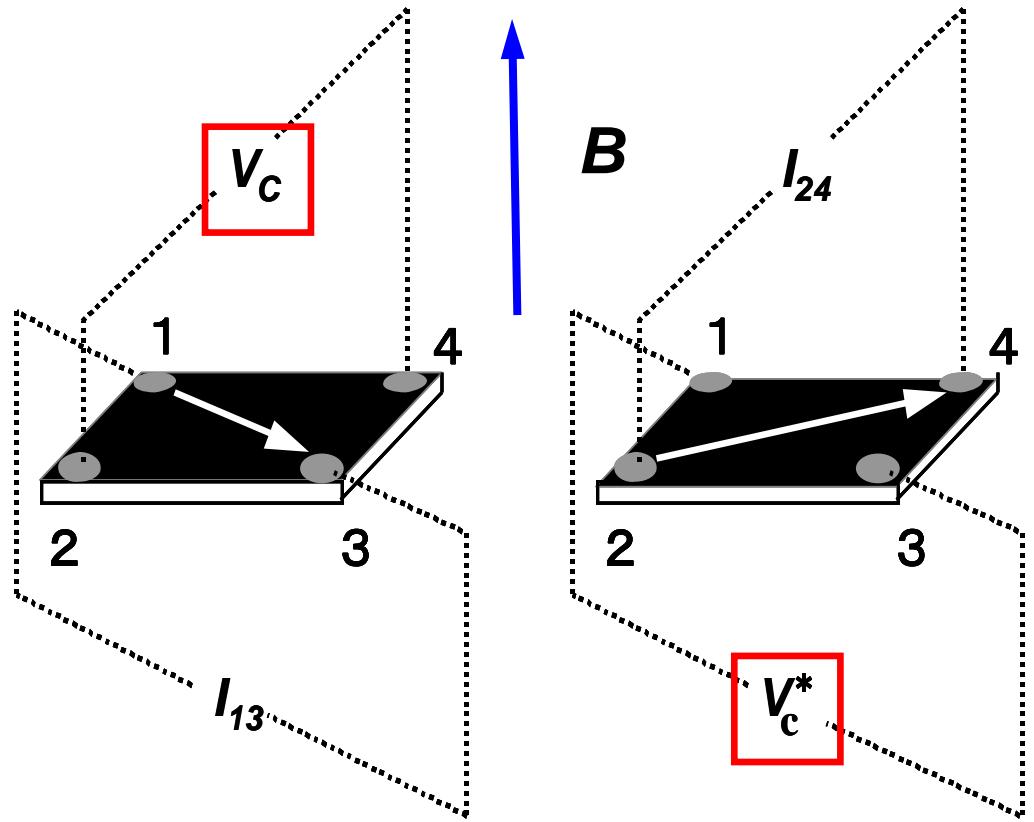
実験方法

- YH₂薄膜の作成: 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を成膜後、高温・水素雰囲気中でYH_{2+ δ} ($-0.27 < \delta < 0.04$)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 ρ_{yx} と比抵抗 ρ_{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。

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

$$\sigma^{-1} =$$

$$\begin{bmatrix} \rho_{xx}(B) & \rho_{xy}(B) \\ \rho_{yx}(B) & \rho_{yy}(B) \end{bmatrix}$$

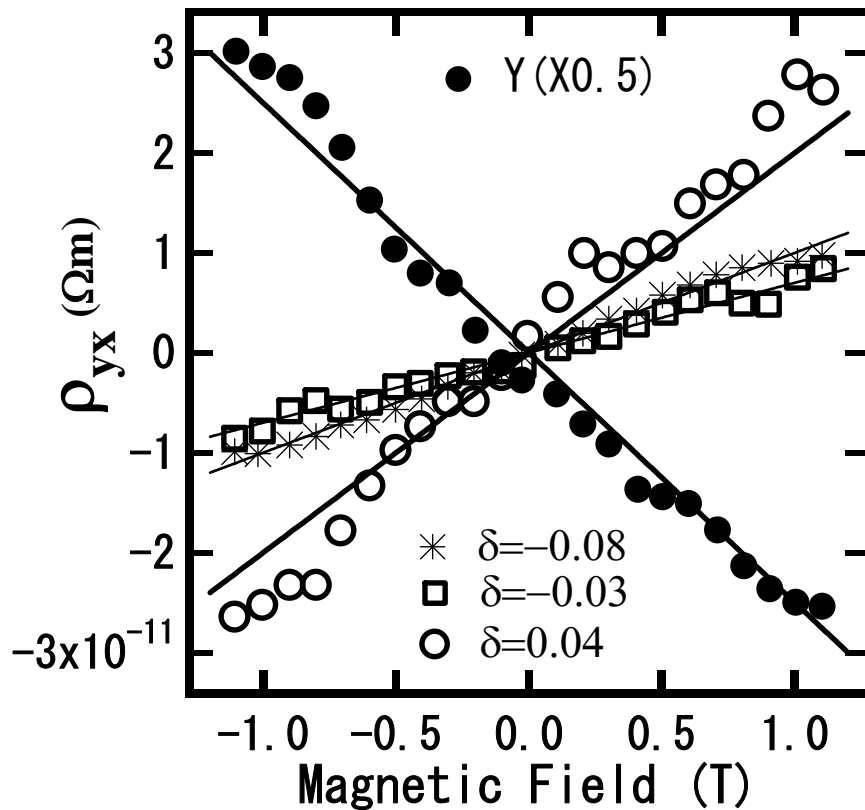


Hall抵抗

$$\rho_{yx}(B) = -\frac{1}{2}(\Delta V_C + \Delta V_C^*) \frac{d}{I} \rightarrow \rho_{yx} = R_H B$$

Hall系数

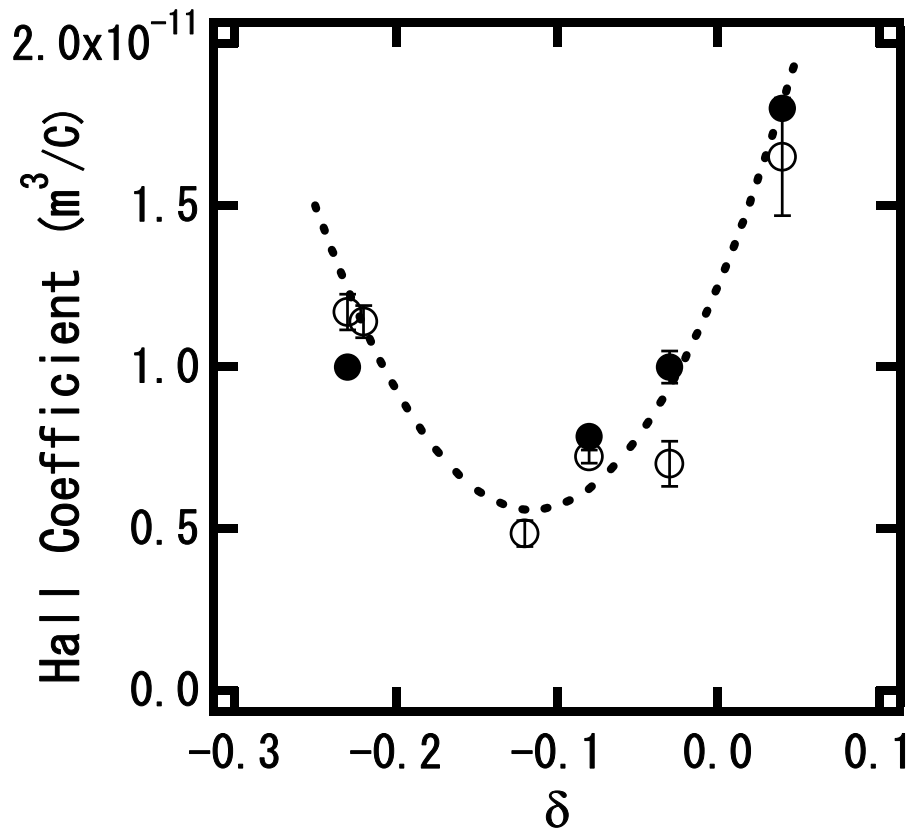
ホール抵抗に関する実験結果 (1)



- 実験によって得られたホール抵抗の磁場依存性。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。
- 水素化前のYが負の R_H 値を示すのに対して、 $\text{YH}_{2+\delta}$ が正值を示すのは、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 $\text{YH}_{2+\delta}$ ($\delta = -0.08, -0.03, 0.04$) 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 $\times 0.5$).

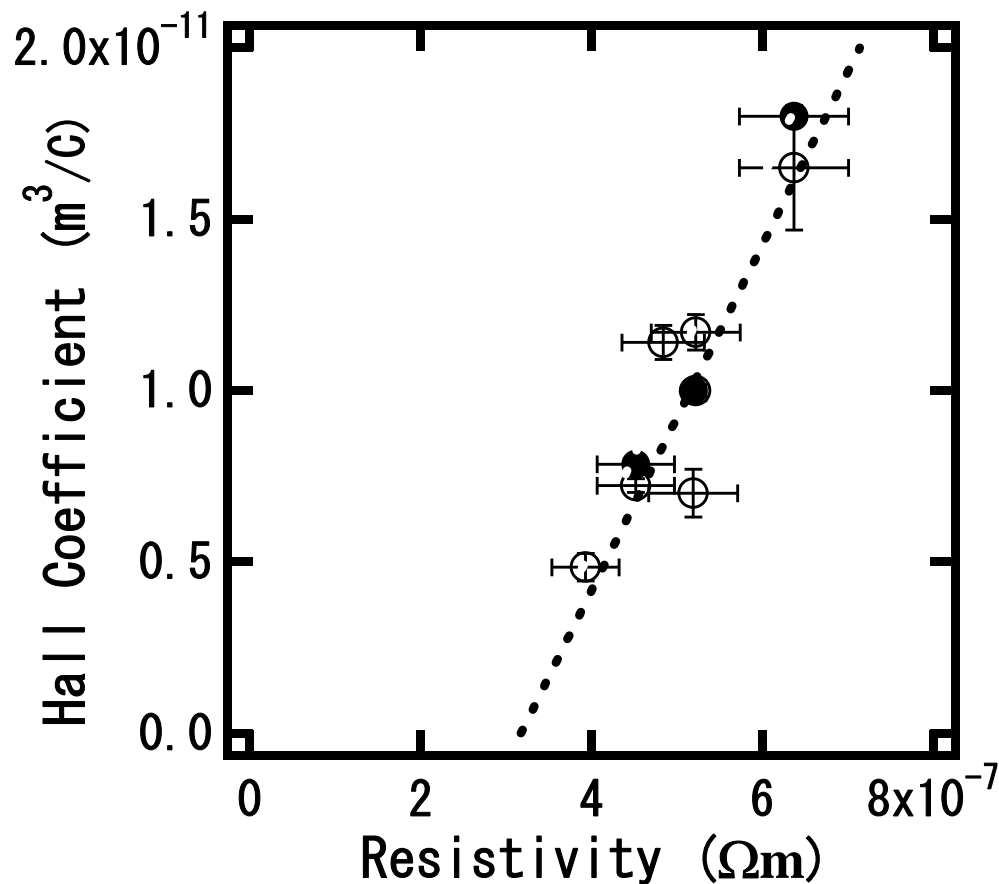
ホール抵抗に関する実験結果 (2)



- 量論比 $H/Y=2$ からの偏移量 δ に対してプロットした。
- $\delta \doteq -0.1$ で最小値を示すことがわかる。

Fig.2: Room-temperature Hall coefficients obtained for various δ values in $\text{YH}_{2+\delta}$. 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.

ホール抵抗に関する実験結果 (3)



- 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。
- R_H と ρ_0 の間には明確な比例関係が存在する。

Fig. 3: Room-temperature Hall coefficients obtained for various δ values in $YH_{2+\delta}$ 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.

ホール抵抗に関する考察

- 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。なぜならば:
- 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、誘導電場であるホール電場 E_H も弱くなる。
- ホール電場 E_H は、原理的に R_H と次式の関係にある:

$$E_H = R_H B j$$

ただし、 B が磁場、 j が電流密度である。

- 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、

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

- ここで、

$$n_e = n_h$$

$$\mu_e = \mu_h$$

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を Δn 、正孔移動度と電子移動度の違いを $\Delta \mu$ とすると、(4)式は近似的に次式となる[5]。

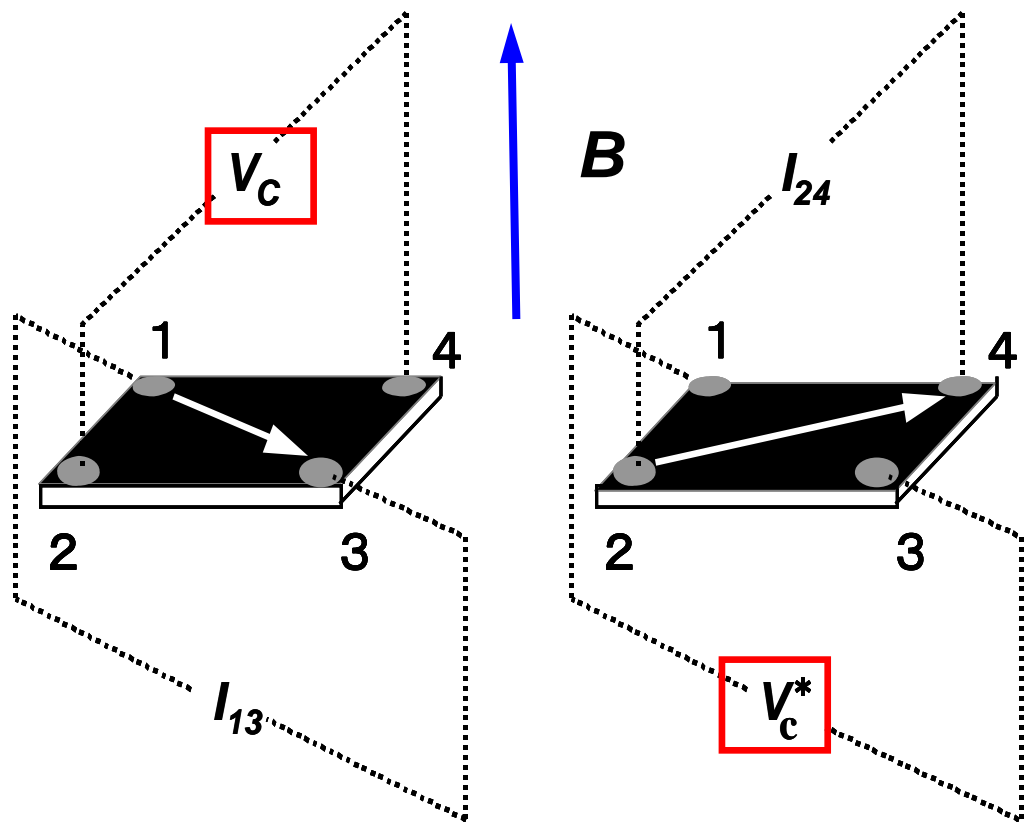
$$R_H \approx (\Delta \mu) \rho_0 + \frac{\Delta n}{e(2n)^2}$$

- (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、 $YH_{2+\delta}$ では、近似的に(2)と(3)式が同時成り立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、 $\Delta \mu \doteq 5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/(\text{Vs})$ 、 $\Delta n/e(2n)^2 \doteq -1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ が得られる。

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

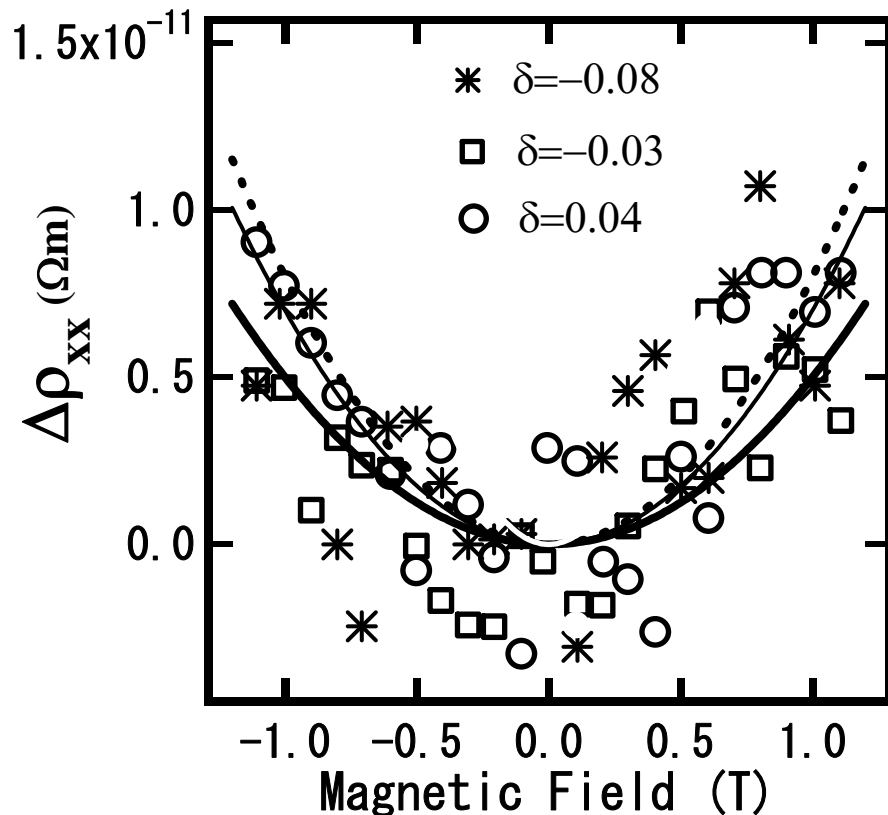
$$\sigma^{-1} =$$

$$\begin{bmatrix} \rho_{xx}(B) & \rho_{xy}(B) \\ \rho_{yx}(B) & \rho_{yy}(B) \end{bmatrix}$$



横磁気抵抗 $\rho_{xx}(B) = -\frac{1}{2L_0} (\Delta V_c - \Delta V_c^*), \quad L_0 = \frac{V_c(B=0)}{\rho_0}$

横磁気抵抗に関する実験結果



- 横磁気抵抗 $\rho_{xx}(B)$ の磁場依存性を示す。
- $\rho_{xx}(B)$ は磁場の2乗にほぼ比例していることが分かった。

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

横磁気抵抗に関する考察(1)

- ホール抵抗の測定より、

$$n_e = n_h$$

$$\mu_e = \mu_h$$

- 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、横磁気抵抗 $\rho_{xx}(B)$ は電子論的に次式で表される:

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

- 実験データ (Fig. 4) を上式を用いて解析することによって、キャリア移動度 μ とキャリア濃度 n を決定することが出来る (Table I)。

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

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}

横磁気抵抗に関する考察(2)

- ホール係数の解析から得られた正孔移動度と電子移動度の違い $\Delta\mu \doteq 5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/(\text{Vs})$ は、横磁気抵抗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 $\Delta n/e(2n)^2$ 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 $\Delta n \doteq 4.6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ($\delta = -0.03$) 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。

今後の課題(1)

- 正孔濃度(移動度)と電子濃度(移動度)の違いを考慮した式:

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

- 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。

今後の課題(2)

- $\text{YH}_{2+\delta}$ ($-0.27 < \delta < +0.04$)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。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、大変に興味深い問題である。

結論

- 化学量論からの偏移度合いによって、 $\text{YH}_{2+\delta}$ のホール係数が系統的に変化し、 $\delta \doteq -0.1$ で最小値を示すことが見出された。
- $\text{YH}_{2+\delta}$ ($-0.25 < \delta < 0.05$) の電子・正孔濃度および移動度を評価した。

$$n \doteq 2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}, \quad \mu \doteq 3 \times 10^{-3} \text{ m}^2/(\text{Vs})$$

- $\text{YH}_{2+\delta}$ は電子と正孔：濃度のみならず移動度もほぼ等しい補償金属である。

- $|\Delta n/n| = 0.011 \sim 0.024,$

- $\Delta \mu / \mu = 0.013 \sim 0.016$

本課題に関する発表論文

- M. Sakai, T. Nanbo, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima, J. Appl. Phys. Vol. 101, pp. 103713-1-8 (2007).
- M. Sakai, Y. Tanji, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima, Journal of Magnetism and Magnetic Materials: Vol. 310, e59-e61 (2007).
- O. Nakamura, Y. Tanaka, K. Nakazawa, T. Nakano, M. Sakai, S. Orimo, and Y. Uwatoko, J. Magnetism and Magnetic Materials: Vol. 310, e65-e67 (2007).
- O. Nakamura, Y. Tanaka, M. Sakai, T. Nanbo, K. Koyama, Y. Uwatoko, S. Orimo Physica B: Vol. 378-380, pp. 1138-1139 (2006).