YO,H,エピタキシャル薄膜の光誘起絶縁体-金属転移における水素の寄与

Contribution of hydrogen to photo-induced insulator-to-metal transition in YO_xH_y epitaxial thin film

東工大物質理工¹、JSTさきがけ²、東大理³、東大生産研⁴、原子力機構⁵、量研⁶

º小松 遊矢¹、清水 亮太^{1,2}、佐藤 龍平³、ビルデ マーカス⁴、西尾 和記¹、

松村 大樹⁵、齋藤 寛之⁶、福谷 克之^{4,5}、常行 真司³、一杉 太郎¹

Tokyo Tech¹, JST-PRESTO², Dept. of Phys. U Tokyo³, IIS U Tokyo⁴, JAEA⁵, QST⁶

°Y. Komatsu¹, R. Shimizu^{1,2}, R. Sato³, M. Wilde⁴, K. Nishio¹, D. Matsumura⁵, H. Saitoh⁶

K. Fukutani^{4,5}, S. Tsuneyuki³, and T. Hitosugi¹

E-mail: komatsu.y.aj@m.titech.ac.jp

[序]: 光照射により電気抵抗が変化する物質は、光センサや光メモリなどの光エレクトロニクス応用に向けて重要である[1]。我々は光誘起伝導を示すイットリウム酸水素化物(YO_xH_y: fcc of Y, a = 5.35 Å)に着目し[2]、エピタキシャル薄膜化と紫外レーザ照射によって、可逆的な絶縁体-金属転移を報告した[3]。しかしながら、YO_xH_y薄膜における詳細な構造(特に軽元素の O と H の局所構造)や金属化のメカニズムは依然としてわかっていない。水素化物においては、H⁻ドープされた 12CaO・7Al₂O₃ において紫外光照射による H⁻+O²⁻(+hv) → OH⁻+2e⁻の光反応でキャリアが生成することが知られている[4]。そこで本研究では、X 線吸収微細構造解析(XAFS)を用いた局所配位構造解析と薄膜組成評価を通じて YO_xH_y の構造モデルを構築し、そのモデルと上記光反応機構に基づいた理論計算により薄膜内水素の寄与について考察した。

[実験と計算]: YO_xH_y(111)エピタキシャル薄膜の作製には、反応性マグネトロンスパッタ法を用いた。 CaF₂(蛍石型, a = 5.46 Å)およびイットリア安定化ジルコニア(YSZ, 蛍石型, a = 5.14 Å)の(111)基板上に YH_y(y < 2.0)の前駆体薄膜を堆積させ、その後O₂ガス曝露することでYO_xH_y薄膜(膜厚:~120 nm)を得た。構 造解析には、実験室X線回折(XRD)に加えてY-K端におけるXAFS測定(SPring-8 BL14B1)を行った。組成分 析にはラザフォード後方散乱(RBS)、反跳粒子検出法(ERDA)、核反応分析法(NRA)を用いた。第一原理計 算にはVASPを利用し、電子状態計算にはProjector Augmented Wave (PAW)法を、交換相関ポテンシャルに は一般化勾配近似(GGA-PBE)を用いた。

[結果]: Y-K端のX線吸収スペクトルにおける振動構造のフーリエ変 換成分を図1に示す。参照となる蛍石型のYSZと同様に、最近接のY-O(1.8 Å)とY-Y(3.2 Å)に相当する位置にピークが見られた。よっ て、YO_xH_yではYのfcc副格子を形成し、Oはその四面体サイトを占有 していると考えられる。また、RBS-ERDA測定より、表面付近、界 面近傍の組成をYO_{1.1}H_{1.5}、YO_{0.7}H_{1.9}と算出した。Oが四面体サイト占 有であること、蛍石構造(MX₂)に対してアニオン過剰であることの2 点から、Hが四面体サイトだけでなく八面体サイトにも存在すると 考えられる。

これらの情報を基に、八面体サイトにHが1つ存在し、残りのアニ オンが四面体サイトを占有するY₄O₃H₆(YO_{0.75}H_{1.5}に相当)構造を作 製してバンド計算を行った。その結果、1.8 eVのバンドギャップを もつ絶縁体となった。さらに、八面体のHをOH化したY₄O₂(OH)H₅の 計算では電子ドープにより金属化したバンドが得られた。すなわ ち、H⁻o + O² $_{T}$ (+ hv) → OH⁻ $_{T}$ + 2e⁻(O: 八面体サイト, T: 四面体サイ ト)の反応で金属化が説明できることがわかった。



Figure 1: Y-K edge X-ray absorption spectra for the (red) $YO_xH_y/CaF_2(111)$ epitaxial thin film and (blue) YSZ single crystal.

References:

[1] Li et al., Phys. Status Solidi B 249 (2012) 1861. [2] Mongstad et al., Sol. Eng. Mater. Sol. Cells. 95 (2011) 3596. [3]小松他, 第 80 回応用物理学会(秋季), 19a-E311-1. [4] Hayashi et al., Nature 419 (2002) 462.