

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760509

研究課題名（和文）超伝導 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの単結晶成長研究課題名（英文）Single crystal growth of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride

研究代表者

金 聖雄（KIM SUNGWNG）

東京工業大学・フロンティア研究機構・特任准教授

研究者番号：30504526

研究成果の概要（和文）：光学式浮遊帯域凝固炉を用いて溶解した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの高温メルトの温度や雰囲気制御し高濃度の電子を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの単結晶成長に成功した。成長された $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの単結晶は、超伝導を示すエレクトライドであることを確認した。電子濃度を変化した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの単結晶を作成し、超伝導メカニズムを明らかにする計画である。

研究成果の概要（英文）：The single crystalline $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride was successfully grown by the floating zone melting method via controlling the melt temperature and melting atmosphere of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride. Further, it was verified that the grown single crystalline $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride showed the superconducting transition. And, the superconducting mechanism would be clarified by the growth of electrides with different electron concentrations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：結晶成長，超伝導材料・素子，エレクトライド

1. 研究開始当初の背景

エレクトライドは、液体アンモニア中にアルカリ金属を溶解し溶媒和電子が生成した液体金属を固体状態に実現した結晶であり、結晶中に緩く束縛されている電子は低い仕事関数などの興味深い電子物性を生み出すと期待されてきた。

しかし、従来のエレクトライドは低温でしかも不活性雰囲気中のみで安定な問題があった。この問題点は室温・空气中で安定な C_{12}A_7 エレクトライドの実現で解決でき

た。金属 - 絶縁体転移及び超伝導転移を示す $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ の作成方法として、絶縁体 $\text{C}_{12}\text{A}_7:O^{2-}$ を Ti 金属蒸気の強還元雰囲気下での熱処理する方法を開発した。

しかし、絶縁体 $\text{C}_{12}\text{A}_7:O^{2-}$ と高電子濃度の金属及び超伝導 $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ 結晶の間には大きな格子定数の違いがあり、 $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ 結晶にはクラックなどの欠陥が生じてしまう。この問題は、良質で大きい $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ 単結晶が得られにくい難点の元であり、超伝導 $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ の研究には解決しなければなら

い大きい問題である。
還元雰囲気下でのメルトプロセスを駆使した C12A7 エレクトライドの大量合成法 (JACS 2005)は 2006 年に米国で開催された「ガラスおよび液体からの結晶化に関する国際会議」の総括で、Corning の G.H.Beall 博士のよって the most innovative research と評価された。また、2007 年の C12A7 エレクトライドの金属 - 絶縁体転移の発見後、超伝導転移の発見は、エレクトライドの物質群が新超伝導物質の候補となる可能性を示唆したということで、Nature Materials 誌に“Superconducting Cement”としてニュース欄で取り上げられた。このような研究成果は、海外、North Western U. U.Missouri(米国)、北京大学、リスボン大学などで研究者人口が増大している。また、超伝導関係で海外の多数の研究グループからエレクトライドの単結晶サンプルの提供を求める事が多くなっているなど、単結晶を作製できる当グループの優位性は明らかである。

そこで、超伝導などの C12A7:e⁻の電子物性を解明するためには、良質な単結晶 C12A7:e⁻を直接育成する研究が不可欠になると考えられる。しかしながら、常識的にはエレクトライドの結晶中に緩く束縛される電子を高温の状態から固体の状態に安定に存在させるのは不可能であると考えられる。

申請者の今までの研究成果の中で、還元雰囲気下で溶融した C12A7 メルトの固化やそのメルトを急冷したガラスの結晶化による C12A7:e⁻の合成方法 (J.Am.Chem.Soc. 2005、Chem. Mater. 2006) は、還元雰囲気下でのメルトを制御することで C12A7:e⁻が直接成長できる可能性を暗視していると考えられる。

そこで、金属 絶縁体転移や超伝導転移メカニズムを明らかにする為には、直接エレクトライドの単結晶を成長させる必要があった。

2. 研究の目的

電子がアニオンの役割を果たすイオン結晶の総称である。申請者はありふれた元素で構成されている軽金属酸化物 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7:O²⁻)で、室温・空气中で安定なエレクトライドの製法を確立し、軽金属酸化物では始めて金属 - 絶縁体転移及び超伝導転移を発見した。これまでの C12A7 エレクトライド (C12A7:e⁻)製法は絶縁体 C12A7 の活性酸素アニオンを適当な化学処理によってアニオン電子に置換する方法が殆どであった。本申請の研究では、高温のメルトから直接、超伝導 C12A7:e⁻の単結晶を育成する方法を開発する事を最優先的な目的として、メルトと結晶の関係及び超伝導などの特性を解明することを目的と

する「エレクトライドの単結晶の特性評価および構造解析」を主たる目的とし、超伝導特性の評価ならびに高温のメルトの構造について X 線回折やラマン散乱などの測定を行い、高温メルトの構造を明らかにする。

また、高温のメルトから直接、超伝導 C12A7:e⁻の単結晶を育成する方法を開発する事を最優先的な目的として、メルトと結晶の関係及び超伝導などの特性を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの高温のメルトを直接解析し、メルト状態を明らかにすることによって、より高品質の単結晶が成長できる。その高品質の単結晶の超伝導特性を調べることによって超伝導転移メカニズムを明らかにする。さらに、「エレクトライドの単結晶の特性評価および構造解析」を主たる目的とし、超伝導特性の評価ならびに高温のメルトの構造について X 線回折やラマン散乱などの測定を行い、高温メルトの構造を明らかにする。

C12A7 エレクトライド結晶を温度及び酸素分圧制御で熱処理を行い電子濃度変化を検討し、溶解する適切な雰囲気を見出すのが最優先である。

絶縁体 C12A7 単結晶成長の研究 (Crystal Growth & Design, 2008) で明らかにされた「C12A7 メルトは雰囲気や温度によってメルト状態が急激に変化する」結果は C12A7 材料の特異的な性質である為、本研究のエレクトライド成長でも様々な雰囲気でのメルト状態の解明は不可欠である。また、メルト状態の解明と並列にガラスの作成しその状態を解明することは、エレクトライドの単結晶成長に適切なメルトの制御に役立てる。

これらの情報を基礎にして、酸素分圧の制御によって C12A7 エレクトライド単結晶を作成し、電子濃度と超伝導転移との関係を明らかにし、その特性解明を行う。

東工大細野グループの研究者たちにより、C12A7:O²⁻のメルト温度を制御することでメルトの酸素溶解度を制御し(図 3)、クラックや気孔がない C12A7:O²⁻の単結晶成長することに成功した。しかし、C12A7 エレクトライドは固体状態でも高温では簡単に酸化して C12A7:O²⁻になってしまう。また、C12A7 のメルトは酸素溶解度が高いため C12A7 エレクトライドを酸素分圧が高い雰囲気でメルティングする事では、エレクトライドの単結晶成長は無理であることが予想される。そこで、「エレクトライドの単結晶成長」を主たる目的とし、メルティングの温度や酸素分圧に対する電子濃度と

の関係を確立させ、単結晶成長を行う。

(1) .C12A7 エレクトライド結晶の酸化反応

融点以下の温度で、酸素分圧と C12A7 エレクトライドの電子濃度変化を確立させる。
：最高電子濃度 ($2.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) の C12A7 エレクトライド結晶を様々酸素分圧下で熱処理することで、超電導転移を示す金属的なエレクトライドの作成限界酸素分圧を確立させる。

(2) .C12A7 エレクトライドのメルトやガラス状態解明

酸素分圧によるメルトの状態は以下のように評価する。

光特性

C12A7:O₂-メルトと C12A7:e-メルトの透明性を測定し、違いを明らかにする。赤外線を集光してメルトを形成するために、短波長の光原を直接メルトに走査し、透過光、反射光を測定することにする。

構造分析

高エネルギー X 線回折を利用し、C12A7:O₂-メルトと C12A7:e-メルトの主なメルト構造を決める。また、高輝度光科学研究センターの実験施設 (BL04B1) を利用し、メルトの粘性、密度に関して明らかにする。

ガラス作製及び評価

C12A7:e-メルトをその場でガラスを作成する。そのために、メルティングする雰囲気を保つまま、メルトを急冷する。

(3) . C12A7 エレクトライドの単結晶育成

結晶成長は光学式浮遊帯域凝固炉 (クリスタルシステム (株) 製 4000-H-VI-TK-PC) を用いる。溶解したメルトの温度は熱電対 (B-type) をメルトに直接差し込んで測定し、溶解する雰囲気は ZrO₂ センサー付き酸素分圧計測器で 10^{-30}atm レベルまで測定しながら、ガスの種類と流量で調節する。

(4) . C12A7 エレクトライドの単結晶育成及び結晶評価

メルティング温度や酸素分圧の変化による成長した結晶の電子濃度を評価する。

光特性

成長した C12A7:e- や C12A7:O₂ 結晶の透過、反射を測定することで電子濃度をもとめる。

電気特性

成長した C12A7:e- や C12A7:O₂ 結晶の電気伝導度を測定で比較する。

構造分析

相同定、格子常数、結晶質評価。

(5) . エレクトライドの単結晶の超電導特性評価

金属状態まで電子濃度 ($1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) を増やした試料が、超電導転移を示すことを発見した (JACS2007)。超電導転移温度は 0.2-0.4K であるが、s 電子が電導を担う金属はアルカリ、アルカリ土類金属のように常圧で超電導転移を示さないというのがこれまでの常識であった。電子濃度による超電導転移温度の変化など C12A7 エレクトライドの超電導の原因を探るとともに、高圧印加のより、アルカリ金属と同様の超電導転移温度の上昇を狙う

4 . 研究成果

(1) .C12A7 エレクトライド結晶の酸化反応

：C12A7 エレクトライドは、酸素分圧が 10 の - 2 4 乗気圧以下の時には、電子濃度 10 の 2 1 乗の高濃度エレクトライドは作成できない。また、酸素分圧が 10 の - 1 6 乗気圧以下、10 の - 2 4 乗気圧以上の雰囲気では、電子濃度 10 の 1 9 乗のエレクトライドが作成できる。これら、酸素分圧に対する電子濃度の関係は、かなり激しく変化するため、酸素分圧の制御が結晶成長にはきわめて重要である。

(2) . 光学式浮遊帯域凝固炉を用いて溶解したエレクトライドメルトの温度や酸素雰囲気制御し電子濃度 10 の 2 1 乗の高濃度の電子を含む 12CaO·7Al₂O₃ エレクトライドの単結晶成長に成功した。

(3) . 成長された C12A7 エレクトライドの単結晶は、0.2K の超伝導転移温度を示した。しかし、成長した C12A7 エレクトライドの電子濃度は、10 の 2 1 乗の高濃度レベルでの正確な制御は混乱であった。電子濃度を変化して C12A7 エレクトライドの単結晶を成長することで超伝導メカニズムを明らかにしないといけない。

(4) . 0.2K の超伝導転移温度を示す C12A7 エレクトライドの単結晶は、高圧かで、超伝導転移温度が上昇することが分かった。しかしながら、C12A7 エレクトライド表面に生成する絶縁層が電気測定の際には大きい問題であり、磁化率測定で超伝導転移温度を決めた。

5 . 主な発表論文等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

金 聖雄 (KIM SUNGWNG)

東京工業大学・フロンティア研究機構・特
任准教授

研究者番号：30504526

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：