

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19860033

研究課題名（和文） 電子包接 C12A7 結晶の金属－絶縁体転移

研究課題名（英文） Insulator to metal transition in C12A7 encaging electrons

研究代表者 松石 聡 (MATSUISHI SATORU)

東京工業大学・フロンティア研究センター・助教

研究者番号：30452006

研究成果の概要：

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7) は酸素イオンを包接したナノメートルサイズの籠状構造からなる特異な結晶構造をもつ。籠から酸素イオンを引き抜いて、電子を包接させると、金属状態(低温では超電導)となる。本研究では、電子包接 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-x}$ ($0 < x < 1$) の光学反射測定を行い、ローレンツ型とドルーデ型の応答を観測し、金属状態になるための閾電子濃度が $\sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x \sim 0.5$) であることを明らかにした。また、光学解析により $x \sim 1$ であると見積もられた C12A7 に関して、熱重量測定および中性子回折のリートベルト解析を行い、籠中の酸素イオン濃度はごく微量あり、光学測定の結果と合致することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,340,000	0	1,340,000
2008年度	1,170,000	351,000	1,521,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,510,000	351,000	2,861,000

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：セラミックス, ナノ材料, 電気伝導性酸化物, 環境材料, ユビキタス元素

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球の地表を構成する元素の量を重量%で表わすクラーク数のトップ5は、酸素(O)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、カルシウム(Ca)である。モル%で換算するとこれに水素が加わるので、上記元素の酸化物と水が、私たちの身のまわりにあふれた物質なのである。石器は CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 などからなり、鉄器は Fe、そして、現代の高度情報化社会は Si の半導体と SiO_2 ガラスの光ファイ

バーのよって支えられている。すなわち、人類はこれらのありふれた元素を駆使して文明をつくって発展してきた。資源・環境という厳しい制約下でのこれからの材料の開発には、これらのありふれた環境調和性の高い物質をベースに、現代流の知恵と技術を駆使して、これまでにない新しい機能や高い性能を実現していくことが求められている。

このようなありふれた元素のうち、カルシウムやアルミニウムといった軽い典型金属の酸化物は、セメントや陶磁器などの伝統的

セラミックスの主成分として利用されてきた。電子状態という観点からみると、これらはいわゆるワイドバンドギャップの物質であり、透明で非磁性の絶縁体である。また、異種イオンのドーピングなどを行っても、これらの物質に有意な電子伝導のキャリアを導入することはきわめて困難である。従って、近年盛んな酸化物のエレクトロニクスへの応用といった研究においては、これらの酸化物は絶縁膜など電気的に不活性な材料として利用されることはあっても、伝導体や磁性体などのアクティブな先端機能材料の候補として見られることはなかった。これは、遷移金属や重金属の酸化物が、強磁性から超伝導にわたる有用な様々な電子物性の宝庫として注目されてきたのとは対照的であった。

(2) これまで、筆者らの研究グループではそのような典型金属酸化物の 1 つである $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7) が還元処理により金属的な電気伝導性(低温では超電導)を有するようになることを見いだしていた。これは C12A7 が酸素イオンを包接したナノメートルサイズの籠状構造から構成されており、還元処理で籠中の酸素イオンが取り除かれると、ケージに電子が包接されるためである。電子を包接した C12A7、特にケージ中の酸素イオンがすべて電子に置き換えられた C12A7 エレクトライド ($[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]^{2+}(\text{e}^-)_2$) は、アルカリ金属並の低い仕事関数(2.4 eV)をもち、電子放出源および還元剤としての応用が期待されていた。しかしながら、高濃度の電子を包接した C12A7 中の正確な電子濃度および電子状態の解析は行われていなかった。

2. 研究の目的

(1) 分光学的手法により、電子の局在状態および非局在状態に関する情報を得ることで、電子濃度の上昇に伴う電子包接 C12A7 の絶縁体(非金属)-金属転移のメカニズムを解明することを狙った。具体的には反射スペクトルを解析して、包接電子濃度の増加に伴い、局在電子と非局在電子の比およびバンドの占有状態がどのように変化するかを調べる。

(2) ケージ中に残存する酸素の量を測定し、電子を包接した C12A7 が実際に合成できていることを中性子回折および熱重量分析を用いた化学量論的観点から確かめることを狙った。

3. 研究の方法

(1) 高品質の C12A7 単結晶(チョコラルスキー法によって育成)を購入して試料とした。この単結晶(10 x 10 x 1 mm)を金属 Ti と共に石英ガラス管に封じ、700~1100 °C で加熱することで、C12A7 中の酸素イオンが抜き取り、電子を包接させる。電子濃度の異なる試料をそろえるため、処理時間および温度の条件出しを行った。ガラス封管を開封したのち、還元中に C12A7 表面に付着した TiO_x を機械研磨により取り除く。オイルベースのダイヤモンドスラリーをもちいた自動研磨機により光学測定に必要な鏡面を得た。

(2) 電子包接 C12A7 の絶縁体-金属転移に関する知見を得るために、赤外から紫外の領域で反射測定を行い、ケージに局在した電子および結晶内に広がった伝導電子のバンド間遷移に相当するローレンツ型応答と伝導電子のドルーデ型プラズマ応答を観測する。観測されたスペクトルを解析して、局在電子と非局在電子の濃度の比を全電子濃度の関数として求めた。

(3) 光学解析の結果、ほぼ完全に酸素イオンが引き抜かれ、電子のみがケージに包接されていると見られる試料に関して、中性子回折パターンを測定し、リートベルト解析を行った。これにより、ケージ中の酸素イオンの占有率を調べた。

(4) 同試料を酸素雰囲気中で加熱すると、酸化により、本来の酸素イオンを包接した C12A7 に戻ることを利用して、熱重量測定により(TG/DTA)、加熱前の包接酸素濃度を求めた。

4. 研究成果

(1) 還元処理前の C12A7(A)および、還元処理により電子を包接した C12A7(B-E)の反射スペクトルを図 1 に示す。還元処理時間が長くなり、包接電子濃度が上昇するにつれ、赤外領域に強いドルーデ型の光学応答が観測された。得られたスペクトルをドルーデ・ローレンツモデルに基づき解析したところ、全包接電子濃度 N_e と自由キャリア濃度 N_f の間に図 2 の様な関係が得られ、C12A7 の金属状態への変化が、電子濃度約 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ を境に生じていることを明らかにした。これはおよそ半分の酸素イオンがケージから引き抜かれた状態に相当する。この状態では、大半の電子が依然局在状態にあるが、さらに電子濃度が増加すると、大部分の電子が非局在化することもわかった。

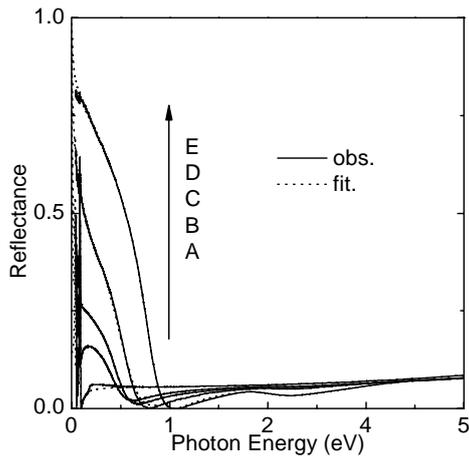


図 1: 電子包接濃度の上昇に伴う C12A7 の反射スペクトルの変化。通常の C12A7(A)は格子振動によるピークを除き赤外領域に光学応答を持たないが、包接電子濃度の上昇(B→E)に伴い強いピークが現れる。

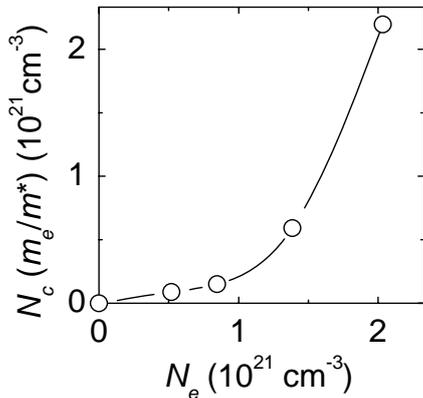


図 2: 全包接電子濃度(N_e)と自由キャリア濃度(N_c)の関係

(2) 光学測定の結果から、ほぼすべての酸素が抜け、C12A7 エレクトライドとなったと考えられる試料に関して中性子回折を行ったところ、ケージ中の酸素占有率は測定限界以下の微量であり、実際に C12A7 エレクトライドとなっていることが確認された (図 3)。

(3) 同サンプルを酸素中で加熱したところ 1.2 % の重量増がみられた(図 4)。これはケージから完全に酸素が抜けた C12A7 エレクトライド($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$)が酸化によって、元の C12A7($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)に戻る場合に想定される重量増の値(1.17%)に一致し、この観点でも C12A7 エレクトライドとなっていることが確認された。

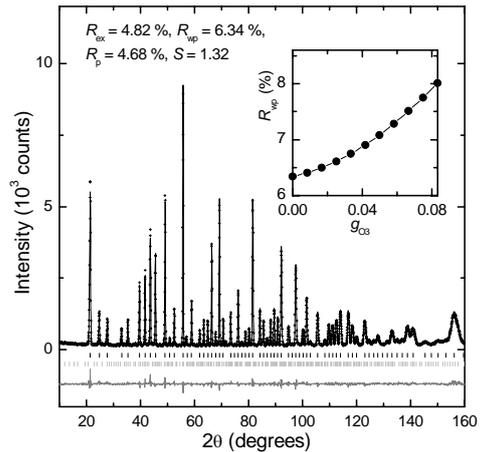


図 3: C12A7 エレクトライド($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$)の粉末中性子回折パターン

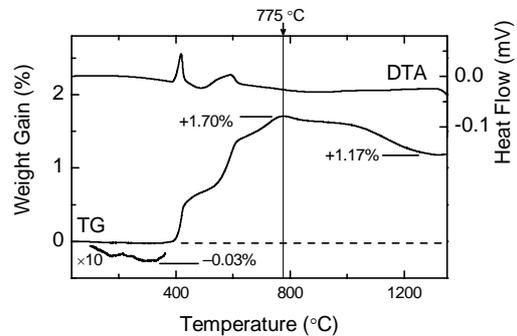


図 4: C12A7 エレクトライドの TG/DTA パターン

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

① S. Matsuishi, T. Nomura, M. Hirano, K. Kodama, S. Shamoto and H. Hosono: Direct Synthesis of Powdery Inorganic Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(e^-)_4$ and Determination of Oxygen Stoichiometry; *Chem. Mater.*, *in press*. (査読あり)

② S. Matsuishi, S-W. Kim, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Localized and Delocalized Electrons in Room-Temperature Stable Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x}(e^-)_{2x}$: Analysis of Optical Reflectance Spectra; *J. Phys. Chem.*, **C112**, 4753-4760, (2008) (査読あり)

〔学会発表〕(計 2 件)

①松石 聡, C12A7 エレクトライド: 電子包接結晶の電子物性と粉末合成、配列ナノ空間研究会 (第 1 回)、2009 年 3 月 14 日、ホテルグランパール岐山(岐阜市)

②松石 聡、金 聖雄、神谷利夫、平野正浩、
細野秀雄、電子包接 C12A7 結晶の金属-絶
縁体転移 -反射スペクトル測定による電子
状態の解析-、第 46 回セラミックス基礎討
論会(名古屋) 2008 年 1 月 11 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松石 聡 (MATSUISHI SATORU)
東京工業大学・フロンティア研究センター・助教
研究者番号：30452006

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし