

## エレクトライド $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ の電子状態の解明

東京工業大学細野・神谷研究室 博士課程3年 戸田喜丈

### 1. 研究の背景と目的

#### 1.1. エレクトライド

イオン結晶で特定のサイトを電子（マイナスの電荷を持つので1価のアニオンとみなすことができる）が占有する化合物はエレクトライド（電子化物）と呼ばれ、1983年に米国ミシガン州立大学のJ. Dye博士らによって初めて合成され、命名された(1, 2)。しかし、当初合成されたエレクトライドは、 $-40^\circ\text{C}$ 以上の温度では分解してしまい、また、低温でも、空気中では不安定なため、実用材料としての応用や物性の研究は、殆ど、行われていなかった。

#### 1.2. $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた室温大気中で安定なエレクトライド

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （C12A7）は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のセメントの構成化合物として古くから知られているが、非常に特異な結晶構造を持っている。単位格子は2分子で構成される $(\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66})$ 、直径約0.4 nmの正に帯電した12個のケージが特定の面を共有して3次元的につながる事により $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ で表される結晶格子を形成している。残りの酸素イオン $(\text{O}^{2-})_2$ は、図1に示すようにこのケージ中に包接されており(3)、フリー酸素イオンと呼ばれている。我々はフリー酸素イオンを全て電子 $(\text{e}^-)$ で置換する事に成功した(4)。このフリー酸素イオンを全て電子に置換したC12A7は $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ と表す事ができ、無機エレクトライドに分類できる。C12A7エレクトライド（以下C12A7:e $^-$ ）は、大気中で $400^\circ\text{C}$ まで安定であり、応用や物性の研究に非常に有利である。

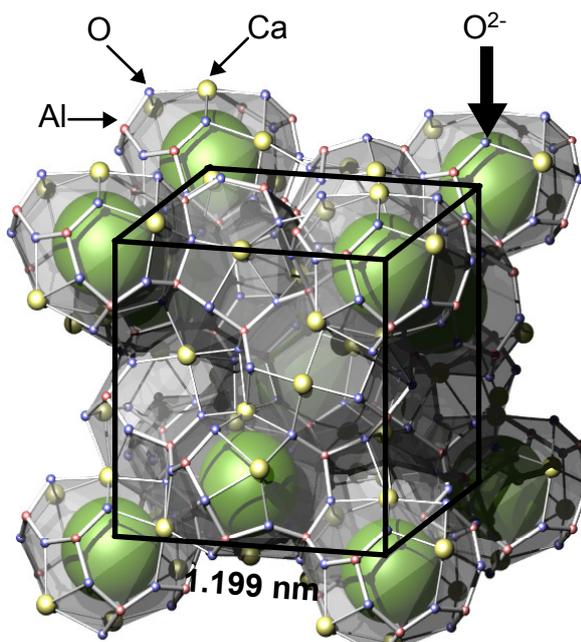


図1 C12A7の結晶構造

C12A7:e $^-$ はフリー酸素と電子の置換量を調節することで、その電気的特性を絶縁体から金属まで変えることができる(4, 5)。結晶格子により形成される価電子バンド（Valence Band; VB）と伝導電子バンド（Valence Band; VB）と伝導電子バンド（Framework Conduction Band; FCB）のギャップ中に、ケージによ

り形成されるバンド（Cage Conduction Band；CCB）が存在し、置換電子濃度が $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を超えるとフェルミ準位（ $E_F$ ）がこのCCBを横切り金属的な伝導特性を示すことが計算から予測されている(6, 7)。

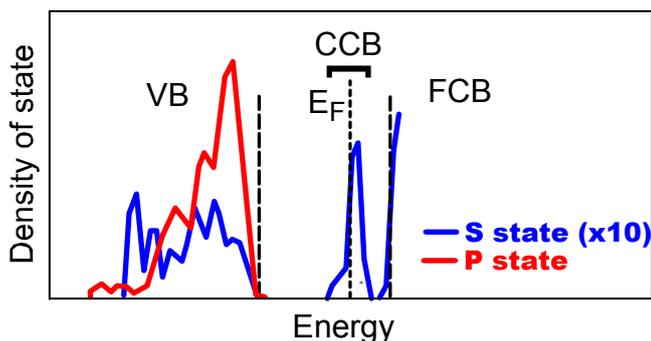


図2 計算によるC12A7の電子状態密度

図2に計算により得られたC12A7:e<sup>-</sup>の電子状態密度を示す。

我々はCCBを実験的に観測する為に紫外光電子分光（UPS）を行い、金属的な電子伝導性を示すC12A7:e<sup>-</sup>においてはフェルミ端を確認した(8)。しかしバンド幅など、その形状の情報は得られなかった。また、図3に示すようにフリー酸素イオンと電子の置換量に依存して、本来変化するはずのないVBの構造が変化するという現象が観測された（それぞれの試料については後述）。

CCBの詳細な実験的観測は、C12A7:e<sup>-</sup>の電子伝導機構を明確にする上で重要である。また、VBの電子構造はC12A7:e<sup>-</sup>と任意の物質との接合界面に影響を与える。そこで、CCB及びVBの電子構造検出に適していると思われる硬X線光電子分光（HAXPES）をSPring-8のBL47XU及びBL29XUにて行った。HAXPESが適している理由は以下のとおりである。

CCBの観測；CCBは理論解析によりs電子軌道様であることが予測されている。UPSとHAXPESでは、s電子とp電子のイオン化断面積が逆転し、HAXPESではs電子のイオン化断面積が大きくなる。

VBの構造；表面に極薄接合層があるとき、UPSによるスペクトルの変化が表面のみで起こっている現象なのか、バルクの性質なのかが明らかにする必要がある。UPSの電子の脱出深さが1 nm未満なの

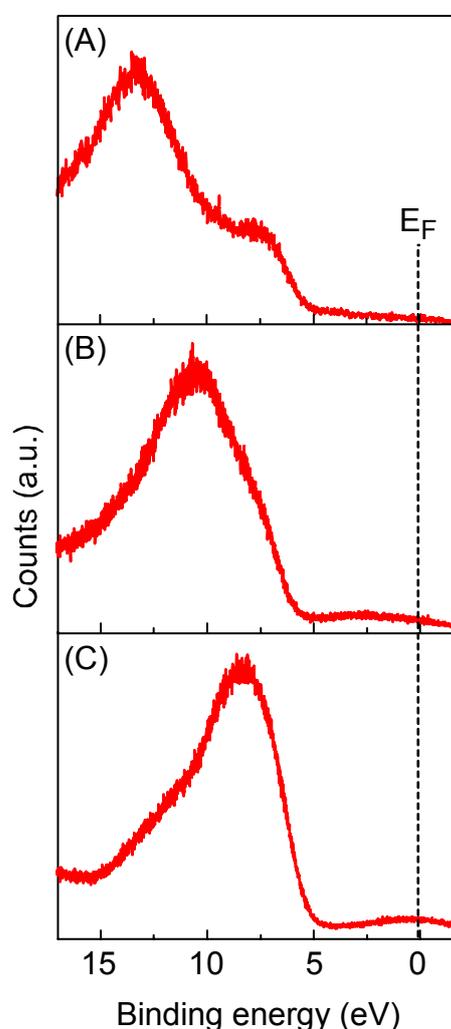


図3 C12A7:e<sup>-</sup>のUPS(hv = 40.8 eV)スペクトル

に対し、HAXPES は 20 nm 程度なので、表面とバルクの電子構造が比較できる。

## 2. 実験

置換電子濃度が  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (試料 A),  $< 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (試料 B),  $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (試料 C) の単結晶及び、 $> 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (4 つの試料中、最も置換電子濃度が高い) の多結晶薄膜 (試料 D) の C12A7:e<sup>-</sup> を用意し、7935.2 eV (BL47XU)、7936.0 eV (BL29XU) の硬 X 線を用いた HAXPES 測定を  $E_F$  近傍、VB、及び内殻準位 Ca2s, Al2s, O1s について行った。分光器の  $E_F$  は金のフェルミ端、及び 4f 準位を測定し、決定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1. $E_F$ 近傍の HAXPES スペクトル

図 4 に試料(A)、(B)、(C)及び(D)の VB 及び、 $E_F$  近傍の HAXPES スペクトルを示す。分光器の  $E_F$  の位置から試料の VB 上端までの範囲を長時間積算する事で試料(C)及び(D)において CCB 由来と考えられるスペクトルが得られた。スペクトルの上端は VB 上端から 5.5 eV 付近にあり、分光器の  $E_F$  の位置と一致していた。また、フェルミ端を形成していることから金属的である事が確認できた。我々は C12A7:e<sup>-</sup> の逆光電子分光を測定しており、FCB は  $E_F$  から約 2 eV 上方にある事を確認している。得られたスペクトルは VB と FCB のギャップ中に存在している事が確認できた。また、試料(D)のスペクトルから CCB のバンド幅は 1eV 強と見積もることができた。この値は計算により予測されている値と良く一致している。しかし、試料(C)のスペクトルは VB 上端までテールを引く形状が得られているが、その原因は明らかでない。

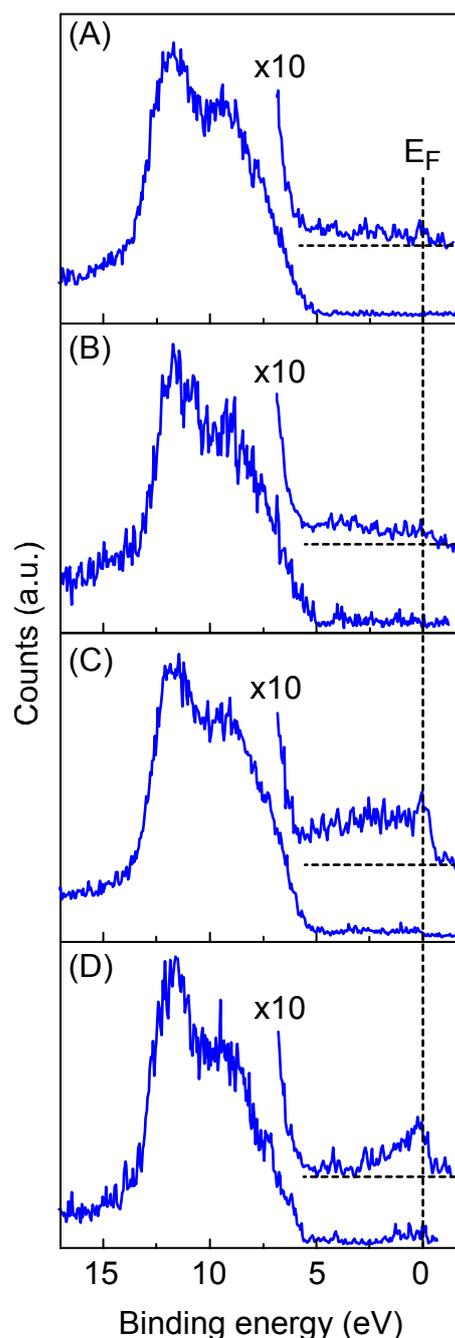


図 4 C12A7:e<sup>-</sup> の HAXPES スペクトル ( $E_F$  近傍(x10)及び VB)

### 3.2. VB の HAXPES スペクトル

図 2 に示した C12A7:e<sup>-</sup> の電子状態密度の s 成分の形状は図 4 の HAXPES のスペクトルと良く一致しており、s 成分のイオン化断面積が大きくなるという HAXPES の特徴をよく反映している。試料(C)、(D)以外の試料に関しては、CCB 由来と考えられるスペクトルは観測されていないが、E<sub>F</sub> の位置は一致している。また、VB のスペクトルの形状は置換電子濃度に依らず一致しており、図 3 に示した UPS とは結果が異なっている。HAXPES の検出深さが表面から 20 nm なのに対し、UPS は 1 nm 未満であることを考慮すると、C12A7:e<sup>-</sup> は表面 1 nm 未満の領域で電子構造が大きく変化していることが分かる。図 2 の C12A7:e<sup>-</sup> の電子状態密度の p 成分の形状は、試料(A)、(B)では VB が高結合エネルギー側にシフトしており、さらに、二つの試料でのシフトは(A) > (B)である。

### 3.3 内殻準位の HAXPES スペクトル

図 5 は HAXPES による試料(A)、(B)及び(C)の内殻準位スペクトルである。一般に報告されている結果と異なり低温で得られたスペクトルの幅が広くなる現象が観測された。スペクトル幅は温度に対して連続的に変化し、置換電子濃度が高い試料ほど変化が小さくなることから、相転移のように、ある特定の温度での不連続な変化が起きているのでは無いことが分かった。同時に構成元素の種類により変化の大きさが異なるという結果が得られたことから、電極との接

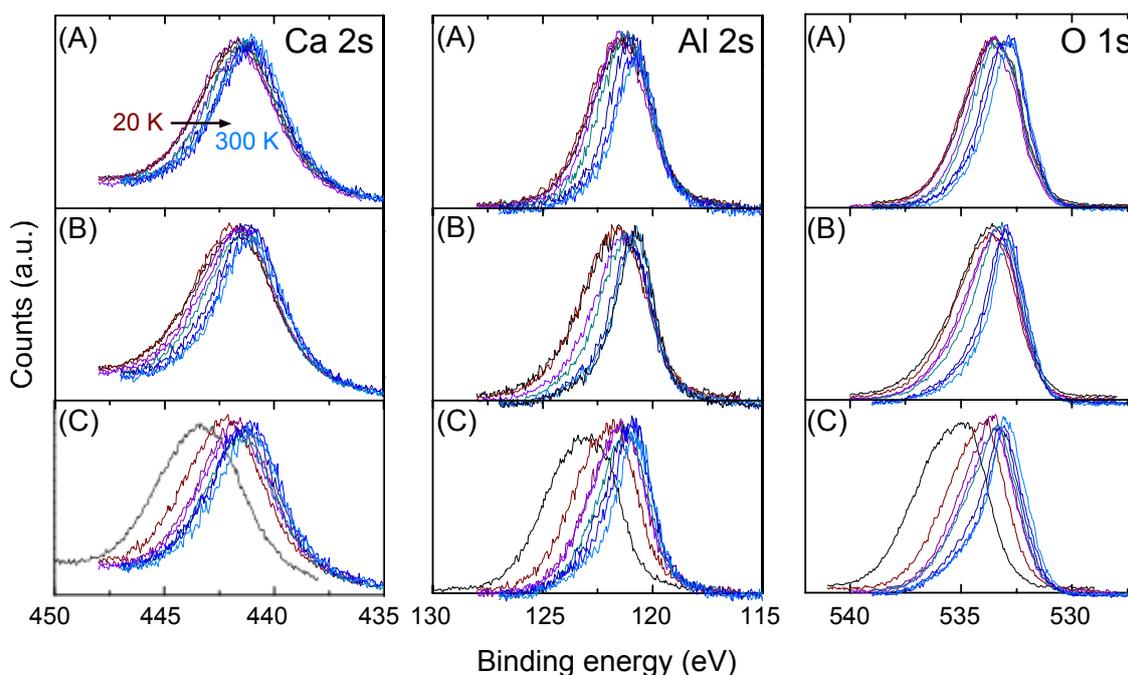


図 5 C12A7:e<sup>-</sup> の HAXPES スペクトル(内殻準位 Ca 2s, Al 2s, O 1s)  
測定温度 20 K ~ 300 K

触に起因するチャージアップによる影響ではないと考えることができる。同様の実験は軟 X 線を用いて行っているが、このような変化は観測されなかった。硬 X 線という特殊な光を使用した測定に依存した結果なのか、C12A7:e 特有の性質なのかは、明らかでない。

#### 4. まとめ

置換電子濃度を変えた C12A7:e の HAXPES を測定し、電子伝導に寄与している CCB の存在、及び形状を観測した。CCB のバンド幅は薄膜試料により 1 eV 強と見積もることができた（薄膜は置換電子濃度が最も高く、電子構造を観測するのに適しているが、薄膜では表面処理が不可能な為、表面に敏感な UPS の測定は不可能であった。HAXPES は薄膜の電子状態を調べるのに最適な測定法であるといえる。）。また、VB の形状を UPS と比較することで C12A7:e は表面 1 nm 未満の領域で電子構造が変化しており、その変化は置換電子濃度が小さい程大きいことが明らかになった。

また、試料(C)の CCB による光電子バンドが、価電子バンドまでテールを引く現象、及び内殻準位によるバンド幅が温度とともに増大する現象が観測されたが、その原因を明らかにするためには、更なる実験が必要である。

#### References

- (1) J. L. Dye, Inorg. Chem. 36, 3816 (1997)
- (2) J. L. Dye, Science 301, 607 (2003)
- (3) R.J. Mangabhai, F. Glasser (Eds.), Calcium Alminate Cements, Proceedings of a Conference Held at Heriot-Watt University, Scotland, Institute of Materials, London, July 16-19,2001
- (4) S. Matsuisi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, Science 301, 626 (2003)
- (5) S. W. Kim et al. Nanoletters, submitted.
- (6) P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, Phys. Rev. Lett. 91, 126401 (2003)
- (7) P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. To be published.
- (8) Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, Adv. Mater. **16** 685-689 (2004)