

科学研究費補助金（学術創成研究費）公表用資料
〔事後評価用〕

平成16年度採択分

平成21年 3月31日現在

研究課題名（和文）

ナノ構造と活性アニオンを利用した透明酸化物の機能開拓

研究課題名（英文）

Function cultivation in abundant oxide utilizing
nano-structures and active anion species

研究代表者

細野秀雄（HOSONO HIDEO）

東京工業大学・フロンティア研究センター・教授



研究の概要：ありふれた元素から構成される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) のナノケージ中に性アニオン種(O⁻, H⁻, Au⁻, および電子)を対イオンとして導入することで、新しい機能発現を試みた。電子ドーピングにより、絶縁性から金属状態に転化し、そして低温では超伝導状態が実現した。また、この物質の仕事関数 (2.4V) はアルカリ金属並みに小さく、しかも化学的・熱的に安定というユニークな物性が発見され、電子放出源、水中で使える還元剤、有機 EL のカソードなどへの応用が有望であることがわかった。また、O⁻を含有する C12A7 は、背面から酸素ガスを供給することにより、O⁻ビームを定常的に取り出すことができた。

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：ナノ構造、活性アニオン、元素戦略、エレクトラド、C12A7、超伝導

1. 研究開始当初の背景

物質の中で人間の役に立つものが「材料」である。よって、物質科学的に如何に優れたユニークな物質でも、材料となるためには、実用化のために必要な多くの条件を満足しなければならない。材料研究にはその時代の固有の束縛条件が存在する。今世紀の課題は「ありふれた元素（ユビキタス元素）」でこれまでにない機能や1桁高い性能を実現することにあると筆者は考えている。コンピュータばかりでなく、社会の基盤を支える材料もユビキタスである必要がある。

クラーク数上位のありふれた元素からなる典型金属酸化物は、ガラス、セメントなど伝統的な窯業製品の主原料であり、電子機能発現の舞台とはこれまで考えられていない。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物の特徴である多様な結晶構造の中に内包されている、ケージなどの低次元のナノ構造を巧く利用し、通常の下では不安定な活性アニオン種を安定化させ、これによって、光、電子、および化学機能の発現を試みる。ありふれた酸化物のナノ構造のもつポテンシャルを引き出し、物質科学に新しい研究領域を開くことを目的とする。

3. 研究の方法

クラーク数トップ1, 3, 5位の元素から成る典型的な絶縁性物質 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) を主な舞台として機能探索を展開する。C12A7 は、酸化カルシウムと酸化アルミニウムから代表的な絶縁体から構成されており、アルミナセメン

トの構成成分として古くから知られ、現在でも大量に使われている。この物質は、直径が約0.4nmの正に帯電したケージを構成単位として、これらが互いに面を共有して空間的に非常に高密度に充填された結晶構造を有している。正に帯電しているケージの電荷を補償するために、酸素イオン (O^{2-}) が、全ケージの1/6に包接されている。ケージに緩く束縛された O^{2-} イオンは、セメント化学の分野では「フリー酸素イオン」と呼ばれていた。本研究では、このようなC12A7が有する特異なナノ構造に着目し、上記の酸素イオンを、通常の状態では不安定なマイナスイオンで置換することによって新しい機能発現を狙う。

4. 研究の主な成果

- ① 電子ドーピング C12A7 の金属-絶縁体転移の発見：軽金属酸化物で初めて金属伝導を示す物質となった(図1参照)。
- ② 高濃度の電子をドーピングした C12A7 の金属-超伝導転移の発見：セメント超伝導体の実現。s電子が伝導を担う金属で常圧下で超伝導転移を示す初めての物質(図1)。
- ③ C12A7:e-の大量合成法： $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ の粉末をカーボン坩堝中で熔融し、雰囲気保持したまま固化するプロセスで実現。
- ④ C12A7:e-薄膜、単結晶合成
1インチの単結晶と $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の電子を包接する薄膜を、FZ法とCZ法、およびPLD法で合成した。
- ⑤ C12A7:e-のバンド構造と低仕事関数

単結晶の清浄表面を用い、UPS 測定から仕事関数が 2.4 eV であることが明らかにした。この値は金属カリウムとほぼ同じ。しかも化学的に安定で、融点が 1,000°C 以上と熱的にも安定という従来の低仕事関数の金属には見られない特性を有していることを見出した。

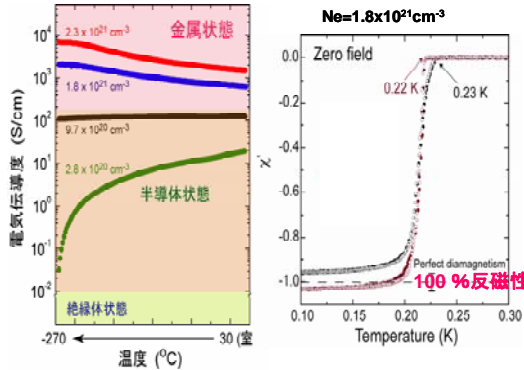


図1. 電子ドーブによるC12A7の絶縁体-金属転移と金属-超伝導転移(マイスナー効果)

⑥ C12A7:e-のデバイス応用：電子放出源、有機ELのカソード

⑤の特性から電子エミッター材料、有機ELのカソード材料としての特性を検討した。前者については 900°C で LaB₆(~1800°C で動作)と同程度の電子放出量が得られ、それから評価された仕事関数は UPS 測定から求めたものと合致した。後者については、C12A7:e-表面に Alq₃(典型的電子輸送分子)を堆積し、in-situ の UPS 測定から見積もった C12A7:e-/Alq₃ 界面での電子注入障壁 (EIB) は 0.7eV であり、この値はこれまで報告されている EIB として格段に小さいことから、カソード材料として有望なことがわかった。

⑦ C12A7:e-を用いた有機分子のカップリング反応

水溶液中で C12A7:e-粉末が有機アルデヒド類のカップリング反応(炭素-炭素結合を生成する反応)を高い効率で生じさせることを見出した。これまで、カップリング反応は Na や Sm などの活性な金属を用い非水溶液中で行われていた。C12A7 はセメントなので水中でゆっくり反応し、ゲル層を形成し、そこにアルデヒド類が取り込まれ、ケージ中から放出された電子が反応を起こすと推定した。

⑧ C12A7:H-の電子線照射による導電体化

電子線の照射によって、ケージ中の H-がイオン化して、伝導を担う電子を放出することで、照射部位のみが絶縁体 (~10⁻¹⁰ S cm⁻¹) から 1-10 S cm⁻¹ の導電性状態に転化できることを見出した。25keV の電子1つ当たり、~30個の伝導電子を生成することがわかった。これまで紫外光照射で同様な変化が生じることを 2002 年に報告したが、ビームを数ナノ

メートルの直径まで絞り込むことが可能な電子線を使えることになったので、薄膜試料にナノオーダーでの導電パターンを書き込みが初めて可能になった。

⑨ C12A7:O-からのO-イオンビームの生成

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

アルミナセメントの成分として知られる C12A7 が、電子を高濃度にドーブすることができ、金属伝導を示す状態に転化でき、かつ低温で超伝導転移を起こすという一連の発見は「常識を覆す成果」して、内外のメディアや科学誌で紹介された。また、これらの成果は、我が国の科学技術政策「元素戦略」の象徴的例として取り上げられ、材料科学の秘められた可能性を示したと評価されている。

6. 主な発表論文

- ① S. Matsuishi, S.W. Kim, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Localized and Delocalized Electrons in Room-Temperature Stable Electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(O²⁻)_{2-x}(e⁻)_{2x}: Analysis of Optical Reflectance Spectra; *J. Phys. Chem.*, **C112**, 4753-4760, (2008).
- ② S.W.Kim, S.Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, M.Takata, K.Hayashi, T.Kamiya, M.Hirano, and H. Hosono: Metallic State in a Lime-Alumina Compound with Nanoporous Structure; *Nano Letters*, **7**, 1138-1143, (2007).
- ③ M. Miyakawa, S.W. Kim, M. Hirano, Y. Kohama, H. Kawaji, T. Atake, H. Ikegami, K. Kono, H. Hosono: Superconductivity in an Inorganic Electride 12CaO·7Al₂O₃:e⁻; *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7270-7271 (2007).
- ④ Y.Toda, H.Yanagi, T.Kamiya, M.Hirano, and H.Hosono: Work Function of a Room-Temperature, Stable Electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄; *Adv. Mater.*, **19**, 3564-3569, (2007).
- ⑤ P.V.Sushko, A.L.Shluger, K. Hayashi, M.Hirano, and H. Hosono: Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nanoporous complex oxide 12CaO·7Al₂O₃; *Phys. Rev. B* **73**, 014101-1-12, (2006).

ホームページ等

<http://lucid.msl.titech.ac.jp/~www/>