

セメント超伝導体のカゴ内電子の直接観測に成功

新物質探索/開発の戦略として、ある種の絶縁体にキャリアをドーピングすることで、電氣的・光学的・化学的に多様な物性を活性化させるという方向性がある。1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体も、電氣的絶縁体である瀬戸物（セラミックス）を出発点とした物質である。2002年に東京工業大学の細野秀雄らは、7eVのワイドギャップ絶縁体であるセメント化合物 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) に電子伝導性を、2007年には超電導を発現させることに成功し、建材が主な用途として考えられていたセメントが、新物質/高機能物質の探索領域となる事を示した。

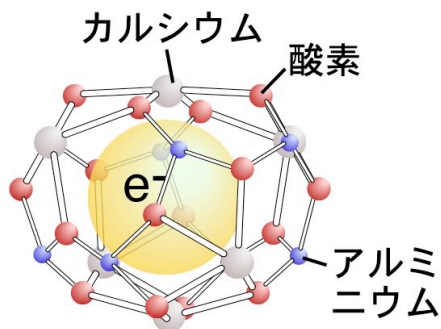


図 1: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) の結晶構造

C12A7 は石灰とアルミナという、ありふれた絶縁体物質を基に合成されるセメント化合物で、特徴的な結晶構造に由来した特異な電子ドーピング機構を持つ。結晶構造は立方晶(格子状数 11.989\AA)で、図 1 に示すような直径 $\sim 5\text{nm}$ のカゴ構造を単位格子中に 12 個内包する。一つのカゴあたり $+1/3$ に帯電しているため、母物質の絶縁体は単位格子あたり 2 個の酸素イオン (O^{2-}) を内包して電氣的中性を保つ。カゴ内の酸素イオンは比較的ゆるく結晶に束縛されており、Ti や Ca を還元剤として熱処理を行うと、酸素イオンの代わりに電子がドーピングされて電氣伝導率に急激な上昇が現れる。キャリア数が $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ を越えると微分抵抗率は負(半導体)から正(金属)に変化し、さらにキャリア数を形式価数から考えられる最大値 $2.3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ (単位包あたり $4e$) まで増やすと $T_c = 0.4\text{ K}$ において超伝導転移を示すことも見出されている。C12A7 のこのような広範囲なドーピング領域や、それにより発現する多様な物性を説明するために理論計算が行われており、図 1 のようにカゴ内を中心に分布した電子がトンネル効果でカゴを隔てている壁を通りぬけて移動する事で電氣伝導が発現すると予測されている。しかし、そのような電子状態が実際にフェルミ準位上に存在するか否かについて直接的な実験結果はこれまで報告されてこなかった。

最近、東北大学原子分子材料科学高等研究機構の相馬清吾と高橋隆らの研究グループは、東工大の細野秀雄のグループと共同で、C12A7 の超高分解能光電子分光を行った。光電分光法は物質内の電子状態を直接決定することのできる強力な実験手法であるが、高い表面感性を持つ事がバルクの物性と比較する上で度々問題とされてきた。研究グループは、C12A7 のカゴ内の電子状態について精密な観測を行うために、高バルク感性和高エネルギー分解能を両立できるキセノンプラズマ放電管を実験に用いた。フェルミ準位近傍の電子状態密度を決定した結果、明確なフェルミ端をもつピーク構造を観測し、理論計算との比較からこれ

が予測されていたカゴ内電子状態である cage conduction band(CCB)であることを見出した(図2)。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2010 年 10 月号に掲載された。

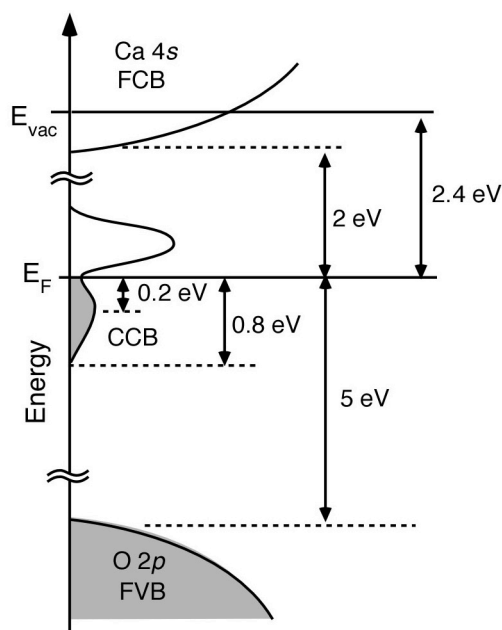


図 2: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)の電子構造. カゴの骨格構造(フレームワーク)は $\text{O}2p$ から成る価電子帯 (Framework Valence Band;FVB)と $\text{Ca}4s$ から成る伝導帯(Framework Conduction Band;FCB)を形成する. その 7 eV のエネルギーギャップ内に、カゴ内に電子分布を持つ Cage Conduction Band (CCB)が形成される.

カゴ内中心に分布する CCB 電子状態は、電子が正に帯電したカゴ構造に比較的ゆるく束縛されているために形成されると考えられる。これは C12A7 が持つ、低い仕事関数(2.4 eV)や強力な還元作用などの物性を良く説明する。さらに C12A7 は可視光に対して透明な伝導体であるため、希少金属を用いる酸化インジウムスズ(ITO)に代わる透明電極としての応用に高い期待が寄せられている。本研究成果は、ありふれた元素を用いたセメント化合物において多様な高機能物性を発現させるための基礎となる電子構造を、ナノサイズのカゴ構造に起因して形成される CCB 電子状態を直接観測することで確立した。今後は、この CCB のエネルギー位置やバンド構造を制御し、カゴを構成する原子を変えていく事で、より高い転移温度を持つ超伝導や、高い電導度をもつ透明伝導性などの、C12A7 の更なる高機能化が期待される。さらに、鉱物資源に乏しい我が国の重要課題である元素戦略を推進するため、C12A7 をモデルケースとした更なる新物質開発の進展が望まれる。

論文掲載誌： J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 10, p. 103704

電子版： <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/79/103704> (9月27日公開済)

<情報提供：相馬 清吾 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構)、
高橋 隆 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構)、
細野 秀雄 (東京工業大学フロンティア研究機構) >