

# Hドーピング $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ における安定な電子センターの光誘起形成

林 克郎

東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター

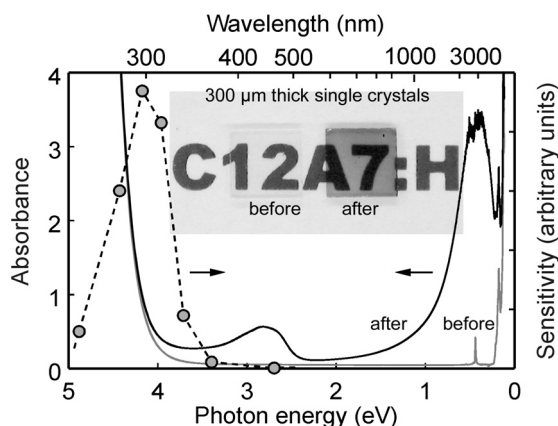
E-mail: k-hayashi@lucid.msl.titech.ac.jp

略して C12A7 と呼ばれる、セメント鉱物の一つである該物質は、組成から想像すると、電磁的・化学的機能が望めない、つまらない材料のように思える。しかし、その結晶構造を眺めると、サブナノメートルの籠状構造(ケージ)が繋がった格子と、その格子に属さず、ケージ内の一部分のみを占める陰イオンから構成されるという、特異的な構造を持っている事に気付く。(ケージの構造については、Fig. 2 参照)この、ケージ内の陰イオンを制御することで、幾つかの注目すべき機能性を発現させることができる。本発表では、特にケージ内に H を導入した際に観測される、紫外線照射などによって誘起される永続的な電子伝導性の詳細について述べる。

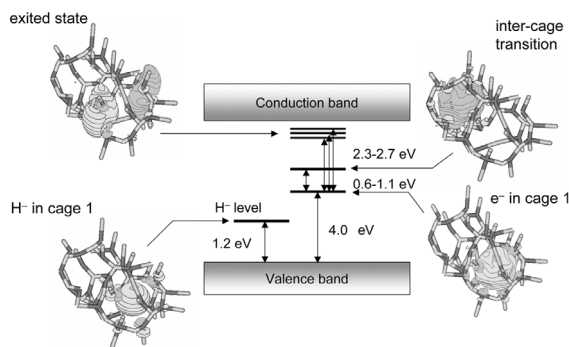
C12A7 の結晶格子単位胞は、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{48}\text{O}_{64}]^{4+}$  と表され、12 個のケージを含む。化学量論組成では、格子に属さない 2 つの  $\text{O}^{2-}$  イオンがケージ内に包接されている。例えば水素雰囲気電気炉で C12A7 を熱処理することで、この  $\text{O}^{2-}$  の一部を H に置換することができる。この状態の C12A7 は、無色透明で、電気伝導度が  $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  以下の絶縁体である。ここに紫外線を照射すると、緑色に着色して、 $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度の電子伝導性が生じるようになる(Fig. 1)。この電子伝導状態は、室温では、数年経ても有意な変化が観測できない程に安定である。また、 $300^\circ\text{C}$  程度で数分加熱する事で、再度絶縁体に戻すことができ、絶縁体-導電体の変化は可逆的である[1]。すなわち、Hドーピング C12A7 は、消去可能な電子回路を、光転写できるユニークな材料である。

電子伝導性の起源は、H から光励起によって放出された電子による。埋め込みクラスターの密度汎関数法による理論計算[7]から、この電子は、H と同様にケージ内に捕獲される事が、明らかにされている(Fig. 2)。アルカリハライドやアルカリ土類酸化物の陰イオン欠陥に捕らえられた電子との類似性から、我々はこの電子センターを、 $F^{\cdot-}$ -like センターと呼んでいる。この電子センターは、格子緩和によって安定化されるが、隣接したケージ間は、 $0.1 \text{ eV}$  程度の活性化エネルギーでホッピングすることができるため、電子伝導性が生じることになる。電子の隣接ケージ間の光学的な遷移は、 $0.4 \text{ eV}$  程度であり、また、ケージ内での第一励起状態への遷移が  $2.8 \text{ eV}$  程度である。これらの二つの可視域の吸収帯が緑色の着色を生じさせる。

同様の電子伝導状態は、H を導入して紫外線照射せずとも、還元熱処理によって、ケージ内に  $\text{O}^{2-}$  イオンの代わりに電子を最初から導入しておくことで実現できる[6]。この作成プロセス



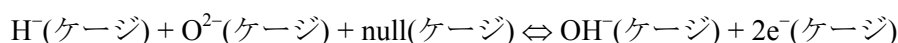
**Fig. 1** Hイオンを包接させた C12A7 単結晶の紫外線照射前後の光吸収スペクトル(実線)と、感光感度の光子エネルギー依存性(破線)。内挿図は単結晶の写真。



**Fig. 2** 2つのケージから構成されるクラスターにおいて、一方のケージ内に H もしくは電子が包接された系のエネルギー準位。スナップショットには、結晶格子と、波動関数を示している。ケージ間の電荷移動遷移と、ケージ内での、s-p 様の遷移が、 $0.4$ 、 $2.8 \text{ eV}$  の吸収に対応する。

で得られた C12A7 の伝導度は、室温で  $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度が最高であると、当初理解していた。しかし最近になって、プロセスを改善することで  $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  以上もの高い伝導度が得られることが明らかになった。また、 $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度までは、ホッピング伝導であったものが、より伝導度の高いものでは、金属的な伝導性が観測されるようになる。現状での見積もりでは、 $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度が、単位格子あたり 1 個の  $\text{O}^{2-}$  と 2 個の電子が包接された状態であり、単位格子にはほぼ完全に 4 個の電子が導入された状態では、金属的伝導性が観測されていると考えている。この状態では、もはや、ケージ内に捕獲され局在化した電子という描像は、正しくなく、全てのケージに均一に近い状態で、電子が非局在化していると考えられる[5,8]。

H<sup>+</sup>が導入された系に戻ると、上記の伝導を担う電子が如何に生成され、安定化されているかを明らかにすることで、絶縁体-導電体の変化の機構を理解する事ができる。H<sup>+</sup>ドーピング C12A7 に 20 K 以下で紫外線照射し、電子スピン共鳴測定を行った[3]。この際に、同量の原子状水素(H<sup>0</sup>)と F<sup>+</sup>-like センターが観測されたことから、H<sup>+</sup>が光分解して、電子を生成していることが分かった[2]。しかし、100 K 以上で、H<sup>0</sup>の全てと F<sup>+</sup>-like センターの約半分は消失し、一方で残りの F<sup>+</sup>-like センターは室温でも安定に存在する。すなわち、H<sup>0</sup>の生成自体は永続的な伝導性発現には不十分である [5]。現在、理論計算および幾つかの測定結果から、室温での光照射による H<sup>+</sup>からの電子生成および加熱による消失は、以下の過程によると理解している[4]。



すなわち、H<sup>0</sup>が再度電子を放出して、H<sup>+</sup>となり、これがケージ内の O<sup>2-</sup>に捕獲され OH<sup>-</sup>イオンとして安定化される。このような、H<sup>+</sup>が二電子ドナーとして働く機構は全ての実験結果を矛盾なく説明することができる。(水素ドーピングという観点からは、C12A7 中で水素はアクセプターとして働く事になる。) OH<sup>-</sup>イオンは、O<sup>2-</sup>や H<sup>+</sup>に比較して、非常に安定であるため、電子が室温で永続的に存在し続ける事ができる。C12A7 における光誘起絶縁体-導電体「転移」は、実のところは、ナノサイズのケージ空間で起きる化学反応に由来している。

## 参考文献

### H<sup>+</sup>イオン

- [1] Hayashi, Matsuishi, Kamiya, Hirano, Hosono, *Nature* **419** 462 (2002).
- [2] Sushko, Shluger, Hayashi, Hirano, Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **86** 092101 (2005).
- [3] Matsuishi, Hayashi, Hirano, Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **127** 12454 (2005).
- [4] Hayashi, Sushko, Shluger, Hirano, Hosono, *J. Phys. Chem. B.* **109** 23836 (2005).
- [5] Sushko, Shluger, Hayashi, Hirano, Hosono, *Phys. Rev. B.* **73** 45120 (2006).

### 電子センター

- [6] Matsuishi, Toda, Miyakawa, Hayashi, Kamiya, Hirano, Tanaka, Hosono, *Science* **301** 626 (2003).
- [7] Sushko, Shluger, Hayashi, Hirano, Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **91** 126401 (2003).
- [8] Li, Yang, Hou, Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 6479 (2004).

### H<sup>+</sup>もしくは電子ドーピング C12A7 のプロセス・応用

- 薄膜・イオン注入: Miyakawa, Hayashi, Hirano, Toda, Kamiya, Hosono, *Adv. Mater.* **15** 1100 (2003);  
Miyakawa, Toda, Hayashi, Hirano, Kamiya, Matsunami, Hosono *J. Appl. Phys.* **97** 023510 (2005).  
融液・ガラス: Kim, Miyakawa, Hayashi, Sakai, Hirano, Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **127** 1370 (2005).  
電子ビーム照射: Hayashi, Toda, Kamiya, Hirano, Yamanaka, Tanaka, Yamamoto, Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 22109 (2005).  
電子放出: Toda, Matsuishi, Hayashi, Ueda, Kamiya, Hirano, Hosono, *Adv. Mater.* **16** 685 (2004); Toda, Kim, Hayashi, Hirano, Kamiya, Hosono, Haraguchi, Yasuda, *Appl. Phys. Lett.* **87** 254103 (2005).  
電界効果型トランジスタ: Kamiya, Aiba, Miyakawa, Nomura, Matsuishi, Hayashi, Ueda, Hirano, Hosono, *Chem. Mater.* **17** 6311 (2005).

### 総説など

- 細野ら, 機能材料 2005 年 4 月号 p. 49-73.  
Hosono, Kamiya, Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1 (2006).