

ナノポーラス結晶 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-x}$ における絶縁体-金属転移

東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター、松石 聡

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7) 結晶は、クラーク数で上位 5 位に入り、地球上にありふれた元素である酸素、アルミニウムおよびカルシウムからなる化合物である。組成から想像される通り、C12A7 は電気的には絶縁体で、アクティブな電子機能を示す物質として取り上げられることはこれまでなかった。しかし、筆者らは、C12A7 に化学処理を行うと、伝導キャリアがドーピングされ、絶縁体から半導体、そして金属状態へと変化することを発見した。[1, 2] さらに最近では金属状態の C12A7 が低温で超電導を示すことや、空气中で安定にも拘わらず 2.4 eV という

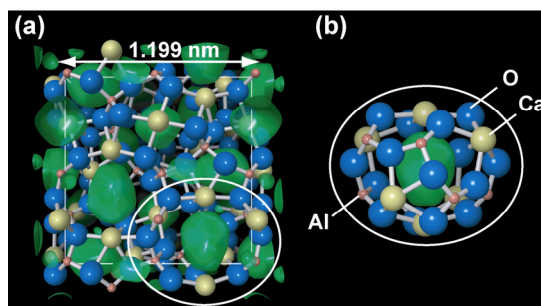


図 1: フリー酸素が抜けた C12A7 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-x}$, $x = 1$, $N_e = 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) の結晶構造および包接電子の等密度面(緑色) (a)単位格子 (b)ケージ

金属カリウム並みの小さな仕事関数を持つことがわかっている。[3, 4] 従来、酸化物のうち、遷移金属や重金属の酸化物のみが示すとされていた伝導性や超電導が典型金属酸化物である C12A7 で生じるのは、この結晶がナノメートルサイズのケージが充填して出来ていることに由来する。本来、ケージには酸素イオン(フリー酸素)が包接されているが、還元処理でこれを取り除くと、電子が包接され、伝導性が生じるのである。本研究では電子を包接した C12A7 の反射スペクトルを解析することで、フリー酸素の約半数を取り除くと($x \sim 0.5$, 電子濃度 $N_e \sim 1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)、金属状態になることを明らかにした。低濃度の場合、電子は歪んだケージに束縛されているが、高濃度では歪みが解消され、ケージ内の空軌道から成る伝導帯を占有するため、金属状態になると考えられる。

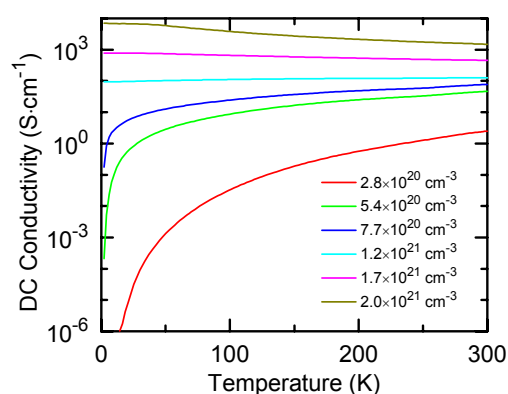


図 2: 電子を包接した C12A7 の電気伝導度の温度依存性 ($N_e = 0.2 - 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)

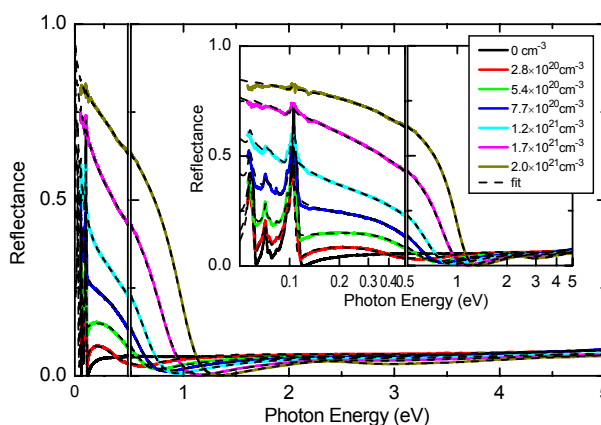


図 3: 電子を包接した C12A7 の反射スペクトル ($N_e = 0 - 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)

【参考文献】

- [1] S. Matsuishi et al., *Science* **301**, 626(2003). [2] S.W. Kim et al., *Nano Lett.* **7**, 1138(2007). [3] M. Miyakawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7270(2007). [4] Y. Toda et al., *Adv. Mat.*, in press.