



東北大学



東京工業大学
Tokyo Institute of Technology

平成22年9月24日

報道機関各位

東北大学 原子分子材料学高等研究機構
東京工業大学広報センター長 大 倉 一 郎

セメントが金属のように電気をよく通すようになる機構を解明 -カゴの中の自由電子を直接観測-

<概要>

東北大学原子分子材料学高等研究機構の相馬 清吾助教と高橋 隆教授、および東京工業大学フロンティア研究機構の細野 秀雄教授らの研究グループは、石灰とアルミナから構成されるセメント化合物 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) が、金属となるメカニズムを明らかにしました。C12A7 は、資源の少ない希少元素^{注1)}を用いることなく、他のありふれた元素を用いて新機能材料を実現することで、希少元素の資源問題の解決を目指す元素戦略^{注2)}の契機となった物質です。今回の金属化メカニズムの解明により、C12A7 をモデルケースとした新材料開発が更に進展していくことが期待されます。

本研究成果は、日本物理学会誌 Journal of the Physical Society of Japan の注目論文に選ばれ、平成22年9月27日にオンライン電子版で公開されます。

<背景>

2002年に東京工業大学の細野秀雄教授らは、建材として用いられるセメント化合物 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) に電気伝導性を持たせることに成功し、「セメントは絶縁体」というこれまでの常識を覆して大きな注目を集めました。また、セメントは結晶化すると透明になるので、透明伝導体^{注3)}材料としての応用にも期待が持たれています。このC12A7は安価な原料（石灰とアルミナ）で製造できます。液晶ディスプレイで用いられる希少金属（インジウムなど）の透明伝導体と置き換わる可能性があるため、C12A7はありふれた元素で高機能材料の開発を目指す我が国の「元素戦略」の代表物質とされています。さらに、これまでの細野教授らの研究で、C12A7の電子キャリア量を還元処理^{注4)}により増やしていくと、その電気伝導度が絶縁体から半導体、さらには金属へと飛躍的に向上することが見出されました。2007年にはこの物質の超伝導化にも成功しました。

C12A7 のこのような高機能物性は、その特徴的な結晶構造（図 1）に起因すると考えられています。C12A7 の結晶構造は、大きさが約 0.5 ナノメートル（ 10^{-9}m ）の、正に帯電したカゴが 3 次元的に連結して形成されています。キャリアを注入する前の母物質では、負に帯電した酸素イオン (O^{2-}) をカゴの中に含む事で、結晶全体が電氣的に中性となります。還元処理により母物質から酸素イオンを抜き去り、電子キャリアを注入した C12A7 では、カゴの中に電子が入り込むことで透明伝導性や超伝導などの高機能物性が発現するという提案が、電子状態の理論計算などから行われてきました。しかしながら、カゴ内部の電子を直接抜き出して調べるのが難しかったため、その存在を実験的に証明する事はこれまで困難でした。

<研究の内容>

今回、東北大と東工大の共同研究グループは、光電子分光^{注5)}という手法（図 2）を用いて、C12A7 超伝導体の電子状態の決定を試みました。この実験では、C12A7 のカゴ内部の状態まで調べるために、物質の内部（バルク）を深くまで測定できるバルク敏感光電子分光装置を用い、非常に高い分解能で、結晶の外に抜き出した電子のエネルギー状態を調べることで、C12A7 の「カゴ内電子」の直接観測に初めて成功しました。この実験で、カゴ内電子状態は価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップ^{注6)}内に存在することが明らかになり（図 3）、そのエネルギー位置は、キャリア電子がカゴ内に存在すると予測する理論計算とも良く一致することが分かりました。さらに、カゴ内電子状態の光電子スペクトルを解析した結果、C12A7 の超伝導はカゴ内電子と格子振動が強く結合することによって引き起こされていることも分かりました。以上の実験結果から、セメント化合物である C12A7 が金属および超伝導体となるメカニズムは、予測されていたカゴ内電子によるものであることが確立しました。

<今後の展望>

本研究結果から、ナノサイズのカゴで構成された結晶構造を持つ C12A7 は、カゴ内スペースに存在する電子が伝導に関わるという点が、他の物質にはないユニークな特徴であることが明らかとなりました。今後は、このカゴ内電子の電子密度やエネルギー位置を制御したり、カゴを構成する原子を変えていくことで、より高い転移温度を持つ超伝導や、より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ます。さらに、C12A7 に限らず、新たな高機能物質の開発をありふれた環境にやさしい元素を駆使して効率的に進めていくためには、高分解能光電子分光法による電子状態解析を物質設計に活かすことが非常に有効であると考えられます。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にも、今後の更なる研究の進展が望まれています。

本成果は、J S T 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST) の「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」研究領域 (研究総括: 田中 通義 東北大学 名誉教授) の研究課題「バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開

発」(研究代表者：高橋 隆)、および最先端研究開発支援(FIRST)プログラム「新超電導および関連機能物質の探索と産業用超電導線材の応用」(中心研究者：細野秀雄)によって得られました。

<用語解説>

注1) 希少元素

元素が金属の場合にはレアメタルとも呼ばれます。非鉄金属元素のうち、地球上の埋蔵量が少なかったり純粋な形で取り出すのが難しかったりする31元素の総称です。液晶ディスプレイに使われるインジウムや、高性能磁石に用いられるジスプロシウム、超硬合金に使われるタングステンなどが代表で、将来の資源枯渇や流通不足により、社会全体に混乱が引き起こることが危惧されています。

注2) 元素戦略

文部科学省の実施する事業で、物質・材料を構成し、その機能・特性を決定する元素の役割・性格を研究し、物質・材料の機能・特性の発現機構を明らかにすることで、希少元素や有害元素を使うことなく、高い機能をもった物質・材料を開発することを目的とします。詳しくは、文科省のホームページ (http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/19/07/07071217.htm) をご覧下さい。

注3) 透明伝導体

ガラスのように可視光に対して透明で、なおかつ金属・半導体のような電気伝導性を持つ物質のことです。液晶ディスプレイや太陽電池、タッチパネルなどに使われています。

注4) 還元処理

還元反応（物質から酸素を抜いたり、物質に水素を付加する反応）を用いた物質の化学的処理方法のことです。G12A7 では、チタンやカルシウムを還元剤に用いることで、カゴの中にある酸素イオンを結晶から抜き去ります。

注5) 光電子分光

外部光電効果により結晶外に放出される電子について、そのエネルギーや運動量の分析を行う実験手法です。外部光電効果とは物質に紫外線やX線を入射すると電子が物質の表面から放出される現象で、物質外に放出された電子は光電子と呼ばれます。この現象は、1905年に、アインシュタインの光量子仮説によって理論的に説明されました。アインシュタインは、この業績でノーベル賞を受賞しています。

注6) バンドギャップ

絶縁体や半導体において、電子が埋まっている状態（価電子帯）における一番高いエネルギーと、埋まっていない状態（伝導体）における一番低いエネルギーの差をバンドギャップと呼びます。バンドギャップが大きいほど絶縁体状態は壊れにくく、熱

に対してより安定になります。また、バンドギャップの大きさが可視光（肉眼で見える光）の最高エネルギーである 3 eV(エレクトロンボルト)を越えると、全ての可視光は吸収されなくなり、物質は透明にみえます。

<参考図>

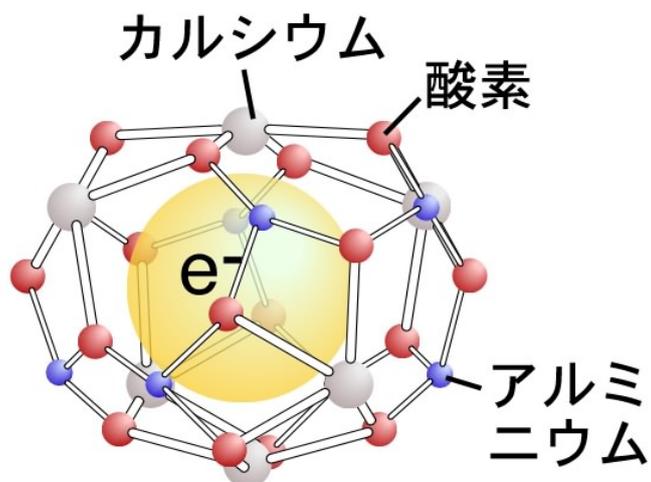


図1 セメント超伝導体 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) の結晶構造

セメントに使われているときには、カゴの中で電子は入っていないので石灰や酸化アルミニウムのように電気を全くといっていいほど通しません。

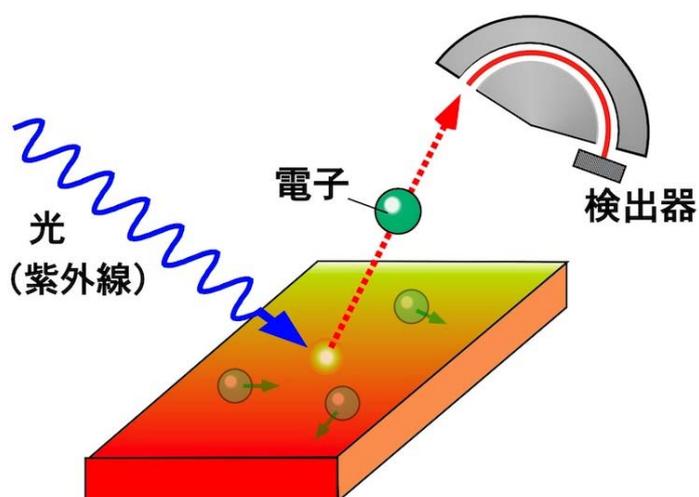


図2 光電子分光法の原理

高輝度紫外線を物質に照射して、外部光電効果により真空中へと放出させた電子(光電子)1個1個について、そのエネルギーや運動量を光電子分光装置により精密に決定します。

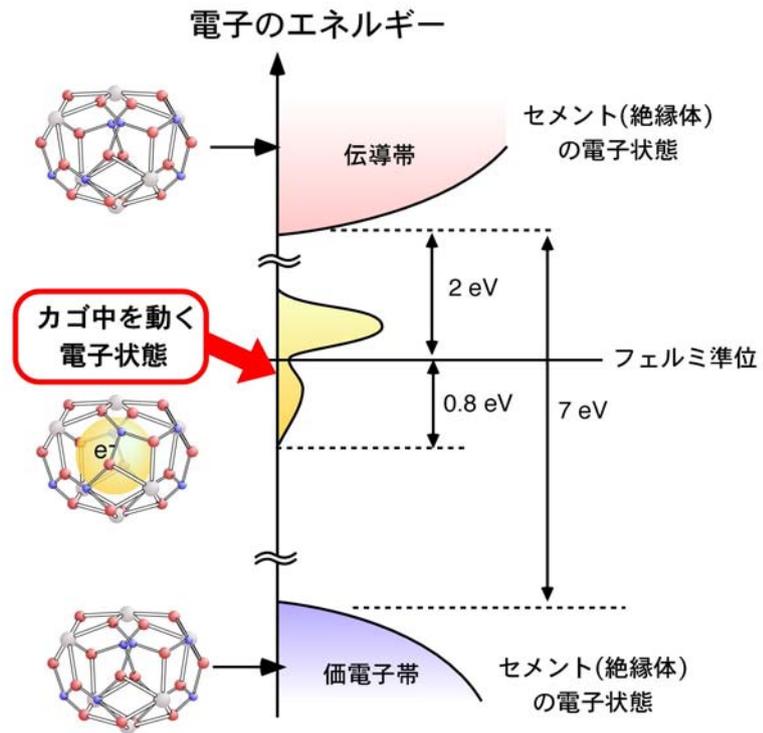


図3 セメント超伝導体 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) の電子構造

肉眼で見える光のエネルギーの最大は3 eV(エレクトロンボルト)ですが、この物質は7 eV ものバンドギャップを持っています。これまでの常識では、これほど大きなバンドギャップを持っている物質に、動けるキャリア電子を注入することは不可能でした。実際に、同程度のバンドギャップをもつ生石灰や酸化アルミニウムに電気を流す事は未だ実現していません。にもかかわらず、C12A7の金属化に成功したのは、カゴ内の電子状態が伝導帯の底から2.8 eVも低いエネルギー位置に存在し、そこでは連結したカゴを通して電子が金属の中の電子のように自由に動けるためであるということが、今回の実験で直接的に確かめられました。それだけでなく、カゴ内電子状態がつくるバンドの形状が一山でなく、二山であることが判明しました。これは高分解能測定ならではの結果です。

<お問い合わせ先>

相馬 清吾

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 助教

Tel : 022-795-6477, FAX: 022-795-3104

E-mail : s.souma@arpes.phys.tohoku.ac.jp

高橋 隆

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構(大学院理学研究科兼任) 教授

Tel : 022-795-6417, FAX: 022-795-3104

E-mail : t.takahashi@arpes.phys.tohoku.ac.jp

細野 秀雄 教授

東京工業大学 フロンティア研究機構(応用セラミックス研究所兼任) 教授

Tel : 045-924-5359, Fax : 045-924-5339

E-mail : hosono@msl.titech.ac.jp