

硬 XPS を用いた $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の価電子帯の電子状態観察

Observation of Valence Band Structure in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

戸田喜丈¹⁾、柳 博¹⁾、上岡隼人²⁾、萱沼健太郎²⁾、神原陽一²⁾、
神谷利夫^{1), 2)}、平野正浩^{2), 3)}、細野秀雄^{1), 2), 3)}

Yoshitake Toda¹⁾ Hiroshi Yanagi¹⁾, Hayato Kamioka²⁾, Kentaro Kayanuma²⁾, Yohichi Kamihara²⁾,
Toshio Kamiya^{1), 2)}, Masahiro Hirano^{2), 3)}, Hideo Hosono^{1), 2), 3)}

- 1) 東京工業大学応用セラミックス研究所、
 - 2) 科学技術振興機構 ERATO-SORST 細野透明電子活性プロジェクト、
 - 3) 東京工業大学フロンティア創造共同研究センター
- 1) Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
 - 2) Hosono Transparent ElectroActive Material Project, ERATO-SORST, JST,
 - 3) Frontier Collaborative Research Center, Tokyo Institute of Technology

室温で安定なエレクトライドである $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの硬 X 線を用いた光電子分光スペクトルを、大型放射光施設 Spring-8 の BL47XU を用いて測定した。単結晶バルク試料ならびに多結晶薄膜の測定の結果、酸素 2p 軌道からなる価電子帯の構造と、バンドギャップ中にある電子状態と明瞭なフェルミ端を観察した。このギャップ中の電子状態がエレクトライドの特徴である高い電子伝導を担っていると考えられる。

Hard X-ray photoemission spectra of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride, which is the only stable electride in air at room temperature, were measured at BL47XU of Spring-8. The valence band feature composed of O 2p orbitals and electric states and the Fermi edge in the band gap were clearly observed on single crystalline and thin film samples. It is considered that the observed electric states in the band gap contribute to the high electron conduction in the electride.

背景と研究目的

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C12A7) はナノメートルサイズの籠状構造 (Fig.1.) が互いに隣接することで結晶を形成している。この“籠”は単位格子あたり 12 個含まれており、正に帯電し

ている。化学量論組成の C12A7 では、単位格子中の 12 個の籠の内 2 つに酸素イオン (O^{2-}) を含んでいる。この酸素イオンは“籠”を構成している酸素と比べて弱い結合力で束縛されているため、フリー酸素イオンと呼ばれて

いる(Fig.1.). C12A7 は還元雰囲気下におく事でフリー酸素イオンを電子(e^-)と交換する事ができる。結晶中の全てのフリー酸素イオンを電子で置換した C12A7 は電子化物(エレクトライド:electride)に分類する事ができる(以下“C12A7 エレクトライド”と呼ぶ)¹⁾。エレクトライドは有機化合物主体の物が以前から報告されているが、室温及び大気中で安定な無機化合物主体の物質は C12A7 エレクトライドが初めてである。

C12A7 エレクトライドの性質として興味深い物の 1 つに高い電子伝導性が上げられる。(室温で ~ 1000 S/cm 金属的な温度依存性を示す。) 理論計算によると、この高い電子伝導性は C12A7 固有のナノメーターサイズの“籠状構造”がバンドギャップ中にバンド(以下ギャップ内バンド)を形成する事で説明できることが報告されている²⁾。

C12A7 エレクトライドをこの物質固有のナノ構造を利用したデバイス等に応用する場合、このギャップ内バンドの電子構造を実験的に調べるが必要不可欠である。ギャップ内バンドは主に s 軌道で構成されていると考えられる事から、s 軌道のイオン化断面積が大きく、二次電子の寄与も無視できる硬 X 線光

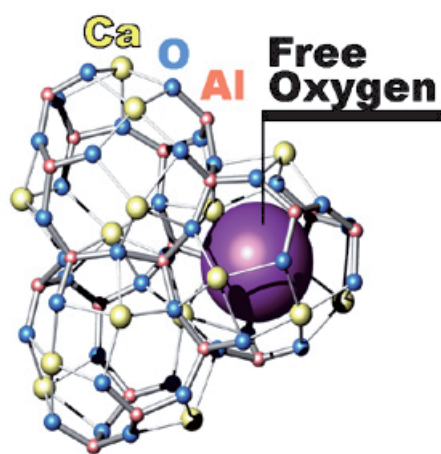


Fig.1 Crystal structure of C12A7

電子分光が非常に有利でと考えた為本実験を行った。

実験

単結晶バルク試料ならびに多結晶薄膜試料を用意し、8keV の硬 X 線を用いた光電子分光測定を行った。測定は試料温度 12K 及び 300K において、価電子帯及び内殻準位に対して行った。

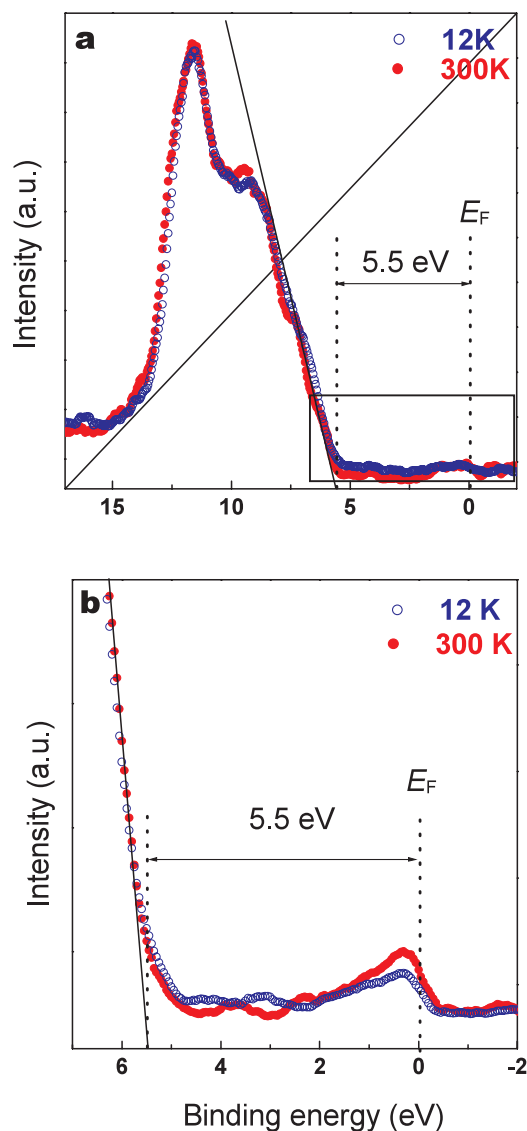


Fig.2 Hard XPS spectra of C12A7 electride thin film in the valence band region (a) and near the Fermi level (b).

結果および考察

Fig.2 に多結晶 C12A7 エレクトライド薄膜より得られた価電子帯及び、ギャップ内バンドの硬 X 線光電子分光スペクトルを示す。フェルミ準位(E_F)の位置から試料の価電子帯上端までの範囲を長時間積算する事でフェルミ準位直下に電子状態があることを観察した。この電子状態の上端はフェルミ準位に位置し、フェルミ端の観察ができた。価電子帯上端はフェルミ準位から 5.5eV 付近にあり、この物質のバンドギャップ(> 6 eV)を考慮すると、観察された状態が理論的に予測されたギャップ内準位であると考えられる。観察されたギャップ内バンドの温度依存性等にまだまだ不明な点があり、更なる実験と考察が必要である。

参考文献

- 1)Satoru Matsuishi et al. *Science*, **301** (2003) 626
- 2)Peter V. Sushko et al. *Physical Review Letters*, **91** (2003) 126401