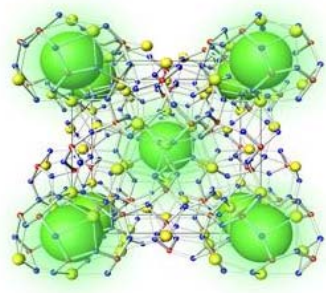


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

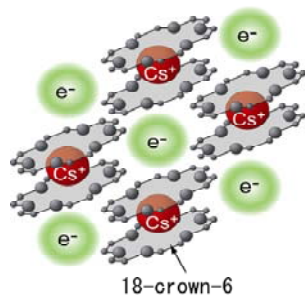
大項目	1. ナノ物質
中項目	1-2. 無機材料、金属材料
小項目	1-2-2. ナノ空間材料

概要（200字以内）

地殻に豊富に存在し、かつ環境調和性に優れた元素を使って、ナノ構造を工夫することによって、電子が主役となるアクティブな機能発現を目指す「材料ユビキタス元素戦略」。特にナノケージ中に電子を閉じ込めた電化物(エレクトライド)は、2003年に初めて室温で安定な物質が実現し、その秘められた興味深い物性とその応用に関心が集まっている。

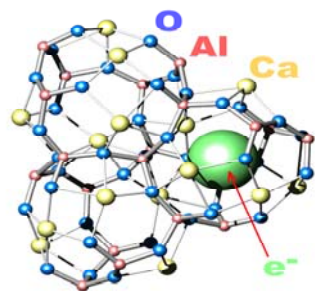
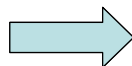


現状と最前線



$\text{Cs}^+(18\text{-crown-}6)_2\text{e}^-$, J. L. Dye (1983)

-40°C以下 & 不活性雰囲気下でのみ安定



$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{e}^-$ (2003 Science)

空気中で300°Cまで十分に安定

図 これまでのエレクトライドと初めて実現した室温で安定なエレクトライドの構造

電子が陰イオンとして振舞うイオン結晶はエレクトライド(electride, 電子化物)とよばれ、これまで、クラウンエーテルなどの有機分子によりアルカリ金属陽イオンと電子を空間に分離することで得られてきた。電子は負の電荷をもつという点では1価の陰イオンと同じであるが、質量が小さく量子力学的に振舞うので、エレクトライドには興味深い物性が期待される。しかし、エレクトライドは不安定で、-40°C程度で分解し、かつ低温でも空気に曝すと壊れてしまうことから、物性研究が十分に進展していなかった。そこで、近年では有機分子の代わりに強

固な骨格をもつゼオライトを用いたエレクトライドの合成が検討されていた。ナノポーラス結晶 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) を用いることで室温・空気中で安定な、しかも大型の単結晶の得られるエレクトライドが 2003 年に得られたことは、この分野のブレイクスルーであるとされている。これまで、エレクトライドには、多くの物性研究者の関心を集めてきたが、これらの阻害要因のため、応用展開はもちろんのこと、基礎物性の解明も遅々としてしか進展しなかった。C12A7 エレクトライド (C12A7:e) のケージ内の電子は緩く束縛された状態にある。そのため、一般的な金属や半導体と比べ、電子は高いエネルギーを持っていて、その濃度も $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と非常に高濃度である。このような特異な電子構造は、電子放出源として有望である。そこで、C12A7:e 単結晶を用いて、真空中で電子の電界放出の検討を行った。表面を鏡面研磨した単結晶の背面に白金電極を形成し、単結晶表面から 0.05 mm の位置に収集電極を配した二極管構造を作製した。電極間距離が大きく、放出面が鏡面であることで電界集中が起こらないため、実験上の動作電圧は高くなるものの、2000 V 印加時には 22 mA/cm^2 の放出電流密度が観測されている。この電子放出特性から求めた仕事関数は $\sim 0.5 \text{ eV}$ であり、これまでに報告されたものの中では最小である。次いで、C12A7:e を電子放出源として、収集電極に ZnO:Zn 蛍光体を用いた電界放射型発光デバイスを作製されている。紫外光電子分光測定から求めた C12A7:e の仕事関数は、 $\sim 2.4 \text{ eV}$ であり、電子放出特性から得られた値と大きく異なった。この原因として、表面バンドベンディング、表面構造緩和や表面分極などが挙げられる。特に C12A7 では、結晶格子が「柔らかい」ために容易に変形する。すなわち表面の電子構造が、今後の研究に必要とされる 1 つの方向性であろう。いずれにしても、世界最小ともいえる仕事関数が、空气中で素手ででも安定な物質で得られるということは特筆に値する。C12A7:e は、空气中でも室温はおろか 300°C まで加熱しても電導率は目だって低下しない。真空中での加熱では 1300°C という C12A7 結晶の融点近くまで安定であり、詳しい物性測定が容易なだけでなく、材料としての応用も十分考えられる。また、PDP のバリア層 (高い二次電子放出能が求められる) や有機 EL のカソード電極材料 (仕事関数が小さく、化学的に安定な金属が求められている) にも、現状の技術的障害に解決に繋がる物質と期待できる。文献 細野秀雄、神谷利夫、透明金属が拓く驚異の世界、ソフトバンク新書(2006); H.Hosono et al. BCSJ, **79**, 1-24 (2006)

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 電界・熱電子放出材料、PDP のポスト MgO 材料 (誘電バリア材料)、OLED のカソード材料 (いずれも極端に小さな仕事関数と化学的・熱的な安定性が両立できる物質)
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - In を全く使用しない透明電極材料
 - 全く新しい範疇の超伝導体 (透明超伝導薄膜) 熱電子発電 (熱電の逆過程)

キーワード

元素戦略 ユビキタス元素 エレクトライド

(執筆者：細野秀雄)