

2 次元性エレクトライド（電子化物）を発見 -金属カルシウムより電導度が高い層状構造化合物 Ca_2N -

- 1) 電子が陰イオンとなっている電子化物（エレクトライド）で、電子が 2 次元の隙間に存在する物質を発見
- 2) カルシウム（金属元素）と窒素（電気を流さない）との化合物で、カルシウム金属より高い電気伝導度を実現
- 3) 電導電子が空間的隙間に存在するため極めてスムーズに可動（金属では原子核により抵抗を受ける）
- 4) ありふれた元素から構成される物質で銀や銅に匹敵する電導性を持つ物質がナノ構造の工夫で実現できることを明示（元素戦略）

<概要>

東京工業大学フロンティア研究機構の細野秀雄教授（元素戦略研究センター長兼任）と李氣汶（イ・キムン）博士らは、 Ca_2N という化学式をもつ層状構造化合物が、新しいタイプのエレクトライド（電子化物）であることを発見した。

一般に結晶は陽イオンと陰イオンとからなる。この陰イオンの役割を電子が担う物質がエレクトライドである。細野グループは、最大の課題であった室温以上・大気中でも安定なエレクトライドを 2003 年に C12A7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) を用いて実現し、それ以降、電子放出源、アンモニア合成触媒などへの応用を報告してきた。

エレクトライドは、電子が存在する場所はケージ（0 次元）構造に限られていた。同グループは、コンセプトを拡張し、電子が 2 次元の隙間に存在する物質を探索していた。その際に、注目した候補物質が Ca_2N であった。この物質は結晶構造も既知であったが、試料に問題が多く、固有の物性を評価ができていなかった。このため、 Ca_2N がエレクトライドとして認識されることはなかった。

今回、同グループは、その結晶構造（図 1）から、これが $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ で構成される層同士を層間に存在する電子が結び付けているエレクトライドではないかと考え、研究をすすめた。合成法の工夫によって高純度な試料を合成し、単結晶の作製にも成功した。これを使って、電子・磁気・光学物性測定の測定を行い、その結果と理論計算から、すべての電子(e)が層間に存在し、 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot e^-$ という示性式で示される 2 次元のエレクトライドであることを発見した。この物質は試料全体が 2 次元電子ガスの結晶と見做すことができ、電子が極めて動きやすいので、金属カルシウムよりも高い電気伝導度を示す。エレクトライドは C12A7 のようにユニークな物性を有するので、高伝導性や触媒などいろいろな応用が期待される。

この成果は文部科学省元素戦略プロジェクト（拠点形成型）、および内閣府最先端研究開発プログラム(FIRST)により実施され、1 月 31 日に英国科学誌 Nature にてオンライン公開される。

＜研究背景＞

結晶は陽イオンと陰イオンとから構成される。この陰イオンの役割を電子（以下陰イオンの電子と表記）が担う物質がエレクトライド（電子化物）である。エレクトライド中の陰イオンの電子は物質中でゆるく束縛されていることが特徴で、これはイオン結晶において強く束縛されたFセンター（陰イオン位置を電子が占める格子欠陥の一種）中の電子や金属中の自由電子とも異なり、特徴ある機能を発現する物質として期待されてきた。ところが、かつてエレクトライドは、アルカリ金属を有機分子であるクラウンエーテルに溶解させることによって実現され、これは最も安定なものでも-40℃以上では分解し、また空気に曝すと分解してしまうなど、熱的にも化学的にも極めて不安定なため、物性研究も応用の道も閉ざされていた。これに対し、細野グループでは2003年にセメント鉱物である $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （C12A7）の結晶におけるケージ（Ca,Al,Oで構成される0.4nmの籠）中の酸素イオンを還元処理により電子に置き換えることに成功した。これは室温以上大気中でも安定な、初めてのエレクトライドの実現であった。C12A7エレクトライドはその特徴である熱的・化学的安定性と電子を放出しやすい特性（仕事関数:2.4eV（金属カリウムと同程度））を使った蛍光灯用陰極材料に応用され、最近(2012年)ではアンモニア合成触媒として優れた特性を持つことが見出され、注目を集めている。

同グループでは、C12A7エレクトライドの応用をはかると同時に、新しいエレクトライドを探索してきた。これまでのエレクトライドはC12A7も含めて、弱く結びついた経路を持つ量子ドット様の空洞（C12A7ではケージ）に陰イオンの電子が入るという形態に限定され、この場合、陰イオンの電子は少なからず局在性を持たざるをえなかった。このエレクトライド中の陰イオンの電子をより非局在化できれば、電子活性機能材料としてのエレクトライドの実用的利用がさらに開かれる、と考えられている。

その中で Ca_2N に注目した。 Ca_2N の構造は古くから知られてきたが、これがエレクトライドと認識されることはなかった。これまで研究に供されてきた試料には不純物が多く含まれ、また Ca_2N が大気中で容易に酸化されることに対し、取扱い方法も十分とは言えなかったため、物性が正確に評価されなかった。この物質は図1に示されるように $[\text{Ca}_2\text{N}]$ からなる層が積み重なった層状化合物である。細野らはこの化合物が $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ で構成される層同士を層間に存在する電子が陰イオンのように結び付けている（層間の電子が $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ と結合する陰イオンの電子となる）エレクトライドではないかと考え、研究をすすめた。ここで、陰イオンの電子が層間において2次元的に非局在化した状態が予想され、これまでにないタイプのエレクトライドであると期待された。

＜研究成果＞

合成温度（800℃）での加熱から急冷することにより、不純物となる Ca_3N_2 を析出させることなく、**純粋な Ca_2N** を得ることができた。また金属Caを過剰にして加熱することにより、単結晶を作製することに成功した。単結晶は板状であり、両面を粘着テープではさみ、これを引きはがす（劈開）ことにより、容易に清浄表面を出すことができた（図2）。ここで、劈開は結晶層間で起こる。図3は得られた単結晶の温度に対する抵抗率(a)、電子濃度(b)、電子移動度(c)を表す。抵抗率の測定方向は劈開面に平行である。単結晶での抵抗率は300K（室温）で $2.8\mu\Omega\text{cm}$ （電導度は $3.6\times 10^5\text{Scm}^{-1}$ ）であり、これは**金属Caの抵抗率 $3.6\mu\Omega\text{cm}$ （電導度は $2.8\times 10^5\text{Scm}^{-1}$ ）より低いものであった**。測定された伝導電子の濃度は $1.39\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ とエレクトライド表記の化学式 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+\cdot e^-$ から見積もられる電子（化学式中 e^- と表記される陰イオンの電子）濃度 $1.37\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ と一致するものであった。すなわち、仮定する**陰イオンの電子の全てが電導に関与**していることとなり、これは陰イオ

ンの電子への束縛が緩いことを示唆している。また電子移動度は低温で $520\text{cm}^2/\text{Vs}$ となり、一般的な金属より 10 倍以上大きく、電子が極めて動き易いことがわかった。図 3(d-f)は磁気抵抗特性の測定結果を示す。横軸は磁場、縦軸は抵抗の変化率(%)を示す。ここで、 $H\parallel(100)$ は単結晶劈開面に平行に磁場をかけた時、 $H\perp(100)$ は劈開面に垂直に磁場をかけることを示す。平行方向に磁場をかけると抵抗率が増加するのに対し、垂直方向では減少した。劈開面は層に平行であるから、層に平行な方向と、垂直な方向とでは電子の挙動が大きく違うことを意味している。また、磁場とともに抵抗が減少する減少は、磁性を持たない物質では希で、層間では電子と電子の相互作用が電子と格子のそれよりも支配的であることを示す。これらの結果より、電子は Ca_2N 層ではなく層間に存在していることを支持する。電導電子が層間に存在する陰イオンの電子であることは、密度汎関数法を用いた理論計算からも支持された。

以上より、 Ca_2N という物質が、 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ 層とその層間に存在する陰イオンの電子とにより構成され、この陰イオンの電子が層間方向に非局在化されているが明らかとなった。すなわち、 **Ca_2N において 2 次元的に非局在化された陰イオンの電子で構成されるエレクトライドが発見された。**

薄膜のヘテロエピタキシャル界面では、GaAs などの適当な半導体を選び、原子オーダーで良好な界面を作製すれば、そこに移動度の大きな電子の 2 次元電子ガス (2DEG) が生じることが知られているが、2 次元エレクトライドでは、試料全体に亘って 2DEG 状態が実現していることになる。

本研究では、カルシウムと窒素というありふれた元素の組み合わせにおいても、その**ナノ構造を工夫**することにより、銀や銅に匹敵するような電導性を発揮させることができることを示した。これは**ユビキタス元素戦略**の成果を言えよう。

電子を放出しやすいことはエレクトライドの特徴である。 Ca_2N においても仕事関数は小さく、単結晶劈開面に垂直方向では 3.5eV 、多結晶（劈開面平行方向を含む）では 2.6eV であった。

<今後の展開と課題>

上述のように Ca_2N は 2 次元的に非局在化された陰イオンの電子で構成されるエレクトライドである。すでに実用化され始めている C12A7 エレクトライドに比較して陰イオンの電子の非局在化が大きく、電子の動きやすさを活用した応用が期待されている。具体的は電子供与性を利用した触媒や、電子放出素子が考えられる。一方、 Ca_2N は容易に酸化が起こるという材料としての弱点を持っており、現状での利用は還元雰囲気限定される。上述の炭素による置換をはじめ、種々の方法により耐酸化性を高めることも必要であろう。

本成果は文部科学省元素戦略プロジェクト[拠点形成型]および 内閣府最先端研究開発支援(FIRST)プログラムによって実施された。

論文名:**Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer**

(和訳) 陰イオンの電子層を持つ2次元エレクトライドとしての窒化ニカルシウム

掲載誌名: Nature

著者: 李氣汶、金聖雄、戸田嘉丈、松石聡、細野秀雄

問合せ先

細野秀雄

東京工業大学フロンティア研究機構 教授 (元素戦略研究センター長兼任)

〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 S2-13

電話 045-924-5009、ファックス 045-924-5196

e-mail hosono@msl.titech.ac.jp

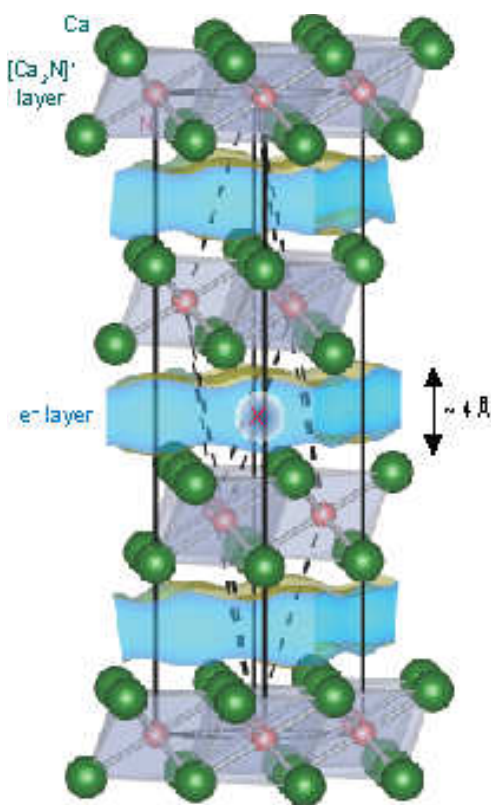


図1 Ca_2N の結晶構造
 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ 層を電子（水色）が結び付けている

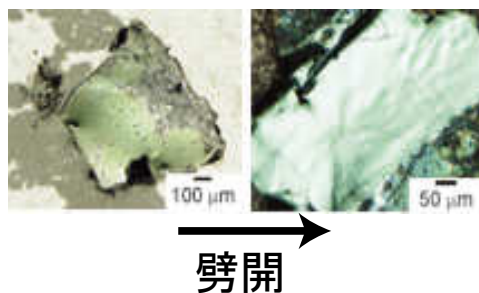


図2 Ca_2N 単結晶の劈開の様子

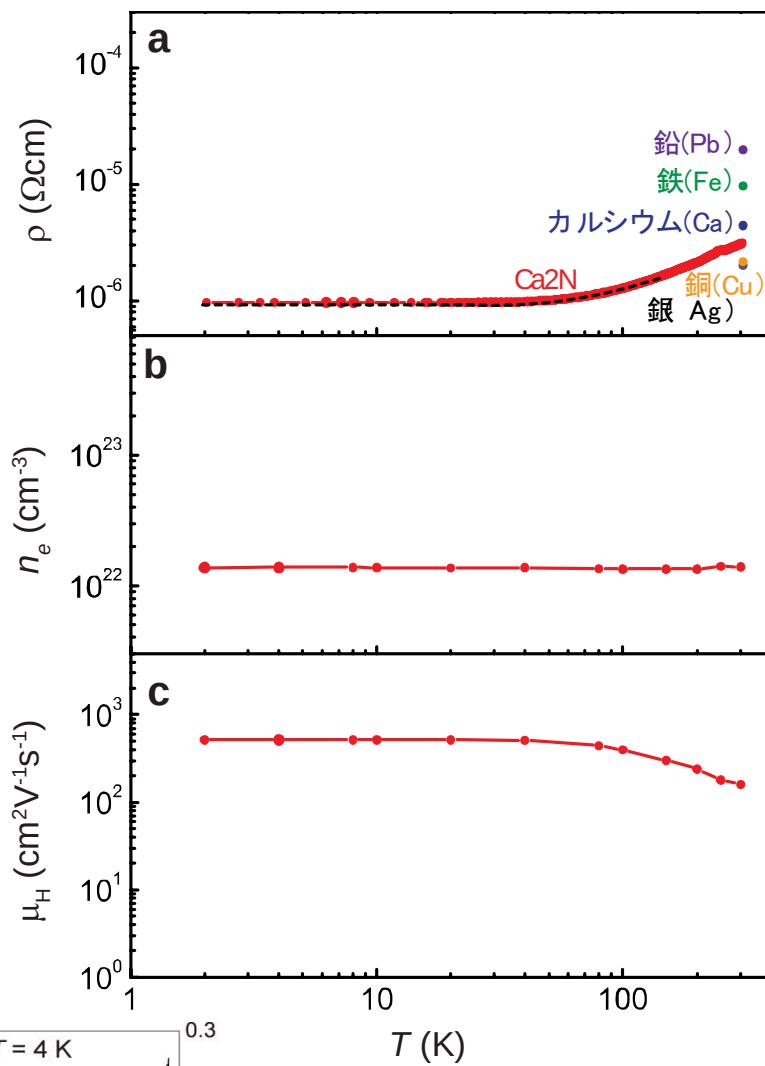
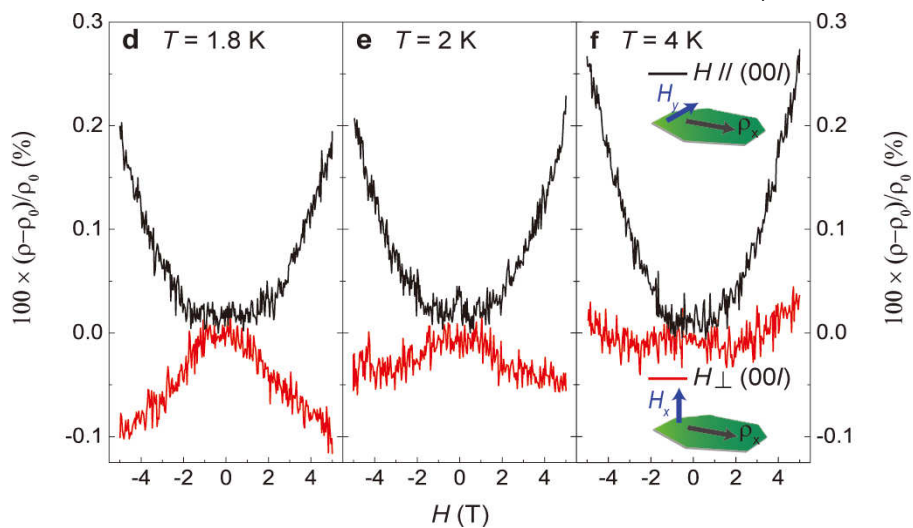


図3 Ca_2N の温度に対する(a)抵抗率、(b)電導電子濃度、(c)電子移動度と(d-f)磁気抵抗特性



<用語解説>

1) 局在化、非局在化

電子は原子を構成する要素であり、原子核に結びついている。物質中で特定の原子に結びつき、他の位置に移動できない状態を“局在化”した電子状態と呼ぶ。これに対し、特定の原子に所属するのではなく、物質全体を動きまわることができる電子を“非局在化”した電子と呼ぶ。絶縁体中の電子は局在化して動くことができない。金属中の自由電子は非局在化している。

2) Fセンター

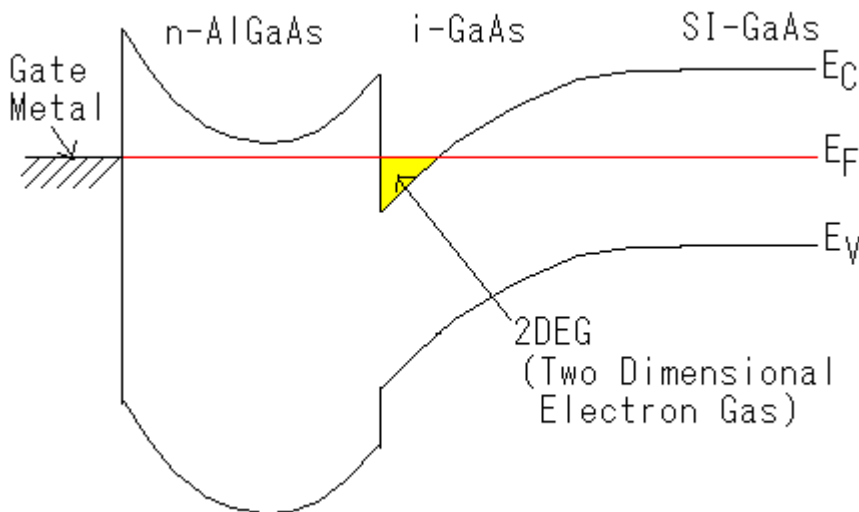
Fはドイツ語のFerbe（カラー）からつけられた名称である。固体から陰イオンが抜けそこに電子が入った状態をFセンターと呼ぶ。Fセンターができると物質は着色する。量的には微量であり、電子化物とは区別される。

3) 仕事関数

真空中で物質表面から1個の電子を無限遠に引き離すためのエネルギーを意味する。真空中空間でのエネルギー値（真空準位： E_{vac} ）と物質中での電子の最高エネルギー値（フェルミ準位： E_F ）とのエネルギー差($E_{vac} - E_F$)である。

4) 2次元電子ガス（2DEG）

半導体中で2次的に電子が分布する状態を示す。半導体同士や半導体と絶縁体の接合により、接合面に障壁を作り、電圧印加やドーピング調整により接合界面のフェルミ準位が伝導帯より上にくる状態とする。この領域では界面に沿って（2次的に）電子が充満する。このように2次元電子ガス状態(two dimensional electron gas)が形成される。電子は接合界面を超えて移動することはできないが、界面に沿った移動は高速に起こることが2DEGの特徴である。2DEG状態はGaAs- $Al_xGa_{1-x}As$ （電子移動度： $\geq 10^7 \text{cm}^2/\text{Vs}$ (4K)）や $LaTiO_3$ - $SrTiO_3$ （電子移動度： $\geq 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ (4K)）において実現されています。



典型的2DEG構造のバンド図（黄色部分に電子が溜まり電子ガス状態となる）