

C12A7 エレクトライドガラスの電気物性と局所構造

Electrical property and local structure of C12A7 electride glass

○友田 雄大¹, 戸田 喜丈² 金 聖雄³ 細野 秀雄^{1,2}○Yudai Tomota¹, Yoshitake Toda², Sungwng Kim³, Hideo Hosono^{1,2}東工大応セラ研¹, 東工大フロンティア², 成均館大学³MSL Tokyo Tech¹, FRC Tokyo Titech², Sungkyunkwan Univ.³

E-mail: yud-tomota@lucid.msl.titech.ac.jp

【緒言】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)は直径約 0.4 nm のケージ構造を持ち、それらが三次元的につながった結晶構造を有している。この結晶構造は単位格子あたり $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ と表され、この正電荷を補償するためケージには O^{2-} が包接されている。この O^{2-} イオンは金属チタンとともに真空封管し熱処理することで電子に置換することができる。このようにアニオンサイトを電子で置換した物質をエレクトライドと呼ぶ。最近、C12A7 エレクトライド(C12A7:e⁻)を酸素分圧(P_{O_2}) $< 10^{-24}$ atm の雰囲気中で熔融し、急冷を行って得られたガラス中に元の結晶の電子濃度にほぼ等しい電子が含まれていること($N_e = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)が明らかになった[1]。C12A7:e⁻ガラスは半導体的な電気伝導性を示し、この電気伝導を担っているのはガラスネットワークの隙間に存在する電子であると考えられる。そこで、本研究では C12A7:e⁻ガラスの高温での直流、交流電気伝導度の測定を行い、伝導機構を明らかにするとともに、電気伝導度と局所構造の関係を調べた。

【実験方法】

ロッド状に成形された C12A7:e⁻焼結体を FZ 炉で熔融した後、炉の下部に設置した双ローラーにメルトをドロップして急冷することによりガラスを作製した。熔融-急冷プロセス中の雰囲気は、Ar フローの下で SiC を加熱することにより P_{O_2} を 10^{-24} atm 以下に制御した。電気伝導度の測定は FZ 炉内で Ar 循環下、 $P_{\text{O}_2} = \sim 10^{-24}$ atm の雰囲気中で室温から 700 °C(ガラス転移温度)までの温度範囲で行った。

【結果と考察】Fig.1 に異なる温度で熱処理を行った C12A7 エレクトライドガラスの直流電気伝導度の温度依存性を示す。 $T^{-1/4}$ でのプロットから as-prepared のサンプルでは 100°C 付近に伝導度の立ち上がりが見られ、Variable Range Hopping(VRH)から熱活性型へ変化していると考えられる。一方、熱処理後のサンプルでは $T^{-1/4}$ プロットから判断が難しいため、交流測定から VRH と熱活性型の変化がどの温度で起こるかを調べた。Fig.2 は 600 °C12h の熱処理を施したサンプルの結果である。このグラフから 550 °C まで VRH によるものでありと考えられる。550 °C 以上の温度域でアレニウスプロットにより見積もられた活性化エネルギーは 1.3 eV であった。この値は as-prepared のサンプルから見積もられる熱活性型の活性化エネルギー 1 eV と近い値となっており、熱処理前後で E_F 付近の状態に大きな変化はないと考えられる。

発表ではラマン散乱測定から得られたガラスの局所構造についても報告する。

【参考文献】 [1] S.W.Kim, T.Shimoyama, H.Hosono, *Science*, 333, 71-74 (2011)

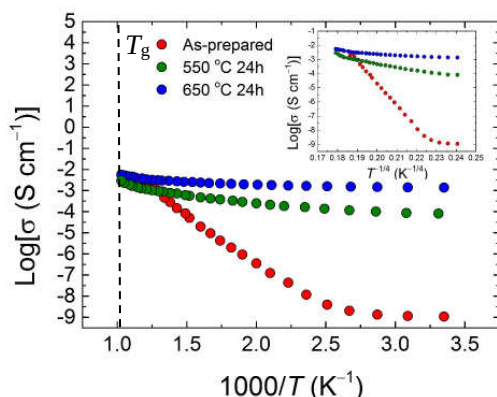


Fig.1 Temperature dependence of

DC Conductivity of C12A7 electride glass

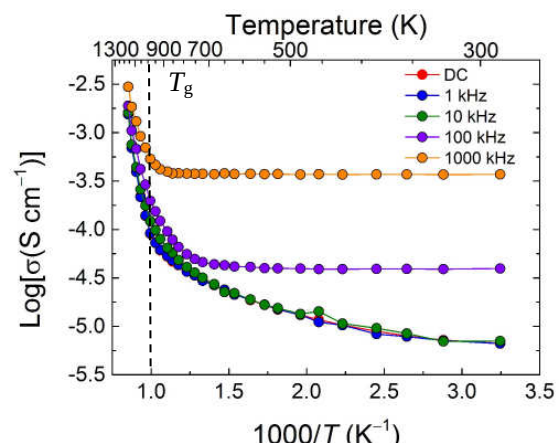


Fig.2 Temperature dependence of

AC Conductivity of C12A7 electride glass