

低い仕事関数と化学的安定性を併せもつ物質 (C12A7 エレクトライド) と その電子放出素子への応用

東京工業大学 総合理工学研究科 材料物理学専攻 博士課程3年 戸田 喜丈

1. 緒言

熱を加えて高温にする、高エネルギーの光を照射する、あるいは、強い電場を印加することにより、物質から電子が外部へ飛び出してくる現象は良く知られている。こうした電子放出現象は、身近なところではテレビのブラウン管、電子顕微鏡、電子線露光などに利用されており、学術的にはアインシュタインによる光電子放出の原理解明が量子論の確立に大いに役立ったことは、物理学発展の歴史の教えるところである。電子を真空中に取り出すのに必要なエネルギーは仕事関数と呼ばれ、物質に固有の物理量であり、物質表面の物性や化学的性質を探る手がかりとなっている。

近年、次世代の表示素子として電界放射型ディスプレイ (FED) や有機 EL ディスプレイ (OLED) が有望視されている。これらの実現、高性能化には、仕事関数が小さく、且つ化学的に安定な材料が必要である。しかしながら“低い仕事関数”と“化学的安定性”は、本来、相容れない性質である。そのため、現在行われている電子放出に関する研究は、既存の材料の形状加工するアプローチが主体となり、低い仕事関数と化学的安定性が両立した新しい材料の探索研究は皆無であるといっても過言ではない。私の所属する研究室では、最近、還元処理により、カルシウムとアルミニウムの混合酸化物である $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) に、電子を高濃度に添加し、電気伝導性機能を附加することに成功した。導入された電子は、C12A7 中でアニオンの役割を担うことから、電子を添加した C12A7 は、“エレクトライド”と呼ぶことができる [1, 2]。本研究では、C12A7 エレクトライド (C12A7:e⁻) が化学的に安定であると同時に、非常に小さな仕事関数 (~2.4 eV) を有することを見出した。さらに、光電子分光で求めたエネルギーバンド構造の観点から、低仕事関数の要因を明確にするとともに、C12A7:e⁻ の電子放出特性をいろいろな動作条件化で測定し、電子露光装置の高性能化、FED など次世代表示素子の実現に有望な電子放出材料であることを示した。

2. C12A7 エレクトライドとケージ伝導帯の実験的観測

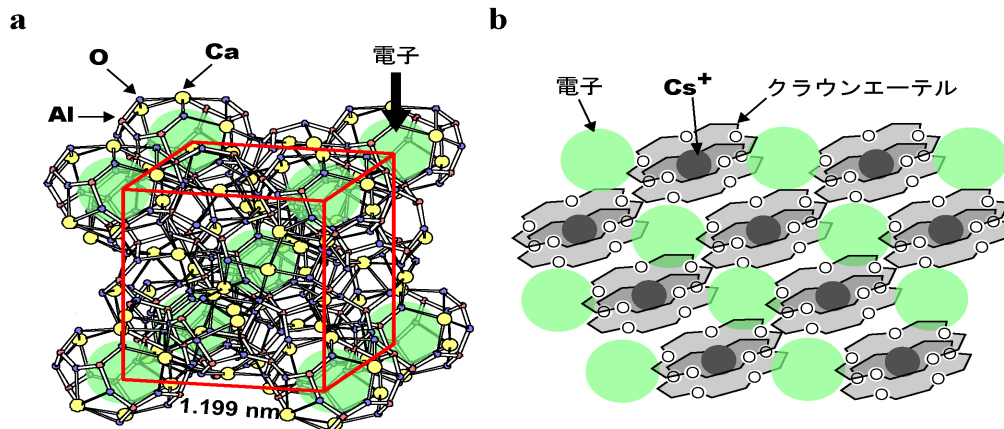


図 1. a C12A7:e⁻ の結晶構造 b 従来のエレクトライドの例 Cs⁺[15-クラウン-5]₂(e⁻)

C12A7はCaO-Al₂O₃系の化合物群の一つであり、アルミナセメントの構成成分として知られている。図1aにその結晶構造を示す。単位格子は2分子で構成され(2×C12A7=Ca₂₄Al₂₈O₆₆)、正に帯電した12個のケージ(直径約0.4nm)がケージ壁面を共有して3次的に隣接し、[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺で表される結晶骨格を形成している。一方、残りの2つの酸素イオン(O²⁻)は、12個ケージの内の2つに緩く包接されており、自由酸素イオンと呼ばれている。C12A7全体では、自由酸素イオンの負電荷と結晶骨格の正電荷が電気的に補償されている。自由酸素イオンは、高温域では、高速イオン拡散するので、カルシウムやチタンなど還元性の強い金属と高温で反応させることにより、C12A7内部のすべての自由酸素イオンを電子(e⁻)で置換することが可能となる[3, 4]。還元処理により得られた化合物は、[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄(C12A7:e⁻)と表すことができる。これは電子が、ケージ内の特定結晶サイトを占有し、結晶骨格とイオン結合した化合物である。こうした電子が陰イオンとして機能する(電子陰イオン)化合物は“電子化物”(エレクトライド)と名付けられている。これまで報告されているエレクトライドは、図1bに示すように、クラウンエーテルなどの環状有機分子とアルカリ金属陽イオンとの錯体格子をベースとしている。正に帯電した錯体格子が、

電子と金属陽イオンとの結合を阻害するため、エレクトライドを構成することができる。しかし、これらの有機エレクトライドは、熱的に極めて不安定(最高でも-40℃で分解)で、しかも、低温でも大気に曝すと分解してしまうという実用上大きな欠点があった。一方、C12A7:e⁻では、陽イオンとして振る舞う結晶骨格は、Ca²⁺及びAl³⁺とO²⁻間の共有ないしイオン結合で構成されているので、化学・熱的に安定である。実際に、C12A7:e⁻は、大気中でも400℃、真空中では1000℃以上まで安定であり、従

来の有機エレクトライドの欠点を完全に補っている。電子を添加しないC12A7は電気絶縁体であるが、C12A7:e⁻は、金属的な電気伝導を示す。すなわち、室温での電子伝導度は~1500 Scm⁻¹であり、この値は低温になるほど大きくなる。金属的電子伝導性は、3次的に隣接したケージが電子伝導帯(ケージ伝導帯: CCB)を形成し、添加された電子陰イオンが、CCB中を伝播することに起因することが理論解析により示されている[5-7]。本研究での光電子分光測定により、初めて、CCBの存在を実験的に明らかにすることができた[8]。図2に、金属伝導を示すC12A7:e⁻の正、逆光電子分光スペクトルを示す。バンドギャップ中にフェルミ端を有する付加的な電子分布が観測される。これは、バンドギャップ内に、金属伝導を担うCCBとそのバンドに電子が存在することを直接的に示すものである。

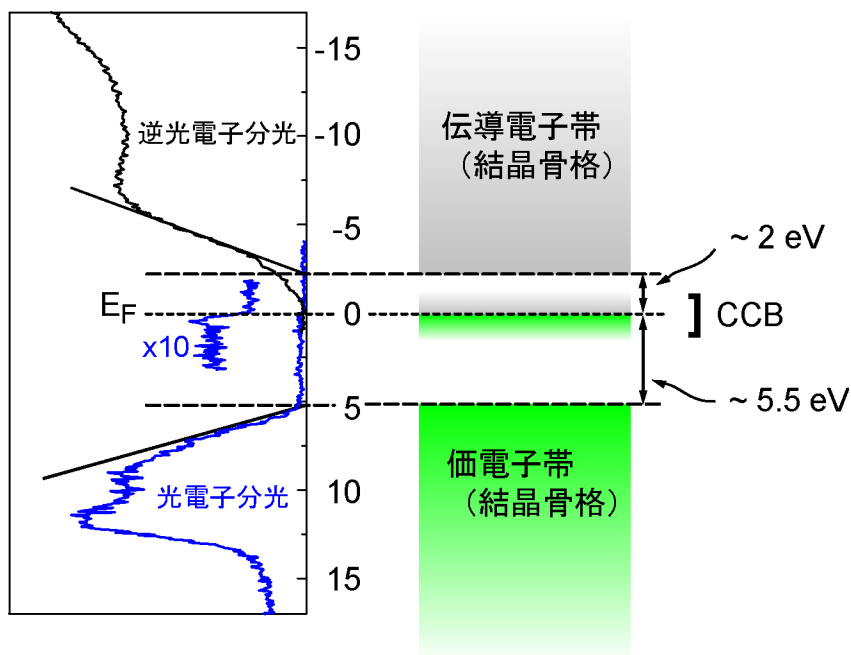


図2. C12A7:e⁻の電子構造

3. C12A7:e⁻の電子陰イオンの仕事関数の測定 [8]

C12A7:e⁻の電子陰イオンは、ケージ中に緩く束縛された自由酸素イオンを置換したものであり、小さなエネルギーで容易に外部に取り出せる (= 仕事関数が低い) と期待される。仕事関数は、材料の表面状態、測定条件などに大きく依存するので、固有の仕事関数を求めるためには、清浄表面を用い、かつ不確定な要素を取り除いた条件下での測定が必要である。C12A7:e⁻は特定の面で劈開しないので、 1×10^{-7} Pa 以下の超高真空下で、単結晶[9]の表面を機械的に研磨して清浄表面を得た。また、仕事関数の測定は、測定法が確立しており、かつ、表面にそれほど敏感でない、光電子収率法を用いた。

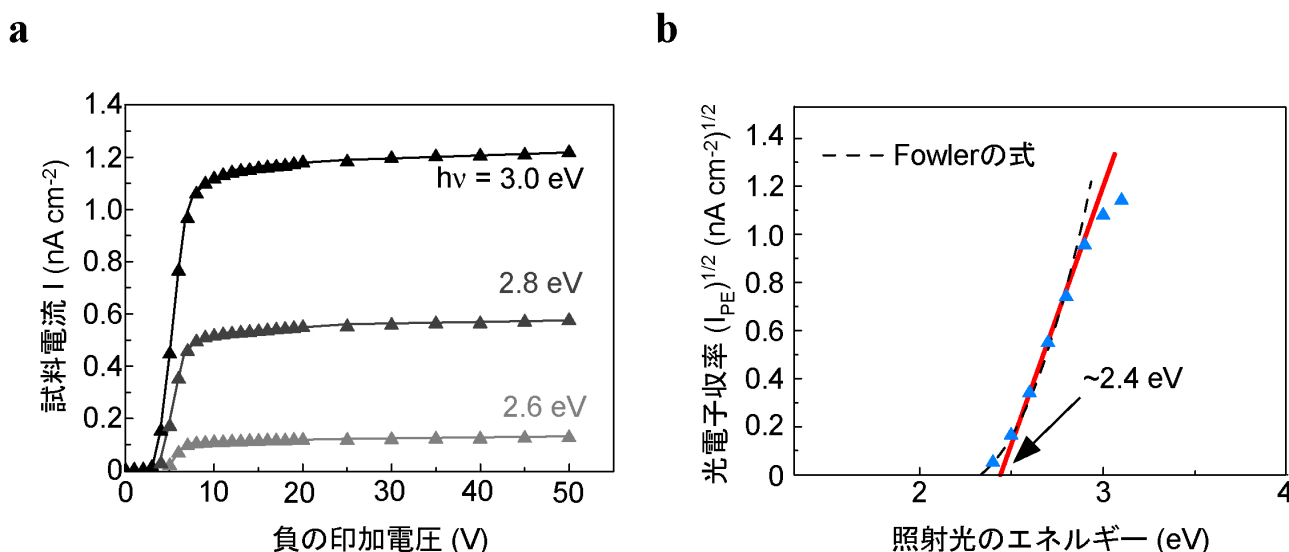


図 3. a 光のエネルギーに対する試料電流と印加電圧の関係 b 光電子収率と照射光のエネルギーの関係

上記の方法で得た単結晶 C12A7:e⁻清浄表面に、Xe ランプからの分光した紫外光 ($h\nu = 2$ eV から +0.1 eV 刻みに分光) を照射し、光のエネルギーに対する放出電子電流 (試料電流) を測定した。鏡像力による放出電子の引き戻しを防ぐため、試料には負電圧を印加した。図 3a に、一定エネルギー光照射時の、印加電圧に対する試料電流の変化を示す。印加負電圧が 5 V 以上で、 $h\nu = 2.5$ eV 以上の光が照射されると光電子放出が起こることが確認できる。印加負電圧が 10 V を越えると、光のエネルギーに対して試料電流が飽和し始め、最終的に一定値を示す。すなわち、一定値以上の負電荷が印加されると、放出光電子数が、鏡像力により試料に引き戻される電子数を十分に上回る。本研究では、負電圧 20 V 印加時の試料電流を光電子収率とした。また、照射光量が小さいため、光電子放出の立ち上がり近傍の試料電流を直接検出するのは困難であった。このため、十分な試料電流が得られている領域での光電子収率と光エネルギーのデータを Fowler の式 (式 1) [10] にフィッティングし、仕事関数 ~ 2.4 eV を得た。

$$\ln I_{PE} T^{-2} = \ln F \left(\frac{h\nu - \phi}{k_B T} \right) + Z \quad (\text{式 1})$$

ここで

$$F(x) = \int_0^{\infty} \frac{y}{1 + \exp(y - x)} dy$$

I_{PE} ; 光電子収率、 ϕ ; 仕事関数、 k_B ; Boltzmann 定数、 T ; 温度、 Z ; 定数である。

図 3b は光電子収率の平方根を照射光のエネルギーに対してプロットした結果である。この関係は Fowler の式を簡略化したものであり、直線領域の外挿線が横軸と交差する値と、式 1 のフィッティングから得られた仕事関数値が良く一致している[11]。

4. 低い仕事関数のオリジン [8]

得られた仕事関数 (~2.4 eV) は、アルカリ金属の Cs (~2.1 eV)、Rb (~2.2 eV)、K (~2.3 eV)、Na (~2.8 eV) [12]に匹敵する低い値である。アルカリ金属単体は灯油中などに保存されていることから分かるように、大気中では、窒素、酸素および水分と容易に反応してしまい、金属的性質を保持することはできない。一方、C12A7:e⁻は大気中に放置してもその金属的な材料特性は保持される。すなわち、C12A7:e⁻は“低い仕事関数”と“化学的安定性”を併せ持つ初めての金属導電性物質である。

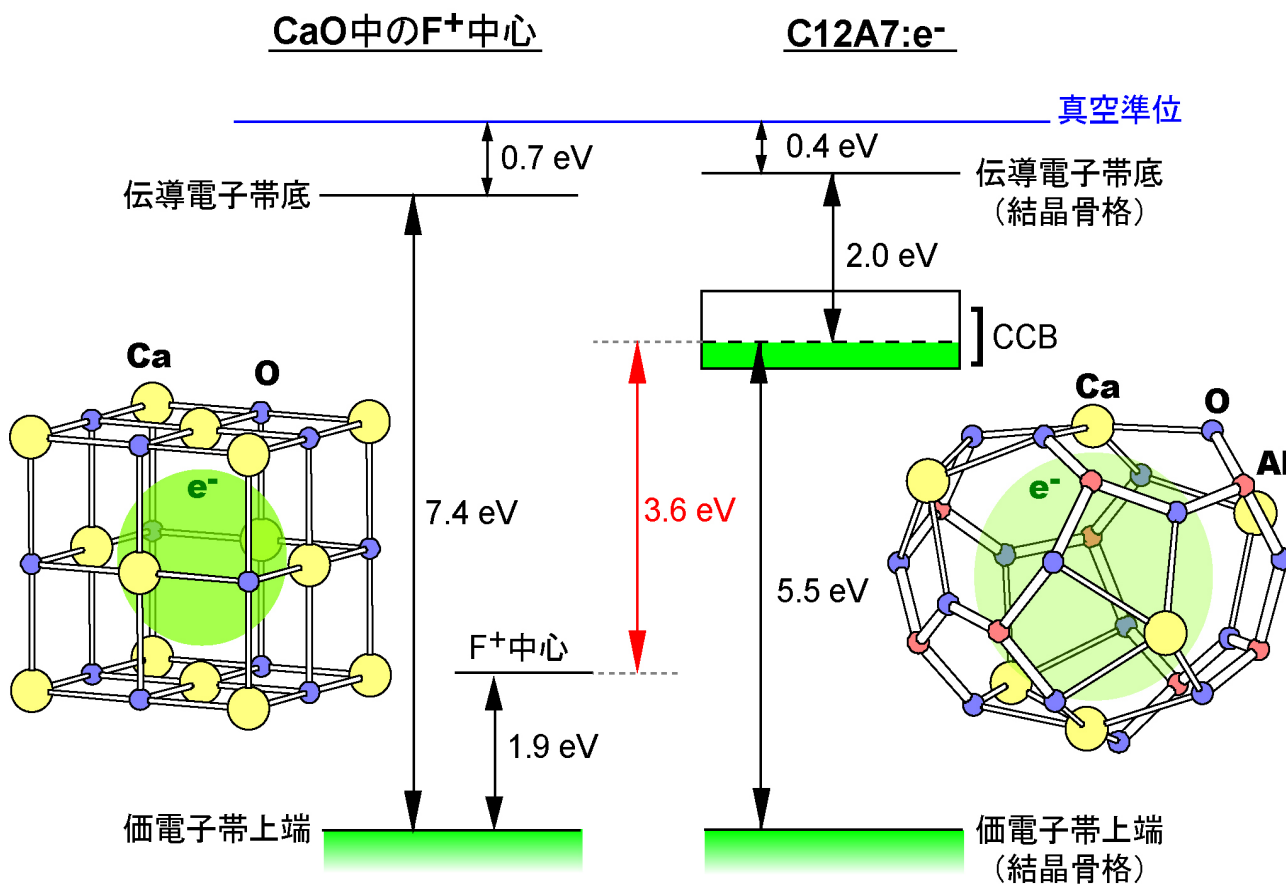


図 4. CaO 中の F⁺中心と C12A7:e⁻のエネルギー準位

それではなぜ、低い仕事関数と化学的安定性を併せ持つことができるのであろうか？ その原因は $C12A7:e^-$ の規則的に配置されたケージ構造という特異な結晶構造に由来すると考えられる。すなわち、低い仕事関数は、放出された電子が $C12A7:e^-$ のケージ中に存在する電子陰イオンであることに由来する。電子陰イオンは $C12A7:e^-$ のケージによるポテンシャルに束縛されており、その束縛の程度が小さい (=ケージのエネルギー準位が真空準位から浅い位置に存在する) ために、低い仕事関数が実現している。その理由は、NaCl 型構造の CaO の酸素欠損を補償する F^+ 中心 (イオン結晶中に良く見られる陰イオン欠損を補償する電子) と比較すると明確である。6 個の Ca^{2+} イオンに配位している点で、CaO 中の F^+ 中心と $C12A7:e^-$ のケージ中の電子は共通している。しかし、 $C12A7:e^-$ のケージ中の電子陰イオンは、CaO の F^+ 中心に比べて、 Ca^{2+} までの距離が 1.5 倍程大きくなっている。CaO は Ca-O 結合による結晶骨格のみで構成されるのに対し、 $C12A7:e^-$ は Ca-O 結合の間に Al-O 結合が入り込むからである。また、CaO の F^+ 中心の電荷は $2+$ であるが、 $C12A7:e^-$ のケージの電荷は $1/3+$ (ケージ 12 個で $4+$) となっている。以上の 2 つの理由から $C12A7:e^-$ のケージの Madelung ポテンシャルは、CaO のそれと比較して小さくなり、結果として $C12A7:e^-$ のケージのエネルギー準位が真空準位に近い方向へ引き上げられていると考えられる。図 4 に、CaO と $C12A7:e^-$ の価電子帯近傍のエネルギー準位図を示す[8, 13, 14]。 $C12A7:e^-$ のケージ中の電子は CaO の F^+ 中心と比較して 3.6 eV 程浅いポテンシャルに束縛されている。

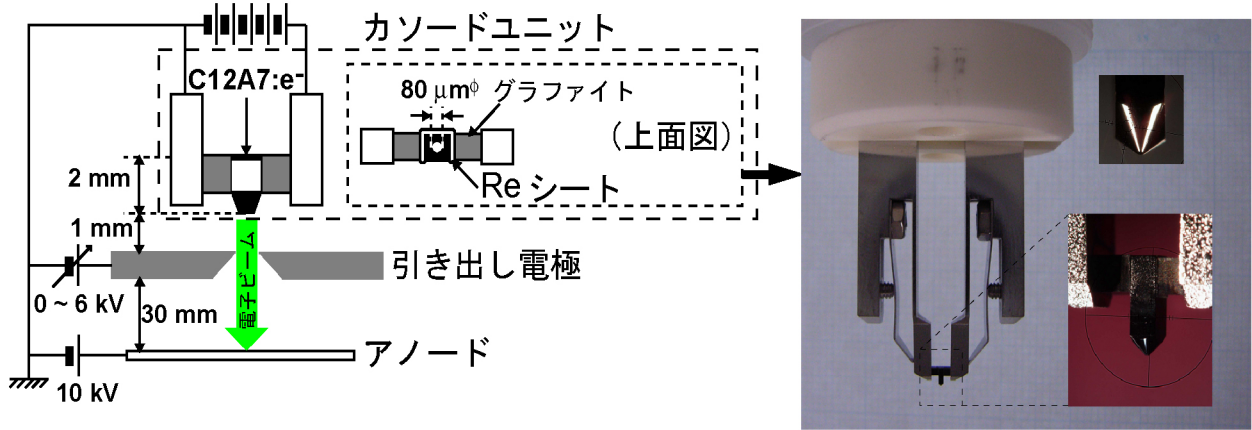
ところで $C12A7:e^-$ の電子伝導性や低い仕事関数などの $C12A7:e^-$ 固有物性は、ケージに包接された電子陰イオンが存在する限り保持される。言い換えるとケージ構造が壊れたり、ケージ内部に酸素などが拡散したりすると、これらの固有物性は消失してしまうと考えられる。結晶最表面ではケージ構造は保たれておらず、また、たとえ保たれていたとしても、酸素などが表面に吸着すると電子陰イオンはそれらに吸い取られ、電子伝導性は消失すると推測される。しかし、セメントや耐火物などの構造材料などセラミックス材料でよく見られる Ca-O と Al-O の結合により構成されている結晶骨格が、室温で、窒素や酸素と反応したり、酸素が結晶骨格内部に拡散したりしてしまうことは考えにくい。強固な結晶骨格が $C12A7:e^-$ の化学的安定性の由来となっていると考えられる。

5. $C12A7:e^-$ の電子放出素子への応用とその特性

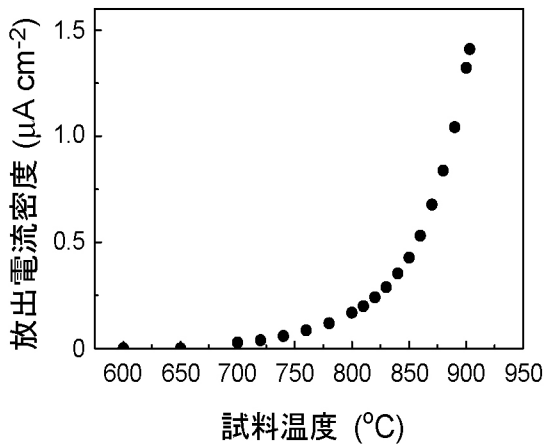
一般に用いられている電子放出素子は電子銃であり、それらは、熱電界電子放出を利用したものと、電界電子放出を利用したものに大別される。熱電界電子放出を利用した電子銃は、大電流を必要とする電子線露光、低倍率電子顕微鏡など産業や学術分野で重要であり、十分に完成された技術に思われがちだが、電子引き出し時の温度の低温化など、多くの改善の余地を残している。一方、電界電子放出を利用した電子銃は電流量こそ熱電界電子放出型に及ばないが、一定エネルギーの電子線を得易く、線源の寿命も長いため、最近の電子顕微鏡 (FE-SEM など) に用いられている他、電界放射型ディスプレイでは、この方式で電子を取り出している。 $C12A7:e^-$ に対してもこの二つの方式による電子放出特性を評価した[16, 17]。

5.1. C12A7:e⁻の熱電界電子放出特性

a



b



c

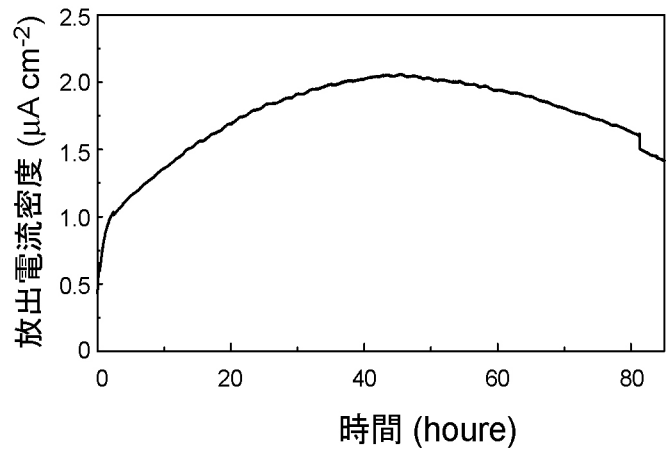


図 5. a 熱電界電子放出測定装置（写真はカソードユニット） b 熱電界電子放出電流の温度依存性 c 放出電流の安定性（素子の本来の安定性を測定するためにフィードバック制御はかけていない）

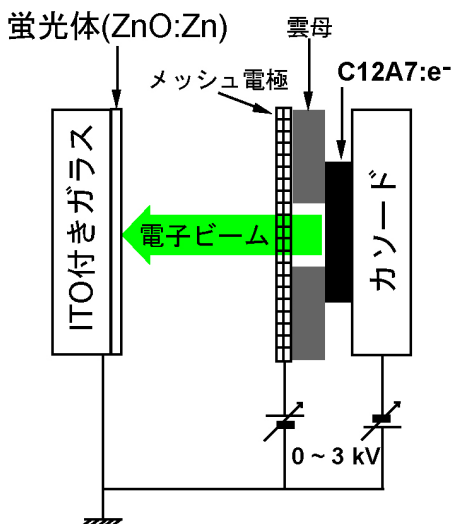
図 5a に示すように、実用 LaB₆ 電子銃と同じ構成の装置に C12A7:e⁻ を実装した。引出電極は C12A7:e⁻ の電子放出面から 1 mm の距離に、引出電流を測定するためのアノード電極は引出電極から 30 mm の距離に設置した。1×10⁻⁵ Pa の真空下で C12A7:e⁻ に通電し、直接加熱した。図 5b に、引出電圧が 6 kV のときの、放出電流密度の温度依存性を示す。LaB₆ に比較して、500°C 程度低温の 800°C 付近から電子が放出され始め、900°C で 1.5 Acm⁻² 程度の電流密度が得られた。図 5c は引出電極に 6 kV 印加時の、温度 900°C での、放出電流の時間安定性を示したものである。5 時間のエージングの後、電流密度は 1.0 Acm⁻² から増加し、最大で 2.0 Acm⁻² を示した。動作時間が経過するにつれて電流密度は徐々に低下するが 1.5 Acm⁻² 程度の電流密度が 90 時間にわたって保持されている事が確認できた。

5.2. C12A7:e⁻の電界電子放出特性

0.5 mm 厚にスライスした C12A7:e⁻単結晶の片面を鏡面研磨し電子放出面とした。電子放出面と引出電極アノード電極間の距離は 0.05 mm に調整した。図 6 に 5×10^{-5} Pa 下、室温における放出電流-印加電圧特性を示す。印加電圧 1.6 kV 付近から放出電流が急激に立ち上がり 2 kV で $22 \mu\text{Acm}^{-2}$ の電流密度を得た。電子放出特性は一般的なトンネリングによる電界電子放出機構に従う事を確認した。また、電子放出面を鏡面研磨していることから、電界集中は殆ど生じておらず、 $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ の電流密度を得るための実効的な引き出し電界強度は $\sim 10^5 \text{Vcm}^{-1}$ であった。この値は、一般的な金属の 1/100 程度の大きさであり、C12A7:e⁻から、電子を容易に取り出せることを示している。

次に、電界放射型ディスプレイの応用を念頭に、電子励起発光素子を試作した。図 7a に示すように、アノード電極をメッシュ電極に置き換え、そこから 5 mm 離れた所に蛍光体 (ZnO:Zn) を塗布した透明電極 (ガラス基板上に ITO : Indium Tin Oxide 薄膜を形成した物) を設置した 3 極管型構造とした。電子放出面を粗く機械研磨する事で局所的な電界集中を起こりやすくし、放出電流の増加を図った。カソード側には -1 kV、アノード電極には +2 kV の電圧を印加して、全引き出し電圧を 3 kV とし、収集電極である透明電極の電位はグラウンドに落とした。電子放出面を粗く機械研磨した事と 3 kV の電圧を印加している事もあり、メッシュ電極には約 250 μA (電界集中が起こっているので厳密な値ではないが電流密度にして $800 \mu\text{Acm}^{-2}$) の電流が流れた。蛍光体に到達している電流は、全放出電流の 1/10 程度であると推測できるが、図 7b に示すとおり、蛍光灯下でも、緑色発光している様子が明確に確認できた。

a



b

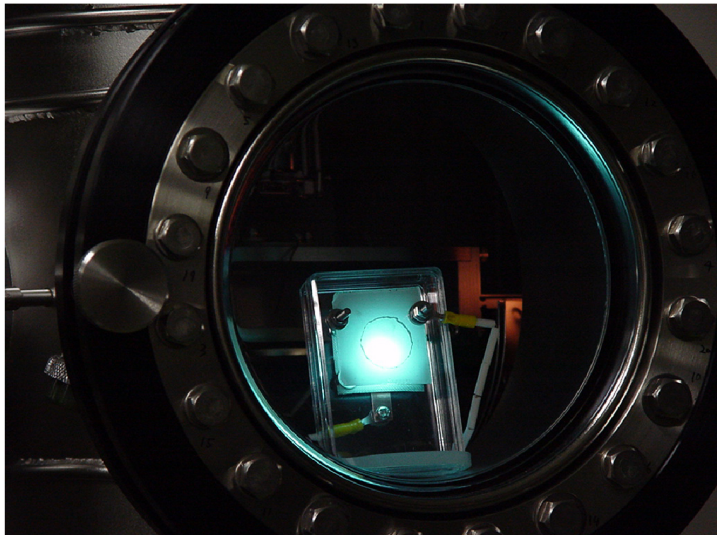


図 7. a 電界放射型の発光素子の構造と b その動作の様子

6. まとめと今後の展望

化学的に安定な C12A7:e^- の固有仕事関数を、清浄表面を用いた光電子収率法により測定し、固有仕事関数が ~ 2.4 eV というアルカリ金属に匹敵する低い値であることを示した。また、 C12A7:e^- のエネルギーバンド構造から、小さな仕事関数が実現するメカニズムを明らかにした。さらに、 C12A7:e^- が、次世代表示素子の一つである電界放射型ディスプレイの高効率化に有望であり、熱電界電子放出型の電子銃として現在実用化されている LaB_6 の特性を上回ることを、実験的に示した。

小さな仕事関数を有する特徴を活用して、 C12A7:e^- は、上記に示した用途以外にも、現在新しい材料が求められている有機ELのカソードやプラズマディスプレイの誘電バリア層である MgO 膜の代替としても、有望であると考えられる。さらに、 C12A7:e^- は、水中などアルカリ金属が使えない環境下での化学反応や表面を利用した触媒反応など、化学反応分野での応用にも大いに期待されている。

本研究が対象とした C12A7 は Ca 、 Al 、 O といったクラーク数の上位 5 位までのありふれた元素で構成されている化合物であり、環境調和性に極めて優れている。これまで伝統的セラミックスの代表格であるセメントの構成成分である C12A7 の結晶構造中に内包されているナノサイズのケージを電子のホストとすることで、ユニークな機能を実現することに成功した。すなわち、人類が慣れ親しんだ伝統的な材料を、現代流のナノの視点から見直し、独自の工夫をこらすことで、新しい物性と応用を見出すことに成功した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導を賜りました東京工業大学の細野秀雄教授、平野正浩客員教授、神谷利夫助教授、林克郎助教授、柳博助手、松石聡助手に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. L. Dye, M. G. DaGue, M. R. Yemen, J. S. Landers and H. L. Lewis, *J. Phys. Chem.* **84**, 1096-1103 (1980)
- [2] J. L. Dye *Science* **247**, 663-668 (1990)
- [3] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Science* **301**, 626-629 (2003)
- [4] S. W. Kim, *et al. Nanoletters*, in press
- [5] P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126401-1-4 (2003)
- [6] P. V. Sushko, A. L. Shluger, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 942-951 (2007)
- [7] Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6479-6482 (2004)
- [8] Y. Toda, *et al. Adv. Mater.*, submitted for publication
- [9] K. Kurashige, Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, *Cryst. Growth Design* **6**, 1602-1605 (2006)
- [10] R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, Cambridge Univ. Press (1966)

- [11] R. Bouwman and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **19**, 127-140 (1970)
- [12] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48**, 4729-4733 (1977)
- [13] H. H. Glascock and E. B. Hensley, *Phys. Rev.* **131**, 649-652 (1963)
- [14] J. Carrasco, C. Sousa, F. Illas, P. V. Sushko and A. L. Shluger *J.Chem.Phys.* **125**, 074710-1-9 (2006)
- [15] M. Lacerda, J. T. S. Irvine, F. P. Glasser and A. R. West, *Nature* **332**, 525-526 (1988)
- [16] Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Adv. Mater.* **16**, 685-689 (2004)
- [17] Y. Toda, S. W. Kim, K. Hayashi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, T. Haraguchi, and H. Yasuda, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 254103-1-3 (2005)