

[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ : 4e⁻ 电子化合物的制备及其电输运特性

冯琦 张忻 刘洪亮 赵吉平 江浩 肖怡新 李凡 张久兴

Fabrication and electrical transport characteristics of the polycrystalline Ca₁₂Al₁₄O₃₃ electride

Feng Qi Zhang Xin Liu Hong-Liang Zhao Ji-Ping Jiang Hao Xiao Yi-Xin Li Fan Zhang Jiu-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 047102 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171941

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20171941>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[非对称双轴张应变对锗能带的影响](#)

First-principle study of effect of asymmetric biaxial tensile strain on band structure of Germanium
物理学报.2017, 66(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167101>

[空位缺陷对 \$\beta\$ -AgVO₃ 电子结构和光吸收性能的影响](#)

Electronic structure and optical absorption properties of β -AgVO₃ with vacancy defects
物理学报.2017, 66(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157101>

[\$\gamma\$ 石墨炔衍生物结构稳定性和电子结构的第一性原理研究](#)

First-principle study of structure stability and electronic structures of γ graphyne derivatives
物理学报.2017, 66(10): 107102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107102>

[Ga 空位对 GaN:Gd 体系磁性影响的第一性原理研究](#)

Effect of Ga vacancy on the magnetism in GaN:Gd: First-principles calculation
物理学报.2016, 65(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127102>

[强激光照射对 6H-SiC 晶体电子特性的影响](#)

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 6H-SiC
物理学报.2016, 65(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107101>

[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ : 4e⁻ 电子化合物的制备及其电输运特性*

冯琦¹⁾ 张忻^{1)†} 刘洪亮¹⁾ 赵吉平¹⁾ 江浩¹⁾ 肖怡新¹⁾
李凡¹⁾ 张久兴¹⁾²⁾

1)(北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

2)(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

(2017年9月1日收到; 2017年12月5日收到修改稿)

金属氧化物电子化合物 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ : 4e⁻ (C12A7 : e⁻) 因其天然的纳米尺度笼腔结构带来的新奇物理化学特性而在阴极电子源材料、超导和电化学反应等领域有着独特的应用价值. 本文系统研究了以 CaCO₃ 和 Al₂O₃ 粉末为原料, 采用固相反应-放电等离子烧结-活性金属 Ti 还原相结合的方法制备 C12A7 : e⁻ 的工艺条件及其电输运特性. 实验结果表明: 在封装石英管真空度为 10⁻⁵ Pa, 还原温度为 1100 °C, 还原时间为 10—30 h 条件下, 成功制得载流子浓度为约 10¹⁸—10²⁰ cm⁻³ 的 C12A7 : e⁻ 块体材料. 第一性原理计算得到的 C12A7 : e⁻ 能带结构和态密度表明, 笼腔内的 O²⁻ 完全被 e⁻ 取代后, C12A7 : e⁻ 费米能级明显穿过笼腔导带, 说明位于笼腔内自由运动的电子使 C12A7 从绝缘体转变成导体, 同时费米面附近的笼腔电子易于从笼腔导带跃迁至框架导带, 在电场或热场的作用下电子更容易逸出, 这也是 C12A7 : e⁻ 逸出功低的主要原因.

关键词: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ : 4e⁻ 电子化合物, Ti 还原, 第一性原理计算, 电输运特性

PACS: 71.22.+i, 71.20.-b, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.67.20171941

1 引言

七铝酸十二钙(化学式 12CaO·7Al₂O₃, 简称为 C12A7) 因其独特的笼腔结构表现出优异的理化性能而受到科研工作者的广泛关注^[1]. C12A7 单个晶胞中含有两个 C12A7 分子, 且每个晶胞由 12 个笼腔相互连接而成, 单个晶胞的化学分子式可写成 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ + 2O²⁻, 其中带正电的 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ 构成了晶格的主体框架, 2 个 O²⁻ 分别占据单胞内 12 个笼腔中的任意 2 个笼腔^[2-4]. 由于该 O²⁻ 与带正电荷的框架 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ 之间的结合力比较弱, 故可以在笼腔内自由穿梭, 也很容易被其他负离子(O⁻, H⁻, F⁻, Cl⁻, OH⁻, e⁻) 取代形成各种衍生物^[5-11], 当完全被 e⁻ 取代

后则生成 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ : 4e⁻ (C12A7 : e⁻) 电子化合物. C12A7 : e⁻ 电子化合物的逸出功仅为 2.4 eV^[5], 且额外电子的俘获深度较浅, 作为阴极电子源材料具有工作温度低、原料成本低以及环境友好等优点, 而且应用潜力巨大^[6-12].

目前, C12A7 : e⁻ 的制备主要采用 C12A7 在高温 CO/CO₂ 混合气氛下还原合成^[13]、在石墨坩埚中直接还原合成^[14] 以及利用活性金属在高温下还原合成^[15,16]. 其中 CO/CO₂ 气氛还原法、石墨坩埚还原法制得的样品载流子浓度低, 仅有约 10¹⁸/cm³; 活性金属还原法制备样品的载流子浓度可以达到约 10²¹/cm³. 目前关于 C12A7 : e⁻ 电子化合物的研究还主要集中在单晶方面, 但单晶存在制备工艺复杂、成本高, 且单晶尺寸有限等问题. 因

* 国家自然科学基金(批准号: 51371010, 51572066, 50801002)和北京市自然科学基金(批准号: 2112007)资助课题.

† 通信作者. E-mail: zhxin@bjut.edu.cn.

此, 本文拟采用固相反应-放电等离子烧结 (SPS)-活性金属 Ti 还原相结合的方法制备 C12A7: e⁻ 多晶块体, 系统研究其制备工艺条件及电输运特性, 并通过第一性原理^[17-21] 计算揭示 C12A7: e⁻ 导电和低逸出功的物理机制.

2 实验方法及理论计算

2.1 实验方法

将 CaCO₃ (纯度为 99.7 wt.%) 和 Al₂O₃ (纯度为 99.8 wt.%) 粉末按化学计量比 12 : 7 混合后进行手工研磨 2 h, 将混合均匀的粉末预压成形后置于电阻炉 (型号为 KSL-1600X) 内, 在 1400 °C 温度下保温 2 h, 合成 C12A7. 将制备的 C12A7 破碎、研磨后, 装入 φ20 mm 石墨模具中, 利用 SPS 设备 (型号为 SPS-3.200-MV) 在真空度低于 8 Pa 的条件下烧结成形: 烧结温度为 1250 °C, 烧结压力为 50 MPa, 保温时间为 20 min, 得到相对密度大于

97% 的高致密 C12A7 多晶块体. 再将块体切割成直径 φ10 mm, 厚度为 2 mm 的圆片, 分别与不同形态 (粉末、颗粒、块体) 金属 Ti 混合封装入真空石英管中, 放入电阻炉中在不同温度 (800—1100 °C), 不同保温时间 (10—40 h) 下进行还原, 获得块体多晶 C12A7: e⁻. 借助 X 射线衍射仪 D8 Advance 确定试样的物相组成, 物性综合测试系统 PPMS-14T 测试试样的综合电性能, FEI NANOSEM 200 场发射高分辨扫描电镜和 EPMA-1600 型电子探针分析微结构.

2.2 第一性原理计算模型

采用 VESTE 软件建立了 C12A7 的晶体结构模型, 如图 1 所示. 其中图 1(a) 为 C12A7 的晶胞结构, 高亮部分则为 C12A7 晶胞中的一个笼腔, 图 1(b) 所示为含有 O²⁻ 的笼腔结构图, 图 1(c) 为电子 e⁻ 完全取代 O²⁻ 后的笼腔结构.

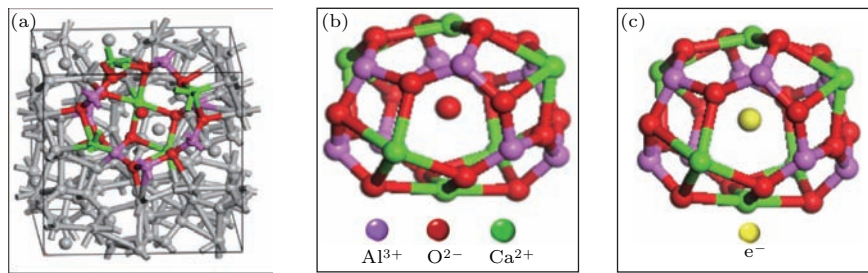


图1 C12A7 晶体结构模型 (a) 笼腔相互连接构成的晶胞; (b) 含有 O²⁻ 的笼腔结构; (c) 电子 e⁻ 取代 O²⁻ 后的笼腔结构

Fig. 1. The crystal structure model of C12A7: (a) A cell of C12A7 whose cage cavity is highlighted; (b) a cage cavity which contains one O atom; (c) a cage cavity which contains an electron replacing the O atom.

3 结果与讨论

3.1 C12A7: e⁻ 电子结构

基于态密度泛函理论 (DFT), 利用 Material Studio 8.0 计算软件包下的 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 模块进行了第一性原理计算, 基于 CASTEP 软件包中的广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法计算了能带结构, 平面波截断能采用 400 eV. 图 2 给出了采用 2 × 2 × 2 超胞第一性原理计算得到的能带结构, 其中图 2(a) 为 C12A7: e⁻ 费米面附近的能带结构, 可以看出 C12A7: e⁻ 能带大致由 -4.5 eV 以下的

价带、0 eV (费米能级) 附近的笼腔导带、1.5 eV 以上的框架导带三部分组成, 其中笼腔导带明显沿 GQ 方向穿过费米能级, 表明 C12A7: e⁻ 理论上具有良好的金属输运特性. 图 2(b) 为 C12A7 和 C12A7: e⁻ 的能带结构示意图, 从图中可以看出, e⁻ 完全取代 O²⁻ 后在框架导带 (frame conduction band, FCB) 和价带 (valence band, VB) 之间的费米面附近出现了由笼腔内电子形成的新的笼腔导带 (cage conduction, CCB). 在 C12A7 中 (费米宽度为 6.2 eV) 电子要从价带跃迁到导带要克服 6.2 eV, 所以其呈现出绝缘性, 但是, e⁻ 完全取代 O²⁻ 后, 笼腔内的电子的相对自由运动是 C12A7 从绝缘体转变成导体的本质原因. 从图中还可以看出, 电子

只需要克服1.6 eV就可以从笼腔导带跃迁到框架导带, 该能带结构计算结果也表明, C12A7: e⁻ 笼腔内的电子在电场或热场作用条件下很容易逸出, 从而揭示了其逸出功低的原因.

为了进一步研究 C12A7: e⁻ 特殊能带结构

的形成原因, 对其进行了电子总态密度以及各原子分态密度分析, 如图3所示. 图3(a)给出了 C12A7: e⁻ 的总体态密度, 从图中可以看出 C12A7: e⁻ 价带主要由 p 态电子提供, 笼腔导带主要由 s 态电子提供, 框架导带主要由 d 态电子提供.

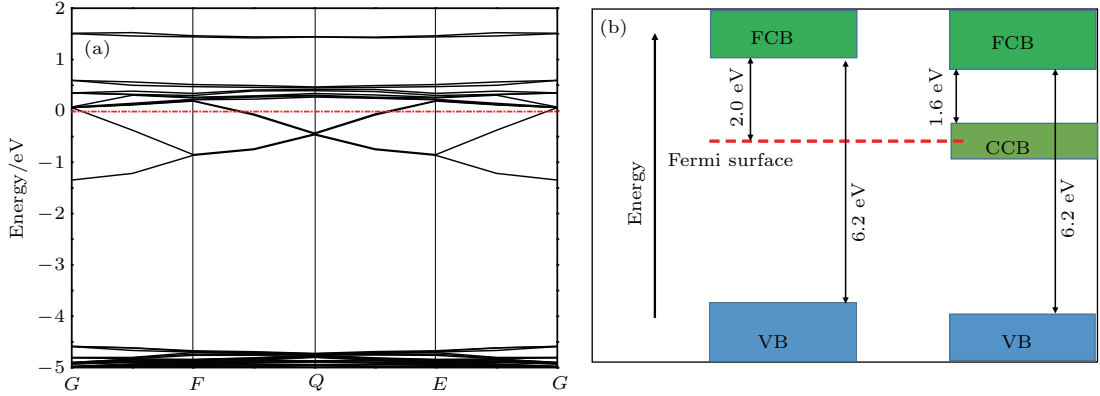


图2 能带结构 (a) C12A7: e⁻ 能带结构; (b) C12A7和 C12A7: e⁻ 能带结构示意图

Fig. 2. Band structure: (a) Calculated band structure of C12A7: e⁻; (b) the schematic of C12A7 and C12A7: e⁻ energy structures.

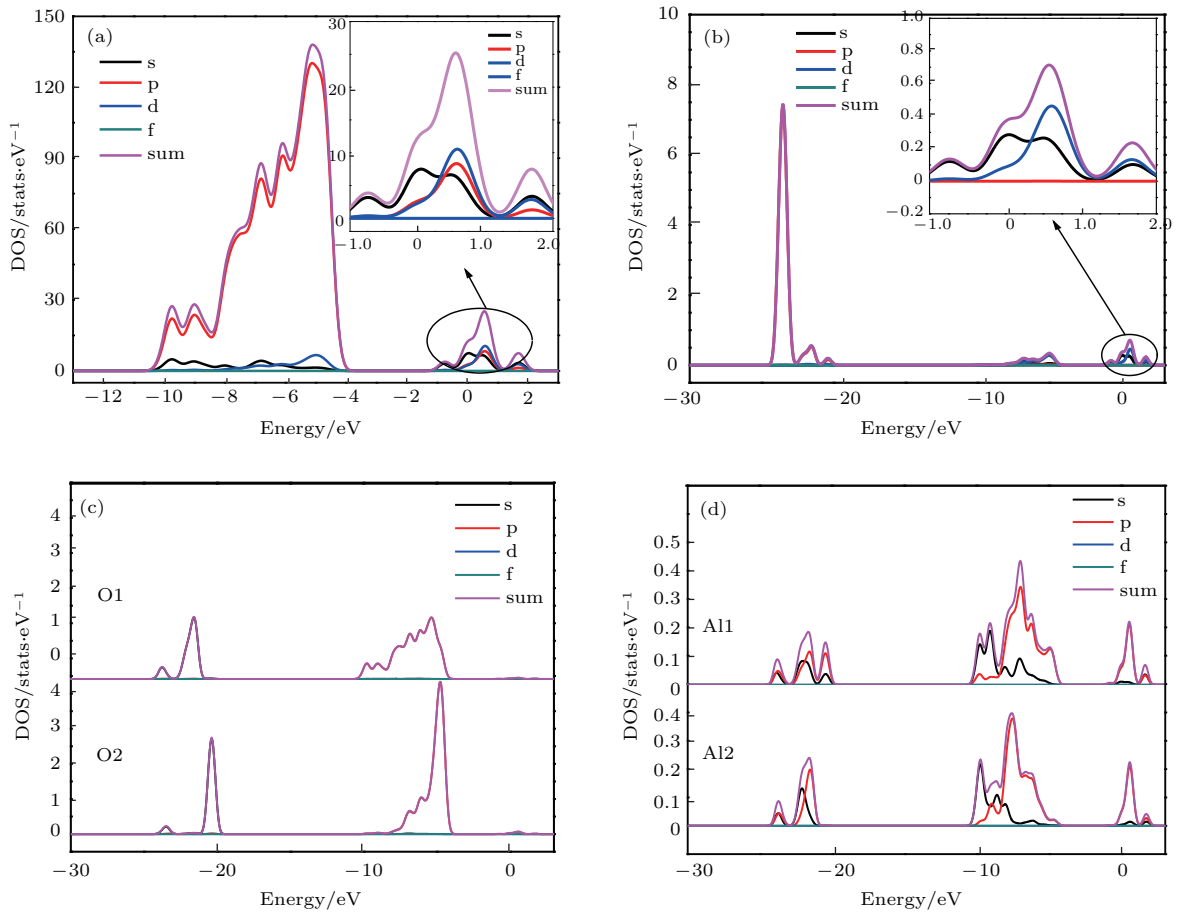


图3 电子态密度 (a) C12A7: e⁻ 总体电子态密度; (b) Ca 元素的分态密度; (c) O 元素的分态密度; (d) Al 元素的分态密度

Fig. 3. The density of state of C12A7: e⁻ and partial density of state of elements: (a) Calculated total density of state of C12A7: e⁻; (b) calculated partial density of state of Ca element; (c) calculated partial density of state of O element; (d) calculated partial density of state of Al element.

图3(b)为C12A7 : e⁻中Ca原子的分态密度,可以看出Ca原子为价带顶端的能带提供的电子非常少,主要为框架导带提供d态电子;图3(c)给出了C12A7 : e⁻中两种占位的O原子的分态密度,从图中可以看出,价带顶端有O提供p态电子,但该电子态对笼腔导带及框架导电没有贡献.图3(d)为C12A7 : e⁻中两种占位的Al原子的分态密度,可以看出Al提供的p态电子对价带、笼腔导带、框架导带贡献很小.结合总态密度与分态密度可以发现: C12A7 : e⁻价带主要由O原子的p态电子提供;其框架导带主要由Ca原子的d态电子提供;总态密度中显示笼腔导带电子态密度高达14 eV,但是单胞内Ca元素电子态密度为约为5.76 eV (24 × 0.24), O元素电子态密度为0 eV, Al元素电子态密度约为1.4 eV (28 × 0.05),所以笼腔导带主要源于笼腔中电子的贡献(6.84 eV),该计算结果与相关文献报道结果一致[22].

3.2 C12A7 : e⁻的制备工艺条件

图4给出了不同工艺条件下制得的C12A7 : e⁻的载流子浓度.图4(a)给出了采用Ti颗粒还原,在真空度10⁻⁵ Pa、还原时间为20 h条件下,还原温度对载流子浓度的影响.从图中可以看出,当还原温度低于1100 °C时,随着还原温度的升高,C12A7 : e⁻的载流子浓度呈增加趋势;但还原温度升到1100 °C时,较1000 °C时的载流子浓度变化很小.这是因为反应时间一定时,反应温度升高促进金属Ti与C12A7的还原反应,但是由于受到封装石英管软化温度的限制,还原温度最高只能选择1100 °C.从图4(b)可以看出:采用Ti颗粒还原,当真空度为10⁻⁵ Pa、还原温度为1100 °C时,在10—30 h还原时间内成功制得了载流子浓度约为10¹⁸—10²⁰ cm⁻³的C12A7 : e⁻块体材料.随着还原时间的延长,C12A7 : e⁻的载流子浓度呈增加趋

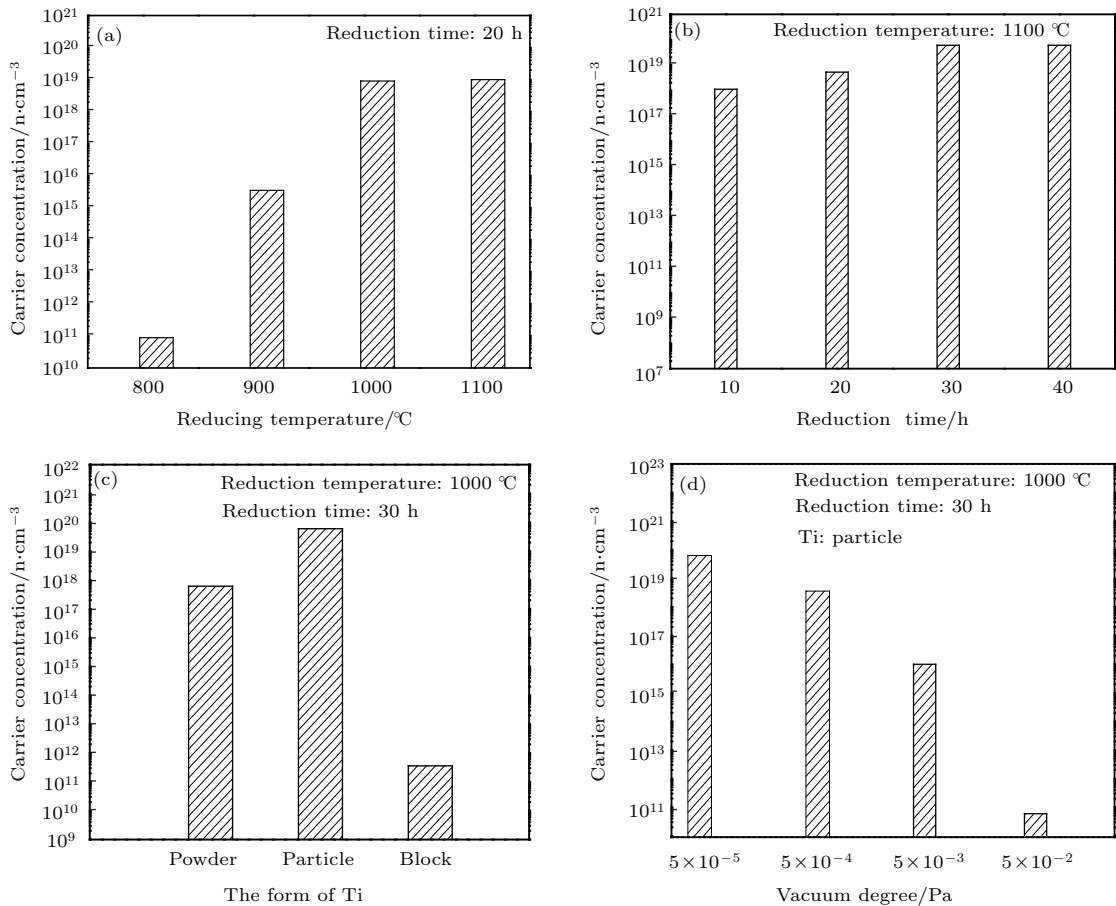


图4 不同工艺条件下制得的C12A7 : e⁻的载流子浓度 (a) Ti颗粒, 10⁻⁵ Pa, 还原20 h; (b) Ti颗粒, 10⁻⁵ Pa, 1000 °C; (c) 10⁻⁵ Pa, 1000 °C, 还原30 h; (d) Ti颗粒, 1000 °C, 还原30 h

Fig. 4. Influence of different reduction processes on carrier concentration of C12A7 : e⁻: (a) Ti particle, 10⁻⁵ Pa, restore 20 h; (b) Ti particle, 10⁻⁵ Pa, at 1000 °C; (c) 10⁻⁵ Pa, at 1000 °C, restore 30 h; (d) Ti particle, at 1000 °C, restore 30 h.

势, 当还原时间超过 30 h 后, 载流子浓度增加幅度开始变缓. 这是因为随着保温时间的延长, 金属 Ti 与 C12A7 之间的还原反应持续进行, 笼腔内的 O^{2-} 浓度逐渐降低, 所以反应时间大于 30 h 后, 还原反应速度减慢, 此时最大载流子浓度可达到 $10^{20}/\text{cm}^3$, 与相关文献报道的载流子浓度接近^[1]. 图 4(c) 给出了真空度为 10^{-5} Pa、还原温度 1000 °C、还原时间 30 h 条件下, 金属 Ti 形态对载流子浓度的影响, 从图中可以看出, 金属 Ti 形态对载流子浓度影响较大, 其中 Ti 颗粒还原后样品的载流子浓度最大, Ti 块体还原时载流子浓度最小, 仅有 $10^{11}/\text{cm}^3$. 这是因为在还原过程中, 金属 Ti 与 C12A7 单晶一起封装到真空石英管中, 在本实验中的还原条件下 (1100 °C), Ti 粉末与 Ti 颗粒相比更容易黏结成块, 从而影响了 Ti 的挥发和蒸汽压力, 所以 Ti 颗粒的还原效果更好. 图 4(d) 给出了采用 Ti 颗粒, 还原温度为 1000 °C、还原时间为 30 h 条件下, 石英管内真空度对载流子浓度的影响. 从图中可以看出, 随石英管中真空度的降低, C12A7 : e^- 的载流子浓度呈增加趋势, 当真空度降至 10^{-5} Pa 时, 载流子浓度最高达到 $10^{20}/\text{cm}^3$, 实现了从 C12A7 绝缘体向导体的转变, 与前期的理论计算结果接近.

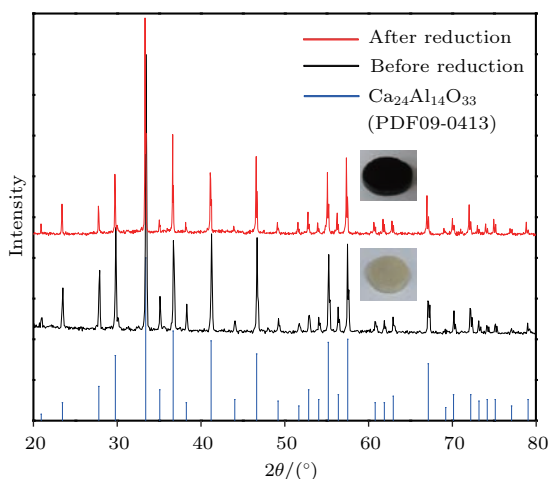


图 5 C12A7 还原前后的实物图及 XRD 衍射图谱
Fig. 5. The physical pictures and XRD diffraction patterns of before and after C12A7 reduction.

图 5 给出了 C12A7 还原前后的实物照片及 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 从图中可以看出, 还原前 C12A7 为乳白色, 且经测试为绝缘体; 还原后变为 C12A7 : e^- 导体, 呈黑色, 与文献报道结果一致^[3]. 根据 C12A7 被还原前后的 XRD 图谱与 PDF

标准卡片对比可以看出, 还原前后物相没有发生变化, 表明晶体结构没有改变, 仍保持特殊的笼腔结构, 同时也证明该方法可以制备出 C12A7 : e^- 多晶块体.

3.3 金属 Ti 还原机理

图 6(a) 给出了还原后样品表面 Ti 沉积层的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 可以看出, Ti 沉积层分为与样品接触的疏松层①和与外界接触的致密层②. 图 6(b) 和图 6(c) 给出了 Ti 沉积层的电子探针线扫描照片 (线段表示线扫描区域, 左侧为靠近样品的内层, 右侧为与外界接触层), 可以看出, 在靠近样品的疏松层可以检测到 O 元素的存在, 且由内层向外层 O 元素含量逐渐降低, Ti 含量从内层到外层逐渐增多, 其中在 46.60—46.61 mm 范围内 Ti 元素含量大幅下降, 结合图 6(b) 扫描区域照片可知, 这是由于该位置恰好为 Ti 层内的孔洞位置. 由此可以判断出在高温条件下金属 Ti 的还原反应机理 (如图 7(a) 所示), 石英管中的 Ti 颗粒以蒸汽形式挥发, 并在 C12A7 样品表面附着沉积, C12A7 笼腔 (图 7(a) 中六边形代表笼腔结构) 中的 O^{2-} 在高温下运动速度加快, 扩散到样品表面, 并与 Ti 发生反应生成 TiO_x 疏松层, 笼腔内则被带有负电的 e^- 占有, 从而形成了 C12A7 : e^- 电子化合物, 被 Ti 还原后样品的结构如图 7(b) 所示. 并且, TiO_x 疏松层也为笼腔内 O^{2-} 的扩散提供了通道, 保证了还原反应的持续进行.

3.4 C12A7 : e^- 的电输运特性

图 8 给出了载流子浓度为 $0.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的 C12A7 : e^- 多晶块体的电导率与温度之间的关系, 为了比较单晶和多晶的电输运特性, 图中一并给出了文献^[2]中载流子浓度为 $9.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的 C12A7 : e^- 单晶的电导率. 从图中可以看出, 单晶和多晶二者的电导率随温度的变化趋势基本相同, 在低温下, 电导率几乎不随温度改变; 当温度达到一定值时, 随着温度的升高电导率迅速增大. 与单晶的电导率相比, 在该测试温度范围内 (5—300 K), C12A7 : e^- 多晶的电导率较低, 这是由于多晶体中存在大量的晶界, 晶界对电子的散射作用导致电子自由程下降, 从而造成电导率降低.

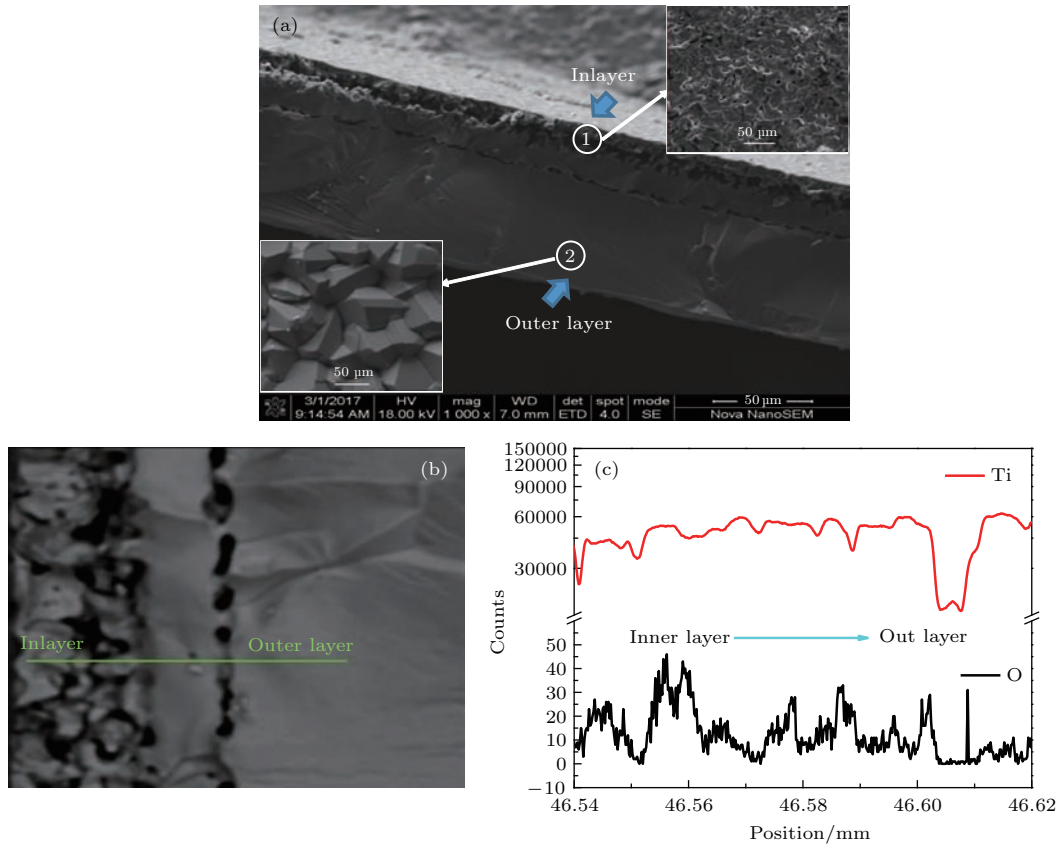


图6 还原后黏附在样品表面的Ti层SEM照片及其电子探针扫描照片 (a) Ti断面①Ti层内部, ②Ti层外部; (b) 电子探针扫描区域; (c) 电子探针扫描结果

Fig. 6. The SEM photos of Ti layer on the surface of the sample after reduction and the photos of electron probe scanning: (a) The cross-section of Ti the inlayer of Ti, the outer layer of Ti; (b) the area of electron probe scanning; (c) the data of electron probe scanning.

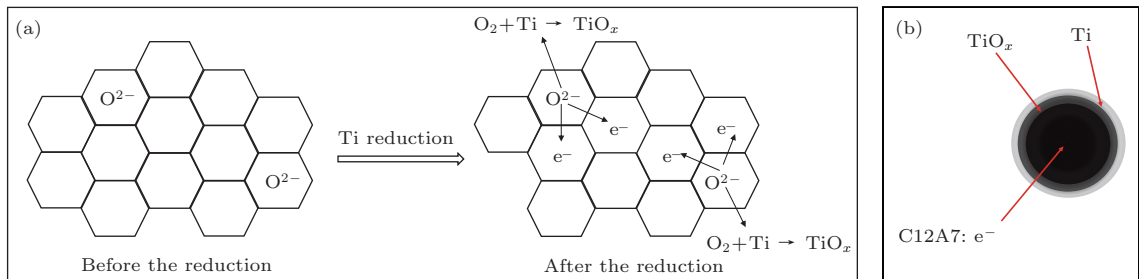


图7 还原机理及样品示意图 (a) Ti还原示意图; (b) 还原后样品示意图

Fig. 7. The diagram of reduction: (a) The diagram of reduction; (b) the diagram of the sample after reduction.

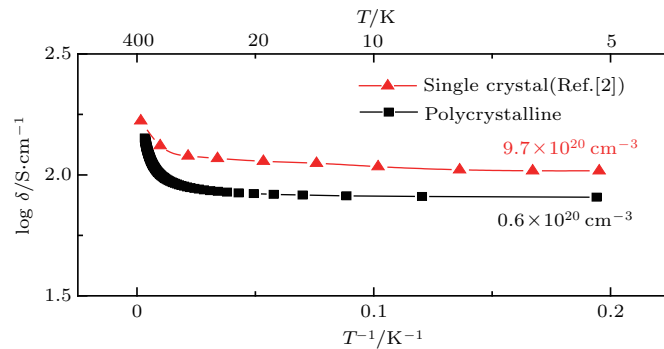


图8 C12A7: e⁻ 多晶的电导率与温度之间的关系

Fig. 8. Temperature dependence of conductivity for C12A7: e⁻ polycrystalline.

4 结 论

以 CaCO_3 和 Al_2O_3 粉末为初始原料, 采用固相反应-SPS-活性金属 Ti 还原相结合的方法成功制备了 C12A7 : e^- 多晶块体, 并研究了 C12A7 : e^- 电输运特性, 结合第一性原理计算揭示了 C12A7 : e^- 导电机理, 从而得到如下结论:

1) 在封装石英管真空度为 5×10^{-5} Pa, 还原温度为 1100°C 条件下, C12A7 多晶用 Ti 颗粒还原 10—30 h 可制备出载流子浓度约为 10^{18} — 10^{20} cm^{-3} 的 C12A7 : e^- 块体材料;

2) 高温条件下, Ti 颗粒以蒸汽形式挥发, 并在 C12A7 样品表面附着沉积, C12A7 笼腔中的 O^{2-} 在高温下加速运动, 扩散到样品表面后与 Ti 发生反应生成 TiO_x 疏松层, 笼腔内则被带有负电的 e^- 占有, 从而形成了 C12A7 : e^- 化合物;

3) 第一性原理计算结果表明, e^- 完全取代笼腔内的 O^{2-} 后, 在框架导带和价带之间的费米面附近形成了由笼腔内电子构成的笼腔导带, 笼腔内电子的相对自由运动是 C12A7 从绝缘体转变成导体的本质原因, 费米面附近有笼腔导带的生成还是 C12A7 : e^- 逸出功低的主要原因.

参考文献

- [1] Kerrou W, Kabir A, Schmerber G, Boudjema B, Zerkout S, Bouabellou A, Sedrati C 2016 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27** 10106
- [2] Kim S W, Matsuishi S, Nomura T, Kubota Y, Takata M, Hayashi K, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2007 *Nano Lett.* **7** 1138
- [3] Kurashige K, Toda Y, Matsuishi S, Hayashi K, Hirano M, Hosono H 2006 *Cryst. Growth Des.* **6** 1602
- [4] Kiyonagi R, Richardson J W, Sakamoto N, Yoshimura M 2008 *Acta Cryst.* **179** 2365
- [5] Watanabe S, Watanabe T, Ito K, Miyakawa N, Ito S, Hosono H, Mikoshiba S 2011 *Sci. Technol. Adv. Mat.* **12** 034410
- [6] Pan R K, Feng S, Tao H Z 2017 *Mat. Sci. Eng.* **67** 1
- [7] Yang S, Kondo J N, Hayashi K, Hirano M, Domen K, Hosono H 2004 *Appl. Catal. A: Gen.* **277** 239
- [8] Park J K, Shimomura T, Yamanaka M, Watauchi S, Kishio K, Tanaka I 2005 *Cryst. Res. Technol.* **40** 329
- [9] Miyakawa M, Kim S W, Hirano M, Kohama Y, Kawaji H, Atake T, Ikegami H, Kono K, Hosono H 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 7270
- [10] Li J, Yin B, Fuchigami T, Inagi S, Hosono H, Ito S 2012 *Electrochem. Commun.* **17** 52
- [11] Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, Hayashi F, Kanbara S, Matsuishi S, Yokoyama T, Kim S W, Hara M, Hosono H 2012 *Nat. Chem.* **4** 934
- [12] Bao L H, Tao R Y, Tegus O, Huang Y K, Leng H Q, de Visser A 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 186102 (in Chinese) [包黎红, 陶如玉, 特古斯, 黄颖楷, 冷华倩, Anne de Visser 2017 物理学报 **66** 186102]
- [13] Kim S W, Hayashi K, Hirano M, Hosono H, Tanaka I 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 294
- [14] Kim S W, Toda Y, Hayashi K, Hirano M, Hosono H 2006 *Chem. Mater.* **18** 1938
- [15] Toda Y, Matsuishi S, Hayashi K, Ueda K, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2004 *Adv. Mater.* **16** 685
- [16] Satoru M, Yoshitake T, Masashi M, Katsuro H, Toshio K, Masahiro H, Lsao T, Hideo H 2003 *Science* **301** 626
- [17] Cao D, Liu B, Yu H L, Hu W Y, Cai M Q 2015 *Eur. Phys. J. B* **88** 75
- [18] Liu B, Wu L J, Zhao Y Q, Wang L Z, Cai M Q 2016 *Eur. Phys. J. B* **89** 80
- [19] Wu L J, Zhao Y Q, Chen C W, Wang L Z, Liu B, Cai M Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107202
- [20] Wang L Z, Zhao Y Q, Liu B, Wu L J, Cai M Q 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 22188
- [21] Jiang P G, Wang Z B, Yan Y B, Liu W J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 246801 (in Chinese) [姜国平, 汪正兵, 闫永播, 刘文杰 2017 物理学报 **66** 246801]
- [22] Sushko P V, Shluger A L, Hirano M, Hosono H 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 942

Fabrication and electrical transport characteristics of the polycrystalline $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ electrideride*

Feng Qi¹⁾ Zhang Xin^{1)†} Liu Hong-Liang¹⁾ Zhao Ji-Ping¹⁾ Jiang Hao¹⁾ Xiao Yi-Xin¹⁾
Li Fan¹⁾ Zhang Jiu-Xing¹⁾²⁾

1) (Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(Received 1 September 2017; revised manuscript received 5 December 2017)

Abstract

The $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} : 4e^-$ (C12A7 : e^-) electrideride composed of densely packed, subnanometer-sized cages. This unique structure makes it possess distinctive applications in fields of electronic emission, superconductor, electrochemical reaction. In this paper, we explore a new method to prepare the bulk of C12A7 : e^- electrideride. The following are systematically studied in this work. 1) the condition of preparing bulk of C12A7 : e^- electrideride by solid reaction combining spark plasma sintering and reduction with Ti particles at high temperature, CaCO_3 and Al_2O_3 powders are used as raw materials; 2) the first principle calculations of band structure and density of states of the C12A7 : e^- electrideride; 3) the analysis of the electrical transport properties of the C12A7 : e^- electrideride. The bulk of C12A7 : e^- electrideride is successfully prepared by this method, so the results show that the bulk of C12A7 : e^- electrode with the electron concentration $10^{18}\text{--}10^{20}\text{ cm}^{-3}$ is synthesized at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ and a vacuum pressure of 10^{-5} Pa for 10–30 h. In the process of Ti reduction, Ti particles become evaporated and deposit on the surface of C12A7, the free O^{2-} atom in the cages diffuse to the sample surface, the Ti vapor reacts with the O^{2-} , forming a loose TiO_x layer. In order to maintain electrical neutrality, the electrons of the free O^{2-} atom leave from the cages, forming the C12A7 : e^- electrideride. In addition, the loose TiO_x layer also provides a channel for the diffusion of the O^{2-} atoms in the cage, ensuring the continuation of the reduction reaction. The calculated band structure and density of states of the bulk C12A7 : e^- electrideride show that when electrons replace the O^{2-} atoms in the cage, the Fermi level of C12A7 : e^- crosses over the cage conduction band (CCB). Thus the free movement of the electron is the main reason for the insulator C12A7 to convert into conductor C12A7 : e^- . At the same time the electrons near the Fermi level in the cages are easy to jump from the CCB to the frame conduction band (FCB). Combination of the above experimental results suggests that the electrons in cages are easier to escape to vacuum under the action of electric field or thermal field, which is the main reason for low work function of C12A7 : e^- . This way provides an new approach to the realization of the insulator C12A7 converting into C12A7 : e^- electrideride. And the C12A7 : e^- is a good electronic emission material due to low work function, low working temperature, and highly anti-poisoning ability, so this method of preparing bulk C12A7 : e^- electrideride provides a good new way to synthesize a new electronic emission material.

Keywords: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} : 4e^-$, Ti reduction, first principles, electrical transport properties

PACS: 71.22.+i, 71.20.-b, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.67.20171941

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51371010, 51572066, 50801002) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2112007).

† Corresponding author. E-mail: zhxin@bjut.edu.cn.