

シリコンクラスレートおよび層状シリコンの合成、 構造と物性

川路 均・山中昭司・塩谷 優

広島大学工学部応用化学講座 ㊟ 739 東広島市鏡山 1-4-1

(1996年10月7日受理)

Syntheses, Structures and Properties of Silicon Clathrate Compounds and Layer Structured Silicon

Hitoshi KAWAJI, Shoji YAMANAKA and Masaru SHIOTANI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University
1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739

(Received October 7, 1996)

Silicon clathrate compounds are Si analogs of carbon cluster C_{60} ; those consist of polyhedral cages of Si_{30} and Si_{24} , which are linked three dimensionally by sharing faces. The Barium containing silicon clathrate compound, Na_8BaSi_{14} , shows superconductivity below 4 K. This is the first superconductor with a sp^3 -Si network. Silicon clathrate compounds are prepared from Zintl phases containing $[Si_4]^{4-}$ cluster anions. Another kind of Zintl phase, $CaSi_2$ contains corrugated Si layers with Ca atoms between them. A layer structured polysilane $(SiH)_n$ was derived from $CaSi_2$ by removing Ca in a concentrated HCl solution at $-30^\circ C$. The polysilane is a semiconductor with a band gap of about 2.5 eV.

1. クラスターからクラスレートへ

代表的な Zintl 相 $NaSi$ の構造を Fig. 1 に示す。Zintl 相とは、アルカリやアルカリ土類金属、希土類金属などの電気陽性の強い金属と、比較的弱い電気陰性の金属とのイオン性金属間化合物の総称で、この化合物は、電気陽性の金属がイオン化し、電気陰性の原子どうしがオクテットを完成するように結合して、Zintl アニオンと呼ばれるアニオン性クラスター(または副格子)を作る点に特徴がある¹⁾。 $NaSi$ では $[Si_4]^{4-}$ 四面体クラスターが含まれるが²⁾、その形式電荷は Na^+Si^{3-} で、 Si^{3-} は V 族の P と等電子構造となり、 $Na^+[Si^{3-}]$ として白リン分子 P_4 に類似した Si_4^{4-} クラスターアニオンを形成する。モノシリサイド MSi ($M=Na, K, Cs, Rb$) はすべて Si_4^{4-} クラスターアニオンを含んだ構造をとる。 $NaSi$ を高真空中あるいは Ar 不活性雰囲気中で加熱して一部の Na を除くと、 $[Si_4]^{4-}$ クラスターにダンゲリング結合が生じ、互いに連結して、 Na_8Si_{14} および Na_xSi_{10x} ($3 < x < 24$) の組成で表わされるクラスレート化合物を生じる³⁾。

一般にクラスレート化合物といえば、2種類の分子が結晶化する際、一方の分子が隙間のある三次元網目構造(包接格子、ホストともいう)を作り、もう一方の分子がその隙間に入り込む分子性結晶を指す。気体包接水和物はその代表例で、水が氷になる時、アルゴンやメタン、炭酸ガスなど、比較的小さいガス分子を閉じこめて、普通の氷とは違った構造の結晶を生成する。水の酸素原子は sp^3 混成軌道を取り、隣接する四つの水分子と水素結合 ($O-H\cdots O$ および $O\cdots H-O$) で結合し、隙間のある三次元網目包接格子を形成する。シリコンクラスレート化合物はこの気体包接水和物と同形で、 $O-H\cdots O$ 水素結合を $Si-Si$ シグマ結合で置換した構造である。最近、筆者らは、Ba 原子を内包したシリコンクラスレート化合物を合成し、超伝導体となることを見出した⁴⁻⁷⁾。Zintl 相より誘導されるシリコンクラスレート化合物および関連の新しいシリコン網目構造の合成と構造、物性について紹介する。

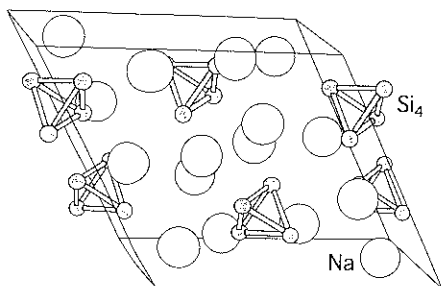


Fig. 1 The structure of NaSi.

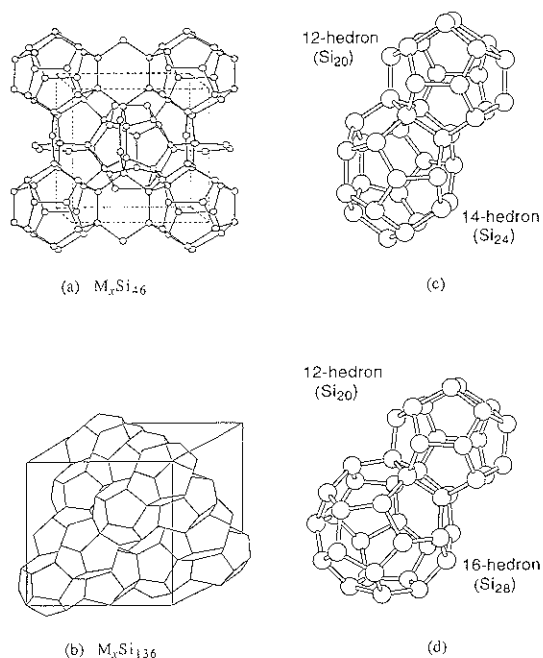


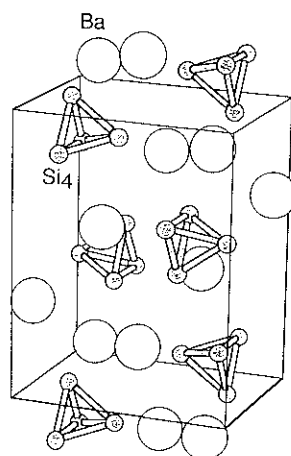
Fig. 2 The structures of silicon clathrates: (a) M_xSi_{46} type and (b) M_xSi_{136} type. The building units of each clathrate are shown on the right hand side: (c) 12- and 14-hedra for M_xSi_{46} and (d) 12- and 16-hedra for M_xSi_{136} . The polyhedra share the faces to fill the space of the crystals.

2. シリコンクラスレート化合物の構造

構造が異なる2種類のシリコンクラスレートが知られている。Fig. 2に示すように、 M_xSi_{46} 型では、全ての面がシリコン5員環の Si_{20} 12面体と Si_{24} 14面体（2つの6員環と12の5員環）が面を共有して連結している。 M_xSi_{136} 型は Si_{20} 12面体および Si_{28} 16面体（12の5員環と4つの6員環）よりなり、同じように面を共有して3次元骨格構造をつくる。アルカリ金属原子（M）は多面体の中心に位置する。モノシリサイドMSi（M=Na, K, Rb, Cs）を出発

Table 1 Silicon and germanium clathrate compounds.

	Network	Trapped metal	Metal radius (nm)	Formula	Lattice constant a (nm)
M_xSi_{46} type	Silicon	Na	0.190	Na_8Si_{46}	1.019
		K	0.235	K_7Si_{46}	1.026
		Rb	0.248	Rb_5Si_{46}	1.027
	Germanium	K	0.235	K_8Ge_{46}	1.066
		Rb	0.248	Rb_7Ge_{46}	1.070
M_xSi_{136} type	Silicon	Na	0.190	Na_4Si_{136}	1.462
		Cs	0.267	Cs_7Si_{136}	1.464
	Germanium	Na	0.190	Na_4Ge_{136}	1.540

Fig. 3 The structure of $BaSi_2$.

物質として合成されるシリコンクラスレートを Table 1 にまとめて示す⁹⁾。ゲルマニウムクラスレート化合物も同様に合成される。それらの化合物も Table 1 に合わせて示した。クラスレート化合物は、シリコン5員環を基本構造単位とするが、5員環の内角は 108° で、 sp^3 の四面体角 $109^\circ28'$ に近い。クラスレートのシリコン骨格はダイヤモンド構造にほぼ等しい結合長、結合角の sp^3 -Siで作られている。アルカリ原子は多面体ケージに内包されているためか、この化合物は大気中だけでなく、フッ酸を除く酸性溶液中でも安定である。

3. バリウム原子を内包するシリコンクラスレート化合物の合成

2価金属原子を内包するシリコンクラスレートはこれまで合成されていなかった。 $BaSi_2$ はFig. 3に示すように $[Si_4]^{4-}$ クラスターを含み⁹⁾、NaSiに類似の構造であるが、この構造よりBaを除くことはできない。そこで、NaSiと $BaSi_2$ の構造の類似性に着目し、2成分の固溶体を合成し、それから真空加熱してNaを取り除けばBaを内包し

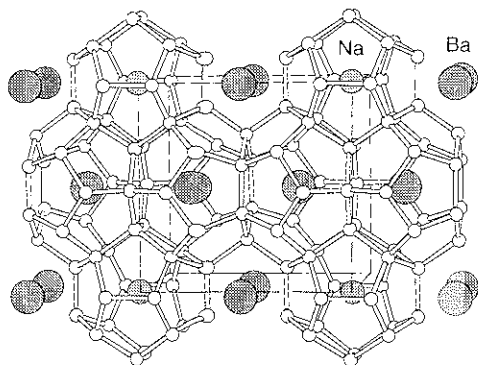


Fig. 4 Schematic illustration of the crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$. Ba atoms (large circles) occupy the center of the large tetrakaidecahedral cages and Na atoms (small circles) mainly occupy the center of smaller dodecahedral cages.

たシリコンクラスレートができるのではないかと考えた⁴⁾。まず BaSi_3 と NaSi を合成し、これを混合してタンタル管に封入し、 600°C で反応させた。構造は不明であるが、 $\text{Ba}_x\text{Na}_{4-x}\text{Si}_4$ ($0.4 < x < 0.6$) の範囲内で、単一相の固溶体を得られた。生成した固溶体を 500°C で真空加熱して Na を除くと、Ba が含まれると思われる Si_{46} 型クラスレート化合物と BaSi_2 の混合物が得られた。 BaSi_2 は水洗により除去した。

得られたクラスレートの格子定数は $a = 1.026 \text{ nm}$ で、 $\text{Na}_6\text{Si}_{46}$ の $a = 1.011 \text{ nm}$ よりも大きく Ba が内包されていることが示唆された。化学分析による組成 ($\text{Na}_{2.5}\text{Ba}_4\text{Si}_{46}$) から、構造には Ba および Na 原子が残存していることがわかった。先に述べたように、 Si_{46} 型のクラスレート化合物には 12 面体および 14 面体のケージがある。粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析 (空間群 $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$) から、原子のサイト占有率は、Fig. 4 に示すように Na は主に小さい 12 面体位置 (2c サイト) を、一方、Ba は大きい 14 面体位置 (6d サイト) を占めると思われ、理想組成式は $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ であることがわかった。

4. シリコンクラスレートの超伝導

$\text{Na}_6\text{Si}_{46}$ および $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ の電気伝導は以前に Crosら⁸⁾ により詳しく調べられている。 $\text{Na}_6\text{Si}_{46}$ は金属であり、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($3 < x < 24$) は x が増加するに伴い、半導体から金属に変化する。転移点は $x = 10$ 付近にある。 $\text{Na}_6\text{Si}_{46}$ において、Na-Na 原子間距離は 0.506 nm で、軌道の重なりがでない程遠く離れているので、伝導はシリコン骨格で起こると考えられる。Si- sp^3 の共有結合による硬い三次元骨格は高いデバイ温度を有すると考えられ、金属をドーブしたフラーレンに似たクラスレートの構造は、高い T_c を示

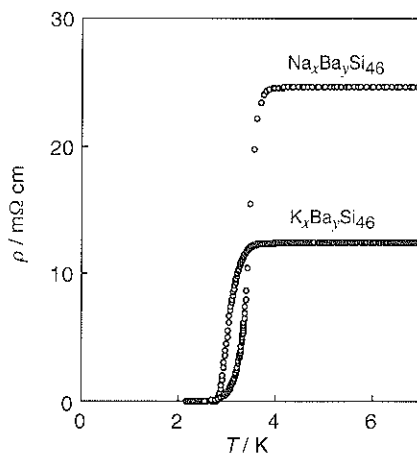


Fig. 5 Temperature dependence of resistivities of the compressed polycrystalline samples of $\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{Si}_{46}$ and $\text{K}_x\text{Ba}_y\text{Si}_{46}$.

す超伝導体となることが期待されたが、これまでの研究では超伝導は見出されていなかった¹⁰⁾。

筆者らは Ba 原子を含む $\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{Si}_{46}$ 結晶粉末を加圧成型して電気抵抗を測定し、Fig. 5 に示すように、 4.0 K より急激に電気抵抗が下がり、 2.5 K で零抵抗になり、超伝導を示すことを見出した⁹⁾。磁化率の測定においても、電気抵抗測定による T_c に対応して、超伝導による反磁性が観察された。ゼロ磁場冷却と磁場冷却で見られる磁化率曲線のヒステリシスから、この物質は第 2 種の超伝導体であることがわかった。 BaSi_2 -KSi 固溶体から出発して、カリウム原子を除くことにより、同じように Ba と K を含んだシリコンクラスレートを合成することにも成功している。Fig. 5 にその電気抵抗の温度依存性を合わせて示す。このクラスレートもほぼ同じ T_c で超伝導を示すことが確認された⁹⁾。

既に述べたように、アルカリ金属を内包するシリコンクラスレート化合物は以前から合成されており、電気伝導度も測定されているが、超伝導は観察されていなかった。Ba を内包させることにより、同じ構造で、はじめて超伝導が実現できた点が興味深い。Fig. 4 に示したように、このクラスレート化合物のシリコン骨格は Si-sp^3 だけからなっている。この構造は Fig. 6 に示すように、Ba 原子を含む 14 面体が 6 員環を共有して一次元に連結されているようにも見えるが、Ba と Ba 原子間は 0.5 nm 以上離れており、Ba-Ba の軌道の重なりは考え難い。超伝導はシリコン sp^3 骨格を通じて行われると考えられる。この図の構造で、シリコン骨格を除くと Ba と Na が残るが、理想組成 Na_2Ba_6 で考えると、構造は Nb_3Sn などの超伝導相に多い W_3O (A15) 型構造である。構造の類似性

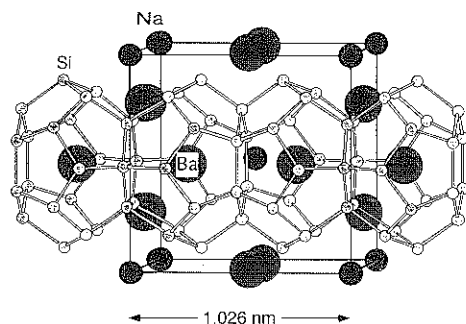


Fig. 6 Structural model of $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ derived from the W_3O type structure.

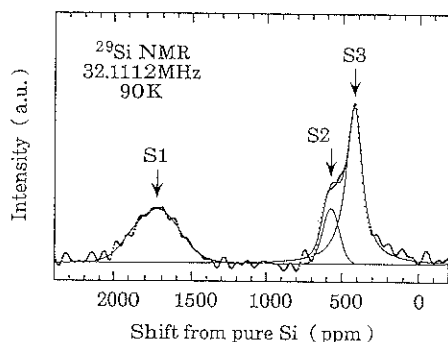


Fig. 7 ^{29}Si NMR spectrum of $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ at 90 K.

が興味深い¹⁰⁾。

最近, Saito ら¹²⁾ は5員環12面体の Si_{20} クラスターから出発して, 金属原子を内包しないシリコンクラスレート Si_{46} のバンド計算を行い, Si_{46} の結合エネルギーはダイヤモンド構造の Si と比較して, わずか 0.07 eV 高いだけであるが, バンドギャップは 0.7 eV 広いワイドギャップ半導体になることを指摘している。Adams ら¹³⁾ も別の計算から, 同じ結果を得ており, Si_{46} が合成できれば, 半導体工業に大きなインパクトを与えることになることと指摘している。また, 斎藤¹⁴⁾ は非晶質シリコンの構造はシリコン5員環と6員環を同じように含む構造であることを, バンド構造から推定し, Si_{46} は非晶質シリコンの研究モデルとしても, 興味深い物質であると述べている。Saito ら¹²⁾ は $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ のバンド構造についても計算し, Ba は電子供与体であるだけでなく, Si_{46} の軌道と混成できることが, 超伝導の発現に必要なフェルミ面での電子密度を高める原因になっていることを指摘した。

Shimizu ら¹⁵⁾ は, Ba を内包したシリコンクラスレート化合物の ^{29}Si NMR を測定した。 $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ クラスレートには3種類の非等価な Si サイトが存在するが, Fig. 7 に示すようにその存在比に対応する強度比の3種類の ^{29}Si に

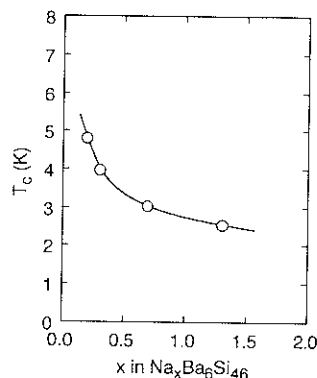


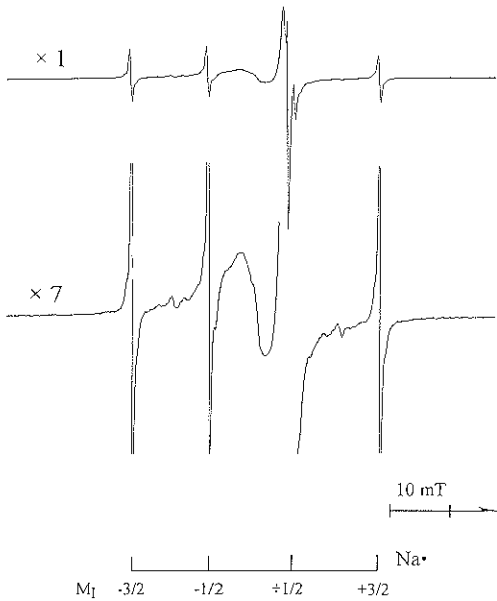
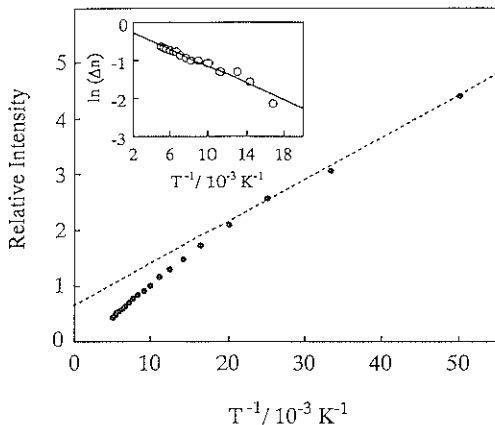
Fig. 8 Superconducting critical temperature (T_c) of $\text{Na}_x\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ vs. Na content of the sample.

よる, ケミカルシフトの異なる吸収が観察された。それぞれのピークについて, スピン-格子緩和率 T_1^{-1} の温度依存性が測定され, すべての Si について, Korringa 則, $TT_1 = \text{const.}$ が成り立つことが示された。 ^{137}Ba についても同様な測定により, Korringa 則が認められた。このことは, シリコンクラスレートの伝導電子が Ba および Si のサイト上に存在することを示しており, Saito らの計算結果が示唆した Ba と Si の軌道混成の存在が実証された。

$\text{Na}_x\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ において Na ドープ量 (x) の異なるシリコンクラスレートは合成時の Na 脱離温度をかえることにより調製できる。Fig. 8 に磁化率測定から求めた T_c の Na 量依存性を示す。Na 原子がイオン化し, 単にドーパントとして作用するだけであれば, Na 量の増加は, T_c を上昇させるように思われたが, 効果は逆であった¹⁶⁾。 ^{23}Na NMR のナイトシフトの温度依存性が観察されており, Na は完全にイオン化していないように思われる。Na の役割については不明である。

5. シリコンクラスレートに内包された原子のイオン化過程

シリコンクラスレート $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ では Na 量は $3 < x < 24$ の範囲で変化できる。 $x > 10$ ではクラスレートは金属となり, それ以下では半導体になる。Yahiro ら¹⁷⁾ は $\text{Na}_3\text{Si}_{136}$ について, Na 原子の電子状態を電子スピン共鳴 (ESR) を用いて調べた。4 K で測定された ESR スペクトルを Fig. 9 に示す。スペクトル中央のシャープな成分の両側に観測された4本線は Si_{136} ケージにトラップされている孤立した ^{23}Na 原子 (核スピン $I = 3/2$) に帰属できる。この4本線の積分強度の温度依存性を Fig. 10 に示す。低温では ESR 強度はキュリー則に従うが (図の点線), 温度が上昇すると, 直線よりずれる。これは常磁性種 (Na 原子) の減少を意味しており, 高温側で, Na 原子がイオン化

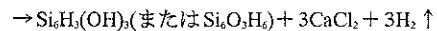
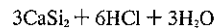
Fig. 9 ESR spectra of $\text{Na}_3\text{Si}_{136}$ at 4 K.Fig. 10 Reciprocal temperature dependence of the ESR intensity. Inset: an Arrhenius plot Δn vs T^{-1} .

するためと考えられる。その減少量を直線からのずれとして求め、図の内部に Arrhenius プロットした。この直線の傾きから求まる Na 原子のイオン化に必要な活性化エネルギーは 0.01 eV である。Na 原子は Si_{136} 骨格が形成する伝導帯の浅い位置に不純物レベルを形成すると思われる。不思議なことに、観察された ESR スペクトルの 4 本線の超微細分裂 (hfs) は希ガスマトリックス中で Na 原子が示す値の約 42% でしかない。言い換えると、孤立 Na 原子においても、約 58% のスピン密度が骨格ケイ素マトリックスに分布していることになる。

6. 層状シリコン

CaSi_2 も代表的な Zintl 相の 1 つで、形式電荷は Ca^{2+} (Si^{2-})₂ で表される。ここでも Si^{2-} は V 族元素のリソと等電子構造で 3 本の結合手を持つが、 BaSi_2 に見られるような $[\text{Si}]^{4-}$ クラスターとはならず、ヒ素や黒リンと類似の層状網目を形成する¹⁸⁾。Fig. 11 に示すように、Ca 原子層がその層間にサンドイッチされており、ダイヤモンド構造の Si の (111) の面に間に Ca 原子層が挿入された層状結晶とみることができる。この層間からそのまま Ca を除くことはできないが、 CaSi_2 に塩酸を加えると水素を発生しながら層間の Ca が脱離し、同時に Si 層が酸化され、層状シリコンのオキシ誘導体であるシロキセンが生成する。最近、シロキセンは可視波長で発光するポーラスシリコンとの類似性が注目されており¹⁹⁾、構造がわかったシロキセンの光ルミネッセンスを調べるによりポーラスシリコンの発光機構解明の手がかりが得られるのではないかと期待されている。

シロキセン生成の反応式は次式で表わされる；



しかし、この反応は用いる塩酸の濃度、温度、反応時間、水や空気中での酸化により異なり、組成も構造も違うシロキセンが得られる²⁰⁾。ルミネッセンスも酸化状態や熱処理により変化する。Fig. 11 に示すように、希塩酸との反応によって得られる Kautsky 型シロキセンは、理想組成 $\text{Si}_6\text{O}_5\text{H}_3$ の層状構造で、Si 6 員環が酸素によって架橋されており、各シリコンには水素原子が結合している²¹⁾。Weiss 型シロキセンは CaSi_2 を濃塩酸で処理することにより得られ、 CaSi_2 の Si 層を保持し、シリコンには H と OH が交互に結合していると考えられている²²⁾。筆者らは、 CaSi_2 と濃塩酸との反応を -30°C の低温で行い、水素発生がほとんど起こらない新しいタイプの Ca デインターカレーション反応を見出し、層状ポリシラン (SiH)_n を合成した²³⁾。

6.1 層状ポリシラン (SiH)_n の合成

CaSi_2 は組成比の Ca と Si を Ar 雰囲気中、水冷式銅ポット上で高周波誘導加熱により溶融し合成した。単結晶 CaSi_2 は、得られた CaSi_2 をタンタル管に入れ、石英ガラス管に真空封入後、 1200°C まで加熱し 1 時間保った後、 800°C まで 20°C/h で降温し、その後室温まで放冷し合成した。約 2~3 mm の単結晶 CaSi_2 をアルゴン雰囲気中、過剰量の濃塩酸と反応させた。 0°C での反応では CaSi_2 1 モル当たり 1 当量の H_2 を発生し、反応は上述の化学式に従って進行するように思われたが、 -30°C では、水素の発生をほとんど伴わずに黒色の CaSi_2 は黄色に変化

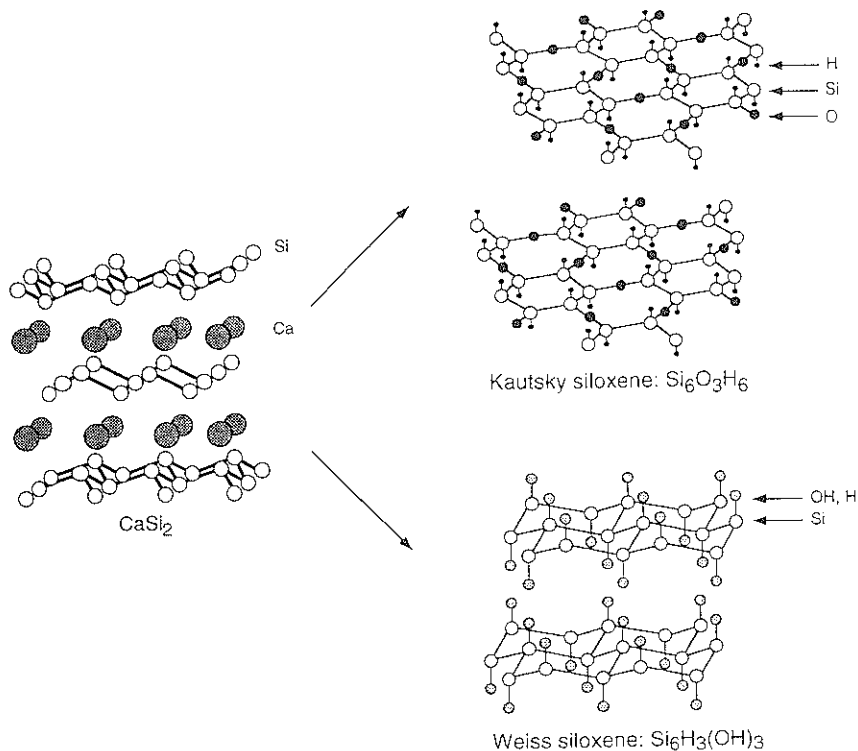


Fig. 11 Schematic structural models of siloxenes derived from CaSi_2 ; Kautsky and Weiss siloxenes.

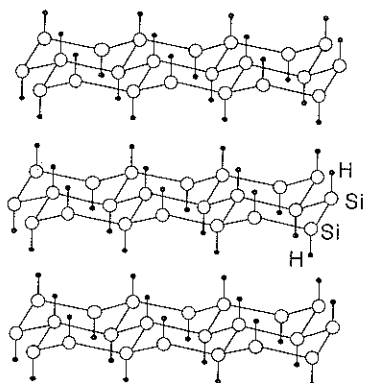


Fig. 12 Schematic illustration of layer structured polysilane, $(\text{SiH})_n$.

した。X線粉末回折 (XRD) 測定から、結晶性は低いが、生成物は六方晶 ($a = 0.383$, $c = 0.630$ nm) の層状結晶であり、面内の格子定数が CaSi_2 の値 $a = 0.385$ nm に一致することから、この反応は二次元シリコン骨格を保持したままトポタクティックに進行することがわかった²³⁾。

6.2 構造と物性

得られた試料の赤外吸収スペクトルには Si-Si (520

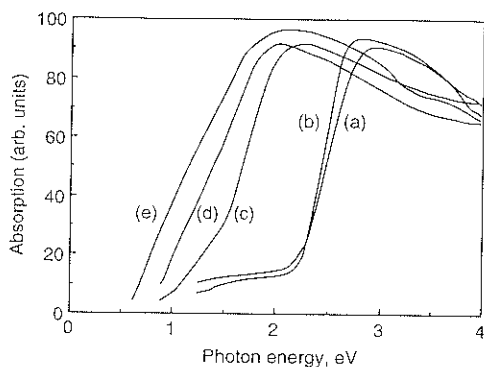


Fig. 13 Optical absorption spectra of polysilane, $(\text{SiH})_n$, annealed at different temperatures in vacuum: (a) as-prepared, (b) 300, (c) 400, (d) 700 and (e) 900 °C.

cm^{-1}) および Si-H (2100 cm^{-1}) 伸縮振動による強い吸収が観測された。また、X線光電子スペクトル (XPS) 測定や化学分析からも酸素含有量は少ないことが明らかとなった。以上の結果と反応に水素発生を伴わないことから推定して、この生成物はシロキセンではなく、層状ポリシラン $(\text{SiH})_n$ (Fig. 12) であると考えられる;

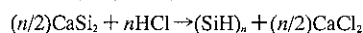


Fig. 13に拡散反射法による光吸収スペクトルを示す。層状ポリシランのバンド構造は計算されており、半導体でバンドギャップは2.75 eVと見積もられている²⁰⁾。Fig. 13の測定によると、約2.5 eVに吸収端があり、これは計算値にほぼ対応している。真空加熱処理によりポリシランは通常のシリコン板状結晶に変化するが、バンドギャップもSiの約1.1 eVにシフトした。

化学分析によると、得られた $(\text{SiH})_n$ にはCl/Si = 1/6の塩素が含まれている。反応には水素の発生を伴わないことから、この塩素はポリシラン層間にHCl分子の形でインターカレートされていると考えられる。 $(\text{SiH})_n$ は、緑色の光ルミネッセンスを発した²⁹⁾。また、グラファイトに類似の特性があり、種々のアルカリ金属をインターカレーションできることを確認している³⁰⁾。

7. お わ り に

シリコンは同じIV族の炭素と比較して論じられることが多い。炭素にはグラファイトとダイヤモンドの同素体があり、最近、 C_{60} などの炭素クラスター、フラーレンが加えられた。シリコンは sp^3 混成軌道が安定であり、ダイヤモンド型構造が知られているだけである。しかし、 Si_{30} や Si_{24} 、 Si_{28} クラスターを構成要素とするクラスレートやグラファイトに相当するポリシラン $(\text{SiH})_n$ が合成できる。これらの隙間のあるシリコンネットワークはSiと同じ sp^3 結合でできているが、その物性は大きく異なる。今後、化学結合だけでなく、ネットワークの幾何学も考慮した新しいシリコンの結晶化学の展開が期待できる。

文 献

- 1) H. Schäfer, B. Eisenmann and W. Müller: *Angew. Chem. Inter. Edit. Engl.* **12**, 694 (1973).
- 2) J. Witte, H. G. Schnering and W. Klemm: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327**, 260 (1964).
- 3) J.S. Casper, P. Hagenmüller, M. Pouchard and C. Cros: *Science* **150**, 1713 (1965).
- 4) S. Yamanaka, H. Horie, H. Nakano and M. Ishikawa: *Fullerene Sci. Tech.* **3**, 21 (1995).
- 5) H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka and M. Ishikawa: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1427 (1995).
- 6) S. Yamanaka, H. Horie, H. Kawaji and M. Ishikawa: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 799 (1995).
- 7) 山中昭司, 川路 均, 石川満夫: *日本物理学会誌* **50**, 952 (1995).
- 8) C. Cros, M. Pouchard and P. Hagenmüller: *J. Solid State Chem.* **2**, 570 (1970).
- 9) J. Evers: *J. Solid State Chem.* **32**, 77 (1980).
- 10) S. B. Roy, E. Sim and A.D. Caplin: *Phil. Mag.* **B 65**, 1445 (1992).
- 11) S. Yamanaka, H. Kawaji and M. Ishikawa: "Advances in Superconductivity" VIII, ed. by H. Hayakawa and Y. Enomoto (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) p.419.
- 12) S. Saito and A. Oshiyama: *Phys. Rev. B* **51**, 2628 (1995).
- 13) G.B. Adams, M. O'Keefe, A.A. Demkov, O.F. Sankey and Y.-M. Huang: *Phys. Rev. B* **49** 8048 (1994).
- 14) 斎藤 晋: *固体物理* **30**, 477 (1995).
- 15) F. Shimizu, Y. Maniwa, K. Kume, H. Kawaji, S. Yamanaka and M. Ishikawa: *Phys. Rev. B* **54**, 13242 (1996).
- 16) H. Kawaji, K. Iwai, S. Yamanaka and M. Ishikawa: *Solid State Comm.* **100**, 393 (1996).
- 17) H. Yahiro, K. Yamaji, M. Shiotani, S. Yamanaka and M. Ishikawa: *Chem. Phys. Lett.* **246**, 167 (1995).
- 18) K.H. Janzon, H. Schafer and A. Weiss: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **372**, 87 (1970).
- 19) M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, H.D. Fuchs, S. Finkbeiner, J. Weber and P. Deak: *J. Lumin.* **57**, 321 (1993).
- 20) S. Yamanaka, H. Itoh and M. Hattori: "Expanded Clays and Other Microporous Solids", ed. by M. L. Occelli and H. E. Robson (van Nostrand Reinhold, New York, 1992) p. 296.
- 21) H. Kautsky and H. Pfeiffer: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **295**, 206 (1958).
- 22) A. Weiss, G. Beil and H. Meyer: *Z. Naturforsch.* **34b**, 25 (1979).
- 23) S. Yamanaka, H. Matsu-ura and M. Ishikawa: *Mat. Res. Bull.* **31**, 307 (1996).
- 24) C.G.V. Waale and J. E. Northrup: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1116 (1993).
- 25) K. Nishimura, Y. Nagao, S. Yamanaka and H. Matsu-ura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L293 (1996).
- 26) 山中昭司, 松浦裕之, 石川満夫: 第10回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集 (1996) p. 32.