ノ ー ト

酸素 0.1 MPa, 1273 K における SrO-CaO-CuO 系固溶相の 合成と導電率

山根久典・宮崎 譲[†]・平井敏雄

(東北大学金属材料研究所, 980 仙台市青葉区片平 2-1-1)

SrO-CaO-CuO Solid Solution Phases Prepared at 1273 K under 0.1 MPa of Oxygen and Their Electric Conductivity

Hisanori YAMANE, Yuzuru MIYAZAKI[†] and Toshio HIRAI

(Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980)

Three solid solution phases in the SrO-CaO-CuO system, $Sr_{2-x}Ca_xCuO_3$ ($0 \leq x \leq 2$), $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ ($0 \leq x < 0.5$) and $Sr_{3-x}Ca_xCu_5O_y$ ($0 \leq x \leq 1.8$), were prepared at 1273 K under 0.1 MPa of oxygen. These phases showed semiconducting behavior below 300 K. The highest conductivity of $6.3 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ at 300 K was measured for $Sr_{3-x}Ca_xCu_5O_y$ ($x=1.8$).

[Received January 6, 1990; Accepted May 24, 1990]

Key-words : SrO-CaO-CuO system, Solid solution, Electric conductivity

1. 緒 言

最近, Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物高温超伝導体との関連で, 空气中 937~1273 K における Bi-Sr-Cu-O 系^{1),2)} や BiO_{1.5}-SrO-CaO-CuO 系³⁾, 及び空气中 1223 K における SrO-CaO-CuO 系⁴⁾の相関係が報告されている。また, 著者らは先に 1273 K において, Sr_{1-x}Ca_xCuO₂ で $x=0$ から 1 までの組成で得られた結晶相について報告した⁵⁾。

SrO-CaO-CuO 系の化合物は, 超伝導体の合成の際に第 2 相として現れることがあり, 磁束のピンセンターとしても注目されている⁶⁾。この系の化合物は半導体相として取り扱われているが, 電気的性質についての研究報告はなされていない。

本研究では, SrO-CaO-CuO 系で酸素 0.1 MPa 気流中 1273 K で合成された固溶相について, 格子定数と導電率を測定した結果を報告する。

2. 実験方法

出発原料として, CaCO₃ (99.99% : 高純度化学) と SrCO₃ (99.9% : 和光純薬工業) 及び CuO (99.9% : Rare Metallic) を用いた。これらの原料粉末を種々の

モル比になるように秤量し, めのう乳鉢で混合後, 直径 13 mm 厚さ 1.5 mm のペレットに加圧成形した。このペレットをアルミナボートに入れ, 酸素 0.1 MPa 気流中 1273 K の温度で 12 時間仮焼した。仮焼した試料を粉碎混合し, ペレット成形して再び酸素気流中 1273 K で 12 時間焼成後, 酸素気流中で 8 時間炉内放冷した。

得られた試料について, 粉末 X 線回折法により結晶相の同定を行った (RIGAKU RAD-B)。回折角度の補正を Si を外部標準に用いて行い, 最小二乗法により格子定数を計算した。

室温から液体窒素温度までの試料の導電率をインジウムを電極とした直流四端子法により測定した。

3. 結果と考察

原料仕込み組成と得られた試料の結晶相を図 1 に示す。SrO-CuO 系では Teske と Müller-Buschbaum^{7),8)} により報告された Sr₂CuO₃ 及び SrCuO₂ と北口ら⁹⁾ によって報告された Sr₃Cu₅O_y の 3 相が確認された。Sr₃Cu₅O_y については, 最近 MacCarron ら¹⁰⁾ により Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ (Sr₃Cu_{5.14}O_{8.8}) の組成として単結晶の結晶構造解析が行われたが, 本研究ではこの化合物を S₃Cu₅O_y として取り扱った。CaO-CuO 系では, Ca₂CuO₃⁸⁾ と CaCu₂O₃¹¹⁾ の 2 相が確認された。

Sr₂CuO₃ と Ca₂CuO₃ との間には Sr と Ca の全率置換固溶体を得られた。図 2 に示すように Sr_{2-x}Ca_xCuO₃ の

[†] 現在 : (株) 本田技術研究所和光研究所, 350-01 埼玉県和光市中央 1-4-1

Now with Honda R & D, Co., Ltd., 1-4-1, Chyuo, Wakou-shi, Saitama 350-01

Fig. 1. Samples obtained in the CaO-SrO-CuO system at 1273 K under 0.1 MPa of O_2 (S.S.: solid solution).

Fig. 2. Lattice constants and cell volume of $Sr_{1-x}Ca_xCuO_3$ as a function of x .

格子定数は Ca 置換量 x とともに直線的に減少した。Sr と Ca の固溶体では長周期反射が認められなかったことから、固溶体内で Sr と Ca の規則配列はないものと思われる。

$SrCuO_2$ について Sr を Ca で置換したときの格子定数の変化を図 3 に示す。 $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ で単相が得られたのは、 $x=0.4$ までで、 $x=0.5$ ではわずかに第 2 相が認められた。しかし、格子定数が $x=0.5$ まではほぼ直線的に変化していることから、 $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ の固溶限は $x=0.5$ 付近と思われる。また、 $x=0.91$ では以前に報告したように $SrCuO_2$ とは結晶構造の異なる化合物 ($Sr_{0.09}Ca_{0.91}CuO_2$) が得られた⁵⁾。

$Sr_3Cu_5O_y$ 相では、 $Sr_{3-x}Ca_xCu_5O_y$ で $x=1.8$ まで Ca

Fig. 3. Lattice constants and cell volume of $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ as a function of x .

Fig. 4. Lattice constants and cell volume of $Sr_{3-x}Ca_xCu_5O_y$ as a function of x .

置換することができた。図 4 に格子定数及び格子体積と Ca 置換量の関係を示す。 $CaCu_2O_3$ 相では、Sr の置換固溶相は得られなかった。また図 1 中、固溶体間の 2 相領域の tie-line は、図 2~4 の各固溶相の組成と格子定数の関係に基づいて示された。

SrO-CaO-CuO 系の 3 種類の固溶体の結晶構造は Cu-O の平面 4 配位を基本単位として構成されており、Cu 原子と O 原子間の結合距離の 2 倍が $Sr_{2-x}Ca_xCuO_3$ では b 軸長に、 $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ と $Sr_{3-x}Ca_xCu_5O_y$ では c 軸長となっている^{7),8),10)}。図 2~4 から、Ca 置換により

Fig. 5. Semilogarithmic plot of the electric conductivity of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$ against the inverse absolute temperature.

Fig. 6. Semilogarithmic plot of the electric conductivity of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ against the inverse absolute temperature.

Fig. 7. Semilogarithmic plot of the electric conductivity of $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ against the inverse absolute temperature (LSCO: $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$, BPBO: $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$).

Cu-O の軸長の減少量はいずれの固溶相においてもわずかで、Cu-O 平面 4 配位間の距離を反映したそのほかの軸方向の長さが大きく減少していることが分かる。

図 5~7 にはそれぞれ $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ 及び $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ の固溶相の導電率の温度依存性を示す。いずれの固溶相においても温度の低下とともに導電率が低下する半導体的な挙動がみられた。しかし、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$ や $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ 固溶相では Ca の置換とともに導電率が低下し温度による変化も大きくなったのに対し、 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ の固溶相では Ca 置換量の増加とともに電気伝導度が増加し温度による変化も小さく

なった。最も導電率が高かったのは、 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ の固溶相に相当する $\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{1.8}\text{Cu}_5\text{O}_y$ で、300 K における導電率は $6.3 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ で $x = 1.4$ や $x = 1.8$ では、 $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$ や $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$ の酸化物超伝導体が常伝導状態で示す導電率¹²⁾とほぼ等しいオーダーの導電率となった。

$\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$ や $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ の固溶相では、Cu-O 平面 4 配位の銅原子が酸素原子などを介さずに直接上下に重なり合う構造になっている^{7),8)}。このため、Ca 置換により Cu-Cu 間の距離が減少し Cu 原子の電子軌道間の反発が強まることが考えられる。これに対し、 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ の固溶相では、McCarron らの結晶構造解析結果¹⁰⁾によると Cu-O 平面 4 配位内の Cu 原子が直接上下に重なることがなく、Ca 置換により層間の距離が減少して Cu-O 平面 4 配位の上下に酸素原子が近づくことになる。Ca 置換による導電率の変化の違いは、こうした Cu-O 平面 4 配位上下の原子とその位置関係の違いに関連があるかもしれない。

4. まとめ

酸素 0.1 MPa 下、1273 K で SrO-CaO-CuO 系の化合物の合成を行った結果、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$ ($0 \leq x \leq 2.0$)、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($0 \leq x < 0.5$) 及び $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1.8$) の固溶相が得られた。各固溶相の導電率は測定温度の低下とともに半導体的に低下した。 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$ と $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ の固溶相では Ca 置換とともに導電率が減少したが、 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_5\text{O}_y$ では Ca 置換とともに増加した。

謝 辞 筑波大学の神山 崇博士ならびにセイコー電子(株)の岸 松雄氏には、導電率測定に御協力頂きました。こ

ここに感謝の意を表します。本研究の一部は文部省科学研究費 (No. 60430019) 及び東北大学金属材料研究所超伝導材料開発施設の援助のもとに行われた。

文 献

- 1) J. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 849-53 (1989).
- 2) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C*, **159**, 93-104 (1989).
- 3) 池田靖訓, 大植康司, 稲葉和久, 坂東尚周, 高野幹夫, 粉体および粉末冶金, **35**, 405-08 (1988).
- 4) R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter and B. P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1545-49 (1989).
- 5) 山根久典, 宮崎 譲, 平井敏雄, セラミックス論文誌, **97**, 143-47 (1989).
- 6) D. Shi, M. S. Boley, U. Welp, J. G. Chen and Y. Liao, *Phys. Rev.*, **B40**, 5255-58 (1989).
- 7) C. L. Teske and Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **371**, 325-32 (1969).
- 8) C. L. Teske and Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379**, 234-41 (1970).
- 9) 北口 仁, 大野 正, 海地正明, 高田 潤, 尾坂明義, 三浦嘉也, 池田靖訓, 高野幹夫, 坂東尚周, 武田保雄, 菅野了次, 山本 治, セラミックス論文誌, **96**, 397-400 (1988).
- 10) E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese and R. L. Harlow, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1355-65 (1988).
- 11) C. L. Teske and Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **370**, 134-43 (1969).
- 12) 笛木和雄, “酸化物超伝導体の化学”, 笛木和雄, 北沢宏一編, 講談社 (1988) pp. 1-11.