導電性酸化物 CaCu₃Ru₄O₁₂が示す小さな熱膨張係数

Low coefficient of thermal expansion showed by conducting oxide CaCu₃Ru₄O₁₂

産総研¹,名大理², ^O鶴田 彰宏¹,野村 勝裕¹,三上 祐史¹, 杵鞭 義明¹,寺崎 一郎^{1,2},村山 宣光¹,申 ウソク¹

AIST¹, Nagoya Univ.², ^oAkihiro Tsuruta¹, Katsuhiro Nomura¹, Masashi Mikami¹, Yoshiaki Kinemuchi¹, Ichiro Terasaki^{1,2}, Norimitsu Murayama¹, Woosuck Shin¹

E-mail: a.tsuruta@aist.go.jp

1. はじめに

高温焼結が必要かつ靱性に乏しいセラミックス 材料において、熱膨張は重要な因子の一つである。 特に、導電性等の機能を有するセラミックス材料 の熱膨張係数(CTE)は大きくなる傾向があり^[1]、 デバイス内の異種材料界面における剥離やクラッ クを防止するため、デバイス設計及び製造プロセ スに注意を払う必要がある。

我々はこれまで白金代替材料として、導電性酸 化物 CaCu₃Ru₄O₁₂の部材化プロセス開発を行い^[2]、 白金を使用しない高温動作型ガスセンサの試作に 成功した^[3]。アルミナ基板上に印刷プロセスで作 製した当該ガスセンサは、材料やプロセスに特別 な工夫を施すことなく安定した高温動作を実現し ており、絶縁性のアルミナと導電性の CaCu₃Ru₄O₁₂ 界面において上述のような熱膨張に関する問題が 生じていないと考えられる。

そこで本発表では、CaCu₃Ru₄O₁₂の熱膨張係数を 調査し、その熱膨張係数を示す起源とアルミナ基 板との界面状態に関して考察する^[4]。

2. 実験方法

難焼結性材料である CaCu₃Ru₄O₁₂(粉末)の熱 膨張係数は、高温 XRD 測定(X'Pert Pro MPD: Malvern Panalytical + XRK900: Anton paar)で得ら れた回折データのリートベルト解析により各温度 の格子定数を算出した後、その温度変化から評価 した。また、焼結助剤 CuO を混合した 30vol.%CuO 混合 CaCu₃Ru₄O₁₂焼結体及び CuO 焼結体の熱膨張 係数は熱機械分析装置(Thermo Plus EVO2: Rigaku)を用いて測定した。

3. 実験結果

Figure 1 に CaCu₃Ru₄O₁₂ 粉末及び 30vol.%CuO 混 合 CaCu₃Ru₄O₁₂ 焼結体、CuO 焼結体の熱膨張係数 の温度依存性を示す。CaCu₃Ru₄O₁₂及び CuO の熱 膨張係数は室温付近を除く広い温度範囲で 7~10 ×10⁻⁶ °C⁻¹ 程度の値を示し、その複合体である 30vol.%CuO 混合 CaCu₃Ru₄O₁₂の熱膨張係数はそれ らの中間に位置する妥当な挙動を示した。また、 これらの熱膨張係数は各種デバイスで絶縁性基板 として広く用いられているアルミナ(Al₂O₃) やジ ルコニア(ZrO₂)の熱膨張係数と同程度の値であ った。

Figure 2 に CaCu₃Ru₄O₁₂を含む様々なペロブス カイト型酸化物の熱膨張係数を B サイト陽イオン の d 電子数別にまとめる。前述の通り導電性とい う機能を有する酸化物の熱膨張係数は絶縁性酸化物に比べ大きな値を示している。その中でも優れた導電性を示す CaCu₃Ru₄O₁₂は絶縁性酸化物と同程度の小さな熱膨張係数であった。

我々は Jahn-Teller 効果によって A サイトに導入 された Cu²⁺イオンが形成する Cu-O 結合が、この CaCu₃Ru₄O₁₂ の小さな熱膨張係数に起因している と考察している。



Fig. 1 Temperature dependence of the CTE of the CaCu₃Ru₄O₁₂, 30 vol.% CuO-mixed CaCu₃Ru₄O₁₂ bulk, and CuO bulk. The CTE of CaCu₃Ru₄O₁₂ was calculated from powder XRD.



Fig. 2 CTE of various perovskite oxides plotted as a function of the number of d-electrons.

参考文献

- [1] H. Inaba et al.: J. Ceram. Soc. Jpn. 106 (1998) 272-278.
- [2] A. Tsuruta et al.: Phys. Status Solidi A 214 (2017) 1600968.
- [3] A. Tsuruta et al.: Materials 11 (2018) 981.
- [4] A. Tsuruta et al.: Materials 11 (2018) 1650.