



p型透明導電性酸化物の 速度論・平衡論的安定性

橋本 拓也

(受取日：2011年6月17日，受理日：2011年8月10日)

Thermodynamic and Kinetic Stability of p-type Transparent Conducting Oxide

Takuya Hashimoto

(Received June 17, 2011; Accepted August 10, 2011)

Stability of p-type transparent conducting oxides, CuAlO_2 , CuGaO_2 and SrCu_2O_2 , at high temperature has been studied by thermogravimetry, X-ray diffraction and thermodynamic calculation. It has been revealed that they decompose at high temperature in air according to the following chemical reaction formula; $4\text{CuMO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuM}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Al, Ga}$) and $28\text{SrCu}_2\text{O}_2 + 17\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + 8\text{CuO}$. Assuming the first order reaction, kinetics of the chemical reactions and their activation energies have been evaluated from weight variation by time at the constant temperature measured by thermogravimetry. It was concluded that the order of the kinetic stability was CuAlO_2 , CuGaO_2 and SrCu_2O_2 . Ellingham diagram of the chemical reactions prepared in this study showed that thermodynamic stability of CuAlO_2 was higher than that of CuGaO_2 and SrCu_2O_2 . It was also revealed that CuAlO_2 , CuGaO_2 and SrCu_2O_2 are not thermodynamically stable in air below 800 °C, 1200 °C and 1140 °C, respectively, showing agreement with the weight increase due to the chemical reactions at constant temperatures in air. It can be expected that the p-type transparent conducting oxides would be kinetically stable with decreasing oxygen partial pressure, since temperatures where CuAlO_2 , CuGaO_2 and SrCu_2O_2 decomposed decreased in the Ellingham diagram. However, decomposition of SrCu_2O_2 was observed even at 400 °C under oxygen partial pressure of 10^{-3} atm, which could be attributed to fast kinetics of the reaction even at 400 °C under such a low oxygen partial pressure.

Keywords; p-type transparent conducting oxide, kinetic stability, thermogravimetry, thermodynamic stability

1. はじめに

一般式 AMO_2 で表現されるデラフォサイト構造は、1 価のカチオン A、3 価のカチオン M、酸化物イオン O で構成される。Fig.1 にプログラム VESTA¹⁾ で描画した結晶構造を示す。結晶系は菱面体晶であり、特徴としては以下の事項が挙げられる。

(1) A イオンで構成される層と頂点共有した MO_6 八面体が

作る層が、交互に c 軸に垂直な平面を形成している二次元性結晶である。

(2) A イオンはダンベル構造と呼ばれる直線状酸素 2 配位をとる。面内の A イオン同士の距離は M イオンの大きさで規定されている。

(3) 酸化物イオンは 1 個の A イオンと 3 個の M イオンによって構成される正四面体配座をとる。

本結晶構造の存在自体は 1955 年から知られており、²⁾ 物

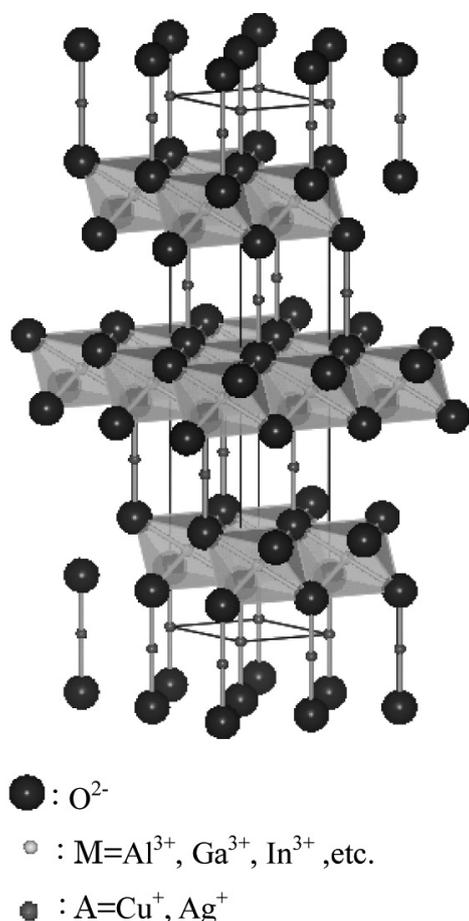


Fig.1 Delafossite type structure drawn with program VESTA.¹⁾

質例としては $CuAlO_2$, $CuGaO_2$, $CuFeO_2$, $AgAlO_2$ 等が挙げられる。また1970年, 80年代には単結晶合成の報告^{3,4)}もされている。しかしながら当事は本物質の持つ機能の存在が知られておらず, 15~16年間は研究がほとんど進展していなかった。

1997年になってKawazoeらは独自の材料設計指針を用いて $CuAlO_2$ がp型透明導電体となり得ることを提案, 実際に薄膜を合成し, 本物質のp型透明導電性の実証に成功した。⁵⁾ 本報告以来, デラフォサイト構造を対象とする多数の研究報告がなされ, $CuInO_2$ を用いた透明ダイオードの試作,⁶⁾ 3元触媒としての応用の試み,⁷⁾ 熱電変換材料としての評価, Mサイトに磁性金属イオンを入れた $CuFeO_2$ の磁性の研究,⁸⁾ 同サイトに希土類イオンを入れた物質の発光特性の研究⁹⁻¹¹⁾等がなされている。

またKudoらはホール伝導が Cu^+ と O^{2-} のダンベル構造

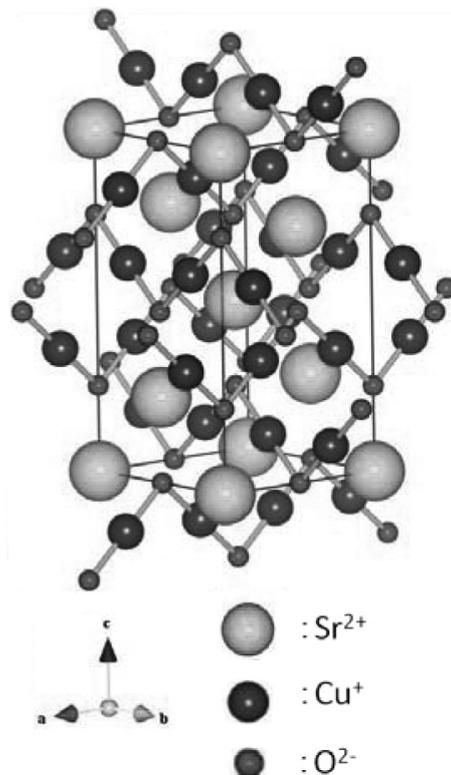


Fig.2 Structure of $SrCu_2O_2$ drawn with program VESTA.¹⁾

から構成される軌道で発生するという上記の指針に従い, **Fig.2**に示すように $Cu-O-Cu$ のジグザグ状チェーンを含む $SrCu_2O_2$ がp型透明導電体となることを提案, 実際に薄膜を合成し本物質のp型透明導電特性を確認した。¹²⁾ またOhtsらは ZnO と $SrCu_2O_2$ の積層薄膜構造を作製し, 紫外線発光ダイオードの試作に成功している。¹³⁾

さて本物質群は空气中, 常温では平衡論的に不安定¹⁴⁾な Cu^+ を含んでおり, 常温・常圧で安定に存在するのは, 分解速度が遅く速度論的に安定であるためである。平衡論的には常温・常圧力では本物質は不安定であり, 長期にわたる使用に耐えるか否かを評価するためには, 分解反応の解明およびその速度の評価が必要不可欠である。特に3元触媒や熱電半導体としての応用にあたっては, 材料が高温にさらされることになること, また焼結体, 単結晶, 薄膜のいずれの合成にあたって, 高温プロセスは経由することより, 高温での速度論的安定性の情報は良質試料合成のため重要となる。しかしながら $CuAlO_2$ および $CuGaO_2$ の平衡論的安定性を実験的に評価した研究は見受けられるものの,^{15,16)} 速度論的安定性を評価した例はない。

本稿ではCuAlO₂およびCuGaO₂の空気中での速度論的安定性を熱天秤を中心に評価した結果を紹介する。¹⁷⁾ またSrCu₂O₂については様々な酸素分圧下で速度論的安定性の評価を行った結果¹⁸⁾を紹介,本物質とデラフォサイト系酸化物の安定性の違いの原因を考察する。また実験的に測定された平衡論的安定性と熱力学計算から求めたものの比較を行い,両者の乖離の原因についても考察した。

2. 分解反応の解明

熱力学計算による平衡論的安定性の評価,および分解反応の速度を明確にするには,分解反応の化学反応式を明確にする必要がある。本研究ではCuAlO₂およびCuGaO₂多結晶焼結体単相を各々,空気中900℃および700℃で12時間熱処理し,生成物をX線回折により同定した。またSrCu₂O₂はH₂Oにより分解を受けるとの報告があったため,乾燥したN₂とO₂ガスを酸素分圧0.2 atmとなるよう混合した気流中,600℃で24時間熱処理し,生成物を同様に同定した。

熱処理後,全ての試料は黒色に変化した。これはCuが酸化されたことに対応する。X線回折測定の結果,CuAlO₂はCuOと逆スピネル構造をとるCuAl₂O₄に,CuGaO₂はCuOとCuGa₂O₄に,SrCu₂O₂はCuOとSr₁₄Cu₂₄O₄₁に変化したことが判った。従って空気中での酸化分解は以下の反応式のように表わされる。



これらの反応は酸化反応であるので,平衡論的には低温ほどCuM₂O₄またはSr₁₄Cu₂₄O₄₁が生成しやすい。従って空気中,室温でこれらp型透明導電体が安定であるのは(1)および(2)の反応が遅いためと結論できる。

3. 熱天秤(TG)による酸化分解反応速度の評価

酸化分解反応(1)および(2)は重量増加を伴うため,熱天秤(TG8120, Rigaku Co., Ltd.)による重量の経時変化測定より反応速度の解析が可能である。

TGに20~40 mgの試料をセットした後,100℃min⁻¹で測定温度まで昇温した。測定温度に到達すると温度を保持し,重量の経時変化を記録した。反応が起こらなければ重量は変化せず,速ければ短時間で飽和値となる。反応が遅ければ飽和に到達する時間は長くなる。

なお本研究では,測定前の粉末試料の粒径分布はほぼ一定であることをレーザー粒度分布計で確認しており,粒径の差による酸化反応速度の違いは無視できると考えた。**Fig.3(a), (b)**に空気中,様々な温度において測定したCuAlO₂およびCuGaO₂の重量経時変化曲線を示す。**Fig.3(c)**

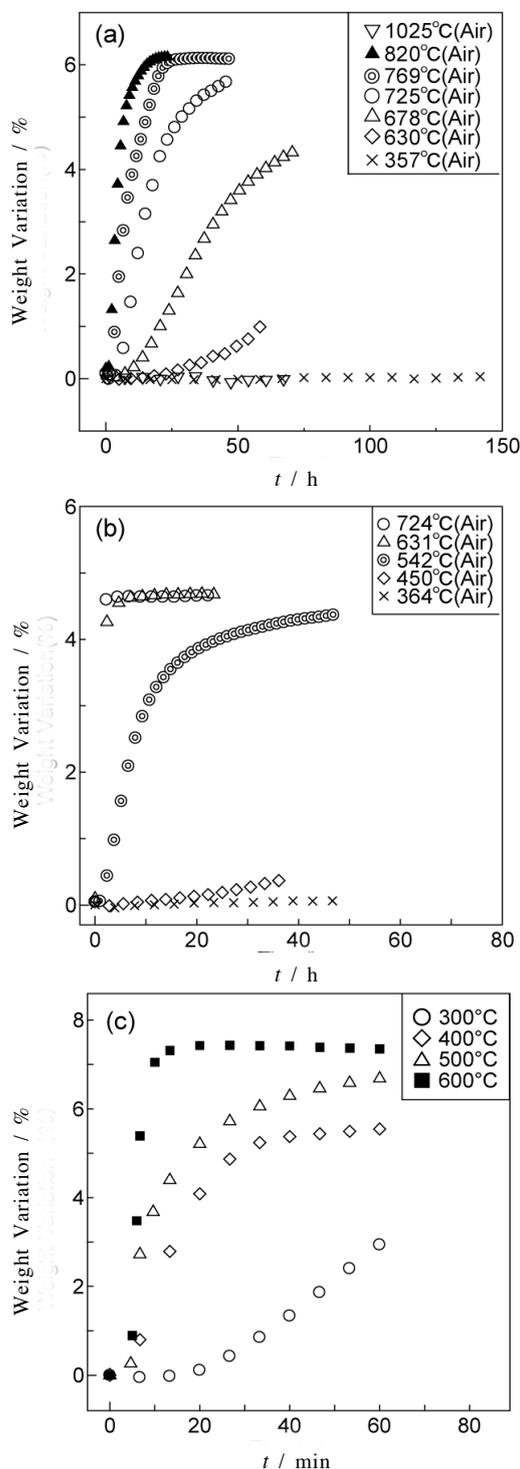


Fig.3 Time dependence of weight of (a) CuAlO₂, (b) CuGaO₂ and (c) SrCu₂O₂ powder at various temperatures in air.

には酸素分圧0.2気圧下でのSrCu₂O₂の重量経時変化曲線を示す。

CuAlO₂の場合、357℃では反応が見られないが、630℃以上で(1)に示す酸化反応がおき、温度上昇とともにその速さは増大する。769℃および820℃では重量の飽和が観測され、その値は約6.2%となった。これは(1)式から計算される飽和値、6.5%と良い一致を示した。また820℃でも30mg程度の試料を完全に酸化するには15時間以上必要であり、(1)の反応は極めて遅いことも分かった。1025℃では重量増加が観測されなかったが、これは後述の通り、平衡論的に安定な条件になっているためと考えられる。

CuGaO₂では450℃で重量増が観測され、温度上昇とともに反応速度の増大が観測された。また飽和値は4.8%と(1)式の反応が完結した場合の計算値4.8%と一致した。さらに724℃では0.5時間程度で飽和に達することより、CuGaO₂の酸化分解速度はCuAlO₂のものよりも速いことが判明した。また空気中では平衡論的に安定な温度は観測されず、1200℃の実験では試料の溶解が確認された。

SrCu₂O₂では300℃という低い温度で重量増が観測され、600℃では10分強で飽和値7.4%に達した。反応式(2)から予想される飽和値は7.9%であることから、本反応式が妥当であり、反応式(1)と比較して反応速度が速いことが結論できる。

4. 反応速度定数の解析と活性化エネルギー

Fig.3に示す重量の経時変化から定性的に分解反応の速さを比較することは可能であるが、より反応速度を定量的に評価するために、粗削りではあるが以下の解析を試みた。反応式(1)の反応速度 v が、下記のように単純な一次反応として表現できると仮定する。

$$\begin{aligned} v &= -d[\text{CuMO}_2]/dt = k'P(\text{O}_2)[\text{CuMO}_2] \\ &= k[\text{CuMO}_2] \end{aligned} \quad (3)$$

k は反応速度定数であり、最後の等式は酸素分圧が一定であることによる。CuMO₂の初期濃度を A として(3)を解くと各々の濃度の時間依存性は以下ようになる。

$$\begin{aligned} [\text{CuMO}_2] &= A \exp(-kt), \\ [\text{CuO}] &= [\text{CuM}_2\text{O}_4] = A \{1 - \exp(-kt)\}/2 \end{aligned} \quad (4)$$

ここで時間 t および飽和時の重量変化を Δw および Δw_{sat} とすると、反応率 α は $\alpha = \Delta w/\Delta w_{\text{sat}}$ よりFig.3のデータから算出できる。また(3)を用いた簡単な計算から反応率は

$$\alpha = 1 - \exp(-kt) \quad (5)$$

と表現できる。従ってFig.3の縦軸より α を算出し、横軸が時間、縦軸が $\ln(1 - \alpha)$ のグラフを作成すると、傾き $-k$ の

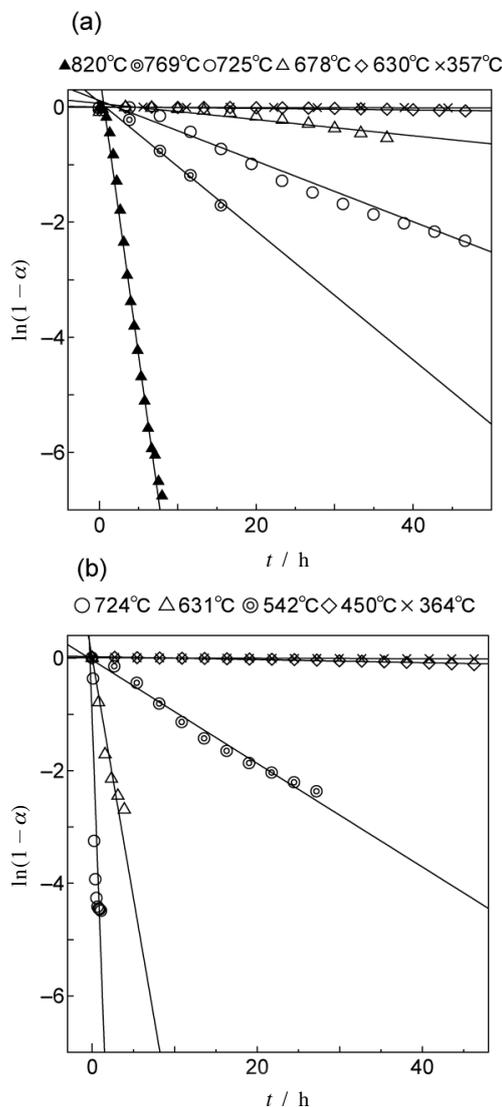


Fig.4 Dependence of $\ln(1 - \alpha)$ on time for (a) CuAlO₂ and (b) CuGaO₂ at various temperatures in air.

直線がFig.4(a)および(b)のように得られる。

両者ともに直線関係が観測され、本解析は酸素供給、表面反応、拡散過程を分けていないという粗いものではあるものの、(3)で表現される一次反応という仮定が適用可能であることが分かった。傾きから反応速度定数を計算し、アレニウスプロットにまとめたものをFig.5に示す。CuAlO₂、CuGaO₂いずれの場合も直線関係が成立し、分解酸化反応の活性化エネルギーが計算可能であることが示され、CuAlO₂では266 kJ mol⁻¹、CuGaO₂では128 kJ mol⁻¹となった。これはCuAlO₂の速度論的安定性がCuGaO₂よ

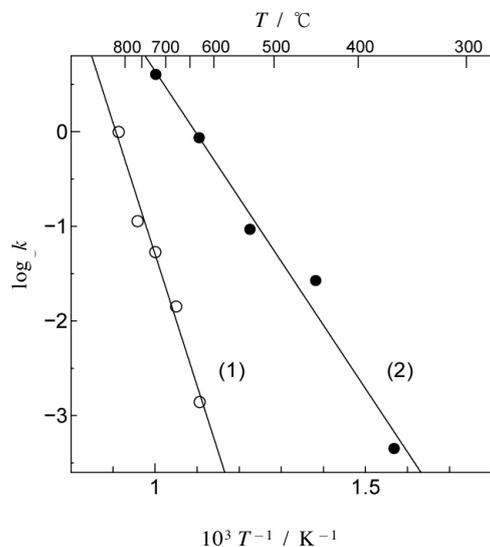


Fig.5 Arrhenius plot of rate constant, k , of the reaction (1) $4\text{CuAlO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuAl}_2\text{O}_4$ (open circle) and (2) $4\text{CuGaO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuGa}_2\text{O}_4$ (closed circle) in air.

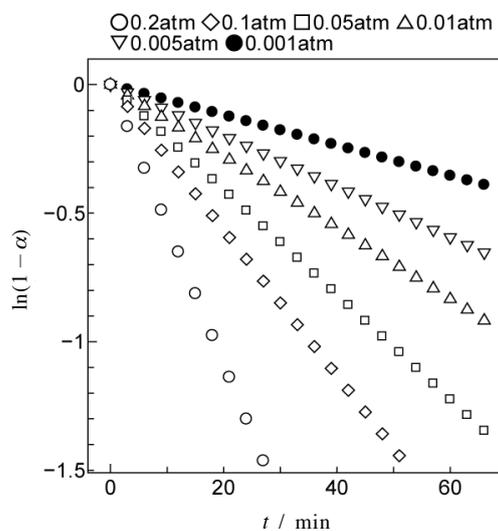


Fig.7 Dependence of $\ln(1-\alpha)$ on time for SrCu_2O_2 at 400°C under various oxygen partial pressures.

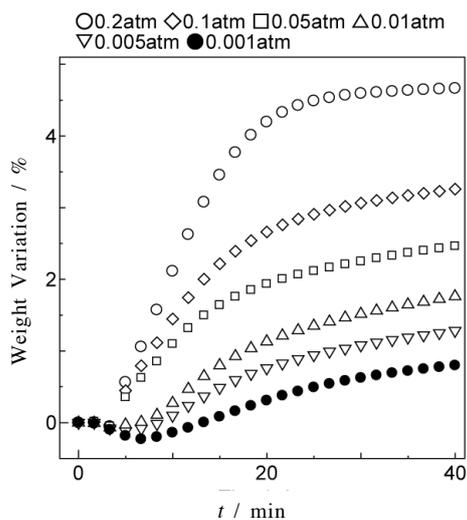


Fig.6 Time dependence of weight of SrCu_2O_2 powder at 400°C under various oxygen partial pressures.

りも高いことを示している。活性化エネルギーが温度によらず一定と仮定、薄膜合成や3元触媒として使用される代表的温度である 300°C での反応速度定数を求め、 CuAlO_2 および CuGaO_2 の安定性を見積もった。反応率 1% に達するまでに CuAlO_2 は 50 万年と半永久的に安定との結果になったが、 CuGaO_2 は約 8 日と長期安定性に欠けることが分かった。

また SrCu_2O_2 の酸化反応速度についても以下の式を仮定して解析を行った。

$$v = -d[\text{SrCu}_2\text{O}_2]/dt = k'P(\text{O}_2)^{17/28}[\text{SrCu}_2\text{O}_2] = k [\text{SrCu}_2\text{O}_2] \quad (6)$$

本反応モデルでは CuMO_2 の場合と同様に横軸を時間、縦軸を $\ln(1-\alpha)$ のグラフを用いれば k を求めることができる。さらに **Fig.3(c)** に示す通り、本物質の場合は CuMO_2 系の場合と比較して反応速度が速いため、酸素分圧を小さくしても重量経時変化を測定することが可能であった。**Fig.6** に 400°C における SrCu_2O_2 の重量経時変化曲線、**Fig.7** に $\ln(1-\alpha)$ の時間依存性を示す。測定中の酸素分圧は $0.2 \text{ atm} \sim 0.001 \text{ atm}$ である。酸素分圧の低下に伴って反応速度が低下していることがわかる。**Fig.7** の傾きから k を算出し、酸素分圧の $17/28$ 乗に対してプロットすると **Fig.8** に示すように直線関係が得られた。この傾きが k' に対応している。

上記のようにして $300 \sim 600^\circ\text{C}$ での k' を求め、アレニウスプロットにまとめたものを **Fig.9** に Δ で示す。散らばりはあるものの、大局的には直線関係が観測され、反応 (2) の活性化エネルギーは 66 kJ mol^{-1} となった。この値は反応 (1) の活性化エネルギーより小さく、 SrCu_2O_2 が (2) 式に従って分解する速度がより速いことを示している。また CuMO_2 の場合、

$$k'P(\text{O}_2) = k$$

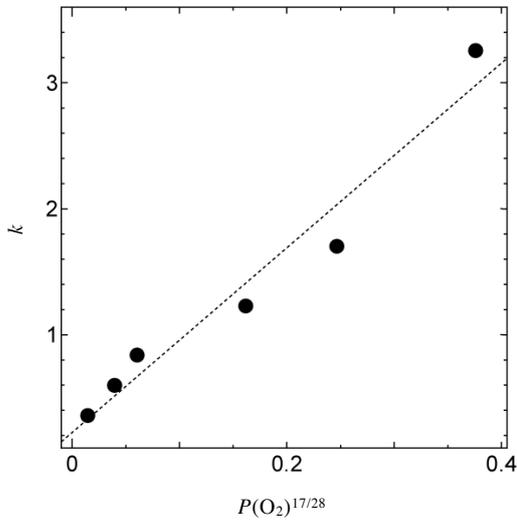


Fig.8 Dependence of rate constant, k , of reaction (2) at 400 °C on $P(\text{O}_2)^{17/28}$. Almost linear relationship was observed.

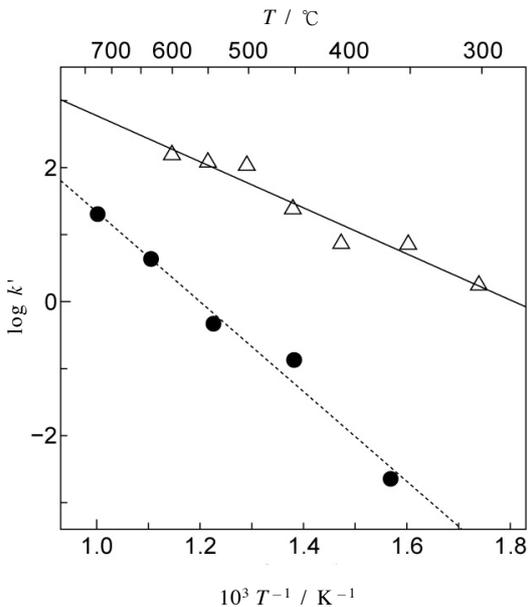


Fig.9 Arrhenius plot of rate constant, k' , of the chemical reaction represented as $28\text{SrCu}_2\text{O}_2 + 17\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + 8\text{CuO}$ (Δ) and $4\text{CuGaO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuGa}_2\text{O}_4$ (\bullet)

の両辺の対数を取り, $P(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}$ を代入すると

$$\log k' \approx \log k + 0.699$$

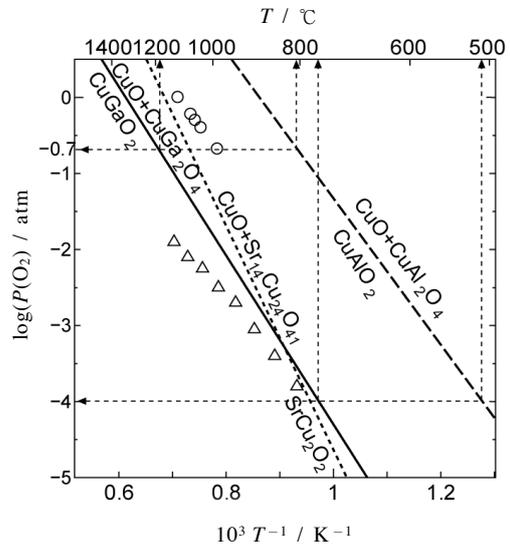


Fig.10 Ellingham diagrams of reactions (1) $4\text{CuAlO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuAl}_2\text{O}_4$ (dashed line), (2) $4\text{CuGaO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuGa}_2\text{O}_4$ (solid line) and (3) $28/17\text{SrCu}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2/17\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + 8/17\text{CuO}$ (dotted line) calculated by using program MALT-2.¹⁹⁾ Temperatures and $\log P(\text{O}_2)$ where three phases of CuAlO_2 - CuAl_2O_4 - CuO coexist, proposed by Jacob and Alcock¹⁵⁾ and CuGaO_2 - CuGa_2O_4 - Cu_2O by Gall and Cann¹⁶⁾ are represented by circles and triangles, respectively.

となり, 単純にはFig.5の縦軸をずらせば反応式(1)と(2)の反応速度定数 k' が比較可能となる。Fig.9に上記の方法で求めた CuGaO_2 の酸化反応の $\log k'$ を●で示す。600 °Cでも SrCu_2O_2 の分解反応は CuGaO_2 よりも1桁以上速いということになる。これはアルカリ土類金属である Sr^{2+} が存在するため, 酸化物中の O^{2-} の塩基性が高くなりCuが高い価数を取りやすくなるためと考えられる。

5. 平衡論的安定性の評価

前章までに述べられていることはp型透明導電性酸化物の速度論的安定性の評価である。これ以外に平衡論的に本物質系が安定な領域を決定することは材料合成や信頼性評価に必要不可欠である。特に様々なガス下での平衡論的安定性の評価には熱力学計算が便利である。本章では熱力学計算プログラムMALT2¹⁹⁾を用いて(1)および(2)式の平衡が成立する温度と酸素分圧の関係を評価した。Fig.10に上記平衡が成立するラインを計算したエリンガム図を示す。酸素分圧上昇または温度低下に伴い, CuO と CuM_2O_4 また

は $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の混合物に分解しやすくなることが分かる。また CuAlO_2 が安定な領域が CuGaO_2 の安定領域よりも広く、速度論的のみならず平衡論的にも CuAlO_2 の方が CuGaO_2 よりも安定性が高いことがわかった。また SrCu_2O_2 の安定領域は CuGaO_2 と同等であり、平衡論的には安定性に大きな差はないことが示唆された。

空气中、 $\log(P(\text{O}_2)/\text{atm})=-0.7$ ではおよそ 800°C 以下で CuAlO_2 は CuO と CuAl_2O_4 に分解する方が安定であるが、 1000°C 程度では平衡論的に安定であることが示され、**Fig.3(a)**の結果と対応が見られた。また CuGaO_2 が空气中で平衡論的に安定であるのは 1200°C 以上となり融点を超過してしまうため、本物質は空气中での合成は不可能であることが示された。これは空气中では平衡論的に安定な温度領域が見られなかった**Fig.3(b)**の結果とも対応した。

窒素気流中では $\log(P(\text{O}_2)/\text{atm})$ は -4 程度まで低下するため、**Fig.10**より CuGaO_2 の安定な温度は 800°C 以上と空气中の場合と比べて拡大することがわかる。これは窒素気流下、 1100°C の熱処理で CuGaO_2 が合成可能であったことに一致した。

SrCu_2O_2 については $850\sim 900^\circ\text{C}$ 、窒素気流中で合成がなされており、本条件は SrCu_2O_2 の安定領域となっている。また $400\sim 600^\circ\text{C}$ では酸素分圧を 10^{-3} 気圧まで低下させても(2)の反応がおこることが示され、**Fig.6**～**Fig.8**の結果と対応した。

Fig.10には従来報告されている CuAlO_2 - CuAl_2O_4 - CuO 共存点¹⁵⁾(○)および CuGaO_2 - CuGa_2O_4 - Cu_2O 共存点¹⁶⁾(△)も示す。これらのデータは起電力法により測定された実験値である。 CuGaO_2 系は計算値とほぼ対応しているが、 CuAlO_2 系では傾きは一致しているものの、計算値と実験値には大きなずれが観測された。これは CuGaO_2 の酸化分解反応は十分に速く、平衡状態の測定が容易であるが、 CuAlO_2 の反応は**Fig.3**に示す通り非常に遅いため、平衡状態の測定が難しいためと考えられる。

6. 結びとして

p型透明導電性酸化物は、従来材料にはない高機能性を示すものとして期待されている。そのため、これまでは機能探索・開発に研究が偏り気味であり、応用や合成に必要な不可欠である安定性、特に長期安定性の評価は後手に回ってきた感がある。本研究ではクラシックな熱天秤、粗い速度論解析および熱力学計算によって、本物質群を材料として合成・使用する場合に注意すべきポイントを明らかにでき、本当に実用化できるのか否かの評価への第一歩を踏み出したものと考えている。

今後、表面積を規定した試料の合成、およびこれの使用による反応機構の明確化、他のデラフォサイト構造をとる機

能性材料の安定性の解明など、まだ多くの研究テーマが残っており、熱分析・熱力学計算が大いに貢献することが期待できる。

謝 辞

本解説は日本大学大学院総合基礎科学研究科、桑川 悠、杉本隆之、日本大学文理学部、遠藤 聡、及川絵梨、平井基裕、小林佑樹、柳川敦実 氏らの研究をベースにしているものである。またレーザー粒度分布計使用の許可をいただいた日本大学文理学部地球システム科学科、遠藤邦彦教授に感謝する。

文 献

- 1) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **41**, 653 (2008).
- 2) H. Hahn and C. Lorent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 271, (1955).
- 3) R. D. Shannon, D. B. Rogers, and C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **10**, 713 (1971).
- 4) T. Ishiguro, A. Kitazawa, N. Mizutani, and M. Kato, *J. Solid State Chem.* **40**, 170 (1981).
- 5) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature* **389**, 939 (1997).
- 6) H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, Kawazoe, and H. Hosono, *Solid State Commun.* **121**, 15 (2002).
- 7) S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, and S. Nakata, *Appl Catal B: Environmental* **89**, 183 (2008).
- 8) H. Takahashi, Y. Motegi, R. Tsuchigane, and M. Hasegawa, *J. Mag. Mag. Mater.* **272**, 216 (2004).
- 9) A. Jacob, C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, J. P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, and M. Elaamni, *Solid State Commun.* **103**, 529 (1997).
- 10) N. Tsuboi, T. Hoshino, H. Ohara, T. Suzuki, S. Kobayashi, K. Kato, and F. Kaneko, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 2134 (2005).
- 11) F. Fujishiro, M. Murakami, and T. Hashimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118**, 1217 (2010).
- 12) A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 220 (1998).
- 13) H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, *J. Appl. Phys.* **89**, 5720 (2001).
- 14) T. Hashimoto, H. Koinuma, and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1685 (1991).
- 15) K. T. Jacob and C.B. Alcock, *J. Amer. Ceram. Soc.* **58**, 192 (1975).
- 16) R. B. Gall and D. P. Cann, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*

- 24, 143 (2003).
- 17) Y. Kumekawa, M. Hirai, Y. Kobayashi, S. Endoh, E. Oikawa, and T. Hashimoto, *J. Thermal Anal. Calorimetry* **99**, 57 (2010).
- 18) T. Sugimoto, A. Yanagawa, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta*, DOI: 10.1016/j.tca. 2011.03.002 (2011).
- 19) H. Yokokawa, S. Yamauchi, and T. Matsumoto, *Calphad* **26**, 155 (2002).

要 旨

p型透明導電性酸化物, CuAlO_2 , CuGaO_2 および SrCu_2O_2 について高温での速度論的安定性および平衡論的安定性を熱天秤・X線回折測定および熱力学計算により評価した。空气中, 高温ではCuが酸化され CuO と CuM_2O_4 (M: Al, Ga) および CuO と $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の混合物に分解することがわかった。本分解反応の速度は一次反応で表現でき, 反応速度定数および活性化エネルギーを算出したところ, 速度論的安定性が高い順に CuAlO_2 , CuGaO_2 , SrCu_2O_2 となった。分解反応のエリಂಗム図を作成したところ, 平衡論的

に安定な温度・酸素分圧領域は CuAlO_2 は CuGaO_2 や SrCu_2O_2 よりも広いこと, 空气中で CuAlO_2 , CuGaO_2 , SrCu_2O_2 は 800°C , 1200°C , 1140°C 以下では平衡論的に不安定であり, 反応速度が十分に速ければ分解することがわかった。酸素分圧が低下すれば分解温度は低下し速度論的にp型透明酸化物が安定となることが期待できるが, SrCu_2O_2 の場合は 400°C , 酸素分圧 10^{-3} 気圧下でも反応が速く, 分解が観測された。



橋本拓也 Takuya Hashimoto

日本大学文理学部物理生命システム科学科, Department of Integrated Sciences in Physics and Biology, College of Humanities and Sciences, Nihon University

TEL. 03-5317-9386, FAX. 03-5317-9432, E-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp, 研究テーマ: エネルギー材料化学, 結晶化学, 化学熱力学

趣味: サッカー, 武道一般