

原著論文

SrCl₂ フラックスからの SrSnO₃ 結晶の育成

是津信行^{1,2}, 清水康介¹, 我田 元¹, 大石修治¹, 手嶋勝弥^{1,2,*}

¹信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

²信州大学環境・エネルギー材料科学研究所, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Growth of SrSnO₃ Crystals from a SrCl₂ Flux

Nobuyuki ZETTSU^{1,2}, Kosuke SHIMIZU¹, Hajime WAGATA¹, Shuji OISHI¹, Katsuya TESHIMA^{1,2,*}

¹Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553

²Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553

Received April 29, 2014; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

SrSnO₃ with perovskite-type structure was grown from a SrCl₂ flux at various solute concentrations. In case of solute concentrations of 30 mol% and 40 mol%, cubic-shaped SrSnO₃ crystals were grown without impurity phases. The results indicated that Sr(NO₃)₂, used as Sr source, also acted as a part of flux because Sr(NO₃)₂-SrCl₂ mixed flux is able to have much lower melting point compared to each solo flux. As a comparative study, SrSnO₃ particles were synthesized without flux (by solid-state-reaction method), which resulted in undefined shaped particles of SrSnO₃ with a number of impurity phases. SrSnO₃ crystal layers were successfully fabricated by flux coating method basing on the results of the above flux-grown crystals.

Key Words: SrSnO₃, Perovskite Structure, Flux Growth, Flux Coating Method

1. 緒言

ペロブスカイト型構造をもつ複合酸化物(ABO₃)は、誘電性、超伝導性、イオン伝導性、磁気特性、発光特性、光触媒特性など様々な特性をもち、多くの注目を集めてきた。スズ酸ストロンチウム(SrSnO₃)はペロブスカイト型複合酸化物のひとつである。斜方晶系に属し、空間群 *Pbnm* で表され、格子定数は $a = 5.7082(3) \text{ \AA}$, $b = 5.7035(3) \text{ \AA}$, $c = 8.0659(6) \text{ \AA}$ である[1]。Fig.1 に示すように、Sn は八面体サイトに位置し、SnO₆ 八面体はそれぞれ互いに頂点共有して連結されている。Sr は SnO₆ 八面体がつくる間隙の十二配位サイトを占有する。一般に、SrSnO₃ のバンドギャップは 4.27 eV であり、絶縁性を示す[2]。他の金属を添加することでさまざまな物性を示すため、ガスセンサー[3]、リチウムイオン電池負極材料[4]あるいは水分解用光触媒[5]などへの応用研究が進められている。また近年、スズドープ酸化インジウム(Tin-doped Indium Oxide, ITO)の代替材料として、透明導電材料への応用も研究されている。ペロブスカイト型構造をもつ透明導電材料としては、*n* 型の Nb ドープ SrTiO₃ などが知られている。しかし、SrTiO₃ は、伝導帯下端が主に局在化した Ti3*d* 軌道から成るため、電子の有効質量が大きい。そのため、*n* 型 SrTiO₃ では電子移動度が低くなる[6,7]。これに対し、SrSnO₃ や BaSnO₃ では、密度汎関数法によるバンド構造計算によると、伝導帯下端が非局在化した Sn5*s* 軌道から成り、電子有効質量が小さくなるとの報告がある[8]。また、ペロブスカイト構造では、A サイトあるいは B サイトのイオンをイオン半径の近い金属イオンで置換(あるいはドープ)でき、キャリア濃度を制御しやすいという利点がある。SrSnO₃ に関して言えば、Sr の一部をイオン半径の比較的近い La や Nd と置換すること[2,8]や、Sn の一部をイオン半径の近い Sb と置換することで *n* 型半導体となり[2]、電子密度を増加させることができる。

上述の応用には、高品質な SrSnO₃ 結晶が必要である。これは結晶の低欠陥化により、電子・イオンの拡散あるいは伝導がスムーズになると考えられるためである。SrSnO₃ は通常、固相反応法[9]、ゾルゲル法[10]、錯体重合法[11]あるいは前駆体の熱分解[5]などで合成されている。これらの手法は操作の簡便さ、組成均一性、低温合成、高結晶性などそれぞれ長所がある。これらの手法と比較し、溶液法の一つであるフラックス法は、高品質な結晶を簡便な手法で育成できることを

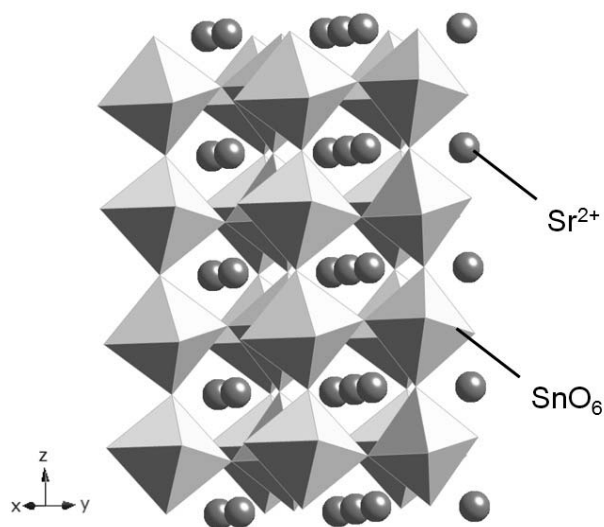


Fig.1 Crystal structure of SrSnO₃.

特長とする。なお、これまでに SrSnO_3 結晶をフラックス法で育成したという報告例は見当たらない。本研究では、フラックス法による SrSnO_3 結晶の育成を目的とし、育成条件の結晶形状・結晶相への影響を調査した。近年、我々の研究グループでは結晶層 (= 薄膜) 形成技術としてフラックスコーティング法を提案している [12,14]。フラックスコーティング法はフラックス結晶育成の概念に基づく結晶層作製技術であり、塗布工程に印刷技術を使用できるなどの利点を備える。今回は、将来的な SrSnO_3 のデバイス応用を見据え、フラックスコーティング法による結晶層形成も試みた。

2. 実験方法

2.1 フラックス法による SrSnO_3 結晶の育成

SrSnO_3 結晶の育成には Sr 源として硝酸ストロンチウム ($\text{Sr(NO}_3)_2$, 和光純薬工業製, 試薬特級) を選択した。Sn 源として、酸化スズ (SnO_2 , 和光純薬工業製, 99.9 %) を選択した。フラックスには、目的結晶と共通の陽イオン (Sr^{2+}) をもつ塩化ストロンチウム (SrCl_2 , 和光純薬工業製, 95.0 %) を選択した。

溶質濃度を 1, 10, 20, 30, 40, 50 および 100 mol% となるよう試料を調製し、乳鉢にて乾式混合した。これらの試料を白金のつぼに充填し、電気炉内で加熱、保持および冷却した。なお、昇温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、保持温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間 5 h および冷却速度 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。その後、白金のつぼを電気炉内から取り出し、温水中でフラックスを溶解除去した。取り出した結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM: JCM-5700, 日本電子) により観察し、結晶相を粉末 X 線回折装置 (XRD: Mini Flex II, リガク) により同定した。また、SEM 画像を利用して、結晶サイズを各条件でそれぞれ無作為に 50 個計測し、その平均値を平均結晶サイズとした。詳細な実験条件を Table 1 にまとめる。

Table 1 Growth conditions of SrSnO_3 crystals.

Run No.	Solute Conc. (mol%)	$\text{Sr(NO}_3)_2$ / g	SnO_2 / g	SrCl_2 / g	Holding Temp. / $^\circ\text{C}$
1	1	0.013	0.009	0.984	700
2	10	0.126	0.090	0.849	700
3	20	0.238	0.170	0.714	700
4	30	0.339	0.241	0.593	700
5	40	0.430	0.306	0.483	700
6	50	0.513	0.365	0.385	700
7	100	0.832	0.593	-	700

2.2 フラックスコーティング法による SrSnO_3 結晶層の作製

SrSnO_3 結晶育成での知見から、 SrSnO_3 結晶層形成には結晶成長の確認された条件を採用した。Sr 源として $\text{Sr(NO}_3)_2$ 、Sn 源として SnO_2 、フラックスとして SrCl_2 を選択し、溶質濃度を 30 mol% となるよう試料を秤量し、乾式混合した。上述の調合物とともに、 $10 \times 10\text{ mm}$ の c 面サファイア基板を容量約 30 cm^3 の白金のつぼに充填し、電気炉内に設置した。その後、加熱速度 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、保持温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間 5 h および冷却速度 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で加熱および冷却した。c 面サファイア基板を取り出し、温水中でフラックスを溶解除去した。作製した結晶層を SEM 観察し、結晶相を XRD で同定した。

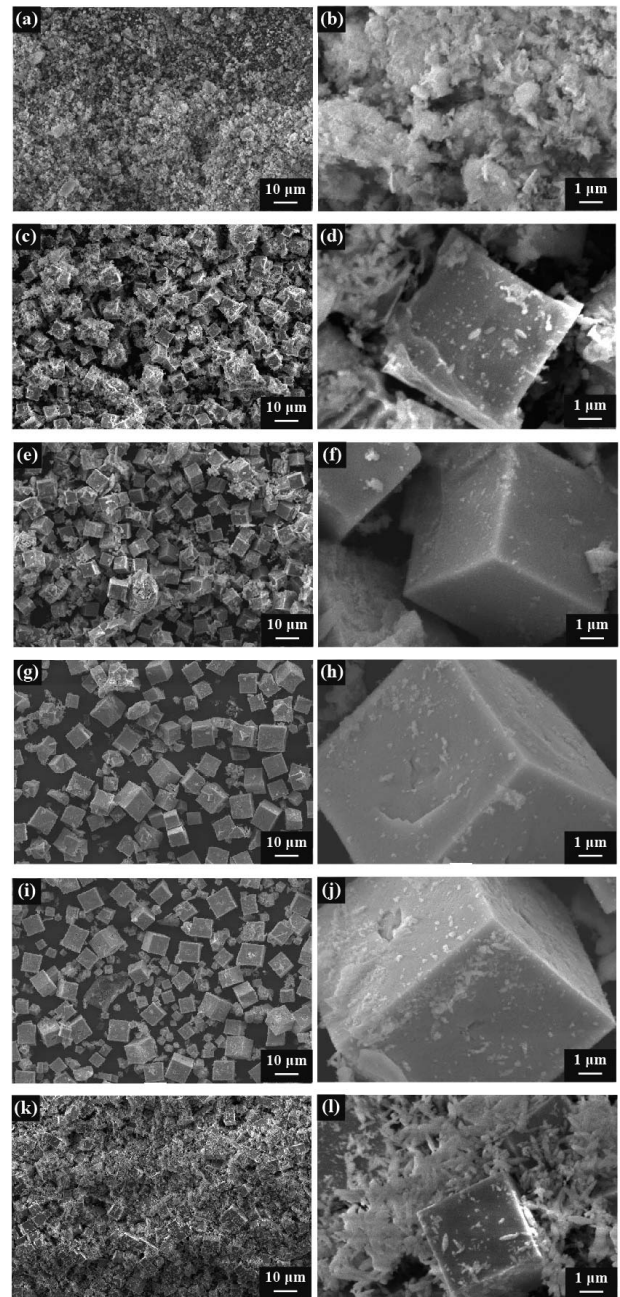


Fig.2 Low- and high-magnification SEM images of SrSnO_3 crystals grown at various solute concentrations of (a, b) 1 mol%, (c, d) 10 mol%, (e, f) 20 mol%, (g, h) 30 mol%, (i, j) 40 mol%, and (k, l) 50 mol%.

3. 結果と考察

Fig.2 に保持温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ とし、溶質濃度を 1, 10, 20, 30, 40 および 50 mol% と変化させて育成した結晶の SEM 像を示す。溶質濃度 1 mol% では自形の発達した結晶を得ることはできなかったが、溶質濃度 10, 20, 30, 40 および 50 mol% において立方体状の自形の発達した結晶を得ることができた。ただし、溶質濃度 10 および 50 mol% では不定形の結晶も数多く生成した。立方体状結晶の平均サイズは溶質濃度 10 mol% では $5.3\text{ }\mu\text{m}$ 、20 mol% では $5.9\text{ }\mu\text{m}$ 、30 mol% では $7.4\text{ }\mu\text{m}$ 、40 mol% では $6.4\text{ }\mu\text{m}$ となった。溶質濃度 1 および 10 mol% で

は溶質の供給量が少なく、十分に結晶成長が起こらず、結晶面が発達しにくかったと考えられる。また、溶質濃度 50 mol%では溶質の供給が過剰であり、フラックスへの溶質の溶解が十分起こらなかったため、不定形粒子の割合が増加したと考えられる。その中間の 20, 30 および 40 mol%では不定形粒子の生成が比較的抑えられ、自形の発達した結晶が主に生成したと考えられる。

各溶質濃度で育成した結晶の XRD パターンを Fig.3 に示す。いずれの溶質濃度においても目的の SrSnO_3 に起因する回折パターンを確認した。溶質濃度 1 mol%では SrCO_3 や SnO_2 などの不純物相が確認された。また、10 および 20 mol%でもわずかに SrCO_3 および SnO_2 の形成が確認された。未反応の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ が大気中の CO_2 と反応し、 SrCO_3 が形成したと考えられる。また、 SrSnO_3 生成に寄与しない SnO_2 が存在した場合、そのまま SnO_2 として残存すると考えられる。それ以上の溶質濃度である 30, 40 および 50 mol%では、 SrSnO_3 が単相として得られた。特に、溶質濃度 30 および 40 mol%では SrSnO_3 は明確な 220 配向を示した。比較的サイズの大きい、面発達した結晶が得られているため、XRD 測定試料作製時に結晶が配向し、それが XRD パターンに反映されたためと考える。実際、不定形粒子が数多く観察された溶質濃度 50 mol%の XRD パターンでは、結晶配向は観察されなかった。以上の結果、溶質濃度 30 および 40 mol%において、比較的サイズの揃った立方体状の SrSnO_3 結晶を育成できるとわかった。

また、フラックスの効果を確認するため、溶質濃度 100 mol%(フラックスなし、固相反応法)の条件で結晶を育成した。得られた結晶の SEM 画像を Fig.4 (a,b) に示す。溶質濃度 100 mol%の場合、立方体状結晶は生成せず、不定形の粒子のみが生成するとわかった。Fig.4 (c) に溶質濃度 100 mol%にて作製した粒子の XRD パターンを示す。目的相の SrSnO_3 も観察されたが、不純物相に該当する SnO_2 および SrCO_3 などを含む複数の回折線が観察された。これは、溶媒となるフラックスが存在しないため、固体中の物質拡散が反応速度を支配する。その結果、系全体で均一に反応しなかったと考える。ただし、フラックスなしでも目的相が生成しているため、フラックスが存在する条件でも固相反応とフラックス育成が同時に進行している可能性もある。例えば、50 mol%という比較的高い溶質濃度条件でも立方体状の結晶が観察されているが、これは、固相反応による目的相の粒子生成とフラックスによる粒子表面での原子拡散が促進されたためとも考えられる。あるいは、溶質として供給した $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ がフラックスとして働いた可能性もある。 SrCl_2 の融点は 875°C であり、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の融点は 645°C である。 SrCl_2 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 系では、共晶組成 SrCl_2 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 54 : 46$ のときの共晶温度は 482°C である [15]。そのため、保持温度 700°C においては、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ が溶質としてだけでなく、フラックスとしても働き、自形の発達した結晶が得られたと考えられる。実際、 SrCl_2 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 系の共晶組成に近い、溶質濃度 30 および 40 mol%で結晶の自形が発達していることから、液体状態が長時間保たれることによって、結晶成長が促進されたと考えられる。

次に、 SrSnO_3 結晶育成の知見を応用し、フラックスコーティング法による SrSnO_3 結晶層の作製を試みた。結晶層形成にあたっては、結晶育成で比較的良好な結果が得られた溶質濃度 30 mol%の条件を使用し、同じ組成の原料混合物にサファイア基板を浸漬させ、同様の条件で加熱することで結晶層を得た。作製した結晶層の表面 SEM 画像を Fig.5 (a) に示す。結晶粒子育成時と同様、立方体状結晶が生成し、それが基板表面を覆っていた。XRD パターン [Fig.5 (b)] にて、結晶層は

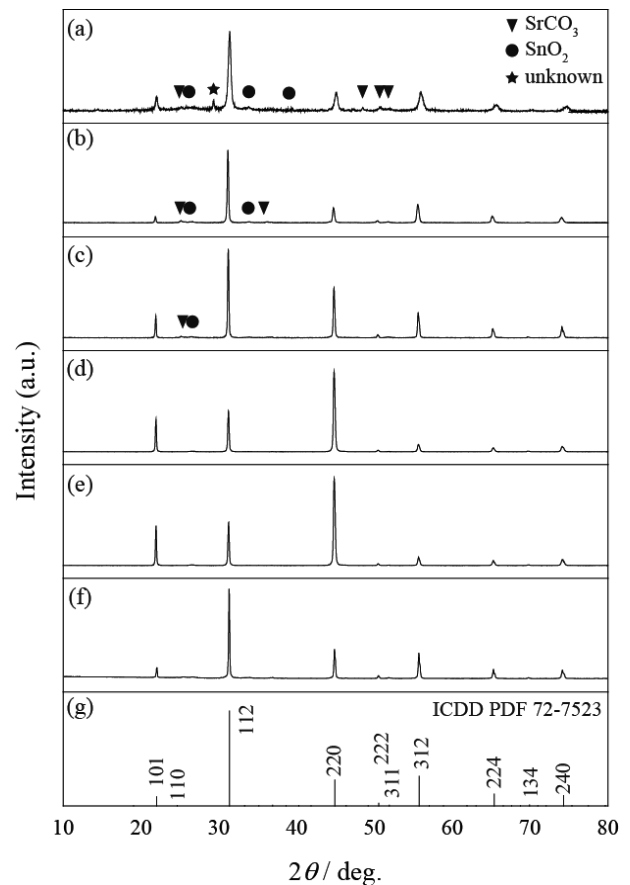


Fig.3 XRD patterns of SrSnO_3 crystals grown at various solute concentrations (a) 1 mol%, (b) 10 mol%, (c) 20 mol%, (d) 30 mol%, (e) 40 mol%, and (f) 50 mol%. ICDD PDF data of SrSnO_3 is shown as reference in (g). Main peaks of SrSnO_3 are indexed.

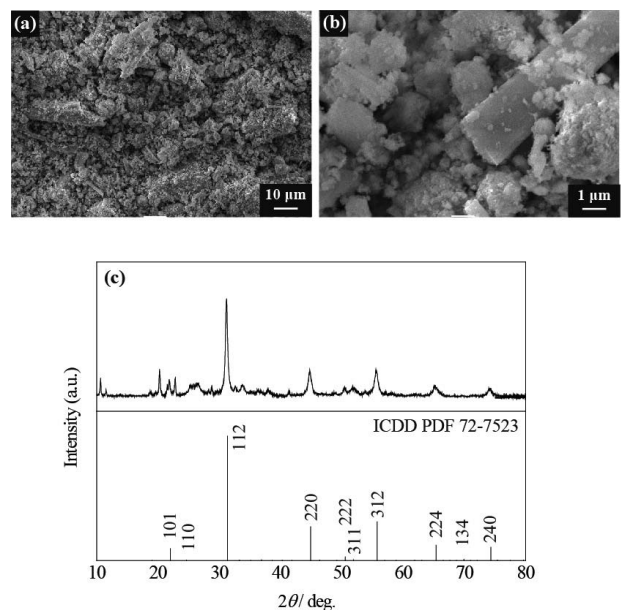


Fig.4 (a, b) Low- and high-magnification SEM images and (c) XRD pattern of SrSnO_3 synthesized at solute concentration of 100 mol% (solid-state-reaction method).

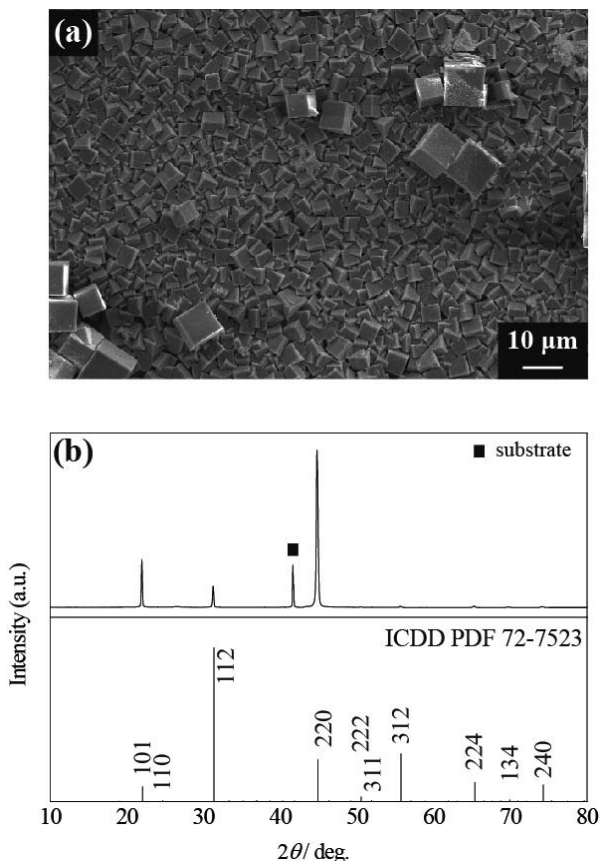


Fig.5 (a) Surface SEM image and (b) XRD pattern of a SrSnO_3 crystal layer.

SrSnO_3 であり、さらに 220 配向を示すことがわかった。これは立方体の角が表面に現れた構造に一致すると考えられる。

4. まとめ

SrCl_2 フラックスを用いて SrSnO_3 結晶を育成できた。また、フラックスコーティング法により、サファイア基板に結晶層を形成できた。溶質濃度 10, 20, 30, 40 および 50 mol% のとき、自形の発達した立方体状結晶が生成した。溶質濃度

10 および 50 mol%では不定形粒子の割合が多かったものの、溶質濃度 30 および 40 mol%では、微粒子の生成を抑制できた。フラックスを使用しない場合、さまざまな不純物の混じった自形の発達が乏しい不定形粒子が生成した。これらの結果、 SrCl_2 がフラックスとして有効に働くことで、立方体状の SrSnO_3 結晶が得られたと考える。ただし、フラックスの融点以下で自形の発達した目的結晶が得られているため、溶質として使用した $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ がフラックスとして働いた可能性も考えられる。

References

- 1) P. S. Beurmann, V. Thangadurai, *J. Solid State Chem.*, **2003**, *174*, 392.
- 2) Q. Liu, J. Dai, X. Zhang, G. Zhu, Z. Liu, G. Ding, *Thin Solid Films*, **2011**, *519*, 6059.
- 3) T. Ishihara, H. Fujita, Y. Takita, *Sensors and Actuators B*, **1998**, *52*, 100.
- 4) A. S. Tselesh, *Thin Solid Films*. **2008**, *516*, 6253.
- 5) D. Chen, J. Ye, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4585.
- 6) W.-J. Yin, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, Y. Yan, *Phys. Rev. B*, **2012**, *85*, 201201.
- 7) T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 113104.
- 8) H.-R. Liu, J.-H. Yang, H. J. Xiang, X. G. Gong, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 112109.
- 9) Z. Kotan, M. Ayvacikli, Y. Karabulut, J. Garcia-Guinea, L. Tormo, A. Canimoglu, T. Karali, N. Can, *J. Alloys and Compounds*, **2013**, *581*, 101.
- 10) N. Sharma, K. M. Shaju, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *J. Power Sources*, **2005**, *139*, 250.
- 11) C. P. Udawatte, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, **2000**, *128*, 217.
- 12) S. Suzuki, K. Teshima, T. Wakabayashi, H. Nishikiori, T. Ishizaki, S. Oishi, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 13847.
- 13) K. Teshima, H. Wagata, K. Sakurai, H. Enomoto, S. Mori, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 4890.
- 14) H. Wagata, T. Wakabayashi, S. Suzuki, M. Tanaka, H. Nishikiori, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 1187.
- 15) M. V. Takareva, A. G. Bergman, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1956**, *1*, 294.