HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	気相法によるSnO2結晶の成長におよぼす添加剤の影響
Author(s)	松下, 徹; 山井, 巌; 小平, 紘平 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 122, 41-47
Issue Date	1984-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41881
Type	departmental bulletin paper
File Information	122_41-48.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第122号（昭和59年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 122 (1984)

気相法によるSnO_2結晶の成長におよぼす添加剤の影響

松下　徹*　山井　巖**　小平紘平*
斉藤準二***　吉田諒一****

（昭和59年3月31日受理）

Effects of Additives on the Growth of SnO_2 Crystals by Vapor Phase Reaction Method

Toru MATSUSHITA, Iwao YAMAI, Kohei KODAIRA,
Junji SAITO and Ryoichi YOSHIDA

(Received March 31, 1984)

Abstract

SnO_2 needle crystals doped with Cr, V and Sb were successfully grown from the mixture of SnO_2 and tin metal powders by vapor phase reaction method. When doping additives are not reduced by tin metal, crystal growth occurred as well as in the case without additives, because the formation of SnO vapor can not be disturbed by the additives. The colors of crystals with Sb, V and Cr were grayish blue, yellow and light purple, respectively. The growth direction of these SnO_2 crystals was along the a-axis. The crystals with Sb showed a metallic conduction, while that with V showed a semiconductive conduction.

1. 緒　　言

気相成長法による単結晶の育成方法に関しては，既に数多くの報告がなされてきている。これらの方法はいずれも化学輸送法[1]あるいは気相分解法[2]であり，良好な単結晶を得るためには，長時間と複雑な実験操作を必要としている。これらの方法とは別に，還元，酸化反応を気相成長法に適用することにより，SnO_2粉末と金属錫粉末または黒鉛粉末の混合物から比較的短時間に長さ30 mm以上の無色透明なSnO_2針状結晶が得られ，さらにこの系にSb_2O_3粉末を添加すると灰青色の針状結晶が得られること，またV_2O_5粉末を添加すると黄色の針状結晶が得られること，およびこれらの針状結晶について2，3の性質を測定した結果については既に報告した[3,4]。

本報告ではSnO_2粉末と金属錫粉末との混合物に種々の酸化物（Sb_2O_3，V_2O_5，Cr_2O_3，CuO，PbO，ZnO，MnO_2）を添加した場合について，生成条件，生成状態を比較検討し，さらに得られた針状結晶の性状について検討した結果を報告する。

*　応用化学第5講座　　**名古屋工業大学窯業技術研究施設
***三菱化成工業㈱　　****通商産業省工業技術院北海道工業開発試験所

2. 実　　験

原料の SnO_2，金属錫および添加した酸化物は，いずれも市販の特級試薬を用いた。育成実験においては，試料容器として市販の2種類の寸法 87 mm ϕ×72 mm および 65 mm ϕ×54 mm の磁製坩堝を用い，前者の坩堝には 30 g の，後者の坩堝には 15 g の原料混合物(SnO_2＋Sn＋添加物)を入れて蓋をして用いた。原料混合物中の SnO_2/Sn 比は 75/25～67/33 の範囲とした。結晶育成装置としてはカーボランダム質発熱体を用いた電気炉を使用した。予め所定の温度(1200℃, 1250℃, 1300℃)に昇温してある電気炉に原料混合物の入った磁製坩堝を装入し，2時間保持して，SnO_2 結晶を生成させた後炉外に取り出し放冷した。

生成した結晶については顕微鏡観察，X 線回折，X 線回転写真並びにワイセンベルグ写真測定，EPMA 分析および電気抵抗測定を行い，その性状を比較検討した。

3. 結果および考察

3. 1 生成状態

SnO_2 と金属錫との混合物から生成した針状結晶は 1200℃，1250℃ および 1300℃ の各反応温度

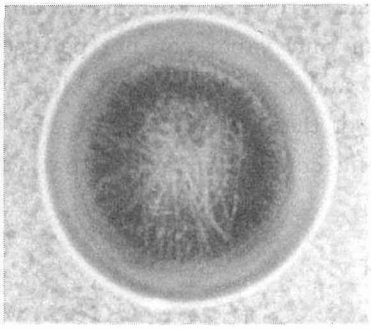

図 1　クロムをドープした SnO_2 系針状結晶の生成状態

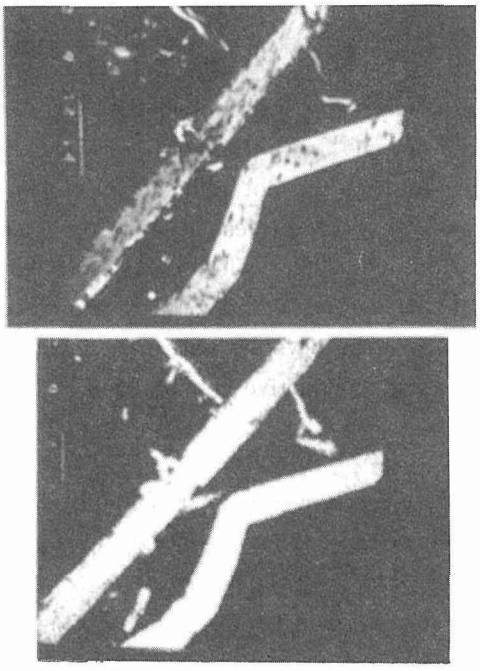

図 2　クロムをドープした SnO_2 系針状結晶の EPMA 分析（300 倍，径 30 μ）
(a)　反射電子組成像
(b)　SnL_α線像

において，いずれも既報[3]で図示したように坩堝の壁から中心方向へ，あるいは下部から上方部の方向に成長した。この混合物に対して Sb_2O_3,[3] V_2O_5[4] および Cr_2O_3 をそれぞれ 3～10 wt %添加した場合にも，良好な結晶が得られた。(SnO_2 70%＋Sn 30%)97%＋Cr_2O_3 3%の系について 1200℃，2時間加熱した場合の結晶生成の状態を図1に示した。しかしながら，CuO，PbO，ZnO および

MnO_2などを添加した場合には針状結晶はいずれも得られなかったので，これらの酸化物はSnO_2結晶の成長を妨げているものと考えられた。得られた針状結晶の長いものは40 mm程度であり，代表的な径は30～400 μ程度であった。図2には，図1に示したCr_2O_3を添加した系から生成したSnO_2系針状結晶のEPMA分析による反射電子組成像(300倍，径30 μ)および$SnL\alpha$線像(300倍，径30 μ)を示した。得られた針状結晶はSb_2O_3添加の場合は灰青色であり，V_2O_5の場合は黄色，さらにCr_2O_3の場合は淡紫色であった。

3. 2　生成反応

このように添加物を加えた場合の結晶成長が，その添加物の種類により異なることは，興味深い問題であり，その生成反応について考察を行った。SnO_2と金属錫との混合物から針状結晶が生成する反応は次の通りである。まず，

$$SnO_2(s)+Sn(l)=2\,SnO(g) \qquad (1)$$

の反応により，SnOの蒸気が発生し，これが坩堝中の酸素と反応してSnO_2結晶が生成する。[3] (1)式のSnO蒸気圧は比較的高いため，SnO_2結晶はかなり速い速度で成長するものと考えられる。その原料粉末中に各種の酸化物を添加した際，SnO_2結晶の成長が妨害されるかどうかは，還元剤である金属錫と添加物の反応性に大きく左右される。以下に，熱力学的データを用いて，これらの反応性を検討した。本報で用いた添加物のうち，使用に適した熱力学的データが入手できたものはPbO，Cr_2O_3，およびZnOの3種類であったので，[5] これらを代表的な例として考察する。ただし，以下に用いた熱力学的データはすべて反応温度1200℃における値である。

まず，金属錫によるSnO_2の還元反応に対する(1)式におけるSnO蒸気圧については，Platteeuwら[6]による実験式(2)式がある。

$$\log P_{SnO}=-13160\,T+10.775 \qquad (2)$$

この式を用いて反応温度1200℃における$P_{SnO}=69.5$ mmHgを求め，この値を用いて次の(3)式により

$$\triangle G^\circ=-RT\ln k_p \qquad (3)$$

(1)式の自由エネルギー変化を求めると，

$$\triangle G^\circ_{1200^\circ C}=-25\ \text{kcal}$$

となった。

次に金属錫によるPbOの還元の際の自由エネルギー変化を求めると，

$$Sn(l)+O_2(g)=SnO_2(s) \qquad \triangle G^\circ_{1200^\circ C}=-66\ \text{kcal} \qquad (4)$$

$$2\,PbO(l)=2\,Pb(l)+O_2(g) \qquad \triangle G^\circ_{1200^\circ C}=35\ \text{kcal} \qquad (5)$$

$$2\,PbO(l)+Sn(l)=2\,Pb(l)+SnO_2(s) \qquad \triangle G^\circ_{1200^\circ C}=-31\ \text{kcal} \qquad (6)$$

次に，Cr_2O_3の還元については，(7)式と(4)式から

$$2/3\,Cr_2O_3(s)=4/3\,Cr(s)+O_2(g) \qquad \triangle G^\circ_{1200^\circ C}=117\ \text{kcal} \qquad (7)$$

(8)式が得られる。

$$2/3\,Cr_2O_3(s)+Sn(l)=4/3\,Cr(s)+SnO_2(s) \qquad \triangle G^\circ_{1200^\circ C}=51\ \text{kcal} \qquad (8)$$

ZnOに関しては，(9)式と(4)式から

$$2\,ZnO(s)=2\,Zn(g)+O_2(g) \qquad \triangle G^\circ_{1200^\circ C}=80\ \text{kcal} \qquad (9)$$

(10)式が得られる。

$$2\,ZnO(s)+Sn(l)=2\,Zn(g)+SnO_2(s) \qquad \triangle G^\circ_{1200^\circ C}=14\ \text{kcal} \qquad (10)$$

PbOと金属錫の反応の自由エネルギー変化は(6)式から-31 kcalとなり，(1)式の自由エネルギー

変化 $\triangle G^{\circ}_{1200^{\circ}C} = -25$ kcal より大きな負の値となるので，原料粉末中に PbO を添加すると，(1)式の反応に優先して(6)式の反応が進行するため，(1)式の反応が妨げられて SnO_2 結晶が生成しなかったものと推察される。MnO_2 および CuO を添加した場合にも SnO_2 結晶が生成しなかった理由は，PbO の場合と同様な原因で(1)式の反応が妨害されたことによるものと推察される。

Cr_2O_3 を添加した場合に SnO_2 結晶が生成した理由は，(8)式で示したように，$\triangle G^{\circ}_{1200^{\circ}C} = 51$ kcal と大きな正の値となり，Cr_2O_3 は金属錫により還元されないため，Cr_2O_3 を添加しても(1)式の反応が妨害されないことによると考えられる。Sb_2O_3 および V_2O_5 を添加した場合に SnO_2 結晶が生成した理由も Cr_2O_3 の場合と同様に説明できる。

ZnO の場合には，(10)のように，$\triangle G^{\circ}_{1200^{\circ}C} = 14$ kcal と一応正の値となったので，ZnO の添加により SnO_2 結晶の生成は妨害されないものと予想されたが，実際には SnO_2 結晶は得られなかった。その理由は明らかでないが，ZnO と SnO_2 の間で直接固相反応が起こって，逆スピネル型構造を有する安定な Zn_2SnO_4[7~9] が生成するため，(1)式の反応が妨げられたのではないかと推察される。

3. 3 性　　状

得られた針状結晶の粉末 X 線回折図形では，SnO_2 のみのパターンを示した。また X 線回転写真およびワイセンベルグ写真から，その成長方向について検討した結果，図 3 に示すように，a 軸方向に沿って成長していることが明らかになった。

Sb_2O_3, V_2O_5 および Cr_2O_3 を添加した系から得られた SnO_2 系針状結晶中におけるアンチモン，バナジウムおよびクロムの分布状態を EPMA 分析により測定した結果を図 4 ～ 8 に示した。図 4 は添加物を加えていない純粋な SnO_2 針状結晶の線分析の結果を示したものであり，錫および酸素が径方向でほぼ均一に分布していることを示している。なお，酸素分布曲線の左端に現われた鋭い立上りはスペクトロメーターの位置が関係しているのではないかと推測されるが，詳しいことは判っていない。図 5 は Sb_2O_3 を添加した場合の線分析の結果であるが，錫および酸素はほぼ均一に分布しているのに対して，アンチモンは径方向に不均一に分布しており，このことは面分析の結果〔図 6 －(a)〕とも一致する。このように，アンチモンが不均一に分布した原因は次のように考えられる。原料中に添加した Sb_2O_3 は高温において Sb_4O_6[10] の形で蒸発するが，Sb^{3+} のイオン半径(配位数 5 の場合に 0.94 A[11] であるので，6 配位の場合にはさらに大きな半径となる。)は Sn^{4+} の半径 0.83 A[11] より大きいので，そのままでは SnO_2 中に固溶しにくいが，SnO が酸化されて SnO_2 結晶が生成する際に，同時に酸化されてイオン半径 0.75 A の Sb^{5+} に変化すると，SnO_2 中に固溶できるようになる。[12] したがって，SnO_2 結晶が生成する際に，酸素補給量に変動が起これば，それに伴って Sb^{5+} の生成量も変動するので，SnO_2 中に固溶するアンチモン量も変化して，不均一な分布になったものと推察される。

図 7 および図 8 はそれぞれ V_2O_5 および Cr_2O_3 を添加した場合の SnO_2 結晶の線分析の結果であるが，バナジウムおよびクロムはいずれも均一な分布を示しており，面分析の結果〔図 6 －(b)および(c)〕と一致する。

ESR 測定によると，バナジウムは V^{4+} として SnO_2 中に固溶されており，クロムは最も安定な Cr^{3+} として固溶されているものと推察される。Sb^{5+}, V^{4+}, および Cr^{3+} のイオン半径はそれぞれ 0.75 A, 0.73 A, および 0.76 A であり，いずれも Sn^{4+} の 0.83 A より小さくて，近い大きさであるので，Sn^{4+} の位置に容易に置換されるものと考えられる。しかし，SnO_2 結晶を硫化融解した後，原子吸光法によって結晶中に固溶した Sb および V を測定すると，それぞれ 0.4 wt %および 0.7 wt %となり，原料混合物中に添加した Sb および V の量 2.3 wt %以上 (Sb_2O_3, V_2O_5 として 3

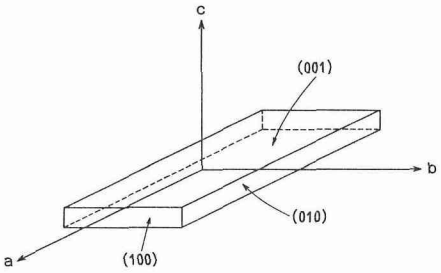

図 3　SnO_2 系針状結晶の成長方向

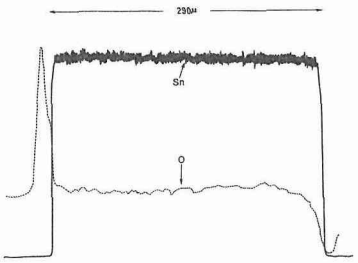

図 4　SnO_2 針状結晶の EPMA 分析

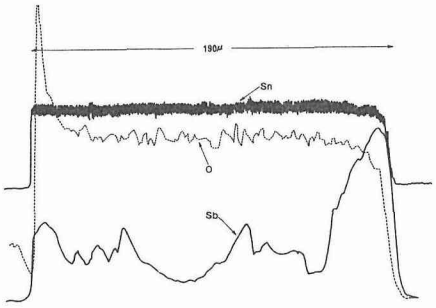

図 5　アンチモンをドープした SnO_2 系針状結晶の EPMA 分析

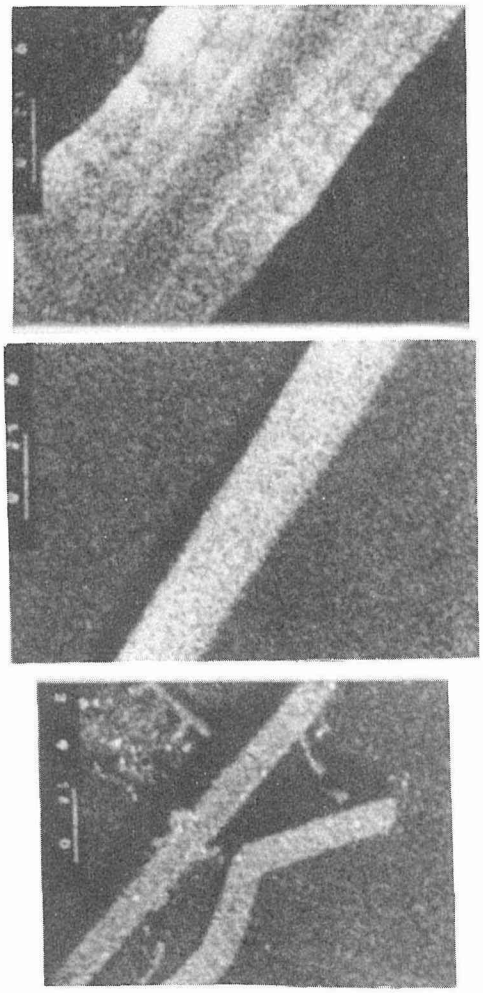

図 6　ドーパントの EPMA 分析
(a)アンチモンをドープした SnO_2 系針状結晶の SbL_α 線像（300 倍，径 190 μ）
(b)バナジウムをドープした SnO_2 系針状結晶の VK_α 線像（500 倍，径 36 μ）
(c)クロムをドープした SnO_2 系針状結晶の CrK_α 線像（300 倍，径 30 μ）

～10 wt %から換算した値)に比べると，かなり少量であるので，これらの固溶量は，添加した酸化物の高温における蒸気圧に大きく依存しているものと考えられる。

これらの種々の酸化物を添加した針状結晶のうちで V_2O_5 を添加した場合についての電気抵抗は 150℃～400℃ではその対数が絶対温度の逆数に比例して，図 9 に示すように変化するので，半導体的伝導と考えられる。その傾斜から活性化エネルギーを求めると，ほぼ 3 ～4 kcal/mole となり，この値は既報[3] で SnO_2 針状結晶について得られた値 2 ～3 kcal/mole に比べて僅かに大きい。また Sb_2O_5 を添加した系から生成した SnO_2 系針状結晶は，既報[3] で報告したように金属的伝導性を示した。

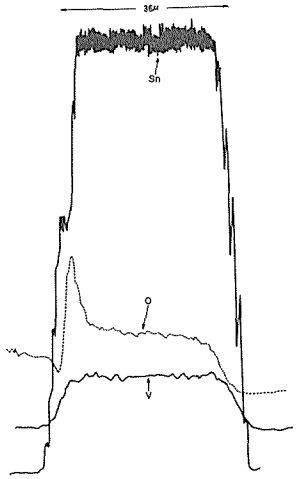

図 7　バナジウムをドープした SnO_2 系針状結晶の EPMA 分析

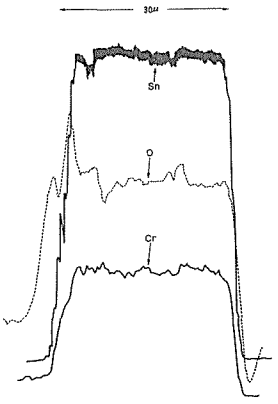

図 8　クロムをドープした SnO_2 系針状結晶の EPMA 分析

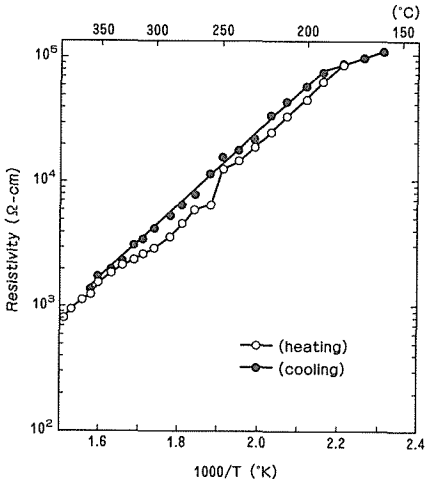

図 9　バナジウムをドープした SnO_2 系針状結晶の電気抵抗の温度依存性

4. 結　　論

以上を総合すると，SnO_2 と金属錫の混合物，およびこの混合物に種々の酸化物を添加した系からの結晶生成に関しては，添加した酸化物が金属錫によって還元される場合には結晶生成が起らない場合が多く，還元されない場合には SnO の生成反応を妨げないために添加物を加えない場合と同様に針状結晶が成長するものと推論される。純粋な SnO_2 針状結晶は無色透明であるが，アンチモンをドープした場合には灰青色，バナジウムをドープした場合には黄色，およびクロムをドープした場合には淡紫色の SnO_2 系針状結晶が生成した。純粋な SnO_2 針状結晶と同様添加物を加えた場合の SnO_2 系針状結晶においても，その成長方向はいずれも a 軸方向に沿って成長していることが明らかとなった。また，純粋な SnO_2 針状結晶およびバナジウムをドープした SnO_2 系針状結

晶は半導体的電気伝導性を示し，アンチモンをドープした SnO_2 系針状結晶は金属的電気伝導性を示すことが明らかとなった。

5. 文　　献

1) 例えば，J. Mercier and S. Lakkis : J. Cryst. Growth, **20** (1973), 195.
2) 例えば，S. Motojima, Y. Takahashi and K. Sugiyama : Yogyo-Kyokai-Shi, **83** (1975), 510.
3) 松下　徹，山井　巌，日化誌，**1974,** 1893.
4) R. Yoshida, Y. Yoshida, J. Saito, Y. Yamada, K. Kodaira, T. Matsushita and I. Yamai : J. Mater. Sci. Lett., **2** (1983) 741.
5) R. A. Swalin, " Thermodynamics of Solids " John Wiley and Sons Inc., New York (1962) p. 82.
6) J. C. Platteeuw and G. Meyer : Trans. Faraday Soc., **52** (1956), 1066.
7) 松下　徹，島田志郎，小平紘平，山井　巌，輪島一郎：窯協誌，**83** (1975), 401.
8) R. Yoshida, Y. Yoshida, I. Yamai, K. Kodaira and T. Matsushita : J. Cryst. Growth, **36** (1976), 181.
9) 吉田諒一，吉田雄次，大川雅行，山井　巌，小平紘平，松下　徹：窯協誌，**84** (1976) 557.
10) 伊藤　滋，小平紘平，綱島　群，松下　徹：窯協誌，**83** (1975), 407.
11) 日本化学会編，化学便覧改訂2版基礎編II，(1975) 1407.
12) 松下　徹，山井　巌：窯協誌，**80** (1972), 305.