HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	(La, M^[II])(Cr, Mn)O_[3-δ]薄膜 [M^[II]=Ca, Sr] の形成およびその導電特性
Author(s)	古崎, 睦; 栗林, 晃司; 佐伯, 功 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 179, 1-10
Issue Date	1997-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42482
Type	departmental bulletin paper
File Information	179_1-10.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第179号（平成9年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University No. 179 (1997)

$(La, M^{II})(Cr, Mn)O_{3-\delta}$ 薄膜［M^{II}=Ca, Sr］の形成およびその導電特性

古崎　睦[1)]　栗林晃司　佐伯　功　金野英隆　古市隆三郎

（平成8年11月15日受理）

Formation and the Electrical Conductivity of $(La, M^{II})(Cr, Mn)O_{3-\delta}$ Thin Films [M^{II}=Ca, Sr]

Atsushi FURUSAKI[1)], Koji KURIBAYASHI, Isao SAEKI,
Hidetaka KONNO and Ryusaburo FURUICHI

(Received November 15, 1996)

Abstract

Perovskite-type (La, MII)(Cr, Mn)$O_{3-\delta}$ thin films [M^{II}=Ca, Sr] were formed on different substrates successfully by ultrasonic spray pyrolysis. The partial substitution of alkaline earths for lanthanum in $LaCrO_3$ caused a marked increase in electrical conductivity of the oxide films. Changes in the conductivity of $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_{3-\delta}$ films with temperature could be explained on the basis of the small polaron mechanism, and the activation energy for conduction was calculated to be 0.15 eV. The partial substitution of manganese for chromium in $(La_{0.8}M^{II}_{0.2})CrO_{3-\delta}$ resulted in a small increase in conductivity due to improvement of the contacts between oxide particles. $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ films sintered at 1200 °C for 10 hours in air showed a higher conductivity, while in the case of sintered $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ films, the conductivity fell drastically due to the preferential oxide particle growth.

1. はじめに

固体酸化物燃料電池（SOFC）は高い発電効率を示し，水素や一酸化炭素のみならずメタンも直接燃料として使用できるなど，優れた特長を持つ。しかし，固体電解質の導電率が低いために作動温度を1000 °C程度まで上げなければならず，その結果，電池を構成する材料の選択や作動安定性など，解決しなければならない問題点も多い。高い発電効率を維持しながら作動温度を下げることを目的として，現在，この電池に用いられる固体電解質，陽・陰電極および単セル間を接続するインターコネクター等の各コンポーネントを薄膜化し，内部抵抗を減少させる試みがなされている。

ペロブスカイト型構造を持つ（La, M^{II}）（Cr, Mn）$O_{3-\delta}$［M^{II}=Ca, Sr］は，高い導電率と化

物質工学専攻　機能材料化学講座
1) 現旭川工業高等専門学校　工業化学科

学的および熱的な安定性から，SOFCのカソード材料およびインターコネクター材料として期待されている物質である。Aサイトを占めるランタンの一部や，Bサイトを占めるクロムの一部を他の元素で置換した複雑な組成を有するペロブスカイト型酸化物は，CVD法やスパッタ法などの従来用いられていた方法では，均質な薄膜を再現性よく形成することが困難であった。

そこで本研究においては，スプレーパイロリシス法を用いてLa-M^{II} [Ca, Sr] -Cr-Mnからなる四元系複合酸化物薄膜の形成を試み，得られた薄膜の導電特性に及ぼすAサイト置換およびBサイト置換の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 出発溶液および基板

本実験で用いた各出発溶液の組成およびそれらの溶液を表わす記号を表1に示した。クロムの試薬として三酸化クロム，その他の金属成分の試薬として各硝酸塩を用いた。A，Bサイト成分の全金属濃度はともに0.1 mol/dm³とし，Aサイトのアルカリ土類金属（M^{II}）の置換量は0.2に固定，BサイトのMn置換量を0～0.7まで変化させた。

基板には，目的に応じてYSZ，石英ガラス（ともに20×20×1 mm²）および多結晶アルミナ（25×25×1 mm²）を用い，いずれも前処理として，0.1 mol/dm³硝酸で洗浄後，トルエンおよびアセトン中で各5分間超音波脱脂し，蒸留水で洗浄した後デシケータ内で1日以上乾燥した。

表1　出発溶液の組成

記　号	M^{II}*/(La+M^{II})	[La]+[M^{II}] /mol dm^{-3}	Mn/(Cr+Mn)	[Cr]+[Mn] /mol dm^{-3}
LCC	0.2	0.1	0	0.1
LCCM-3	0.2	0.1	0.3	0.1
LCCM-5	0.2	0.1	0.5	0.1
LCCM-7	0.2	0.1	0.7	0.1
LSC	0.2	0.1	0	0.1
LSCM-3	0.2	0.1	0.3	0.1
LSCM-5	0.2	0.1	0.5	0.1
LSCM-7	0.2	0.1	0.7	0.1

※ M^{II}：CaまたはSr。

2.2 前駆体皮膜および酸化物薄膜の形成

図1に前駆体皮膜の形成装置を示す。密閉容器内に一端を塞いだステンレス管（56 mmϕ×300 mm）を固定し，その中に熱電対を挿入したニクロム線電気ヒーターをセットして，基板温度を250 °C～400 °Cに調節した。出発溶液の噴霧には市販の超音波式加湿器を用い，ミストの輸送量は約100 cm³/hとした。循環アスピレータを用いて密閉容器内を減圧に保ちながら，空気を用いてミストを基板上に輸送し，30～120分間（析出時間）前駆体皮膜を析出させた。

生成した皮膜を基板ごと管状電気炉に入れて，窒素流通雰囲気中（100 cm³/min）室温から1000 °Cまで昇温，10時間保持して熱処理した後，炉内で徐冷して酸化物薄膜へ転換した。

また，導電特性に及ぼす酸化物粒子間の接触状態の影響を調べるため，上記の"析出"－"熱処

理”の操作を繰り返した試料，および酸化物薄膜へ転換後さらに大気中 1200 °C で 10 時間加熱して，一次粒子間の焼結を進ませた試料も調製した。

得られた前駆体皮膜のいくつかは，希硝酸および塩酸ヒドロキシルアミン溶液に溶解して，高周波プラズマ発光分析（ICP-AES）により組成分析を行った。また，酸化物薄膜については X 線回折（XRD）測定および走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行った。

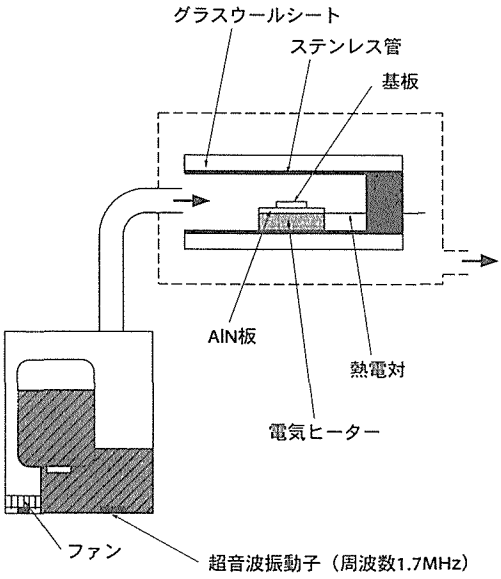

図 1　前駆体皮膜の形成装置

2.3　直流四端子法による導電率の測定

図 2 に導電率測定装置の概略図を示す。1 × 2 cm^2の大きさに形成した酸化物薄膜の表面に白金ペーストを塗付して白金線を取り付け，130 °C で 20 分間乾燥させた。乾燥後，大気解放の管状電気炉中で室温から 1100 °C まで昇温，15 分間保持してペーストを焼成し，炉内で徐冷して導電率測定用試料とした。

測定機器系に結線後，30 cm^3/min の空気流通雰囲気中で所定の温度まで加熱し，導電率を測定した。微小電流計およびデジタルマルチメーターに表示される電流値，I，および電圧降下値，V_{drop}，を記録し，SEM 観察から求めた膜厚，t，と実測した電極間距離，L，および薄膜の幅，a，を用いて導電率を算出した。測定温度は室温から 1150 °C とし，電流・電圧降下値はともに極性を変えて得られた値の平均をとった。

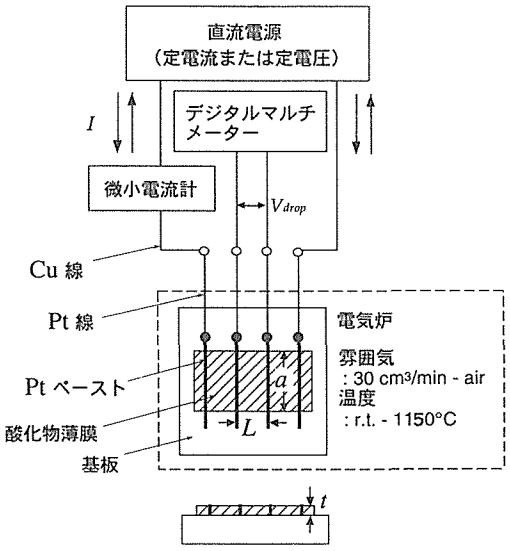

図 2　導電率測定装置

3. 結果および考察

3.1 前駆体皮膜の分析

LSCM-3 溶液（表 1）から形成した各種前駆体皮膜について，ICP-AES による分析を行った。図 3 は基板温度を 300 ℃, 350 ℃, および 400 ℃ としたときの，前駆体皮膜の析出時間と含有金属量の関係を示した図である。皮膜中に含まれる金属量は 90 分までは析出時間にほぼ比例するが，それ以後は頭打ち，または，わずかに減少傾向を示した。90 分以上の長時間析出した皮膜の表面は，目視によっても一部粉末化が認められることから，金属量の頭打ちは析出した前駆体が粉末状になり皮膜から剥離するためと考えられる。また，基板温度が高くなると含有金属量が減少しているが，これは高温ほど，基板上に生じる強い上昇気流によってミストと基板との接触頻度が減少するためと考えられる。

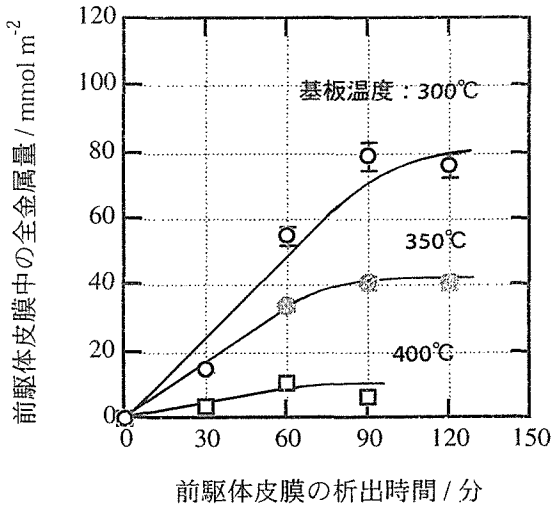

図 3　前駆体皮膜の析出時間と含有金属量の関係
溶液；LSCM－3
([La]：[Sr]：[Cr]：[Mn]＝0.08：0.02：0.07：0.03 mol dm^{-3}),
基板；石英ガラス

図 4 は異なる基板温度（a）および析出時間（b）で形成した前駆体皮膜の分析結果である。析出条件の如何に関わらず，皮膜組成は出発溶液の組成と分析誤差範囲内で一致しており，他の組成をもつ前駆体皮膜についても同様の結果が得られた。このことから，スプレーパイロリシス法を用いることにより，多成分系皮膜の組成制御が容易に行えることがわかる。

3.2 酸化物薄膜の構造，表面形態，厚さ

酸化物薄膜の XRD 結果の一例として，図 5 に LSCM-5 溶液から YSZ 基板上に形成した酸化物薄膜の回折パターンおよび表面の SEM 写真を示す。この薄膜は前駆体皮膜の析出を 300 ℃ で 60 分間行い，熱処理を窒素中 1000 ℃ で 10 時間行って調製したものである。回折パターンは斜方晶 $LaCrO_3$のもの[1]と類似しており，ペロブスカイト型複合酸化物の単一相が生成していることがわかる。また，SEM 観察によれば酸化物薄膜は直径 0.2～0.4 μm 程度の球形または楕円体形の一

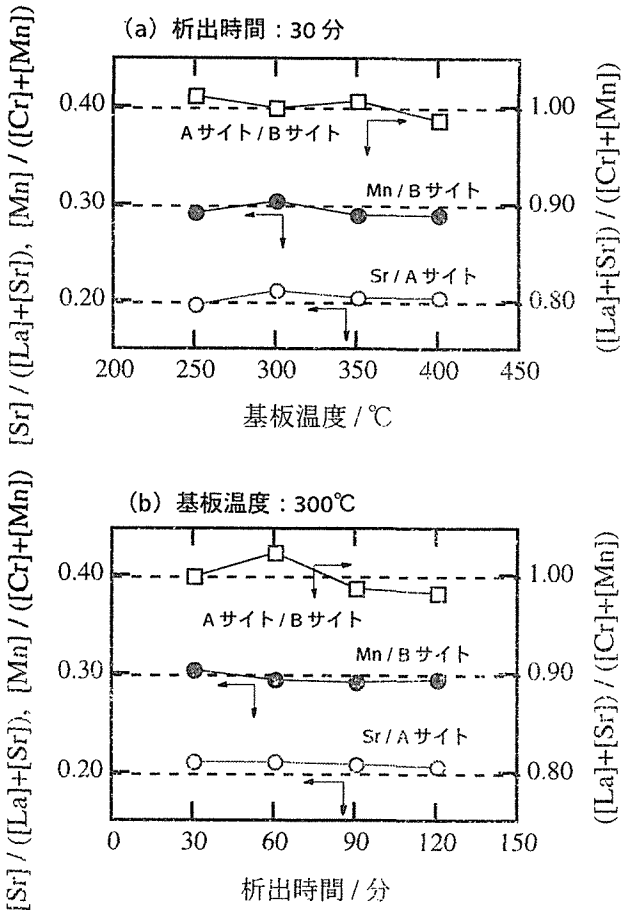

図 4　前駆体皮膜の組成に及ぼす基板温度（a）および析出時間（b）の影響
溶液；LSCM－3（[La]：[Sr]：[Cr]：[Mn]＝0.08：0.02：0.07：0.03 mol dm^{-3}）
基板；石英ガラス

次粒子からなっており，それらの粒子間にはかなりの隙間が観察された。

一方，析出時間の異なる前駆体皮膜を窒素中 1000 ℃ で 10 時間熱処理して得た酸化物薄膜について，それらの断面 SEM 写真から平均厚さを読み取り，析出時間に対してプロットすると図 6 のようになった。析出時間が短い場合を除くと酸化物薄膜の厚さは前駆体皮膜の析出時間にほぼ比例し，本実験条件下での成長速度はおよそ 1.2 μm/h となる。90 分以後の膜厚の急激な減少は，粉末状の前駆体皮膜（前述）が熱処理によって酸化物粒子となり，それが SEM 用試料の作成過程で剥離したことによると思われる。図 6 より，前駆体皮膜が粉末化しない条件下においては，酸化物薄膜の厚さは析出時間によって制御可能であるといえる。

3.3　酸化物薄膜の導電特性

電流値を I，電圧降下値を V，電圧端子間の距離を L，薄膜の幅を a，膜厚を t とすれば（図 2），導電率 σ は以下の式で与えられる。膜厚は 3.2 に記した成長速度をもとに推定した。

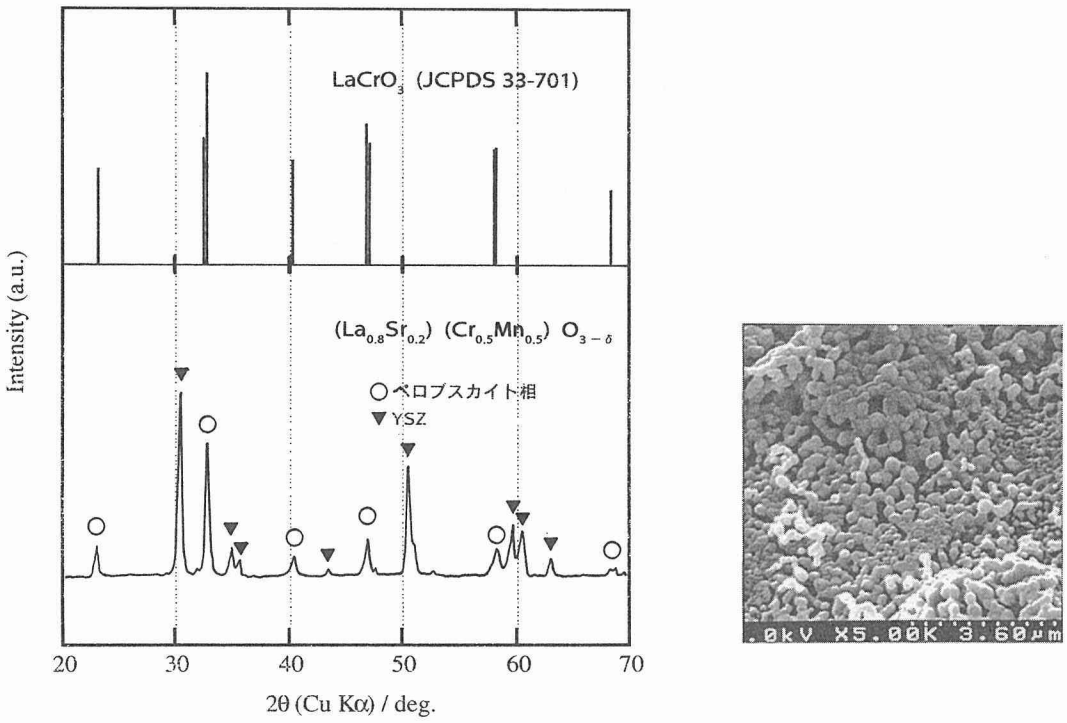

図5　酸化物薄膜の XRD 回折パターンと表面の SEM 写真
溶液；LSCM－5，基板；YSZ，析出条件；300 ℃ 60 分間，熱処理条件；窒素中 1000 ℃ 10 時間

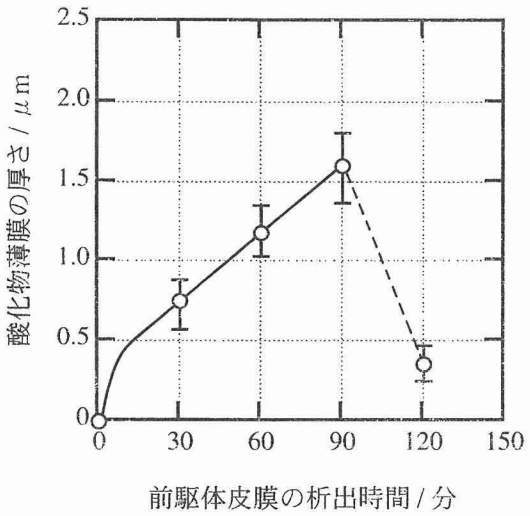

図6　前駆体皮膜の析出時間と酸化物薄膜の厚さの関係
溶液；LSCM－3，基板；石英ガラス，基板温度；300 ℃，
熱処理条件；窒素中 1000 ℃ 10 時間

$$\sigma=\frac{I}{V}\frac{L}{at} \tag{1}$$

(1) Aサイト置換の影響　(La, Sr) CrO_3および(La, Sr) MnO_3の導電特性はsmall-polaron mechanismにしたがい，p型を示すことが知られている[2), 3)]。small-polaron mechanismによると，その物質の導電率は下式で表わされ，$\log(\sigma T)$と$1/T$のプロットは直線となる。

$$\sigma=\frac{C}{T}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{2}$$

ここで，C：定数，T：絶対温度，E：活性化エネルギー，k：ボルツマン定数

図7に非置換型$LaCrO_3$，Ca置換型$(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_{3-\delta}$，およびSr置換型$(La_{0.8}Sr_{0.2})CrO_{3-\delta}$の各酸化物薄膜の導電率の温度依存性を示した。これらの酸化物薄膜の調製に用いた前駆体皮膜

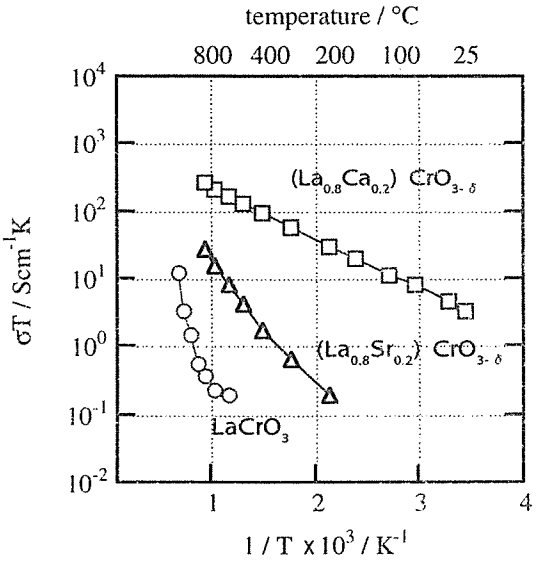

図7　酸化物薄膜の導電特性に及ぼすAサイト置換の影響
試料の調製条件（基板はいずれも多結晶アルミナ）；
$LaCrO_3$　：350 °C 60分間析出，窒素中 800 °C 30分間熱処理，
$(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_{3-\delta}$：350 °C 60分間析出，窒素中 1000 °C 30分間熱処理，
$(La_{0.8}Sr_{0.2})CrO_{3-\delta}$：250 °C 60分間析出，窒素中 1000 °C 10時間熱処理，

の析出条件や熱処理条件が多少異なっているが，Aサイトをアルカリ土類金属で置換することにより，導電率，特に低温領域での導電率が著しく増加することがわかる。

$(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_{3-\delta}$の$\log(\sigma T)$ ～ $1/T$プロットは直線関係を示し(□印)，その傾きから求められた活性化エネルギー，0.15 eV，は文献値[4)]と一致しているが，$(La_{0.8}Sr_{0.2})CrO_{3-\delta}$の結果(△印)はやや直線からずれており，400 °C以上の領域における活性化エネルギー（0.37±0.03 eV）も報告値[2)]に比べ2倍程度大きかった。また，$LaCrO_3$（○印）は曲線を示し，900 °C以上での活性化エネルギーは1.5 eVと非常に大きな値となった。通常$LaCrO_3$の電子伝導に関わる活性化エネルギーとして0.078～0.55 eVの値が報告されており[5)]，図6の結果は粒界接触の不良によるものと

考えられる。

実際，前駆体皮膜析出-熱処理の操作を3回繰り返して粒界接触を良好にした$LaCrO_3$薄膜について同様の測定を行ったところ，導電率は著しく向上し，活性化エネルギーも0.35 eVに低下した[6]。

(2) B サイト置換の影響　　図8 (a)に，Mn置換量yを0～0.7まで変化させて調製した$(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{1-y}Mn_y)O_{3-\delta}$薄膜 (Ca系) について，また (b) に$y=0$および0.5の$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{1-y}Mn_y)O_{3-\delta}$薄膜 (Sr系) について，それぞれ導電率の温度依存性を示した。Ca系では，Mn置換によって500 °C以上の高温領域で，導電率が非置換の場合 (■印) に比べて向上しており，その程度は置換量には強く依存しないことがわかる。Sr系ではMn置換により測定温度領域全般にわたって導電率が向上しているが，このようなMn添加による導電率の向上はAサイトを置換して

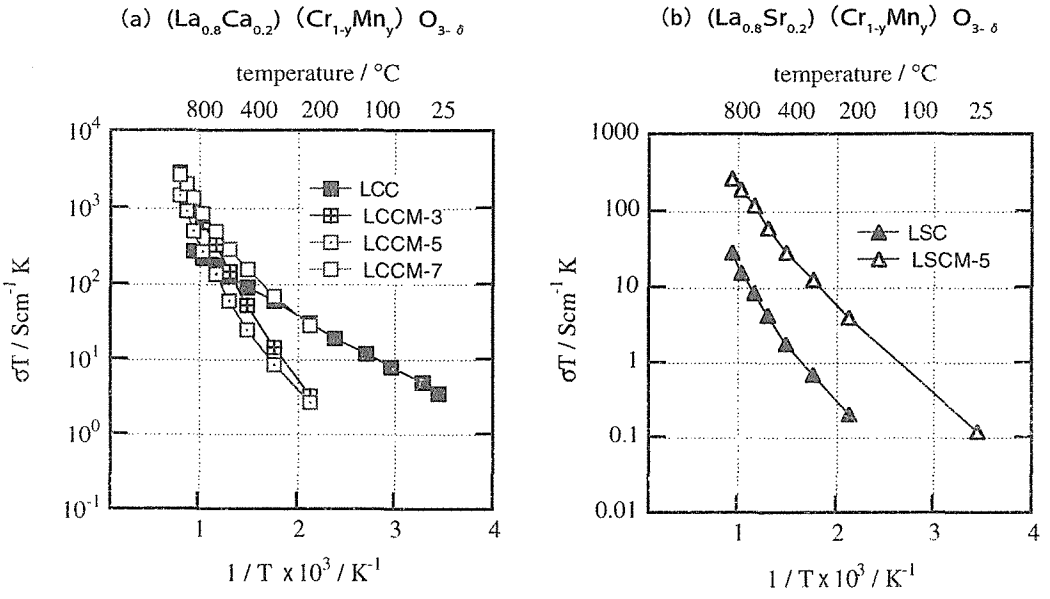

図8　酸化物薄膜の導電特性に及ぼすBサイトMn置換の影響
試料の調製条件（基板はいずれも多結晶アルミナ）；
$(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_{3-\delta}$　：350 °C 60分間析出，窒素中1000 °C 30分間熱処理，■
$(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{1-y}Mn_y)O_{3-\delta}$　：250 °C 60分間析出，窒素中1000 °C 10時間熱処理，⊞、□、□
$(La_{0.8}Sr_{0.2})CrO_{3-\delta}$　：250 °C 60分間析出，窒素中1000 °C 10時間熱処理，▲
$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$　：250 °C 60分間析出，窒素中1000 °C 10時間熱処理，△

いない$La(Cr_{1-y}Mn_y)O_{3-\delta}$薄膜の場合には認められなかった。

(3) 焼結処理の影響　　$LaCrO_3$のクロムの一部をマンガンで置換すると，低温度において一次粒子間の焼結が促進される[6]。そこで50%のマンガン置換を行った$(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$および$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$薄膜について，さらに大気中1200 °Cで10時間加熱して粒界接触を改善し，導電率の向上を試みた。焼結処理を行った薄膜の導電特性を図9に示す。比較のため，未焼結処理の結果を破線で示した。$(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$においては，焼結処理によりわずかながら導電率が増加したが，$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$の場合には期待に反して

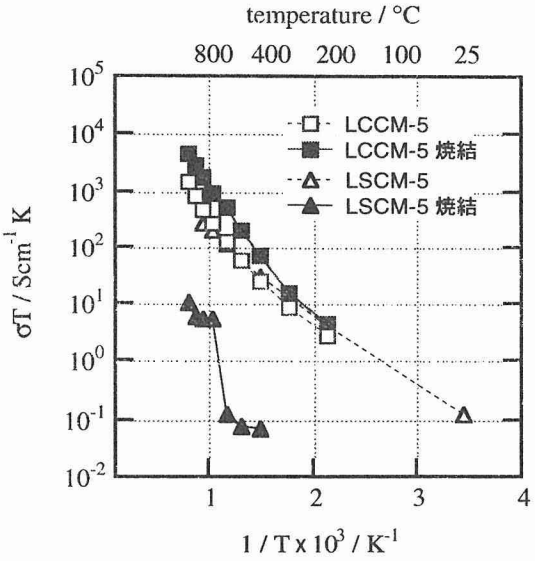

図 9　酸化物薄膜の導電特性に及ぼす焼結の影響
試料の調製条件（基板はいずれも多結晶アルミナ）；
$(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ ：250 °C 60 分間析出，
窒素中 1000 °C 10 時間熱処理，
大気中 1200 °C 10 時間焼結，
$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ ：250 °C 60 分間析出，
窒素中 1000 °C 10 時間熱処理，
大気中 1200 °C 10 時間焼結，

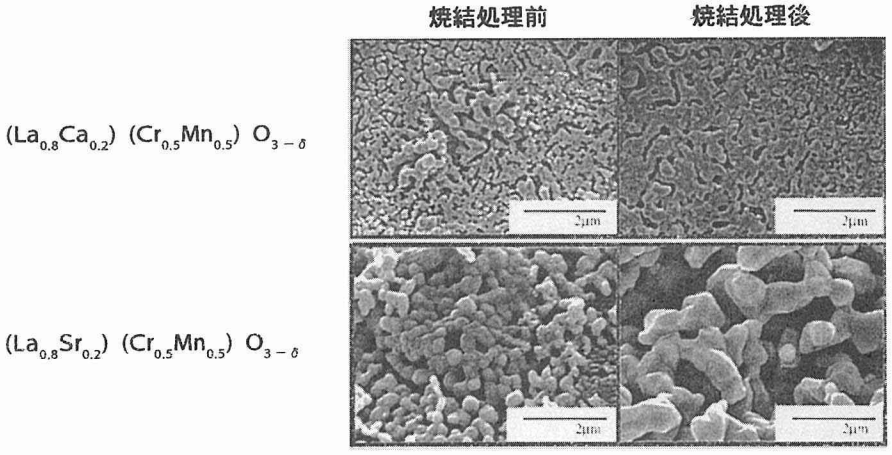

図 10　酸化物薄膜の表面形態に及ぼす焼結処理の影響
試料の調製条件（基板はいずれも多結晶アルミナ）；
$(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ ：250 °C 60 分間析出，窒素中 1000 °C 10 時間熱処理，大気中 1200 °C 10 時間焼結
$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ ：250 °C 60 分間析出，窒素中 1000 °C 10 時間熱処理，大気中 1200 °C 10 時間焼結

著しい低下が認められ，その温度変化は不連続であった。

焼結処理後の薄膜の表面形態をSEMで観察したところ（図10），焼結処理の前後で，$(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$では結晶粒子の大きさはほとんど変化せずに焼結が進み，粒子間の接触が改善されているのに対して，$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$では顕著な粒子成長が認められ，薄膜中の空隙は増加している。焼結処理による表面形態のこのような変化は$(La_{0.8}Sr_{0.2})CrO_{3-\delta}$薄膜でも観察されており，このことからAサイトをストロンチウムで置換すると，高温での熱処理を行った際，粒子間の焼結が進むよりはむしろ粒子成長が優先的に進行すると考えられる。

4. ま と め

スプレーパイロリシス法を用いてLa-M^{II} [Ca, Sr] -Cr-Mn系複合酸化物薄膜の形成を試み，得られた薄膜についてその導電特性に及ぼすAサイト置換およびBサイト置換の影響を検討した。以下にその結果を示す。

(1) スプレーパイロリシス法により，La-M^{II} [Ca, Sr] -Cr-Mn系ペロブスカイト型複合酸化物の単一相薄膜が形成でき，その組成および厚さは容易に制御可能であることがわかった。

(2) $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_{3-\delta}$薄膜はsmall-polaron mechanismに基づく導電特性を示し，その導電活性化エネルギーは0.15 eVであった。

(3) $(La_{0.}Ca_{0.2})CrO_{3-\delta}$および$(La_{0.8}Sr_{0.2})CrO_{3-\delta}$のBサイトの一部をMn置換すると，前者では500 °C以上で，後者では測定温度領域(25～800 °C)全般にわたって導電率の向上が認められた。

(4) $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$薄膜を高温で焼結処理すると，粒子間の接触が改善されて導電率 が向上するが，$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$では，粒子成長が優先的に進行して薄膜内の空隙が増加し，導電率の著しい低下が認められた。

謝　辞

本研究で用いた各種基板を御提供下さいました日本特殊陶業の竹村達也氏に感謝いたします。また，XRDの測定に便宜をいただいた小平紘平教授に感謝いたします。なお，本研究の一部は文部省科学研究補助金（課題番号08555216）によった。

参考文献

1）JCPDS No. 33－701.
2）D. P. Karim and A. T. Aldred : Phys. Rev. B, 20 (1979) , 6, p. 2255～2263
3）J. H. Kuo : Ph. D. Thesis, University of Missouri-Rolla, (1987)
4）Isamu Yasuda and Tomoji Hikita : J. Electrochem. Soc., 140 (1993), 6, p. 1699～1704
5）Heidi E, Hofer and Rainer Schmidberger : J. Electrochem. Soc., 141, (1994), 3, p. 782～786
6）古崎　睦：博士論文，北海道大学，(1995)