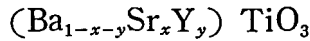


(Ba_{1-x-y}Sr_xY_y)TiO₃系強誘電性磁器半導体

深 海 龍 夫*

Ferroelectric Ceramic Semiconductor in the Family of



Tatsuo Fukami

1. 緒 言

通常 BaTiO₃ 磁器は常温において数千の誘電率と 10¹²(Ω-cm)程度の固有抵抗をもつ強誘電体であるが、⁽¹⁾ 0.1mol%~0.6mol% の希土類元素を添加するといういわゆる 原子価制御の方法によって、10~10⁶(Ω-cm)の固有抵抗を有する磁器半導体となる。⁽²⁾ 普通の半導体が負の温度係数を有するのにたいし、この半導体はキュリー点より約百数十度にわたり PTC (Positive Temperature Coefficient) 現象と称される正の大きな温度係数が観測される。PTC 現象は他に類を見ない特異な現象であるため、物性的側面^{(3)~(9)}からも工学的応用面^{(10)~(15)}からも極めて精力的な研究がなされている。

強誘電性磁器半導体の研究において、材料に関する詳細な資料の蓄積はもっとも基本的な研究であろう。Saburi は種々の不純物を 0.3mol%BaTiO₃ 磁器に添加し、半導体化に有効な物質として、Bi, Ce, La, Nb, Nd, Pr, Sb, Sm および Ta の 9 元素を示している。^{(16)~(18)}特に La と Ce に関しては添加量を 0.3mol%~0.5mol% の範囲で変えて、その固有抵抗—温度特性に与える影響について述べている。

Tennery et al は Sm, Gd および Ho の 3 種類の希土類元素を添加した BaTiO₃ 磁器の実験をした。⁽⁹⁾ 添加量に関し、Sm および Gd については 0.2mol%, Ho については 0.25 mol% で半導体化がもっとも進行することを示している。それぞれの試料に対し、-170~+330(°C) の広範囲にわたる固有抵抗—温度特性が詳しく調べられていることが注目される。

最近では Matsuo et al. が AST (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) を BaTiO₃ に加えて半導体を得ている。⁽²⁰⁾ この添加物には従来半導体化に有効と考えられている希土類元素等が含まれておらず、またその添加量も一般的なものより一桁多くなっているため、原子価制御とは別の半導体化の機構を考慮すべきかもしれない。原料の純度の影響が少く、かつ再現性もあるとされているので、量産に向いているであろう。

筆者は Sb を添加した BaTiO₃ を還元性雰囲気中で焼結した結果について報告している。⁽²¹⁾⁽²²⁾ 今回は (Ba_{1-x-y}Sr_xY_y)TiO₃ 系磁器半導体を空気中で焼結したものについて報告し、さらに Sr の影響については誘電特性との関連について若干触れたい。

2. 試料の作製とその磁器的性質

試料は通常の焼成法 (Sintering method) により用意された (図 1)。実験に用いた原料については表 1 に示す。秤量は分析天秤を使用し BaCO₃, SrCO₃, TiO₂ については 5 桁、

*電気工学科

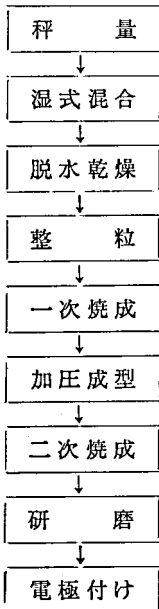


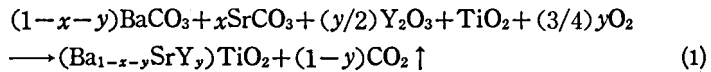
図1 試料製造工程

原料	等級	製造者
BaCO ₃	試薬特級	和光純薬工業
SrCO ₃	試薬特級	純正化学
TiO ₂	試薬特級	純正化学
Y ₂ O ₃	(99.9%)	関東化学
SiO ₂	試薬特級	和光純薬工業 (沈降製)

表1 原料

Y₂O₃, SiO₂ については4桁の測定がなされた。BaTiO₃ は強誘電体であること、遷移元素 Ti を含むこと、複合酸化物であること等の理由により、他の原子価制御半導体より厳密な秤量が要求される。混合はイオン交換水を加えた湿式

で混合時間は24時間である。ポットはアルミナ磁器製のものを使用した。混合の済んだ試料は恒温乾燥器により 80°C, 48 時間乾燥されたのち、#80のメッシュにより整粒した。一次焼成は 1170°C, 2 時間であってこの過程中、次の反応により (Ba_{1-x-y}Sr_xY_y)TiO₃ の粉末ができるものと考えられる。



ただし、この他に硬化剤として 2mol% の SiO₂ がすべての試料に追加されている。

成型は油圧プレスによる加圧成型であって 500kg/cm² の圧力により、直径 20mm, 厚さ約 3mm のペレット状に作られる。成型された試料はアルミナ粉末を敷いたアルミナ磁器ルツポに入れ、1350°C 1 時間の二次焼成をし磁器化した。この際、焼成雰囲気については特に制御していない。磁器試料はそののちカーボランダム #1000 で研磨し、InGa 合金の電極を塗付し測定に用いた。

全体を通じて不純物の混入に対しては特に注意し、容器類はすべて洗剤で洗い、さらにイオン交換水で洗浄した。

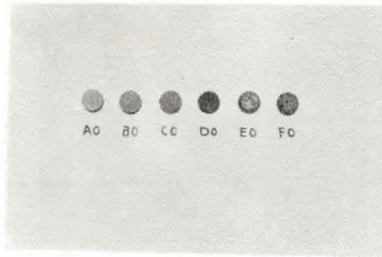
このようにして得られた (Ba_{1-x-y}Sr_xY_y)TiO₃ 磁器の磁器的性質について表 2 に示す。表

記号	成分	収縮率 %	見掛け比重	比重理論値	外観
A0	BaTiO ₃	15	5.14	6.04	light brown
A1	(Ba _{0.9} Sr _{0.1})TiO ₃	18.5	5.23	5.92	light brown
A2	(Ba _{0.8} Sr _{0.2})TiO ₃	17	5.20	5.78	light brown
A3	(Ba _{0.7} Sr _{0.3})TiO ₃	17	4.78	5.66	brown
A4	(Ba _{0.6} Sr _{0.4})TiO ₃	20	5.25	5.52	brown
A5	(Ba _{0.5} Sr _{0.5})TiO ₃	21	5.24	5.49	brown
B0	(Ba _{0.999} Y _{0.001})TiO ₃	14	5.04	6.04	light blue
C0	(Ba _{0.998} Y _{0.002})TiO ₃	15	5.19	6.04	light blue
D0	(Ba _{0.997} Y _{0.003})TiO ₃	20	5.51	6.04	grayish blue
D1	(Ba _{0.897} Sr _{0.1} Y _{0.003})TiO ₃	20	5.47	5.92	grayish blue
D2	(Ba _{0.797} Sr _{0.2} Y _{0.003})TiO ₃	19	5.26	5.78	grayish blue
D3	(Ba _{0.697} Sr _{0.3} Y _{0.003})TiO ₃	20	5.30	5.66	blue
D4	(Ba _{0.597} Sr _{0.4} Y _{0.003})TiO ₃	20	5.28	5.52	violet
D5	(Ba _{0.497} Sr _{0.5} Y _{0.003})TiO ₃	20	5.03	5.39	slight mottled violet
E0	(Ba _{0.996} Y _{0.004})TiO ₃	16	4.77	6.04	mottled blue
F0	(Ba _{0.995} Y _{0.005})TiO ₃	19	5.69	6.04	mottled blue

表2 試料の磁器的性質

中収縮率は成型時の直径を二次焼後の直径と比較し算出したものである。見掛け比重は試料の重さと見掛けの体積から計算した。比重理論値はすべての試料が立方晶で、かつ、その格子定数が4(Å)と仮定し得られたものである。概していえば、絶縁物よりも半導体化の進行したものの方が収縮率が大きく、見掛け比重もその理論値と比較して大きくなっている。色は絶縁物が薄茶色であるのに対し、半導体は半導体化の程度に応じて青味を帯びるのが特徴である。図2は試料の外観を示す写真である。図3は絶縁物(a)および半導体(b)の顕微鏡写真である。一般に絶縁物より半導体の方が結晶が成長している。

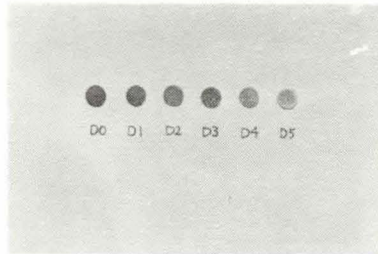
なお、以後試料の名称は表2によるものとする。



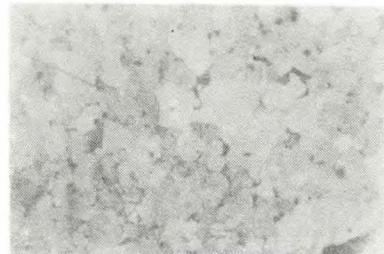
(a) Y の影響



(a) 絶縁物 (×600)



(b) Sr の影響



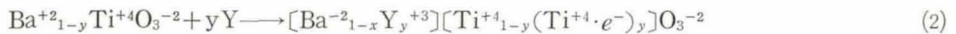
(b) 半導体

図2 試料の外観

図3 顕微鏡写真 (×600)

3. Y 添加量の影響

BaTiO₃ 磁器はYの添加によって半導体化する。このとき、半導体化の機構は一応次式で説明することができる。



一般に *n* 型半導体では

$$\rho = 1/en\mu \quad (3)$$

ここで ρ : 固有抵抗 e : 電子の電荷

n : キャリア電子の濃度 μ : 電子の移動度

であるから常温においてすべてのドナーが励起状態にあるとすれば $y=n$ であり、したがって添加量 y と固有抵抗 ρ との関係は次式で表されるはずである。

$$\rho = k/y \quad (4)$$

ここで k : 比例定数

図4は ρ の関係を片対数グラフ上に図示したものであるが、明かに式(4)の関係とは相違し、むしろ ρ と $\log \rho$ との関係は放物線に似ている。このようにYの添加量が0.3mol%を越えると再び固有抵抗が増加する傾向が観測されるが、この理由は正しくBaの位置(A-site)を占めドナーとして作用すべきYが一部はTiの位置(B-site)に置換されアクセプターとして働き、したがってドナーとしての作用を相殺する結果になることによると考えられる。²³⁾なお、このような現象の観測される領域では試料が不均一になりがちで半導体化の進行した部分と高抵抗の部分とが入り混っていた。図2(a)のEOおよびFOにおいて色の濃い部分が半導体、薄い部分は高抵抗部分である。

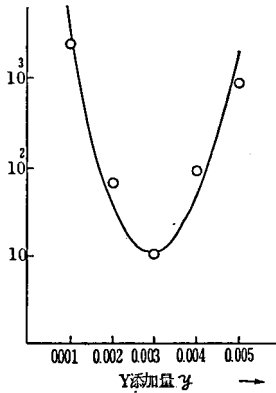


図4 Y添加量の影響

これらの試料にさらに微量の Al_2O_3 を加えると図4に相当するグラフはかなり相違したものとなるが、このことについては稿を改めて報告する。²⁴⁾

図5はYの添加量をパラメーターとした固有抵抗の温度特性である。添加量が増加するに従い変態点近傍の曲線の変化の仕方が次第になだらかになることがわかる。

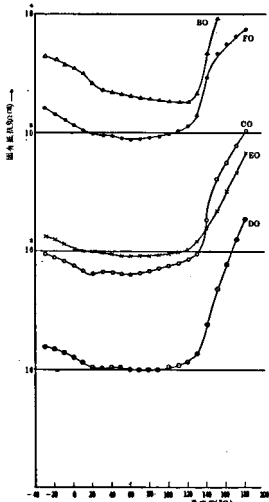


図5 温度特性

なお試料の固有抵抗は周波数および印加電圧の大きさに依存するが、測定は直流において約10 mV/mmの電界強度で行った。

4. Sr 固溶体の性質

Srとの固溶体を作った場合にはSrの量に応じてキュリー点⁽¹⁾は直線的に低温側に移動する。キュリー点の位置を明確に知るため、まずYを添加しない強誘電体(絶縁物)の誘電率を調べた(図6(a))。次にYを添加した半導体について固有抵抗を調べたが(図6(b))、キュリー点近傍より固有抵抗の急激な増加が見られた。図6(b)における矢印は対応する絶縁物で観測されたキュリー点の位置を示す。半導体においてはその伝導性に遮蔽されて直接観測することの困難な誘電的性質は、Yの添加量が極めて僅かであることから考えて絶縁物における性質がそのまま維持されているものと推測される。

図中、固有抵抗の正になる領域(以下 PTC 領域と称する)は誘電率と直接的な関係が存在するように思われる。Heywangによれば抵抗の大部分は微結晶粒界における電位障壁によるとされている。^{(5)~(8)}

図7は微結晶粒の境界に形成される電位障壁のモデルを示している。伝導帯にある電子は表面準位に落ち込み障壁層を作るが、このときFermi-Diracの統計により次式が成りたつ。

図7は微結晶粒の境界に形成される電位障壁のモデルを示している。伝導帯にある電子は表面準位に落ち込み障壁層を作るが、このときFermi-Diracの統計により次式が成りたつ。

$$r_{n0} = \frac{N}{1 + \exp(\phi - E_0 - \xi)/kT} \quad (5)$$

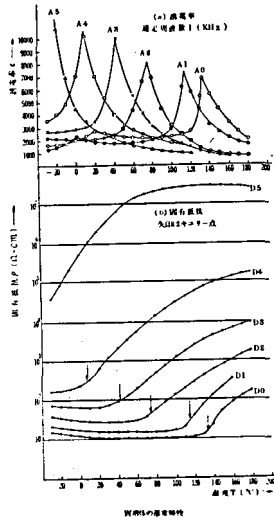


図6

e : 電子の電荷 (coulomb)

よって

$$\phi = \frac{e^2 n D}{2 \epsilon_0 \epsilon} r^2 \text{ (joule)}$$

となる。式(5)の r を式(7)に代入すれば

$$\phi = \frac{e^2 n D}{2 \epsilon_0 \epsilon} \left\{ \frac{N}{n D} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\phi}{kT} - \frac{E_0}{kT} - \frac{\xi}{kT}\right) + 1} \right\}^2$$

常誘電相のみを考えるとすれば誘電率は Currie-Weiss の法則

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c}$$

ここで C : キュリー定数 (°K)

T_c : 特性温度 (°K)

に従い、よって式(8)は次式の形に書き換えられる。

$$\frac{\phi}{kT} = \frac{e^2 N^2}{2 C \epsilon_0 n D k} \cdot \frac{1 - T_c / T}{\left\{ \exp\left(\frac{\phi}{kT} - \frac{E_0}{kT} - \frac{\xi}{kT}\right) + 1 \right\}^2} \tag{10}$$

図8には ϕ/k の導出の仕方を示した。PTC 領域では $\rho = a \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right)$ であるから $1/T - \log \rho$ プロットの直線部分の勾配が ϕ/k を与える。図9(b)をこの形に表すと極めて良く直線の上に乗る。なお、直線に乗る範囲では $(\phi - E_0 - \xi) \ll 0$ であって、この条件のもとに $1/T$ の係数を比較することにより近似的に次の式が求まる。

$$\frac{\phi}{k} = \frac{-e^2 N^2 \cdot C}{2 \epsilon_0 n D k T_c} \tag{11}$$

T_0/C を計算するためには、図6(a)を図9のような $1/\epsilon - T$ の座標にとればよい。常誘電相における直線の傾きからキュリー定数 C が、直線を外挿して $1/\epsilon = 0$ との交点から特性温度

ここで

nD : 励起された電子密度 (cm^{-3})

N : 表面準位面密度 (cm^{-2})

r : 電位障壁層の幅 (cm)

$(\phi - E_0 - \xi)$: 表面準位とフェルミ準位の差 (joule)

k : ボルマン定数 (joule/°K)

T : 温度 (°K)

一方、障壁層の形については Poisson の方程式を解くことにより知ることができて、

$$\nabla^2 \phi = -\frac{e^2 n D}{\epsilon_0 \epsilon} \tag{6}$$

ここで

ϵ_0 : 真空誘電率 (F/cm)

ϵ : 半導体の誘電率

(7)

(8)

(9)

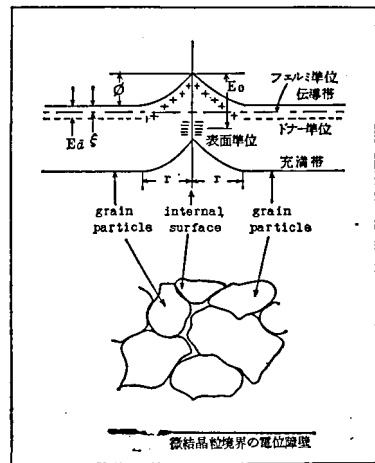


図7

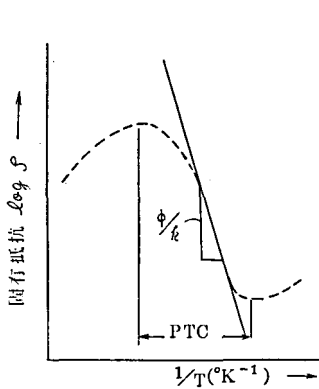


図8 ϕ/k の導出

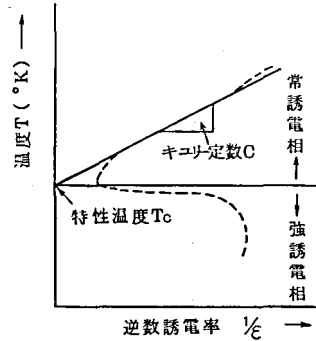


図9 C, T の導出

T_c が求められる。このようにして得た各試料の ϕ/k , T_c , C の値を表にして示す (表3)。

式 (11) において $e=1.6 \times 10^{-19}$ (coulomb), $\epsilon_0=8.855 \times 10^{-14}$ (F/cm), $k=1.38 \times 10^{-23}$ (joule/°K) であり, n_D についても Y の添加量が 0.3 (mol%) で一定であるからすべて A-site に入り, かつ考えている温度範囲では完全に励起しているとすれば $n_D \div 4 \times 10^{19}$ (cm⁻³) とい

試料	電位障壁 ϕ/k (°K)	特性温度 T_c (°K)	キュリー定数 C (°K)
Sr0%	10.00×10^3	389	1.45×10^5
Sr10%	8.74×10^3	369	1.40×10^5
Sr20%	6.00×10^3	337	1.11×10^5
Sr30%	5.82×10^3	300	1.51×10^5
Sr40%	4.92×10^3	261	1.95×10^5
Sr50%	5.82×10^3	241	1.67×10^5

表3 ϕ/k , T_c , C の値

う定数になる。従って N が定数のときには $T_c/C - \phi/k$ 平面上に各試料をプロットすれば一直線上に並ぶはずである。図10は各試料の位置を $T_c/C - \phi/k$ 平面上に図示したものであり, 図中の直線は勾配 3.5×10^6 のものである。Sr 20%の試料を除けばプロットは大体直線に近い。この直線からは逆に N を求めることが可能である。

$$N = \left(\frac{\phi/k}{T_c/C} \cdot 2\epsilon_0 n_D k \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e} \div 1.1 \times 10^{14} \text{ (cm}^{-2}\text{)} \quad (12)$$

なおプロットの位置から一般に表面準位密度は Sr 量が増えると減少し 20%程度で最小になり, さらに Sr が増えると再び増加し Sr 50%では Sr 0%と同程度になることが知られる。

5. 結 語

(Ba_{1-x-y}Sr_xY_y)TiO₃ 系強誘電性磁器半導体について実験を中心に研究がされた。この研究を通じて確かめられたことは次の2つの点に要約される。

i) BaTiO₃ に対するドナー添加物としての Y は文献⁽²⁾による他の添加物と比較して, また以前筆者が試みた La, Sb, Ag 等と比較して, 半導体化に有効な添加範囲が広く再現性

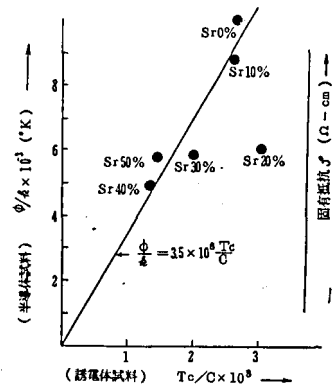


図10 $T_c/C - \phi/k$ の関係

に富んでいる。固有抵抗の値も空气中で焼成されたものの中では最も低い部類に属するものである。

- ii) PTC 現象は誘電的性質と直接関連した現象である。逆に固有抵抗と誘電率の温度特性を調べれば物性的諸定数が求められる。表面準位密度は $10^{14}(\text{cm}^{-2})$ 程度と推測されこの値は Sr の量とともにある傾向をもって変化するが、極端な変化は観測されない。

筆者は強誘電性磁器半導体について特に電子、通信方面への応用を目的として研究している。この論文はそれ自体を最終的な目的としたものではないが、種々の応用について検討する前の段階として把握しておくべき事柄を実験し整めたものである。

謝辞：本研究については信州大学工学部長土屋英俊教授の御指導を頂きました。御多忙にもかかわらず、実験資料を詳細に眼を通され大変有益な御指摘を賜ったことは筆者の幸甚とするところです。ここに心より感謝します。また、顕微鏡写真の撮影の際、信州大学工学部大学院生杉田悦治氏の協力を得ました。謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 田 中 “チタン酸バリウムとその応用” オーム社
- (2) 佐 份 利 “ BaTiO_3 系半導体について” 電気通信学会材料部品研究会資料 (1965年10月)
- (3) 佐 份 利 “ BaTiO_3 系半導体の物性” 物性 2[2] (1961)
- (4) W.T. Peria et al. “Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics” J. Am. Ceram. Soc. 44[4] (1961)
- (5) W. Heywang “Der Verlauf des komplexen Widerstandes von BaTiO_3 -Kaltleitern als Bestätigung des Sperrschichtmodells” Zeitschrift für angewandete Physik 16[7] (1963)
- (6) W. Heywang “Bariumtitanat als Sperrschichtableiter” Solid-State Electron. 3[1] (1961)
- (7) W. Heywang “Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate” 47[10] J. Am. Ceram. Soc.
- (8) W. Heywang “Doping Problems in Ferroelectric Semiconductors” The Symposium on Practical Applications of Ferroelectrics in the Fields of Electronics and Opto-electronics, Tokyo, 1969
- (9) 土屋, 深海 “ BaTiO_3 半導体における電界効果” 42年四学会東海支部連合大会
- (10) 佐 份 利 他 “正特性サーミスタによるトランジスタの温度補償” 村田技術研究所
- (11) 和 久 “境界層磁器コンデンサの研究” 電気通信学会誌 49[6] (1966)
- (12) 和 久 “境界層磁器コンデンサの研究” 電気通信学会誌 50[2] (1967)
- (13) 西 村 他 “再酸化形チタン酸バリウム磁器コンデンサの研究” 電子通信学会誌 51-C[6] (1968)
- (14) 深海, 土屋 “多層強誘電性磁器の焼成” 43年電子通信学会全国大会
- (15) 笠 原 他 “ハイセラミスタとその応用” National Technical Report 13[6] (1967)
- (16) Saburi “Properties of Semiconductive Barium Titanates” J. Phys. Soc. Japan 14[9] (1959)
- (17) Saburi “Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates” J. Am. Ceram. Soc. 44[2] (1961)
- (18) 佐 份 利 “強誘電性半導体の開発” 電子工業 14[12]
- (19) Victor J. Tennery “Investigation of Rare-Earth Doped Barium Titanate” J. Am. Ceram. Soc. 44[4] (1961)
- (20) Matsuo et al “Semiconducting BaTiO_3 with Additions of Al_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 ” Ceramic Bulletin 47[3] (1968)
- (21) 古川, 土屋, 深海 “炭素還元法による BaTiO_3 磁器の半導体化” 40年電気通信学会信越支部大会
- (22) 古川, 土屋, 深海 “炭素還元法による BaTiO_3 系半導体磁器の電気的特性” 41年四学会連合大会

(2) J.B. Macchesney "Factors and Mechanism Affecting the Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Barium Titanate" J. Am. Ceram. Soc. 48[2] (1965)

(4) 深海, 土屋 "複合添加による磁器半導体" 44年電子通信学会信越支部大会

(44. 9. 20 受理)