

報 文

BaTiO₃焼結体の電気的特性に及ぼすSiO₂添加の効果

小山職業訓練短期大学校 岡野 一雄・小林 大

Effect of SiO₂ Addition on Electrical Properties of BaTiO₃ Ceramics.

Kazuo Okano, Dai Kobayashi

要 約 BaTiO₃焼結体の電気的特性に及ぼすSiO₂添加の効果について実験を行った。SiO₂の添加量は0.5~3.5wt%とし、1300℃、1時間酸素雰囲気中で焼成した試料について、微構造を観察し、電気伝導度の温度依存性、周波数依存性を測定した。その結果、SiO₂を0.5~3.0wt%添加した試料はPTC効果を示すが、SiO₂を3.5wt%添加した試料はPTC効果を示さないことが明らかになった。これらの実験結果を説明するために微構造モデル、エネルギーバンドモデル、等価回路を提案して検討を行った。

I はじめに

BaTiO₃焼結体は一般に120℃付近で結晶構造が正方晶から立方晶へ転移する。この転移に基づいて電気抵抗は転移温度付近において、大きな正の温度係数(PTC)を示すことが知られている。この特性を応用した例にPTCサーミスタなどが挙げられる⁽¹⁾。今後、このBaTiO₃焼結体の応用範囲を広げるためには、PTC効果が発生するメカニズムを明確にする必要がある。これまでもPTC効果の発生するメカニズムに関する多くの研究がなされてきたが不明な点も多い^{(2), (3)}。そこで我々は、まずBaTiO₃焼結体の製造条件と電気的特性の関係を明確にし、次にBaTiO₃焼結体のPTC効果の発生するメカニズムを解明することを試みた。

一般にBaTiO₃焼結体の焼結を促進するためにSiO₂を添加して焼成する方法が用いられているが、このSiO₂が電気的性質に影響を及ぼすことも考えられる。そこで本報では、製造条件としてSiO₂の添加量を選び、このSiO₂の添加量がBaTiO₃焼結体の電気的特性に及ぼす効果について研究を行った。

II 実験方法

出発原料として関東化学社製のTiO₂とBaCO₃を用いて、TiとBaが等モル比になるように配合を行い、その配合粉に焼結助剤としてSiO₂を0.5~3.5wt%の範囲で論文受付け日 1990.1.30

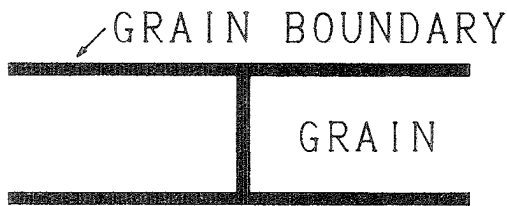
添加した。これらの混合粉をベンゼンを媒体としてボールミルで24時間湿式混合を行った。その後凍結乾燥を行い、乾燥したパウダを100MPaで一軸加压成形しφ20mmのペレット状にした。焼成は酸素雰囲気中で焼成温度1300℃、1時間焼成を行った。焼成後、得られた焼結体の表面を#600のダイヤモンドホイールで研削し、アルミニウムを真空蒸着法により蒸着を行い電極とし電気物性測定用の試料とした。また試料の表面を鏡面研磨し、エッチング処理をしたものを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。電気伝導度の測定は試料の厚さ方向に1Vの電圧を印加し測定した。電気伝導度の温度依存性は直流および交流電源を用い、測定温度30~400℃の範囲で測定を行った。また、電気伝導度の周波数依存性は100~500KHzの範囲で測定した。

III 結果と考察

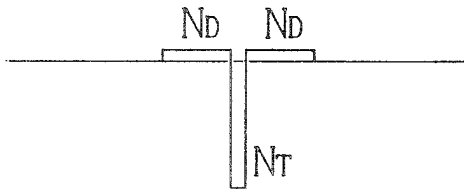
1 BaTiO₃焼結体のモデル化

実験結果を説明するために、BaTiO₃焼結体の微構造モデル、電荷分布モデル、エネルギーバンドモデル、等価回路を提案する。BaTiO₃焼結体は複数の粒子が集まった多結晶半導体であり、図1(a)に示すようなN形BaTiO₃粒子と粒界からなる微構造モデルが提案できる。粒内は単結晶半導体と同様にエネルギーバンド構造を持つと考えられる。一方、粒界は異なる結晶方向の粒子が接触する界面であり、さらに、粒界にはBaTiO₃粒子内の不

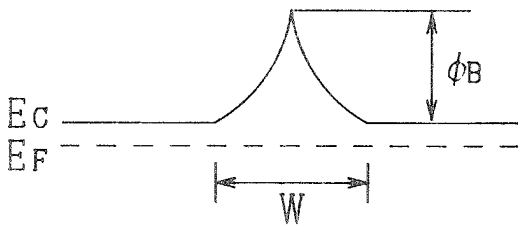
純物の析出、焼結助剤として添加した SiO_2 の析出があるため、粒界にはダンダリングボンドが高濃度に存在する。従って、図1(b)に示すように粒界に電子がトラップされる。このため、粒界の両側に正の空間電荷層が形成される。このような電荷分布に基づいて図1(c)に示すようなショットキバリアが形成されると考えられる。



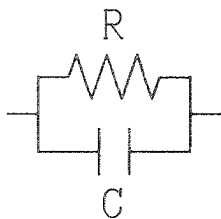
(a)



(b)



(c)

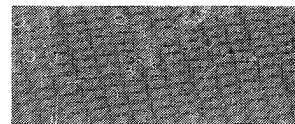


(d)

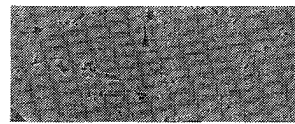
このようなエネルギーバンド構造を持つ BaTiO_3 焼結体の等価回路は、図1(d)に示すような抵抗成分とキャパシタンス成分からなる並列回路で示すことができる。この図においてキャパシタンス C はショットキバリアの空乏層に基づくキャパシタンス成分であり、抵抗 R はショットキバリアを横切って流れる直流電流に対する抵抗成分である。

2 微構造の観察

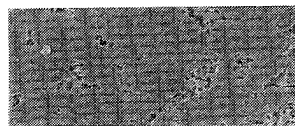
SiO_2 の添加量を変化させた試料の微構造観察の結果を図2に示す。 SiO_2 の添加量40.5wt%、1.0wt%、3.0wt%の試料は類似した微構造をしており、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 程度の粒子と、その粒子の周囲に微細粒子が存在している。一方、 SiO_2 の添加量が3.5wt%の試料では平均粒径は $3\mu\text{m}$ 程度と著しく小さい。



$\text{SiO}_2=0.5\text{wt}\%$



$\text{SiO}_2=1.0\text{wt}\%$



$\text{SiO}_2=3.0\text{wt}\%$



$\text{SiO}_2=3.5\text{wt}\%$

50 μm

図2 BaTiO_3 焼結体の走査型電子顕微鏡写真

図1 BaTiO_3 焼結体のモデル (a) 微構造モデル (b) 電荷分布モデル (c) エネルギーバンドモデル (d) 等価回路

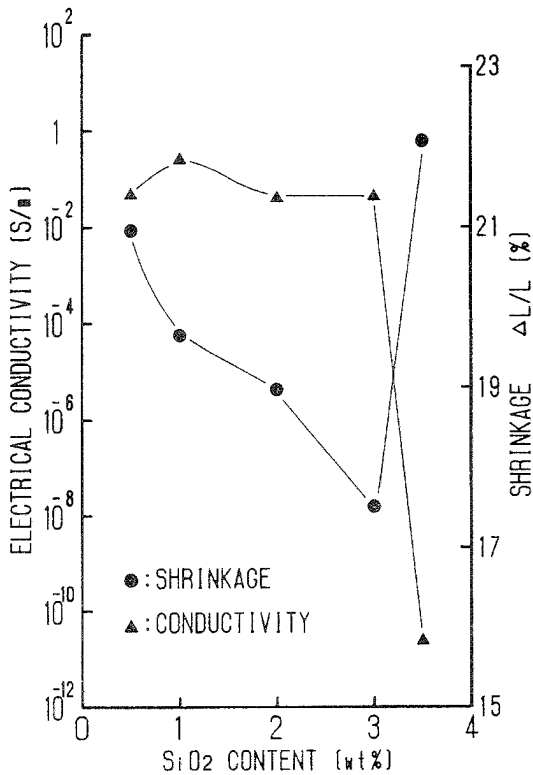


図3 BaTiO₃焼結体のSiO₂添加量と300Kにおける電気伝導度および収縮率の関係

3 300Kにおける電気伝導度と収縮率

SiO₂の添加量とBaTiO₃焼結体の300Kにおける電気伝導度および収縮率の関係を図3に示す。SiO₂の添加量を0.5~3.0wt%の範囲で増加させることにより収縮率は減少し、SiO₂の添加量が3.5wt%になると収縮率は急激に増加する。300Kにおける電気伝導度は、SiO₂の添加量0.5~3.0wt%の範囲では大きな変化はみられないが、添加量が3.5wt%になると急激に減少する。

図1のモデルを用いて、SiO₂の添加量と300Kにおける電気伝導度の関係を説明する。SiO₂を3.5wt%添加した試料は他の試料に比べ電気伝導度は著しく小さい。この理由は次のように考えられる。SiO₂の添加量が0.5wt%、1.0wt%、3.0wt%の試料の微構造とSiO₂を3.5wt%添加した試料の微構造を比較すると、SiO₂を3.5wt%添加した試料の平均粒径は他の試料の平均粒径に比べ1桁程度小さくなっている。一般に粒子の粒径と粒界近傍の空乏層幅Wの関係は、

$$W = R - (R^3 - (3N_T / 2N_D) R^2)^{1/3} \quad (1)$$

で表される⁽⁴⁾。ここで、Rは粒子の半径、N_Tはトラップ濃度、N_Dはドナ濃度を表しており、N_TとN_Dは一定とする。

また、バリアハイトφ_Bは

$$\phi_B = N_D e W^2 / 8 \epsilon_0 \epsilon_s \quad (2)$$

より表される。ここで、N_Dはドナ濃度、eは電荷素量、ε₀は真空中の誘電率、ε_sはBaTiO₃単結晶の比誘電率である。(1)、(2)式より粒径が小さくなると空乏層幅が大きくなり、この結果、バリアハイトφ_Bが大きくなることがわかる。従って、SiO₂の添加量が3.5wt%の試料は他の試料に比べ電気伝導度が小さくなっていると考えられる。

4 直流伝導度の温度依存性

それぞれの試料について直流伝導度の温度依存性を測定した結果を図4に示す。SiO₂を0.5wt%、1.0wt%、3.0wt%添加した試料については類似した特性を示している。すなわち、測定温度が30°~120°Cの範囲では電気伝導度は温度に関係なく一定値を示し、120°~230°Cの範囲では電気伝導度が約3~4桁減少している。230°C以上の温度では電気伝導度は上昇を示している。一方、SiO₂を3.5wt%添加した試料は測定温度が上昇するに従って電気伝導度は高くなっている。以上の結果、SiO₂を0.5wt%、1.0wt%、3.0wt%添加した試料はPTC効果を示し、SiO₂を3.5wt%添加した試料はPTC効果を示さないことが確認できた。

これら結果を図1のモデルを用いて説明する。PTC効果が発生するメカニズムとしては、転移前後のショットキバリアのバリアハイトφ_Bが変化するためと考えられている。ここで、SiO₂の添加量が3.0wt%以下の場合には粒径が大きく、転移前のバリアハイトφ_Bが低いため転移前後のバリアハイトφ_Bの比が大きく変化し、PTC効果が顕著に現れたと考えられる。一方、SiO₂の添加量が3.5wt%の試料、すなわち粒径の小さい試料では、転移前のバリアハイトφ_Bが高いため転移前後のバリアハイトφ_Bの差が小さくなり、PTC効果が現れなかったと考えられる。

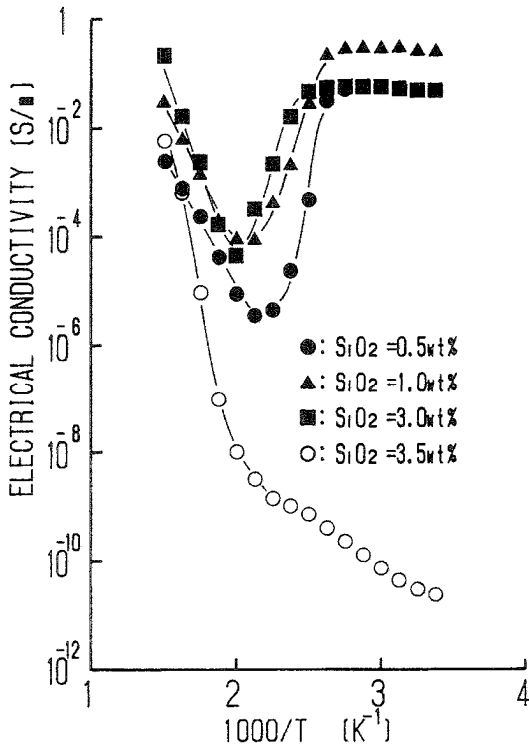


図4 BaTiO₃焼結体の直流伝導度の温度依存性

5 電気伝導度の周波数依存性

電気伝導度の周波数依存性を100~500KHzの範囲で測定した結果を図5~8に示す。また、測定温度は転移前の温度として30℃、転移後の温度として250℃を選んだ。

SiO₂の添加量が3.0wt%以下の場合、30℃では約100KHz以上で電気伝導度は顕著な周波数依存性を示している。また、250℃では電気伝導度は約1KHz以上で周波数に依存している。一方、SiO₂を3.5wt%添加した試料は、30℃および250℃共に電気伝導度は周波数依存性を顕著に示している。

以上の結果を図1(d)の等価回路を用いて説明する。

SiO₂を0.5wt%、1.0wt%、3.0wt%添加した試料の電気伝導度の周波数依存性を30℃および250℃で測定した結果、電気伝導度が周波数依存性を示す領域と示さない領域に分かれる。電気伝導度が周波数に依存していない領域では、電流はキャパシタンス成分を流れず、抵抗成分側を流れている。これはキャパシタンス成分に比べ抵抗成分のインピーダンスが小さいためである。しかし、

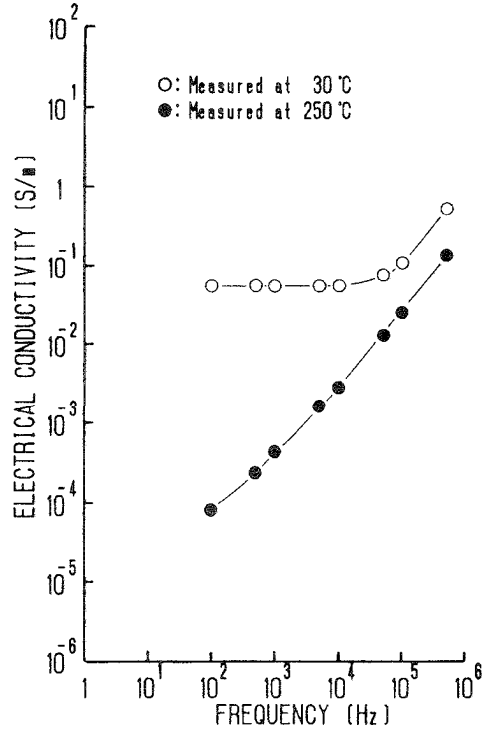


図5 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の周波数依存性 (SiO₂の添加量0.5wt%)

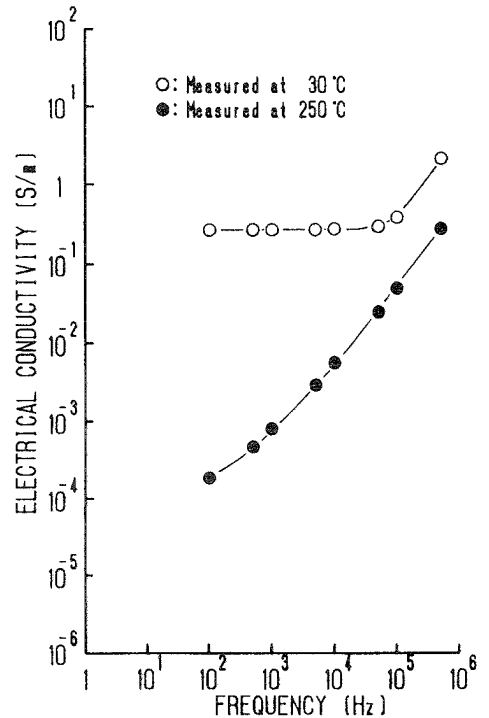


図6 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の周波数依存性 (SiO₂の添加量1.0wt%)

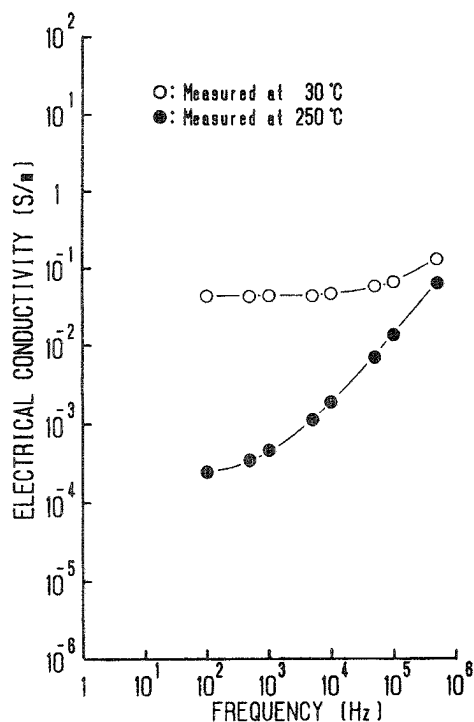


図7 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の周波数依存性 (SiO₂の添加量3.0wt%)

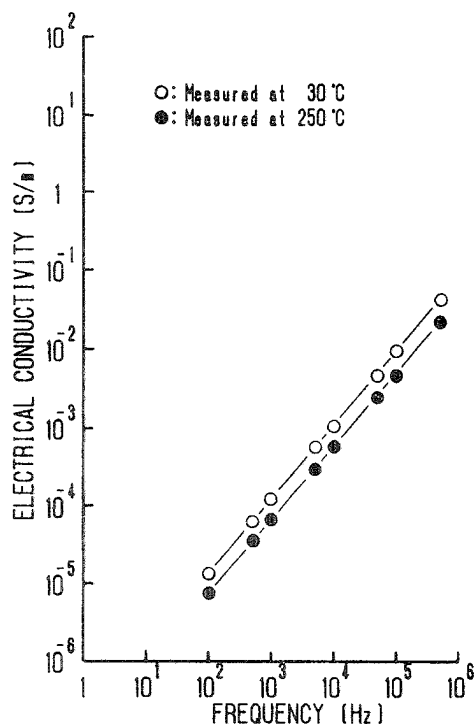


図8 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の周波数依存性 (SiO₂の添加量3.5wt%)

高周波領域においては電流は抵抗成分よりキャパシタンス成分を流れるために周波数依存性を示すと考えられる。SiO₂を3.5wt%添加した試料の電気伝導度は30°Cにおいても250°Cにおいても顕著な周波数依存性を示している。これは粒径が小さいためバリヤハイト ϕ_B が高く、従って抵抗成分のインピーダンスよりキャパシタンス成分のインピーダンスが小さいためと考えられる。

また、30°Cと250°Cで測定した結果を比較すると、周波数依存性を顕著に示した周波数領域ではSiO₂の添加量に関係なく30°Cで測定した場合の方が大きな電気伝導度を示している。

これらの結果は次のように説明できる。電気伝導度が周波数に依存する領域ではキャパシタンス成分を流れる電流が支配的になっている。従って、30°Cの電気伝導度と250°Cの電気伝導度の差は等価回路におけるキャパシタンスCの差に基づくと考えられる。一般に、粒界近傍に形成されるショットキバリアのキャパシタンスCは、

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s S / W \quad (3)$$

で表される。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_s は比誘電率、Sは粒界の面積、Wは空乏層幅である。 ϵ_0 とSは定数であるが ϵ_s とWは転移前後で大きく変化する。従って、30°Cと250°Cではこの ϵ_s とWの値が異なるため、キャパシタンスCの値が変化しそのために30°Cと250°Cの電気伝導度が変化したものと考えられる。

6 交流伝導度の温度依存性

それぞれの試料の電気伝導度の温度依存性の測定結果を図9～12に示す。SiO₂を0.5wt%、1.0wt%、3.0wt%添加した試料を500KHzで測定した場合は、転移温度付近で交流伝導度にピークが現れている。また、50KHz以下の周波数においては、120°～230°Cの範囲で電気伝導度が周波数に大きく依存している。また、SiO₂の添加量3.5wt%の試料は全測定周波数において転移温度付近でピークを示している。

これらの結果をモデルを用いて説明する。まず、電気伝導度にピークが現れた理由としては、BaTiO₃の比誘電率が転移温度付近で大きく変化するためにキャパシタンスCが変化したことが考えられる⁽¹⁾。次に、SiO₂の添加量が3.0wt%以下の試料を50KHz以下で測定した結果について説明する。測定温度が30°～120°Cの範囲では直

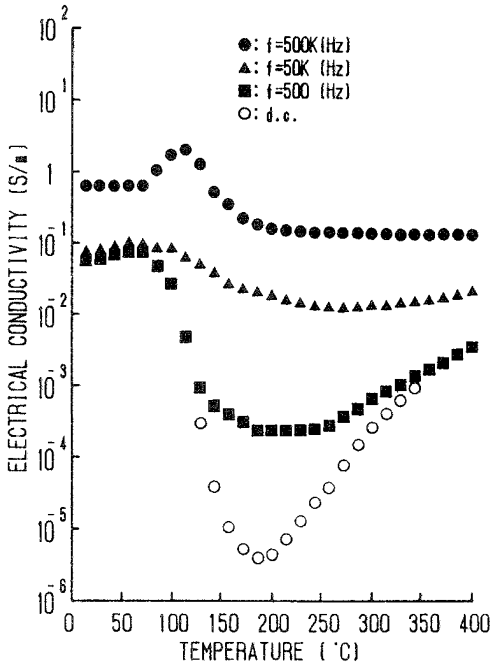


図9 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の温度依存性 (SiO₂の添加量0.5wt%)

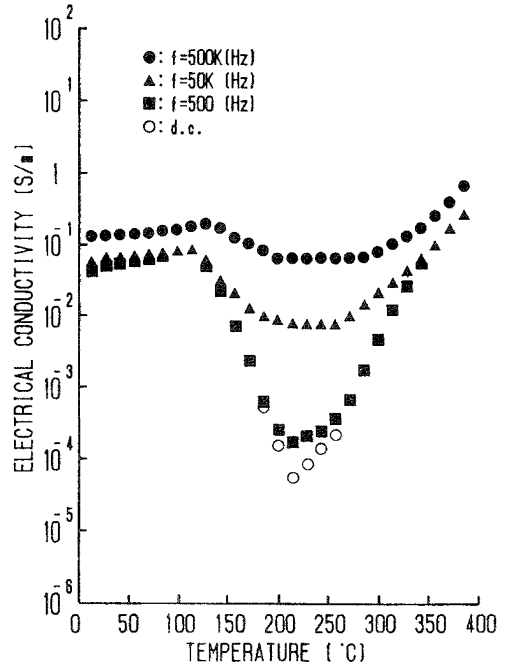


図11 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の温度依存性 (SiO₂の添加量3.0wt%)

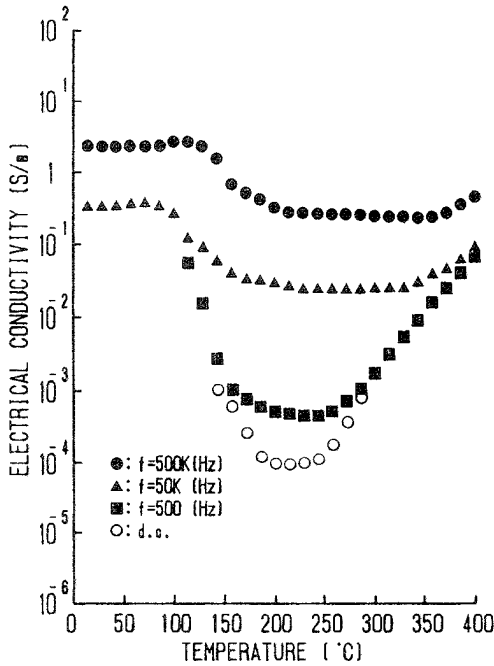


図10 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の温度依存性 (SiO₂の添加量1.0wt%)

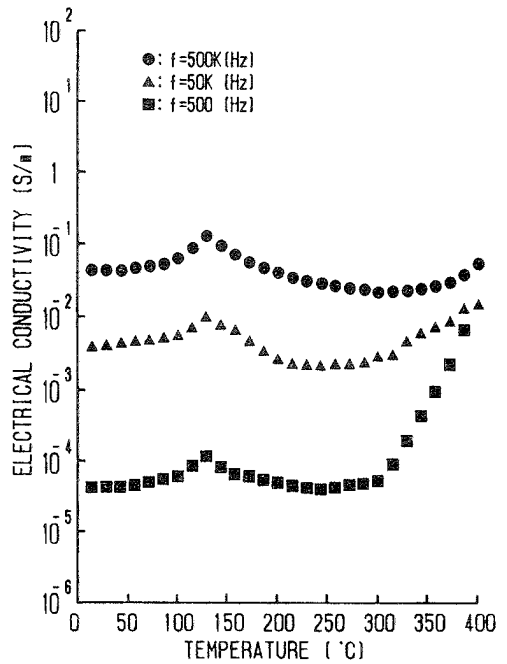


図12 BaTiO₃焼結体の電気伝導度の温度依存性 (SiO₂の添加量3.5wt%)

流伝導度と交流伝導度の値がほぼ同じである。これは抵抗成分を流れる電流が支配的であるためと言える。120℃以上の温度ではP T Cが起きるため抵抗成分が大きくなり、キャパシタンス成分を流れる電流が支配的になっていると考えられる。

IV まとめ

BaTiO₃焼結体の電気的特性に及ぼすSiO₂添加量の効果について実験した結果、以下のことが明らかになった。

1) SiO₂の添加量0.5~3.0wt%の範囲では微構造および電気的特性とも類似した特性をしている。しかし、SiO₂の添加量3.5wt%の試料は他の試料に比べ微構造、電気的特性とも異なった特性を示した。

2) SiO₂の添加量0.5~3.0wt%の試料は直流伝導度の温度依存性において120℃付近でP T C効果を示した。一方、SiO₂を3.5wt%添加した試料は、P T C効果を示さなかった。

3) SiO₂を3.5wt%添加した試料の交流伝導度は転移温度付近で極大値を示した。また、SiO₂を0.5~3.0wt%添加した試料では高周波で測定した場合だけ極大値が認められた。

4) 転移前後の交流伝導度を比較すると転移前の伝導度の方が高いことが明らかになった。

5) BaTiO₃焼結体の電気的特性は粒径に大きく依存することが明らかになった。

(注)

- 1) 岡崎清：セラミックス誘電体工学、学献社.
- 2) W.Heywang:J.Am.Ceram.,1964年、P.484-90
- 3) J.Daniels and R.Wernicke:Philips Res. Repts 1976年、P.544-59
- 4) 伊沢智恵子、岡野一雄：小山職業訓練短期大学校研究報告第5号、1989年、P.71-74