

501.4
19

n-型多結晶チタン酸バリウムの異常な正の電気抵抗温度特性
に対する結晶粒界の寄与

(課題番号 62550517)

平成元年度科学研究費補助金 一般研究 (C) 研究成果報告書

平成2年3月

研究代表者 井口 栄 資
横浜国立大学 工学部 教授

2317475

横浜国立大学

は し が き

研究組織

研究代表者 : 井口 栄資 (横浜国立大学工学部教授)

研究分担者 : 青木 瞭 (横浜国立大学工学部助手)

研究経費

昭和62年度 1300千円

昭和63年度 300千円

平成元年度 300千円

計 1900千円

研究発表

口頭発表

- 1) 久保田 伸彦, 井口 栄資
「不純物 (Gd又はLa) を添加したBaTiO₃の低温伝導」
日本物理学会 昭和63年4月3日
- 2) 井口 栄資, 久保田 伸彦, 山本 直信
「微量なLaを添加したBaTiO₃の誘電挙動, 伝導機構」
日本金属学会 昭和63年11月3日
- 3) 久保田 伸彦, 井口 栄資
「微量なLaを添加したBaTiO₃の誘電挙動」
日本物理学会 平成元年3月31日
- 4) 久保田 伸彦, 井口 栄資
「Gd又はLaを添加したBaTiO₃の低温誘電特性」
日本物理学会 平成元年10月6日

目 次

1. 研究目的	2
2. 実験準備	
2-1 試料作製	11
2-2 測定方法	19
3. 結果と考察	23
3-1 直流伝導率	26
3-2 誘電特性	31
3-3 ボーラロンの形成条件	44
3-4 ボーラロンの有効質量と半径	47
3-5 インピーダンス	52
4. PTC特性に対する結晶粒界の寄与	56

付録

参考文献

1 . 研究目的

BaTiO₃は強誘電性と異常なP T C特性が特徴のセラミックスの1つである。歴史は古く1940年代に発見され、当初はコンデンサーとしてのみ利用されていたが、半導体になること、および圧電性があることが発見されると応用範囲が飛躍的に拡大し、サーミスターやバリスターとして使用されるようになった。現在でも多岐にわたり電気製品などに利用されているが、最近ではスパッタリングによりアモルファス化した薄膜が平面ディスプレイの材料として研究、応用されている(Sreenivas et al. '87)。

このように特異な物質であるために物性面で数多くの研究が成され、特にペロブスカイト構造(図1)をとるセラミックスの代表と

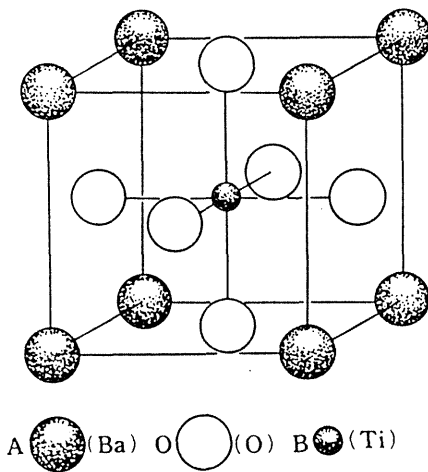


図 1 ペロブスカイト構造

されている感がある。BaTiO₃の物性面での研究は大きく分けると、P T C (Positive Temperature Coefficient)特性の発現機構、半導体化の機構、伝導機構、構造相転移についての4つである。最近では120(°C)付近での強誘電体から常誘電体への構造相転移とソフト・フォノン・モード(soft phonon modes)との関係について盛んに議論されている。

このうち P T C 特性の発現機構については (Heywang '61) の粒界堰層モデル (blocking layer model) が最も有力であり、その後の研究 (Jonker '64) (Kulwicki & Purdes '70) (Haanstra & Ihrig '80) でも粒界における分域 (domain) の向きに関する多少の修正はあるが、おおかたこのモデルを支持するものとなっている。第 2 の半導体化の機構についてはすでに (Jonker '64) によりほぼ完全に説明されている。残りの 2 つについては明確な結論は得られておらず、特に伝導機構については BaTiO_3 発見当初から研究が行なわれているにも関わらず、依然として最終結論を出すには至っていない。この原因は電気的な挙動が他に例を見ないほど温度、周波数、電圧などにより大きく変化すること、3 つの相転移 (図 2) が伝導機構の解明に大きな障害になっていることなどが挙げられる。

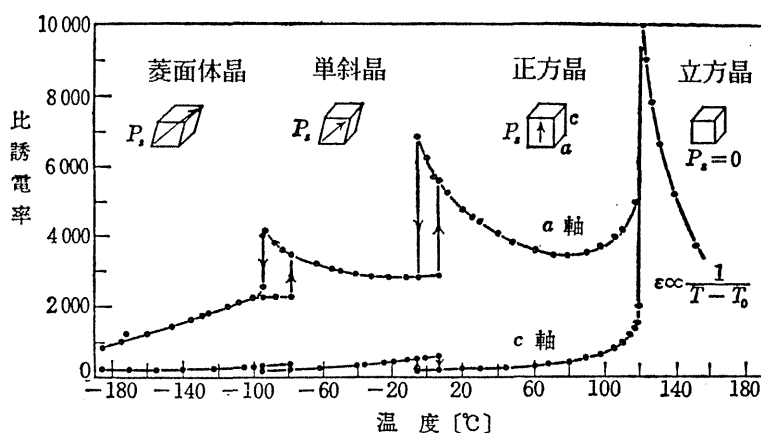


図 2 BaTiO_3 の相転移と比誘電率の温度変化

本研究の目的は n - 型多結晶 BaTiO_3 の P T C 特性に対する結晶粒界の寄与を調べることである。この結晶の P T C 特性は粒界に形成される高抵抗層によって敏感に影響を受ける可能性が大きい。P T C 特性は顕著な抵抗の増加を伴う現象であるから、P T C 特性の解明、及びその実用化への応用には伝導機構の解明、即ち伝導を与えている担体 (carrier) の同定が必要である。伝導機構の解明、そして、P T C 特性への結晶粒界からの寄与の解明は単に固体物理的立場の研究だけではなく、この結晶の工業製品としての半導体の信頼性の向上、ひいては応用範囲の拡大につながる可能性を与える。特に、 BaTiO_3 のように広く工業製品として利用されているものならなおさらのことである。また、結晶においてはこれが持つ科学的な意義は非常に重要である。それ故に、本研究ではまず、P T C 特性を持つ多結晶 BaTiO_3 の伝導機構の解明を試み、伝導を与えている担体 (carrier) を同定してから結晶粒界の P T C 特性に対する寄与を調べた。

伝導機構について現在までに多くの研究者により様々な面からの研究が行なわれてきた。その中でも移動度 (mobility) の測定から伝導機構を調べているものが多数ある。(Berglund '67) は立方晶における移動度は $0.5(\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec})$ であり、この程度の値ならばバンド伝導を考えてもおかしくはなく、電氣的諸特性もバンド伝導を考えるに

矛盾はないとしている。しかし反対に(Gerthsen et al. '65)は同じ移動度を求めながらも、この低い移動度はポーラロン(polaron)伝導を考えるべきだと主張している。なかには3桁も低い移動度を見積り、やはりポーラロン伝導を考えている研究(Ridpath & Wright '70)もある。他の研究者の結果も総合すると移動度が400(K)付近で $0.5(\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec})$ であることはまちがいなさそうである。その他にも、移動度の温度依存性はポーラロン伝導を考えるには適当ではない(Wemple et al. '69)、また、ドリフト移動度(drift mobility)とホール移動度(hole mobility)が一致しないのはバンド伝導では説明がつかない、などの諸説があり、移動度だけからでは結論を出すことはできない。

次に赤外領域における光学特性の測定によれば、約 $0.5(\text{eV})$ の赤外吸収ピークが現われる。これはポーラロンの形成によるものであり(Bursian et al. '71)、反射率の結果からもポーラロン伝導が有力であるという結論を得た(Gerthsen et al. '65)(Reik & Heese '67)。

結局、現在までのところバンド伝導、ポーラロン伝導の2つに別れ結論は得られていないが、70年代後半以降の研究ではポーラロン伝導を支持するものが多くなっている(Ihrig et al. '76, '78)。

実際に BaTiO_3 においてポーラロンが形成されているとすれば、そ

れはスモール・ポーラロンであると言われている。そこで、スモール・ポーラロンについての一般的な考え方を D.Emin の理論に従って紹介する。

スモール・ポーラロンは局在(localize)することにより自縄自縛(self-trapping)した電子と電荷を束縛する深いポテンシャルを掘る原子のずれを伴った準粒子である。スモール・ポーラロンは普通ずれた原子と価電担体の短距離相互作用(short-range interaction)によって形成され、それは固体の原子間隔程度の狭い領域で起こる。スモール・ポーラロンが形成されると自縄自縛の担体(carrier)をとりかこむ原子は担体がないときの平衡位置からずれる。スモール・ポーラロンが形成される場合、短距離相互作用と共に自縄自縛のためのエネルギー障壁(potential barrier)があり、移動は非常に起こりにくい。そのためスモール・ポーラロンのバンド幅は非常に狭い。

スモール・ポーラロンの移動はバンド伝導における担体の動きと異なり、自縄自縛された担体は周りの原子が適当な配置に変わったときのみ動くことが可能である。したがってスモール・ポーラロンが動くためにはフォノン(phonon)の助けが必要であり、ホッピングにより起こる。その結果スモール・ポーラロンのドリフト移動度は固体の熱的なゆらぎが増すにつれて増える。フォノンの振動数に対応する温度より高い温度では拡散性は温度の逆数に対してアレニウ

ス(Arrhenius)的に増す。バンド伝導における担体のドリフト移動度とホール移動度は同じ値を取るが、スモール・ポーラロンではドリフト移動度とホール移動度は大きさ、温度依存性が異なり、時には符号まで異なる。つまり磁場中ではスモール・ポーラロンは同じ電荷を持つ担体とは逆の向きにふれることもあるからである。

以上の理論を踏まえて、 BaTiO_3 のスモール・ポーラロンの形成については以下のようなモデルを考えることができる。3価の不純物をドナーとして添加すると、2価のBaの位置に置換することにより電子を1つ放出し、n型の半導体となる。そしてこの電子が Ti^{4+} にトラップされ Ti^{3+} が形成される(Saburi '59)。するとこの Ti^{3+} が周囲の格子を分極し自らポテンシャルの穴を掘り局在化する。そしてそこでエネルギー的に安定してしまいスモール・ポーラロンを形成する(図3)。

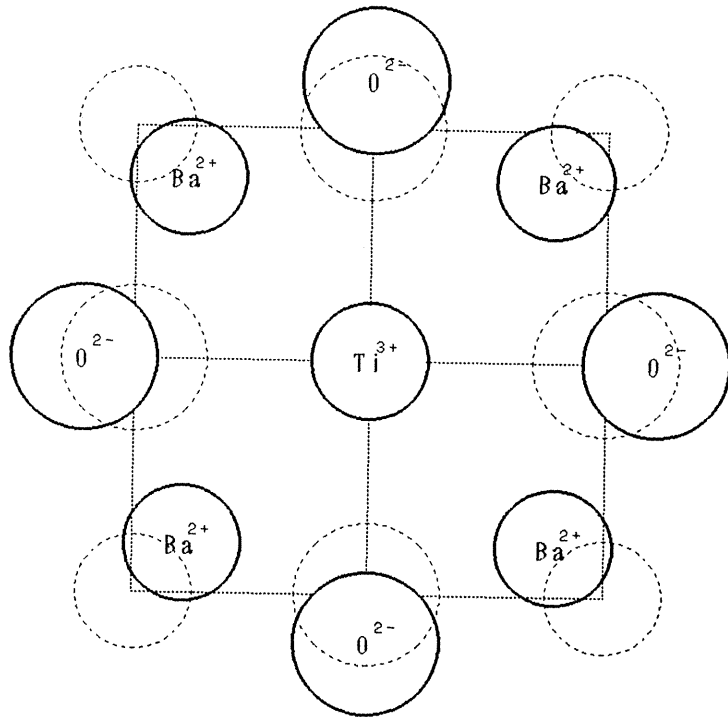


図 3 BaTiO₃におけるスモール・ポーラロン

このスモール・ポーラロンが形成されるまでには周りの原子をひずませるために時間がかかる，即ち緩和を起こす．したがって，誘電特性の測定において，この緩和に基づく吸収ピークが期待できる．実際に WO_3 では低温においてポーラロン対(Gehlig & Salje '83)，そして，ガラス状態の $Sm_2O_3-P_2O_5$ (Mansingh et al '72)(Sidek et al. '89)においてもスモール・ポーラロンの緩和による吸収が誘電特性の測定において確認されている．また，スモール・ポーラロンが伝導をする場合は周りのひずみも引きずりながら移動するわけであるから，非常に有効質量が大きくなる．これらバンド伝導とは大きく異なるスモール・ポーラロン伝導の特徴が電氣的測定に何等かの影響を及ぼすはずである．

したがって本研究では現在までにほとんど行なわれていない極低温に着目し，その温度域における誘電特性等の電氣的な測定によりスモール・ポーラロン形成の証拠をつかみ，まず， $BaTiO_3$ の伝導機構解明を試みる．解明された伝導機構に基づき，本研究の主題である結晶粒界のPTC特性への寄与を調べる．この研究の手段としては，粒界に高抵抗層を十分成長させた試料と，高抵抗層の成長が不十分である試料を作製する．そして，両者の比較により，PTC特性に対する粒界の寄与を直接把握し，さらにPTC特性と担体の相関関係の解明を試みた．

2 . 実 験 準 備

2 - 1 試料作製

セラミックスを作製する際は、再現性、定量的な解析を試みようとするならば出発原料から電極に至るまで細心の注意が必要である。特に研究室単位で作製するような少量の場合はなおさらである。例えば焼結温度が10(°C)も違えばそれは異なった試料ができたと考えなければならない。

多結晶BaTiO₃の作製方法には数種あるが、最も一般的な固相反応法(Saburi '59)で作製する。

〔原料〕

原料の選択は不純物の影響を見る時にはきわめて重要である。BaTiO₃の場合は原料に不純物として Fe, Mn, Cr, Cu, K, Na, Mg, Al などが含まれていると半導体化に悪影響を与える。なるべく純度の高い原料を選ぶ必要がある。

n - 型半導体にするために不純物として3価の La, Gd を選んだ。La は工業的にもBaTiO₃コンデンサーを作製するのに広く使われている。また、Ba と置換することも確認されている(Shirasaki et al. '87)ので n - 型にするには最適である。Gd はこの La とほぼ同じイオン半径を有するので比較のために選んだ。

今回は次のような原料を使用した

主原料

BaCO_3 5N (Johnson Matthey Chemicals Ltd.)

TiO_2 4N (Aldrich Chemical Company Inc.)

添加物

La_2O_3 5N (Johnson Matthey Chemicals Ltd.)

Gd_2O_3 5N (Johnson Matthey Chemicals Ltd.)

〔秤量〕

原料粉末は直示天秤（島津製作所 LIBROR L-200）を使用し、誤差±0.1(mg)の精度で秤量した。原料粉末は乾燥させて保管しておくの
は言うまでもないが、秤量の際の水分の変化には十分に注意する必
要がある。測定段階においてわずかな水分の変化があると天秤の精
度が1桁は簡単に失われる。したがって可能ならば湿度の多い日の
秤量を避けるか、乾燥した部屋での秤量が望ましい。

〔湿式混合〕

一般のセラミックスの混合にはボールミルが使われるが、原料が
少量の場合はあまりこの方法は適さない。また、ボールの材質が問
題となってくる。例えば最も一般的なアルミナボールを使用すると
(1~1.5wt%)ものアルミナ(Al_2O_3)が混入するという報告もある。実
際にアルミナボールを使用して試料を作製したが、不純物を同じ濃

度添加しても半導体とはならず，誘電率，直流抵抗などの結果も著しく異なったものとなった． BaTiO_3 においてはアルミナの混入は致命的であることがわかった．そこで今回の試料はすべてメノウ乳鉢により湿式混合をした．湿式混合をする前にある程度乾式混合をしたほうが混合効率が高いと思われる．また混合時間は作製条件を統一するために，すべての試料とも2時間とした．

〔脱水乾燥〕

湿式混合の後，泥状混合物をフィルター（4A）を載せた濾過ロートにいれ，水流ポンプにより脱水した．この際メノウ乳鉢，乳棒に試料が残らないように蒸留水で濾過ロートの中に流し落とした．ある程度水分をきったところで，フィルターごと乾燥炉で粉末状になるまで乾燥させた．

〔仮焼〕

この工程は2つの意味を持っている．第1に $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ の固相反応（付録参照）を起こさせ，本焼成の前に組織を均一化すること． BaTiO_3 の生成反応中は試料の膨張が起こり気孔の多い状態であるので，このまま焼結すると気孔が残る．よって第2は緻密なセラミックスを得ることにある．しかし高温で長時間仮焼すると焼結現象が始まり，焼結前の粉碎が困難になり，緻密化が阻害されるばかりか本焼成における半導体化も影響を受ける．

そこで今回はアルミナボートに入れた試料を400(°C/hr)で昇温し、1100(°C)で5時間仮焼を行なった。

〔造粒〕

仮焼の終了した試料をメノウ乳鉢で乾式粉碎し、ふるい(50メッシュ)により粉末を均一化させた。本来ならば平均粒径が1(μm)以下になるのが望ましい[P T C特性には2~5(μm)が最適である(Kuwabara '82)。]とされているが、メノウ乳鉢による粉碎では難がある。したがって今回は組織の均一化と粉末の微細化のために再び〔湿式混合〕~〔仮焼〕を行なった。するとふるいをすべての粉末が通過する時間の差により粉末が微細化されているのが確認できた。

さらに微細化させるためにはより細かいふるいを使用することが考えられるので、実際に150,75,53,38(μm)の4種類のふるいを細かい順に重ね、それぞれのふるいに残った粒子を焼結させてみた。すると、一番細かい38(μm)を通過した粒子で作製すると半導体化せず、78(μm)以上のふるいに残ったものでは半導体化した。したがって不純物を含んだ粒子のほうが平均粒径が大きいものと思われるが、詳細はさらに精密な実験が必要である。細かいふるいを使用するときは粉末をふるいの上に残さず、完全に通すなどの注意が必要である。

〔成形〕

2度の仮焼が終わり造粒した粉末を金型を用いて50(ton)試験機で1500(kg/cm²)で5分間保持し成形する。成形の際、加重を加える時及び加重を減らすときの速度が早いと試料の内部に細かいクラックが入るので、なるべくゆっくりとした操作が必要である。成形後に金型から付着するよごれを完全に除去するようにする。また、成形した試料が水分を多く含んでいると、特にBaTiO₃は焼結時の収縮率が高いので焼結後の試料に亀裂が入る危険があるので注意が必要である。

〔本焼成〕

本焼成がセラミックスの特性に一番影響を与える工程である。特に焼結温度、焼結後の1400(°C)~1000(°C)での冷却速度によりまったく特性の異なる試料ができる。今回はアルミナポートに入れたペレット状の試料を300(°C/hr)で昇温し1400(°C)で1時間保持し焼結させた。その後PTC特性に与える変化を見るために50(°C/hr)で徐冷した試料と空冷による急冷した試料の2種類をそれぞれ作製した。今回の試料は1350(°C)では半導体化せず、1360(°C)以上になると半導体化した。したがって本焼成は10(°C)のずれも許されないことがわかる。また半導体化には最高温度での保持時間もかなり影響し、温度が低くとも保持時間が長いと半導体化した試料もあった。

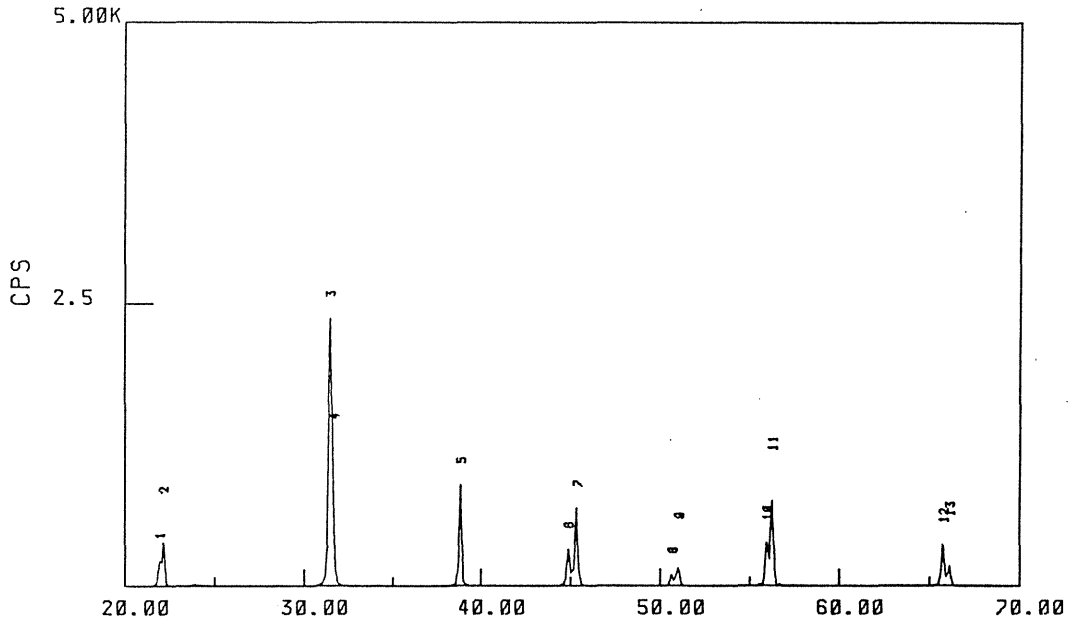
つまり半導体化に関しては焼結時の温度と時間が相関関係にあると思われる。

焼結後の試料を粉砕し粉末にして BaTiO_3 以外の相が存在していないかX線によって調べた。ほぼ、どの試料も不純物、熱処理の違いによらず同様の結果が得られた。典型的な結果の一つを次頁、図4に示すが、 BaTiO_3 以外の相はできておらず、また結晶構造のずれもまったく確認されなかった。（付録参照）

SAMPLE NAME:BS-NEW
 TARGET :Cu
 VOL and CUR: 35KV 25mA
 SLITS :05 1 RS .3 SS 1
 SCAN SPEED: 2 DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .02 DEG
 PRESET TIME: 0 SEC
 FILE NAME :B1100
 OPERATOR :YAMAUCHI
 COMMENT :

DATE:89.07.12
 SMOOTHING NO.: 11
 THRESH. INTEN.: 27 CPS
 2nd DERIV.: 176 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: .09 DEG
 B.G. (SAMP.): 32
 B.G. (CYCLE): 32
 OUTPUT FILE :

Sample Name : BS-NEW



No.	Theta	INTE.	WIDTH	I/I
1	22.00	1000	0.10	1.00
2	22.00	1000	0.10	1.00
3	32.00	2500	0.10	2.50
4	39.00	1500	0.10	1.50
5	39.00	1500	0.10	1.50
6	45.00	1000	0.10	1.00
7	45.00	1000	0.10	1.00
8	55.00	500	0.10	0.50
9	55.00	500	0.10	0.50
10	55.00	500	0.10	0.50
11	55.00	500	0.10	0.50
12	66.00	500	0.10	0.50
13	66.00	500	0.10	0.50

図 4 X線回折の結果

〔研磨〕

焼結した試料を Carborundum #600, #1000 で研磨し, さらに粒径 $1(\mu\text{m})$ のダイヤモンド・ペーストで鏡面仕上げをした。この工程では試料が平行面を得るように, そして面積, 厚さが正確に測れるような形にすることが重要である。十分乾燥の後, 試料の密度を測定したところ約 $4\sim 5(\text{g}/\text{cm}^3)$ であったが, 急冷と徐冷による微妙な密度の変化を見るには誤差が大きすぎた。

以上の工程を経て作製した試料を表 1 に示す。

試料	不純物	濃度	熱処理
G1	Gd_2O_3	0.03mol%	徐冷
G2	Gd_2O_3	0.03mol%	急冷
L1	La_2O_3	0.03mol%	徐冷
L2	La_2O_3	0.03mol%	急冷

表 1 作製試料

2 - 2 測定方法

〔電極〕

電氣的測定を行なうために電極をつける必要がある。しかし、半導体の場合、電極は金属であるので、その接触面で様々な問題が起こる。第1に接触面がオーミック接合(ohmic contact)をしているかどうかである。オーミック接合をしていない、つまりフェルミ準位(Fermi level)が異なるとショットキー型の障壁(Schottky-type barrier)が生じ、直流抵抗などは3桁から5桁も高い見かけの値を示す場合がある。第2に金属とセラミックスが反応し、表面に堰層、または粒界に拡散して粒界層を作る恐れがある。両者とも逆にその特性を活かしてそれぞれ堰層コンデンサー、粒界層コンデンサー〔BLコンデンサー(Boundary Layer condenser)〕として実用化されているが、バルクの性格を調べるためには邪魔である。第3に電極の接合強度が問題になる。特に物性の研究は高温から低温まで多岐にわたるため、全温度域で強度を保つのは難しい。

以上の3点を考慮して電極は In-Ga を用いた。In-Ga は当初よりその強度が問題とされていた(Flaschen & Van Uitert '56)が、BaTiO₃の場合はオーミック接合をする電極としてなかば当然のこととして用いられている。今回は強度、扱い易さを考え In-Ga を

7:3 の比にし、試料に直接擦りつけること(rubbing technique)により電極を設けた。(付録参照) また、オーミック接合を確認するために電極の影響を受けない4端子法(four-terminal method)による測定、反応層が存在するかどうかを確認するためにスパッタリングによる金電極での測定による比較を試みた。強度のことを考慮すると銀ペーストが適していると思われ、工業的にも利用されているが、実際に銀ペーストを用いて測定した結果、反応層がかなりの厚さで存在しバルクの挙動を測定するのを阻害することがわかった。

〔測定装置〕

低温での測定はすべて真空を引いたステンレス管の中に試料を入れ、その管を直接液体ヘリウムの入った容器の中につけ低温から昇温時に測定した。測定温度は10(K)から室温までを1(K)ごとにコンピュータにより自動計測した。温度を上げる際は温度を計測する熱電対の温度と試料の温度が異ならないように、試料内部が平衡状態を保つように気をつける必要がある。

室温以上600(K)までの高温での測定は試料を入れた石英管を管状炉を用い同様に昇温時に1(K)ごとに行なった。

測定装置の詳細は次頁に記した。

温度計測 : ADVANTEST TR 6861

誘電特性計測

高周波 (10(kHz)~10(MHz)) : YHP 4275A

低周波 (100(Hz)~100(kHz)) : YHP 4274A

直流抵抗測定

高抵抗 : KEITHLEY 619

低抵抗 : ADVANTEST TR 6871

HIGH OHM UNIT TR 68704

測定制御 : NEC PC-9801 Vm21

3 . 結果と考察

詳細な考察を加える前に、今回の実験結果の全体を把握するために誘電率、誘電損率、誘電正接、直流抵抗の測定全温度域での典型的な結果を Fig.1~Fig.4 に示す。Fig.1~Fig.3 の200(K)付近に菱面体晶から単斜晶への相転移による変化がみられるが、このグラフからBaTiO₃の特殊な相転移の影響が理解できる(1章, 図2参照)。また、Fig.3 の極低温部にはっきりとしたピークが確認できるが、これが今回の実験結果における最大の特徴である。このピークに関しては3-2章で詳しく述べる。次に Fig.4 の結果より、400(K)付近までは典型的な半導体的挙動をしていたのが、ある温度を境に急激に抵抗率が増加しているのが確認できる。これより、この物質のPTC特性の異常性が理解できる。このPTC特性については3-6章でふれる。

これらの温度依存性の結果を見ただけでもこの物質が如何に特異なものであるか、そしてなぜ現在でもなお研究対象とされているかわかる。

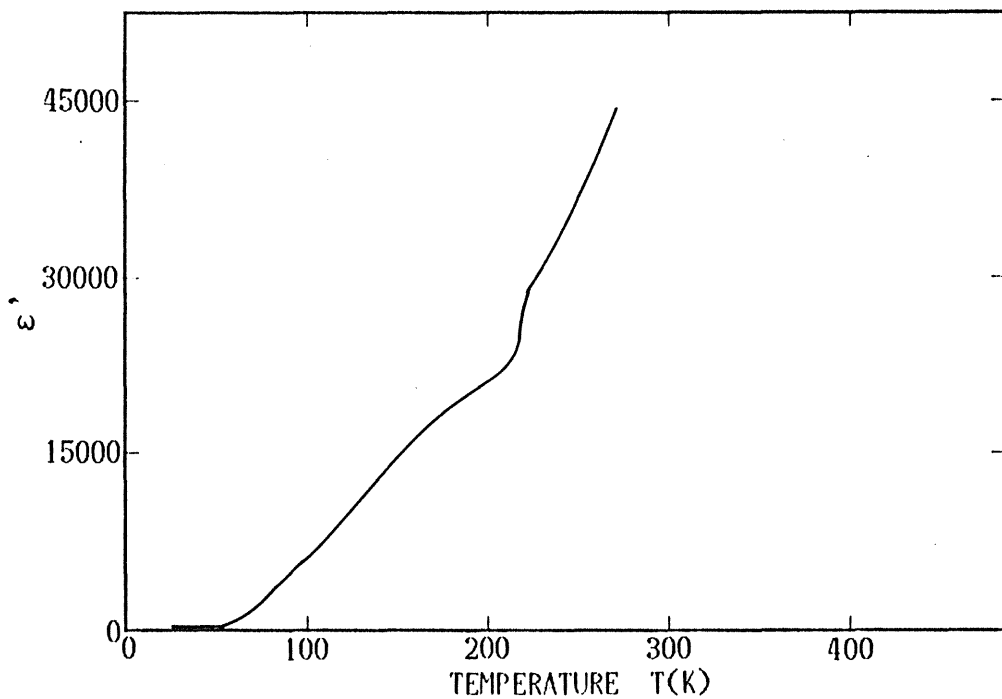


Fig.1 Temperature dependence of dielectric constant of a typical n-type BaTiO₃.

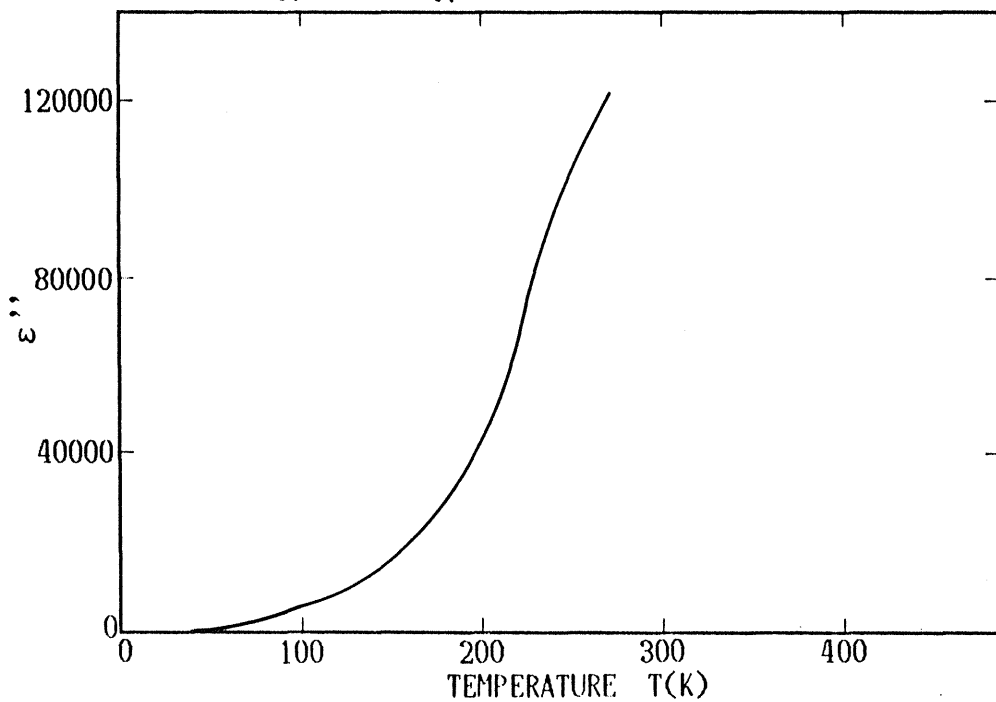


Fig.2 Temperature dependence of dielectric loss factor of a typical n-type BaTiO₃.

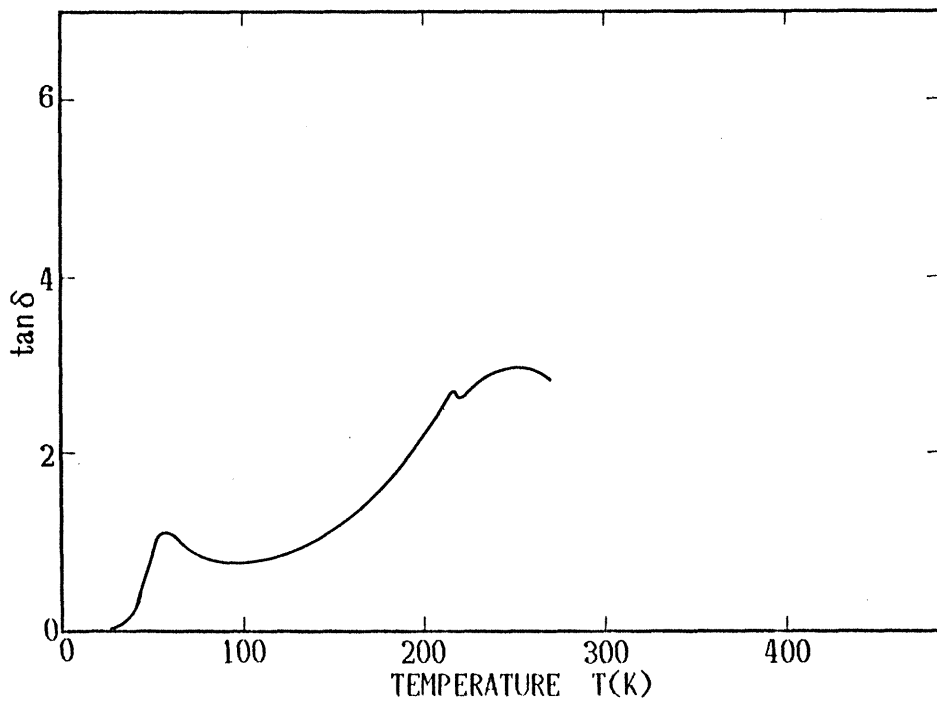


Fig.3 Temperature dependence of dielectric loss tangent of a typical n-type BaTiO₃.

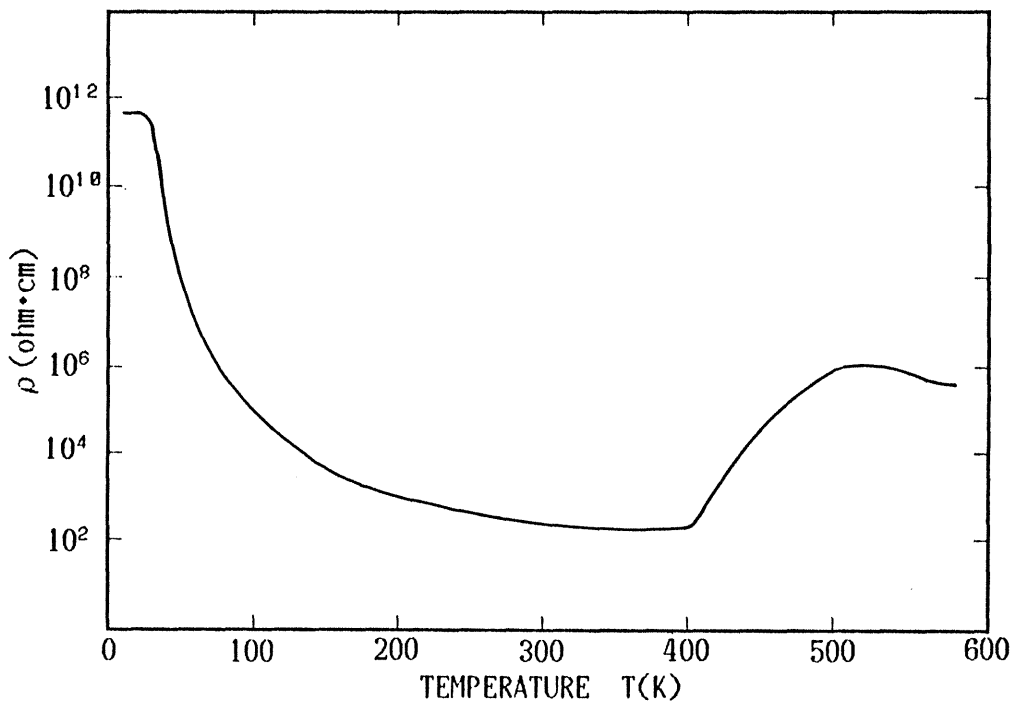


Fig.4 Temperature dependence of resistivity of a typical n-type BaTiO₃.

3 - 1 直流伝導率

まず、直流伝導率の測定結果から示す。一般に non-adiabatic スモール・ポーラロンが形成されているときの伝導率は(1)式のように示すことができる(Holstein '59)(Koffyberg & Benko '80).

この non-adiabatic スモール・ポーラロンとは、2つの励起した分子間の電子の共鳴に対するバンド幅 J' が、ポーカロンの結合エネルギー(binding energy) W_p の半分よりも小さいときに形成されるスモール・ポーラロンである。そして、ポテンシャル井戸の中では adiabatic であるけれども、1回の格子振動、つまり励起の間に分子から他の分子へ移動する可能性は低い(Austin & Mott '69).

$$\sigma \propto T^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで W は活性化エネルギー。

(1)式の関係より、横軸に $1000/T$ 、縦軸に $\sigma \cdot T^{3/2}$ の対数を取り直流伝導率をプロットした結果が Fig.5~Fig.6 である。どの試料においてもはっきりと2つの領域に分かれていることがわかる。この2つの部分はそれぞれほぼ直線に乗っているので(1)式を用いそれぞれの活性化エネルギーを求め、結果を Table 1. に示す。

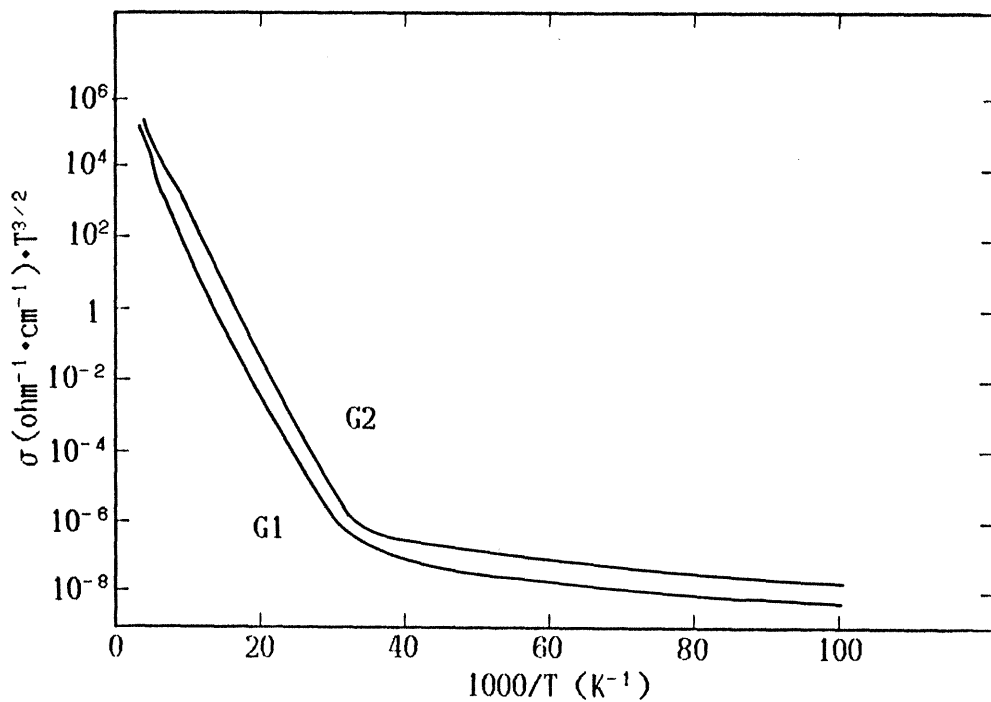


Fig.5 Plot of $\sigma \cdot T^{3/2}$ against $1000/T$ of G1,G2.

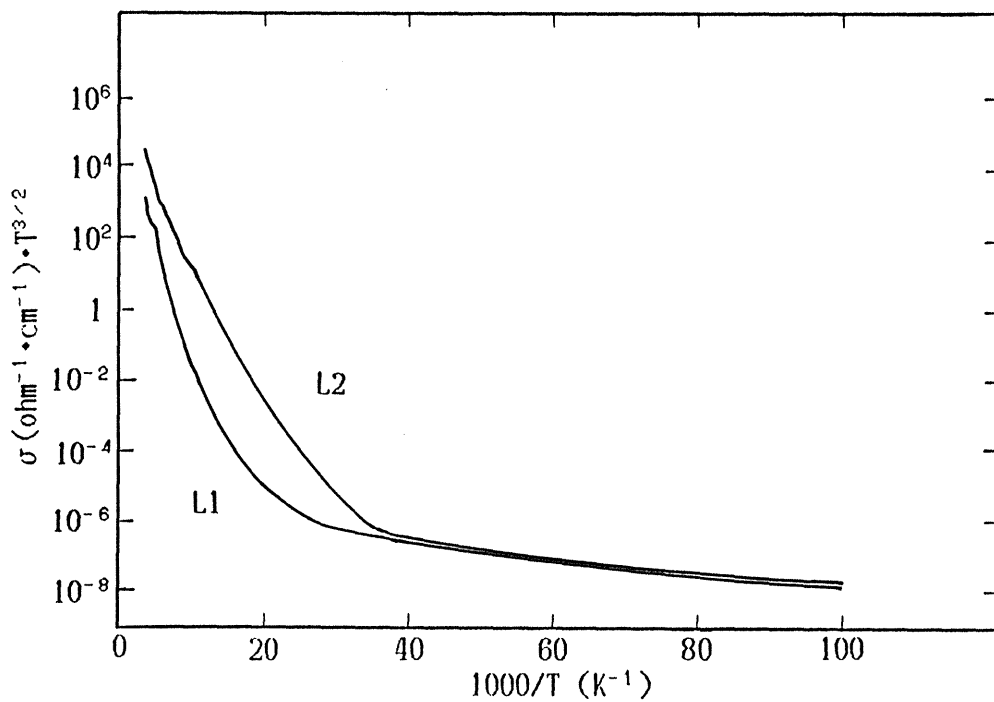


Fig.6 Plot of $\sigma \cdot T^{3/2}$ against $1000/T$ of L1,L2.

Table 1.

Sample	En(High Temp.)	En(Low Temp.)
G-1	0.070(eV)	0.0029(eV)
G-2	0.068(eV)	0.0025(eV)
L-1	0.071(eV)	0.0030(eV)
L-2	0.070(eV)	0.0026(eV)

このように伝導率が2つの領域に別れ、低温側では温度にほとんど依存しないという結果はポーラロンの存在を強く示唆している。ポーラロンは高温においてはマルチ・フォノン(multi-phonon)過程やシングル光学フォノン(single optical-phonon)により活性化エネルギー W_H でホッピングするが、低温ではそれらが凍結され、音響フォノン(acoustic-phonon)により無秩序(disorder)によるホッピングの活性化エネルギー W_D で活性化する(Schnakenberg '68)。

今回の試料は焼結体なので当然結晶の無秩序によるエネルギー差が生じているはずである。そこで今回の結果の低温部での活性化エネルギーが W_D と考えられる(Sidek et al. '89)。またポーラロンのホッピングの活性化エネルギー W_H は(2)式のように与えられる(Austin & Mott '69)。

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D \quad (2)$$

したがって、多少のばらつきはあるものの実験結果より、結晶の無秩序によるエネルギー差 $W_D=0.003(eV)$ 、ポラロンのホッピングの活性化エネルギー $W_H=0.068(eV)$ とすることができる。

$$\underline{W_H = 0.068(eV)}$$

$$\underline{W_D = 0.003(eV)}$$

また、徐冷した試料(G1,L1)のほうが急冷した試料(G2,L2)よりも全般的に伝導率が高いが、傾き等の基本的な挙動はほぼ一致している。伝導率の違いについては3-6章でふれる。

2-2章で述べた通り、この伝導率の値が電極と試料との間にショットキー型障壁を作ることによる影響を受けていないか調べるために、同一の試料で4端子法と2端子法の2通りで測定を行った。その結果を Fig.7 に示す。装置の関係上4端子法では60(K)程までしか測定できなかったが、グラフからもわかる通り4端子法と In-Ga 電極の2端子法との差はほとんど見られない。また、傾きもほぼ同じである。この結果より In-Ga 電極はオーミック接合をしているものと考えられる。したがって、その他の測定にはこの In-Ga 電極を用いる。

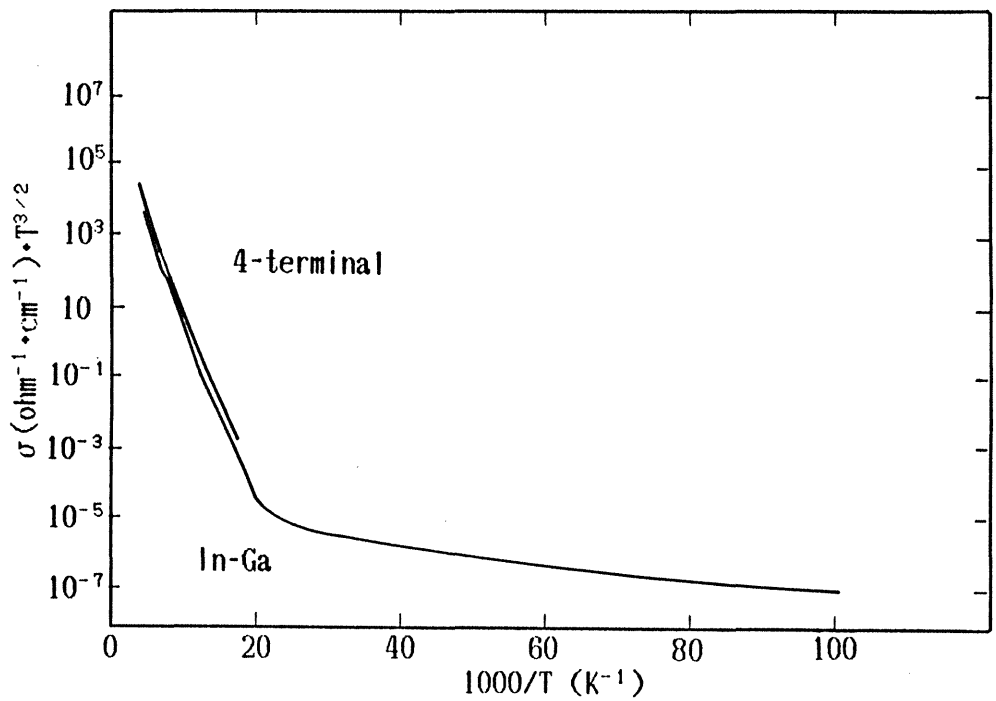


Fig.7 The comparison of two terminal In-Ga electrode and four-terminal method.

3 - 2 誘電特性

今回の誘電特性の測定結果で最も顕著なものは、誘電正接 ($\tan \delta$) の温度変化において、はっきりとした誘電緩和に基づくと思われるピークが現われたことである。ピークの現われた温度域を拡大したグラフが Fig.8~Fig.13 である。(参考のために 0.07mol% Gd_2O_3 または La_2O_3 を添加した試料の結果についても示した。) グラフからもわかるようにピークは焼結条件、不純物の種類、濃度によらず必ず現われる。また、電極との境界面の影響がこのような試料の測定では問題になる。直流伝導率の結果よりオーミック接合をする事が確かめられたので、非オーミック接合をする電極との比較を試みた。同一の試料における In-Ga 電極、金のスパッタリングによる電極での誘電特性を測定したところ、両者ともこのピークは同様に現われた。したがってこのピークはバルクの特性だと思われる。

このようなピークの存在は緩和を伴わないバンド伝導の理論では説明することができない。また、緩和を起こす原因として、永久双極子(permanent dipole)、分域なども考えられるが、それらは今回の測定周波数範囲よりもかなり高い周波数($10^8 \sim 10^{10}$ Hz)でないと吸収ピークは現われない(Kawabe '73)(Walz & Blythe '84)。したがって、この結果はポーラロンの存在を示唆するものである。

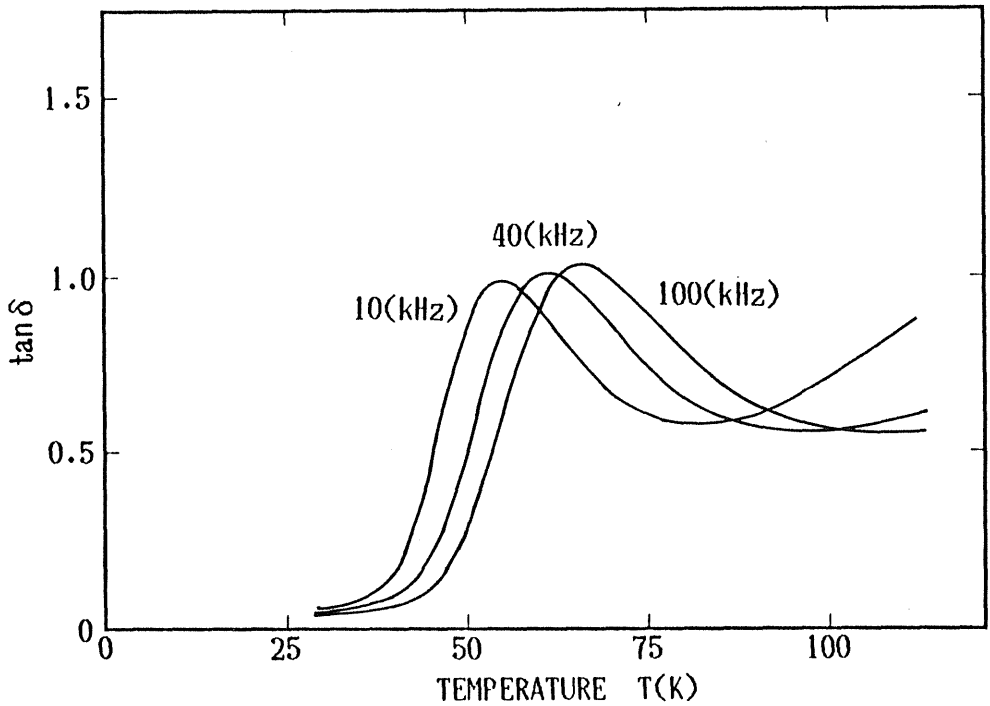


Fig.8 Variation of dielectric loss tangent with temperature of G1.

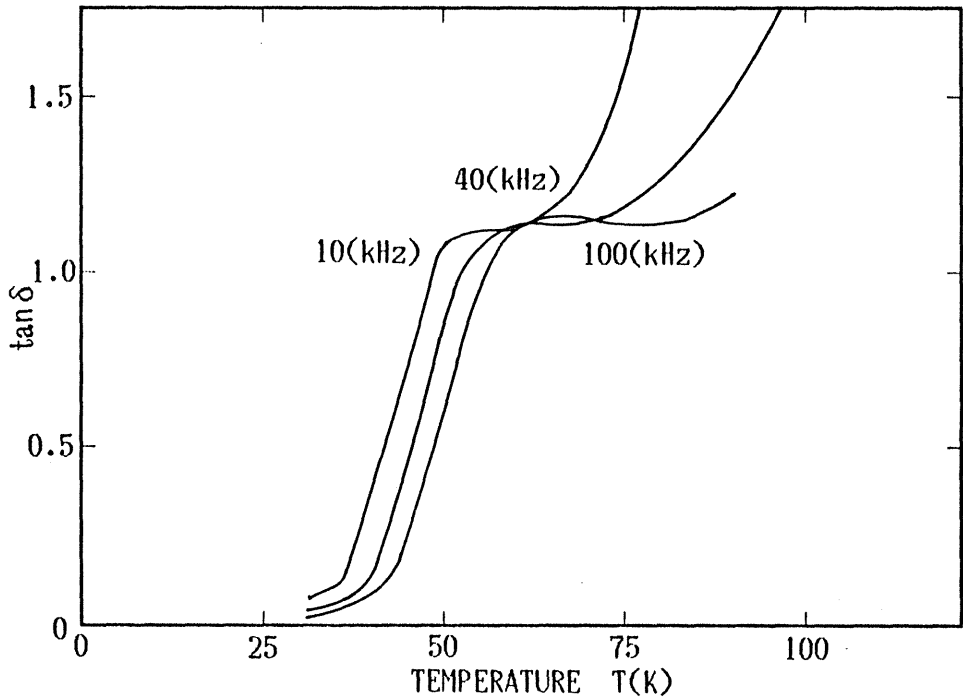


Fig.9 Variation of dielectric loss tangent with temperature of G2.

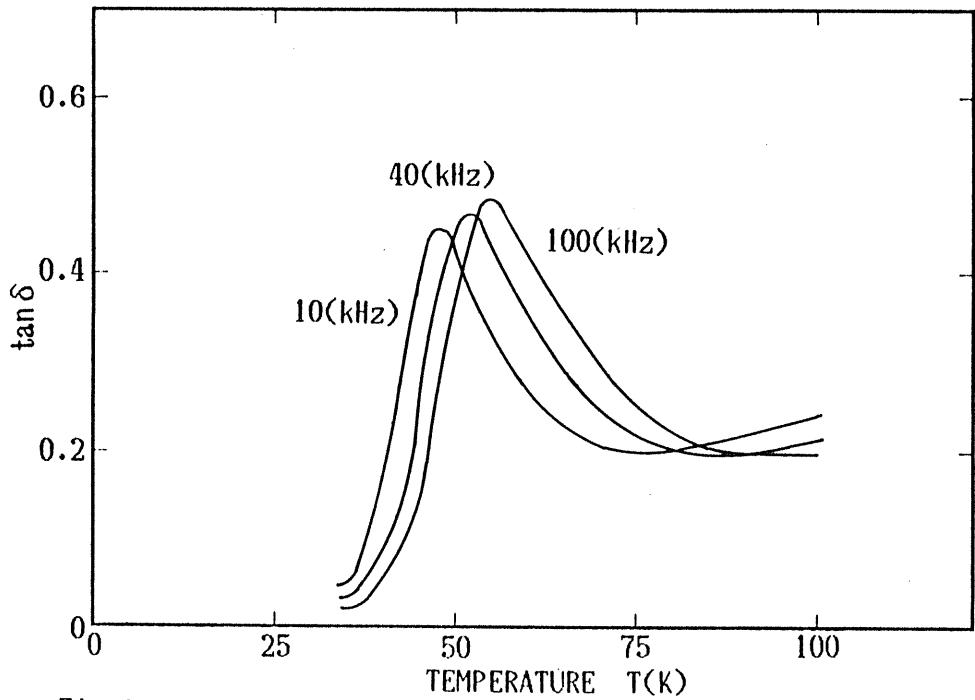


Fig.10 Variation of dielectric loss tangent with temperature of L1.

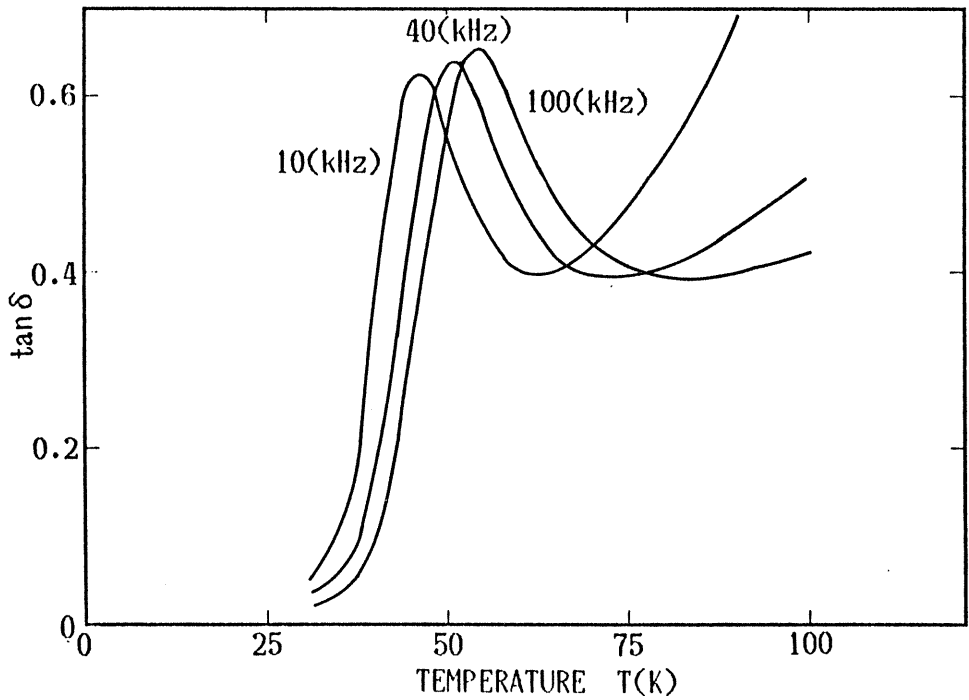


Fig.11 Variation of dielectric loss tangent with temperature of L2.

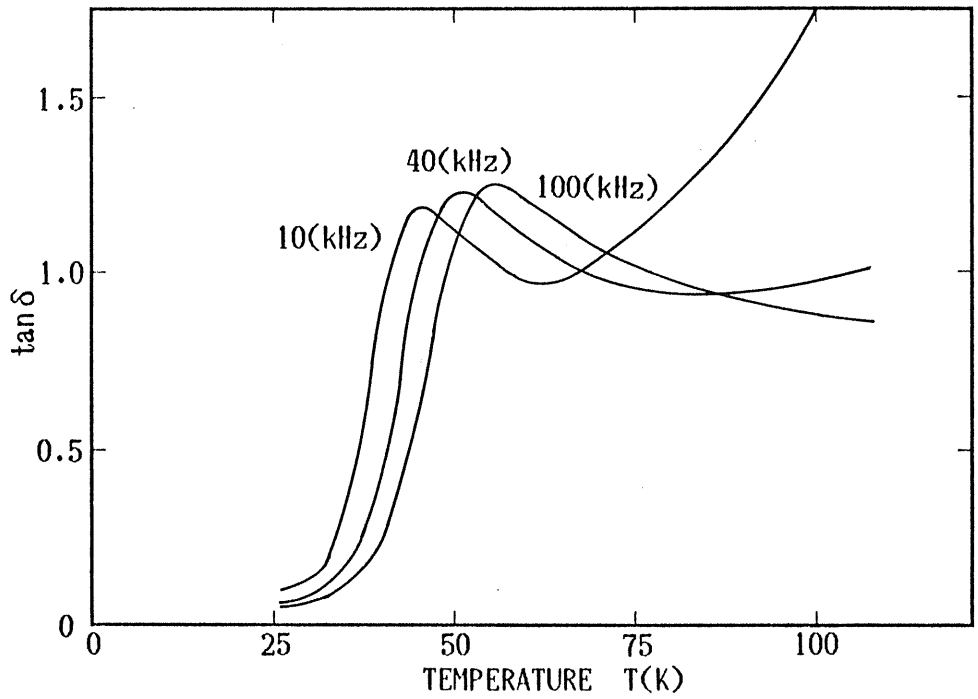


Fig.12 Variation of dielectric loss tangent with temperature of 0.07mol% Gd_2O_3 doped sample.

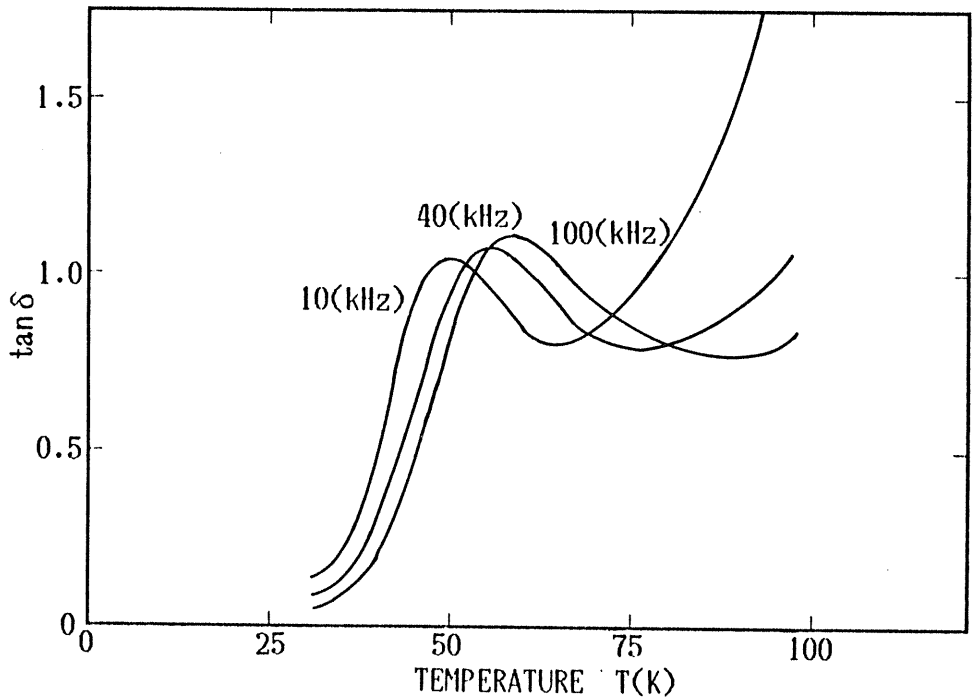


Fig.13 Variation of dielectric loss tangent with temperature of 0.07mol% La_2O_3 doped sample

0.03mol% の不純物を添加した場合の試料のピーク温度，ピークの高さを Table 2. に示す.

Table 2.

frequency	100(kHz)		40(kHz)		10(kHz)	
	T(K)	tan δ (max)	T(K)	tan δ (max)	T(K)	tan δ (max)
G-1	65.5	1.0200	61	0.9979	55	0.9661
G-2	64	1.1559	59.5	1.1350	54	1.1171
L-1	53.5	0.4816	50.5	0.4687	46.5	0.4524
L-2	54	0.6509	51	0.6350	47	0.6211

Fig.8~Fig.13 よりすべての試料について同一の2つの大きな特徴がある. 第1に周波数が増加するとピークの温度は必ず高温側にずれる. 後述するが, この挙動は Debye の理論に従う. したがってこの誘電緩和を起こしているものの活性化エネルギーをWとすると, 周波数とピーク温度の変化を(3)式に代入し, そこからWが求められる.

$$\omega \propto \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (3)$$

(3)式より, 縦軸に ω , 横軸に $1000/T$ を取ると Fig.14~Fig.17 のように直線に乗る. この傾きから求めたWの結果を Table 3. に示す.

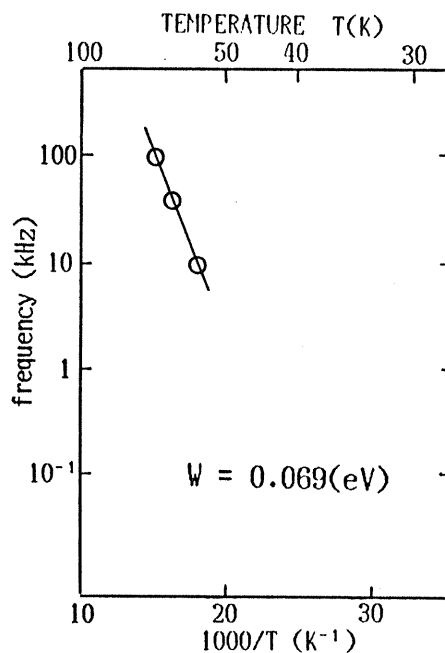
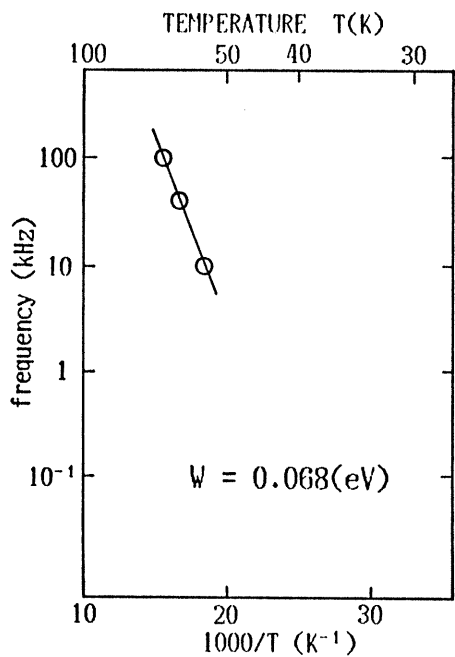


Fig.14 Arrhenius plot of G1. Fig.15 Arrhenius plot of G2.

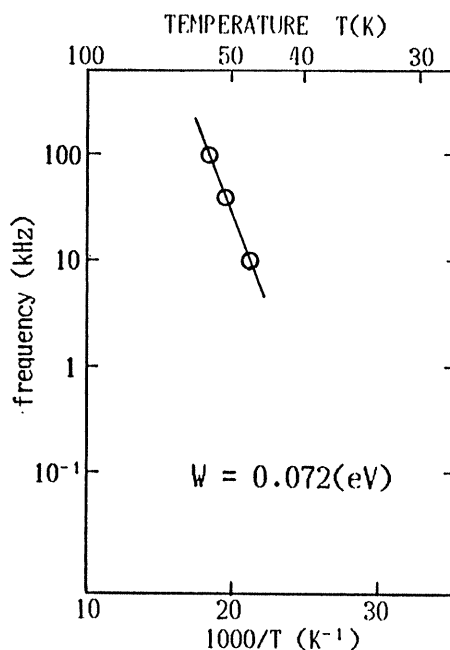
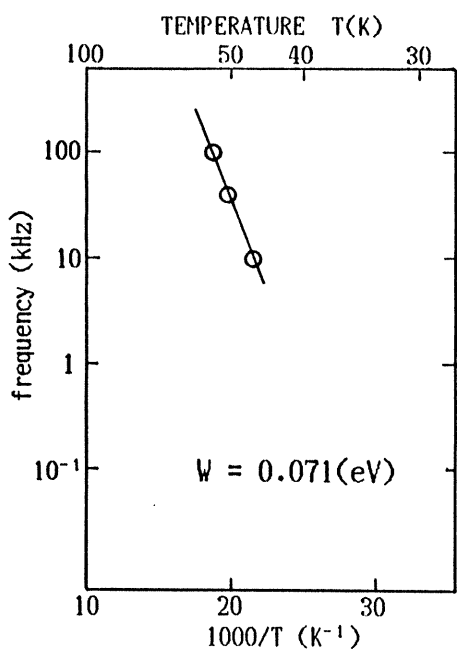


Fig.16 Arrhenius plot of L1. Fig.17 Arrhenius plot of L2.

Table 3.

Sample	W
G-1	0.071(eV)
G-2	0.069(eV)
L-1	0.071(eV)
L-2	0.072(eV)

Table 1. と Table 3. を比較すると、ピーク・シフトから求めた活性化エネルギーと直流伝導率から求めた高温側での活性化エネルギーはどの試料もほぼ一致した。よって直流伝導を与えているものと誘電緩和を与えているものは同一のものと考えられる。この結果は誘電緩和を起こさないバンド伝導の理論では説明のつかないことである。それゆえ、さらにポーラロンの存在の可能性が強くなった。

第2の特徴として、どの試料も高温側のピークほど $\tan \delta (\max)$ の値が増加している。この理由を考えるに当たってまず Debye の理論を用い解析を試みる。まず緩和時間 τ が1種類である最も一般的な単一緩和の場合を想定し実験値と理論値の比較を試みた。この際、測定結果のピークの部分だけバック・グラウンドを差し引くことにより取り出し、理論値と重ねてみた。結果を Fig.18~Fig.21 に示す。

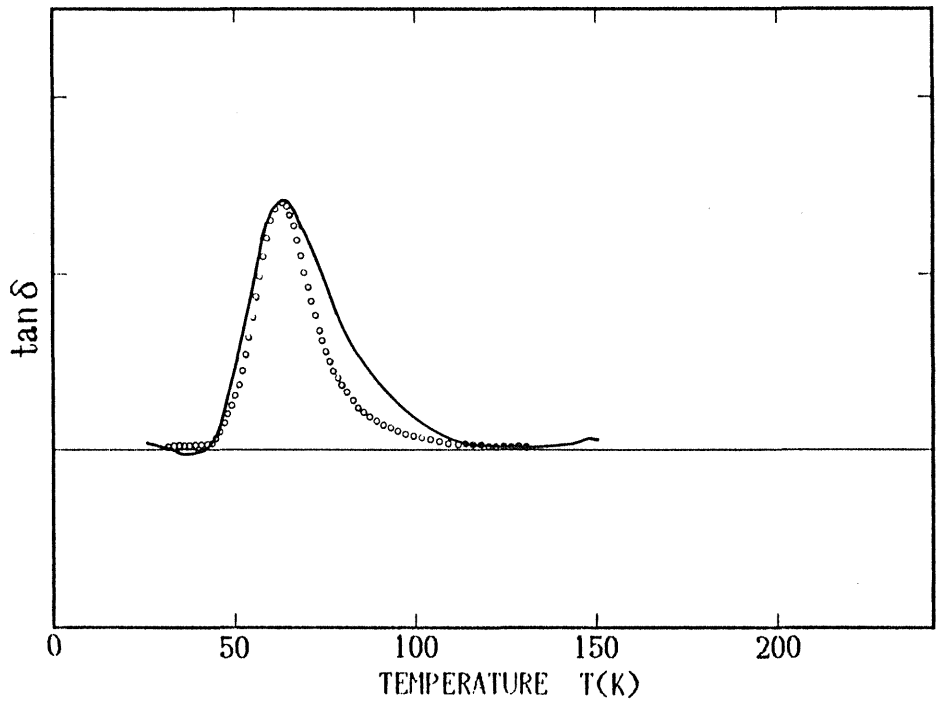


Fig.18 The comparison of experimental absorption peak and theoretical one of G1. Solid curve indicates experimental data, and theoretical data :○.

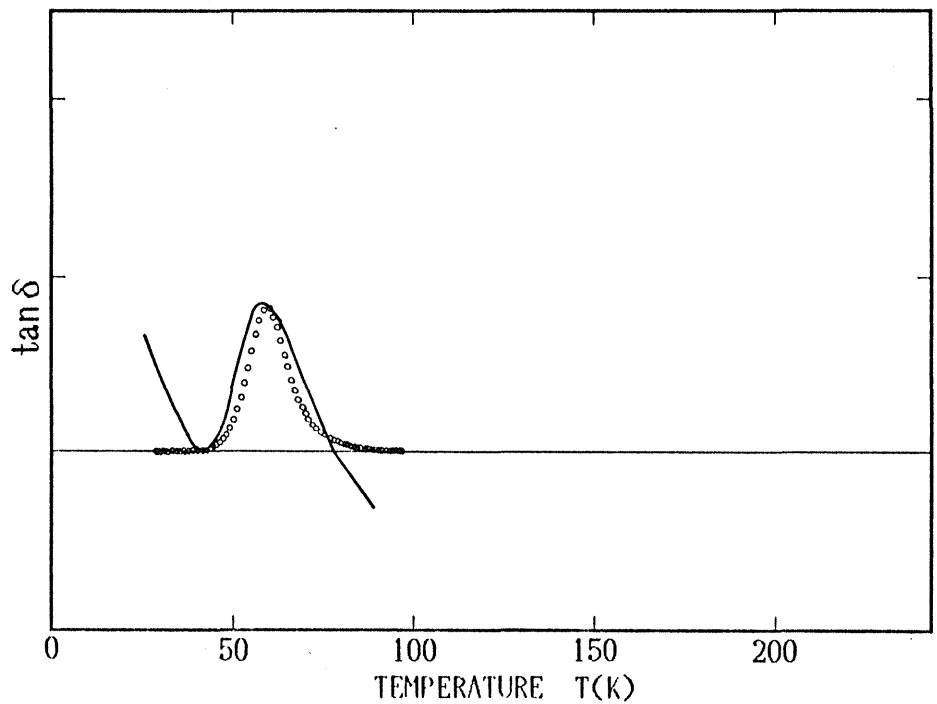


Fig.19 The comparison of experimental absorption peak and theoretical one of G2. Solid curve indicates experimental data, and theoretical data :○.

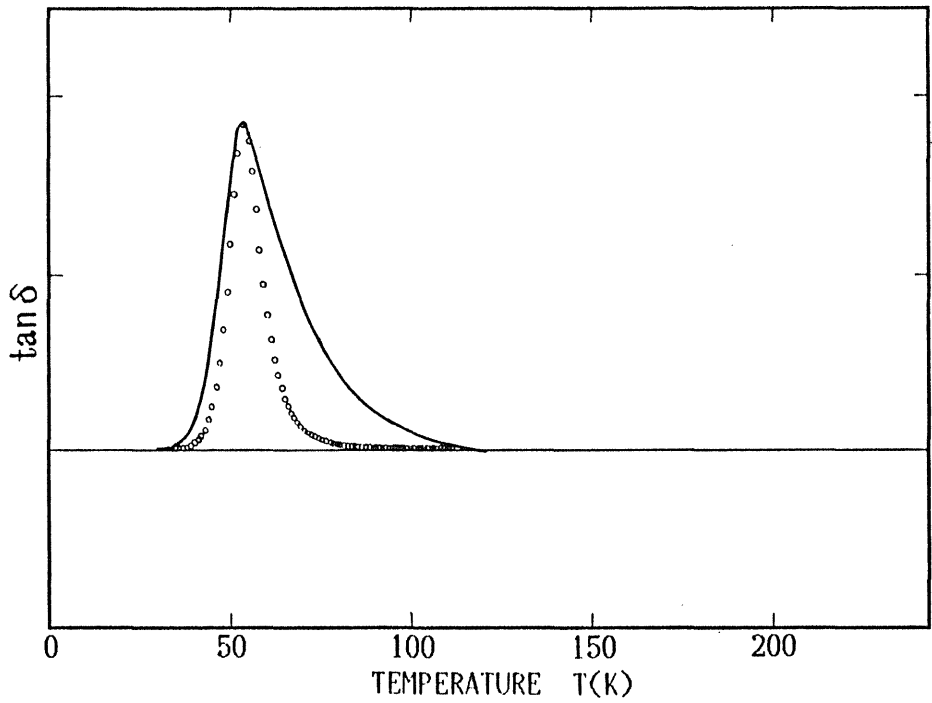


Fig.20 The comparison of experimental absorption peak and theoretical one of L1. Solid curve indicates experimental data, and theoretical data :○.

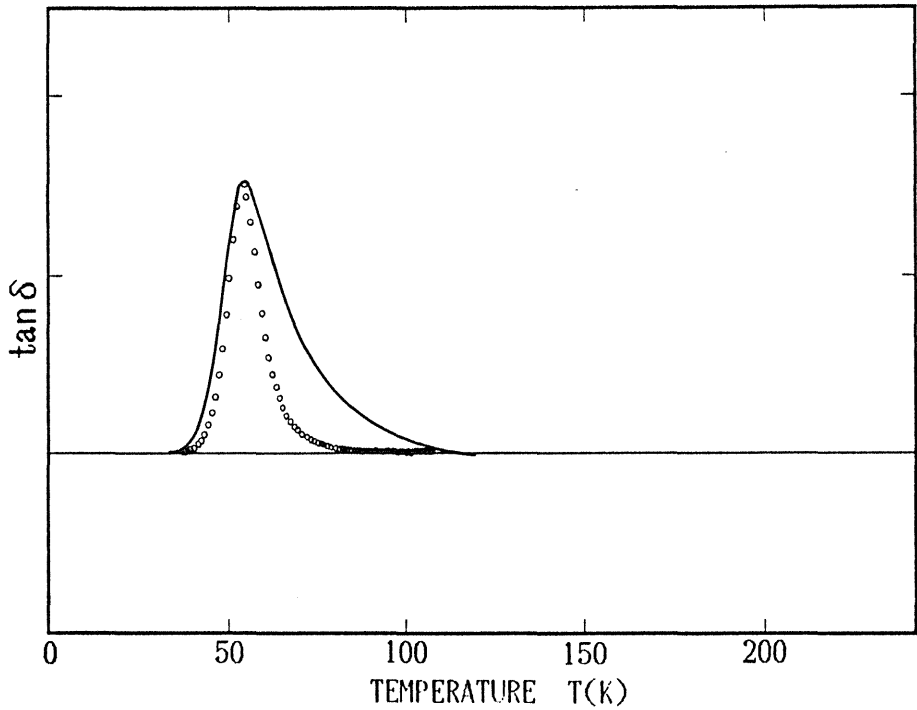


Fig.21 The comparison of experimental absorption peak and theoretical one of L2. Solid curve indicates experimental data, and theoretical data :○.

いずれの結果もほぼピークの形は一致しているものの、ピークの半値幅が理論値のほうがわずかに狭くなっている。これは緩和時間 τ を 1 種類と考えたためである。そこで今度は緩和時間に幅を持たせて考えることにする。(Frolich '58)の緩和時間を考慮し Debye の理論を一般化したものを使う。

まず、結晶の無秩序によるエネルギー W_D の存在によりエネルギー状態が $W_H \sim W_H + W_D$ の範囲にあるとすると、緩和時間 τ は、

$$\tau_0 \leq \tau \leq \tau_1$$

$$\text{ただし, } \tau_0 = A \exp\left(\frac{W_H}{kT}\right) \quad \tau_1 = \tau_0 \exp\left(\frac{W_D}{kT}\right)$$

すると、Debye の式は(4)式のように表わせられる。

$$\tan \delta \approx (\tan \delta)_{\max} \left\{ \frac{\tan^{-1} \frac{\omega \beta}{\omega_m} - \tan^{-1} \frac{\omega}{\beta \omega_m}}{\tan^{-1} \beta - \tan^{-1} \frac{1}{\beta}} \right\} \quad (4)$$

$$\beta = \left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right)^{\frac{1}{2}} = \exp \frac{W_D}{2kT} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} (\tan \delta)_{\max} &\approx \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_{(0)} - \epsilon_{(\infty)})}{(\epsilon_{(0)} \epsilon_{(\infty)})^{\frac{1}{2}}} \frac{\tan^{-1} \beta - \tan^{-1} \frac{1}{\beta}}{\ln \beta} \\ &= \frac{2\pi n \mu^2}{3kT} \frac{(\epsilon_{(0)} + 2\epsilon_{(\infty)})}{(\epsilon_{(0)} \epsilon_{(\infty)})^{\frac{1}{2}}} \frac{\tan^{-1} \beta - \tan^{-1} \frac{1}{\beta}}{\ln \beta} \quad (6) \end{aligned}$$

ここで、 n はモーメント μ の双極子の単位体積当りの濃度。

W_D の値は既に直流伝導率の結果より算出されているので β を求めることができる。 β の値は誘電緩和の現われた温度域では1.3~1.6という結果が得られた。 $\beta=1$ の場合が単一緩和であるから、この $\beta=1$ からのずれにより Fig.18~Fig.21に見られるようなピークの半値幅のわずかなずれが生じたものと思われる。

(4)式をそのまま用いると $\tan \delta (\max)$ の値は温度上昇と共に減少するはずであるが、実験結果はその逆である。実験結果からの憶測ではあるが $(\epsilon_{(0)} - \epsilon_{(\infty)})$ が熱的に活性化するのではないかとされている。従ってこれを補正するために n を(7)式で置き換える必要がある。(Dominik & MacCrone '67)

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W_R}{2kT}\right) \quad (7)$$

ここで、 W_R は共鳴エネルギーである。

すると(6)式は以下のようなになる

$$(6) \rightarrow (\tan \delta)_{\max} = \frac{\pi n_0 \mu^2}{9kT} (\epsilon_{(0)} + \epsilon_{(\infty)}) \exp\left(-\frac{W_R}{2kT}\right) f(\beta) \quad (8)$$

$$\text{ただし, } f(\beta) = \frac{\tan^{-1} \beta - \tan^{-1} \frac{1}{\beta}}{\ln \beta}$$

(8)式から W_R を求めるために(9)式のように変形し、温度変化をする左辺と $1/1000$ でグラフを描いた結果が Fig.22~Fig.23 である。

$$\ln \left(\frac{(\tan \delta)_{max} T \ln \beta}{\tan^{-1} \beta - \tan^{-1} \frac{1}{\beta}} \right) = \ln \left(\frac{\pi n_0 \mu^2 (\epsilon_{(0)} + \epsilon_{(\infty)})}{9} \right) - \frac{W_R}{2kT}$$

... (9)

どのグラフもほぼ直線に乗り、傾きから求めた活性化エネルギーはいずれも約 $0.012(\text{eV})$ であった。

$$\underline{W_R = 0.012(\text{eV})}$$

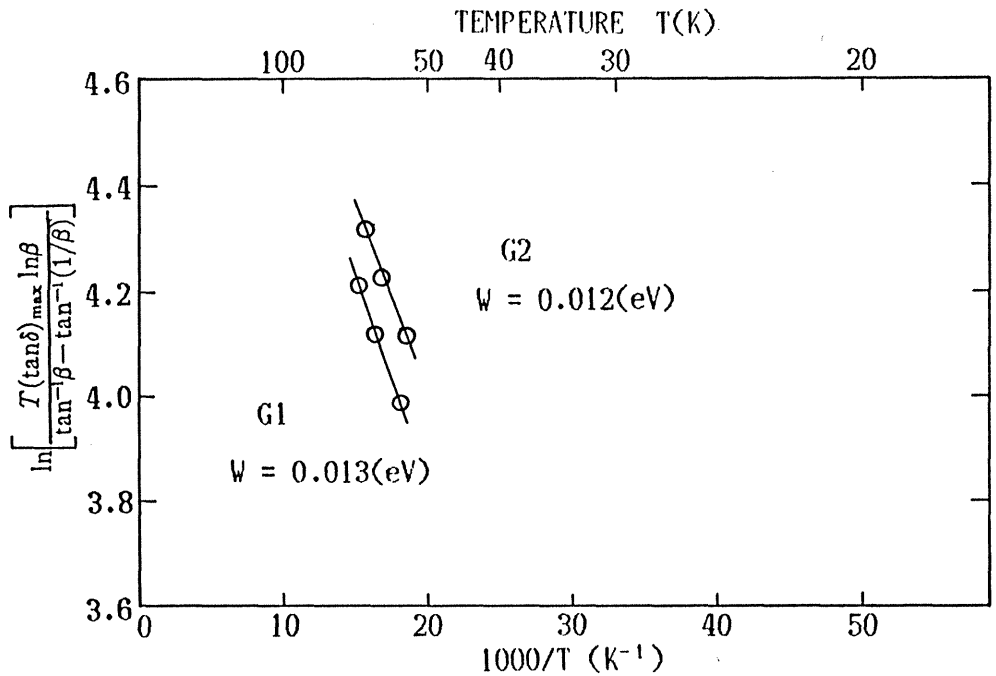


Fig.22 $\ln [T(\tan \delta)_{\max}(\ln \beta) / \{\tan^{-1} \beta - \tan^{-1}(1/\beta)\}]$ versus $1000/T$ of G1,G2.

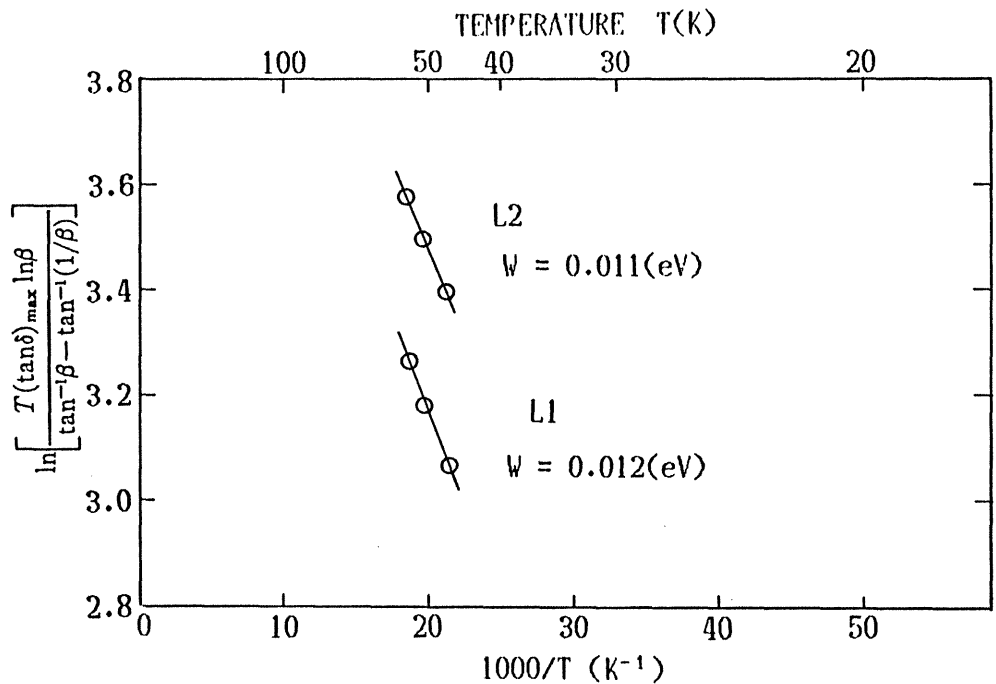


Fig.23 $\ln [T(\tan \delta)_{\max}(\ln \beta) / \{\tan^{-1} \beta - \tan^{-1}(1/\beta)\}]$ versus $1000/T$ of L1,L2.

3-3 ポーラロンの形成条件

前章までに実験結果より求めた値をスモール・ポーラロンの理論に照らし合わせてみる。

まず transfer-integral J の値を算出する。この J は一次元格子 (one-dimensional lattice) のバンド幅の半分と考えられ、ドリフト移動度 μ_D はこの J を用いて(10)式をのように表わすことができる (Holstein '59)(Emin & Kriman '86)。

$$\mu_D = \frac{e a_0^2 \pi^{\frac{1}{2}} J^2 (k T)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{W_H}{k T}\right)}{\hbar W_H^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

ただし、 a_0 は菱面体晶の格子定数である。

[今回は $a_0 = 4.001(\text{\AA})$ (Hewat '74) の値を用いる]

μ_D は n -型 BaTiO_3 では $400(\text{K})$ 付近でかなり多くの測定が成され、1章でも述べた通り、ほぼ $0.5(\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s})$ であるという結論を得ている (Gerthsen et al. '65, '72) (Berglund & Baer '67) (Wemple et al '69)。今回はこの値を計算に用いることにする。

$400(\text{K})$ での直流伝導率 σ の実験結果と μ_D から(11)式を用いてポーラロン濃度 n を求めることができる。

$$\sigma = n e \mu, \quad (11)$$

しかし、双極子とポーラロンの濃度の温度依存性は同じ傾向を示すはずである。よって n_0 に(7)式を代入し、(11)式は(12)式のように書き直す必要がある。

$$\sigma = n_0 \exp\left(-\frac{W_R}{2kT}\right) e \mu_0 \quad (12)$$

(10)式(12)式に実験値を代入し n_0 および100(K)での σ , μ_0 , J の値はそれぞれ Table 4. のようになる。

Table 4.

sample	n_0	σ (100K)	μ_0 (100K)	J (eV)
G-1	6.95×10^{16}	1.20×10^{-5}	2.16×10^{-3}	0.007
G-2	7.26×10^{17}	2.41×10^{-4}	4.16×10^{-3}	0.009
L-1	4.26×10^{15}	3.45×10^{-7}	1.02×10^{-3}	0.005
L-2	2.91×10^{16}	9.98×10^{-6}	4.28×10^{-3}	0.009

算出した J の値は実験誤差のためと思われる多少のずれはあるものの、 0.007 ± 0.002 (eV)の範囲に入っている。この J の値を用いポーラロンの形成条件との比較を試みる。

(Emin '71)によればポーラロンの形成条件は(13)式のようになる。

$$J < 4 W_H \quad (13)$$

$W_H = 0.068$ (eV)であるからこの条件は十分に満たしている。

次に, non-adiabatic スモール・ポーラロンが形成されている場合の条件は(14)式のように表わされる(Holstein '59).

$$J^2 < \left(\frac{W_H k T}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\hbar \omega_0}{\pi} \quad (14)$$

$$J < \left(\frac{W_H k T}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\hbar \omega_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14a)$$

(14a)式の右側の項は $\omega_0 = 7 \times 10^{13} (\text{S}^{-1})$ (Ihrig '76)を用いると, 80 (K)から菱面体晶から単斜晶系への相転移温度付近180(K)までの間では 0.013~0.016(eV)となり実験値は(14a)式を満たしている. したがって形成されているポーラロンは non-adiabatic スモール・ポーラロンであると思われる.

3-4 ポーラロンの有効質量と半径

3-3章よりポーラロンの存在がほぼ確認されたので、その有効質量と半径を実験結果より算出する(Austin & Mott '69).

はじめに結晶内での電子の有効質量 m^* を求める.

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2J a_0^2} \quad (15)$$

$a_0 = 4.001(\text{\AA})$, 実験結果より $J = 0.007(\text{eV})$ であるから, (15)式より

$$\begin{aligned} m^* &= 3.097 \times 10^{-29} \\ &= \underline{34 m_0} \end{aligned}$$

(m_0 は自由電子の質量)

つづいてポーラロンの有効質量を求めるが, この方法ではまず結合定数(coupling constant) α を求める. α は素粒子間の相互作用の強さを表わすパラメーターである.

$$W_p = 0.1 \alpha^2 \hbar \omega_0 \quad (16)$$

ここで W_p はポーラロンの結合エネルギーであり, $W_p = 2W_H$ である. したがって(16)式に実験値 $W_p = 2 \times 0.068 = 0.136(\text{eV})$ を代入すると $\alpha = 5.4$ が得られた. ちなみに KCl では $\alpha = 4$, NiO では $\alpha = 6.3$ である.

そしてポーラロンの有効質量 m_p は(17)式のように表わされ、この式より求めることができる。

$$m_p = 0.02 m^* \alpha^4 \quad (17)$$

よって、 $m_p = 596 m_0$

$$\simeq \underline{600 m_0}$$

スモール・ポーラロンは格子変形を引きずって動くために、その有効質量はかなり大きくなるはずである。よってこの結果は納得のゆくものである。

次にポーラロン半径を求めるが、その際、静誘電率 $\epsilon_{(0)}$ と光学周波数のような非常に高い周波数での誘電率 $\epsilon_{(\infty)}$ の値が必要である。

$$\frac{1}{\epsilon_p} = \frac{1}{\epsilon_{(\infty)}} - \frac{1}{\epsilon_{(0)}} \quad (18)$$

$$-W_p = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon_p \gamma_p} \quad (19)$$

これらの誘電率を求めるためには一般に誘電率と誘電損率の周波数変化を用い、コール・コール円を描くことにより求める。80(K)でのコール・コール円の結果を Fig.24 に示す

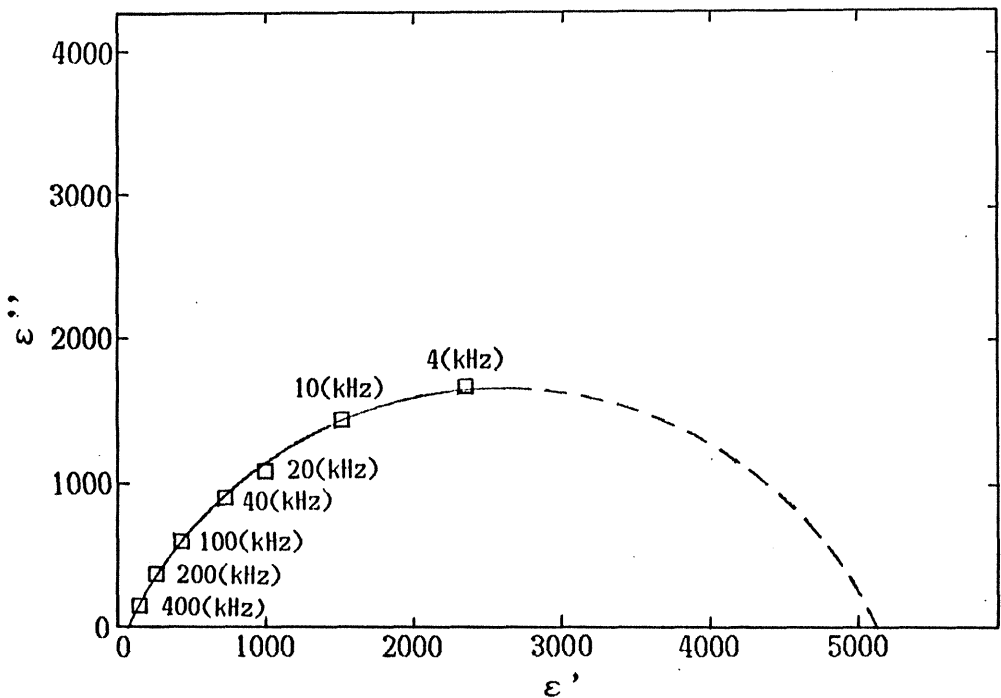


Fig.24 Cole-Cole's circular ark plot of G1. Experimental data :□.

コール・コールの円弧則によれば円の左側が横軸（誘電率軸）と交わる点が $\epsilon(\infty)$ の値をさし，右側が横軸と交わる点が $\epsilon(0)$ の値を示す。今回の場合測定周波数が少ないため半円しか描けなかったが，

その半円から外挿すると $\epsilon(\infty) \simeq 100$, $\epsilon(0) \simeq 5100$ である。

しかし, $\epsilon(0) \gg \epsilon(\infty)$ の場合 $\epsilon(\infty)$ の値は(18)(19)式からもわかる通り, ポーラロン半径を求める際非常に依存度が高い。したがって $\epsilon(0)$ の値はそのまま用いてもほとんど影響がないが, $\epsilon(\infty)$ は正確な値を得る必要がある。そこで, 今回の実験結果のポーラロンの結合エネルギー W_p から算出した値, 過去の研究者により測定されている値, およびコール・コール円の温度による影響などを参考に決めて決めることにする。

$$\epsilon_p^2 = \frac{m^* e^4}{W_p 20 \hbar^2} \quad (20)$$

(20)式に W_p の値を代入すると $\epsilon_p = 74$ である。 $\epsilon(0)$ が $\epsilon(\infty)$ に比べて十分に大きいときは $\epsilon_p \simeq \epsilon(\infty)$ とすることができるので $\epsilon(\infty) \simeq 74$ である。次に過去の研究によると $\epsilon(\infty) = 110$ (Jona & Shirane '62), または $\epsilon(\infty) = 6$ (Ikushima & Hayakawa '67)と, かなりの幅がある。最後に今回の最低測定温度である10(K)での誘電率と誘電損率の結果を Table 5. に示す

Table 5.

frequency	ϵ'	ϵ''
1(kHz)	68.450	1.574
2(kHz)	67.700	1.442
4(kHz)	67.124	1.255
10(kHz)	66.420	1.003
20(kHz)	65.901	0.863
40(kHz)	65.353	0.704
100(kHz)	63.757	0.293

Table 5. より誘電損率の値が誘電率に比べて極めて低く，しかも周波数が増加すると誘電損率は限りなくゼロに近づいている．つまりコール・コール円の左側の円弧が横軸と交わる付近の挙動を見ているのである．従ってこれらの値より $\epsilon(\infty) \simeq 60$ とする事ができる．以上3つの条件を考慮すると $\epsilon(\infty) = 60$ とするのが妥当だと思われる． $\epsilon(\infty) = 60$ ， $\epsilon(0) = 5100$ を(18)(19)式に代入するとポーラロン半径 r_p は，

$$\underline{r_p = 0.87 (\text{\AA})}$$

3-5 インピーダンス

今回誘電率を測定すると同時に試料のインピーダンスも測定し、complex-plane impedance analysis (Macdonald '74)により解析を試みた。この方法は測定したインピーダンスの実数部分を横軸に、虚数部分を縦軸にプロットし、バルク、表面などの電氣的測定に対する影響を調べるものである。この解析法を用い、インピーダンスと誘電緩和の関係、および直流抵抗との関係を調べた。

Fig.25 は徐冷した試料(G1), Fig.26 は急冷した試料(G2)のそれぞれ150(K)での結果である。徐冷した試料の結果のほうが大きな円となっており、円の左側はほぼ原点と交わり、円の右側が横軸と交わっている点は約2650(ohm)であり150(K)付近での直流抵抗の値とほぼ一致している。このことより In-Ga 電極がオーミック接合をしていることがわかる。また、今回の測定がバルクの値であり、バルク内では緩和を起こす1つの大きな伝導機構により支配されていることが、この結果より推測される。これはポーラロン伝導をインピーダンスの測定からも裏づけたことになる。

急冷した試料の結果はかなり円の大きさが小さいものの円の右側が横軸と交わる点は約1750(ohm)であり直流抵抗の値とほぼ一致している。原点近くの結果は測定装置の周波数の限界のため得られな

ったが全体を支配しているのはやはり1つの大きな緩和をともな
った伝導機構であると結論できる。

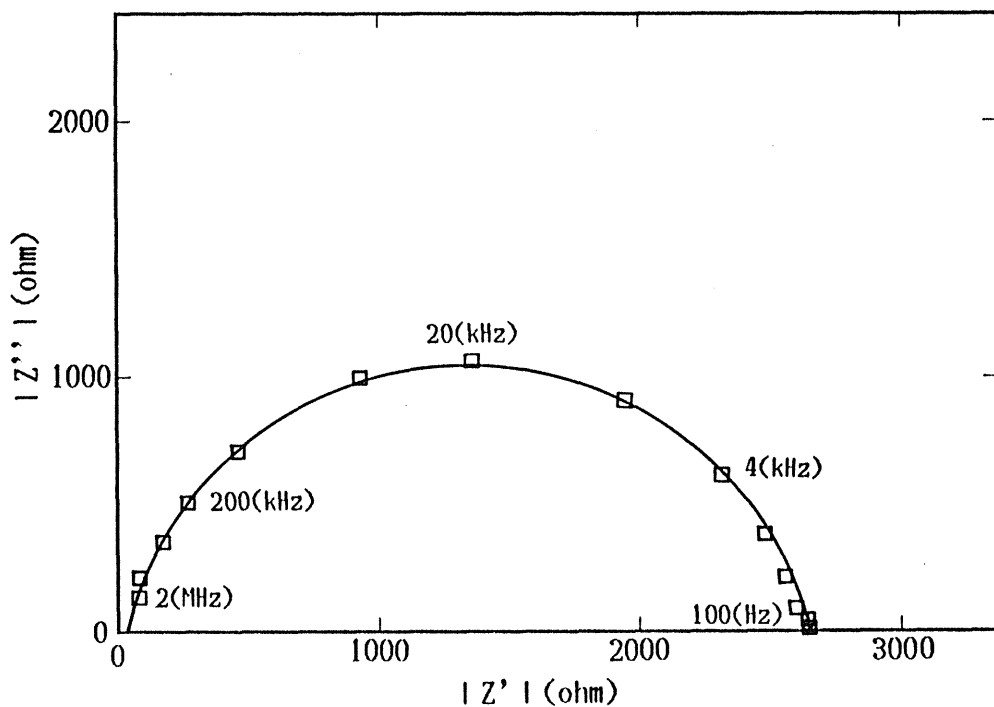


Fig.25 Complex-plane impedance plot of G1. Experimental data : \square .

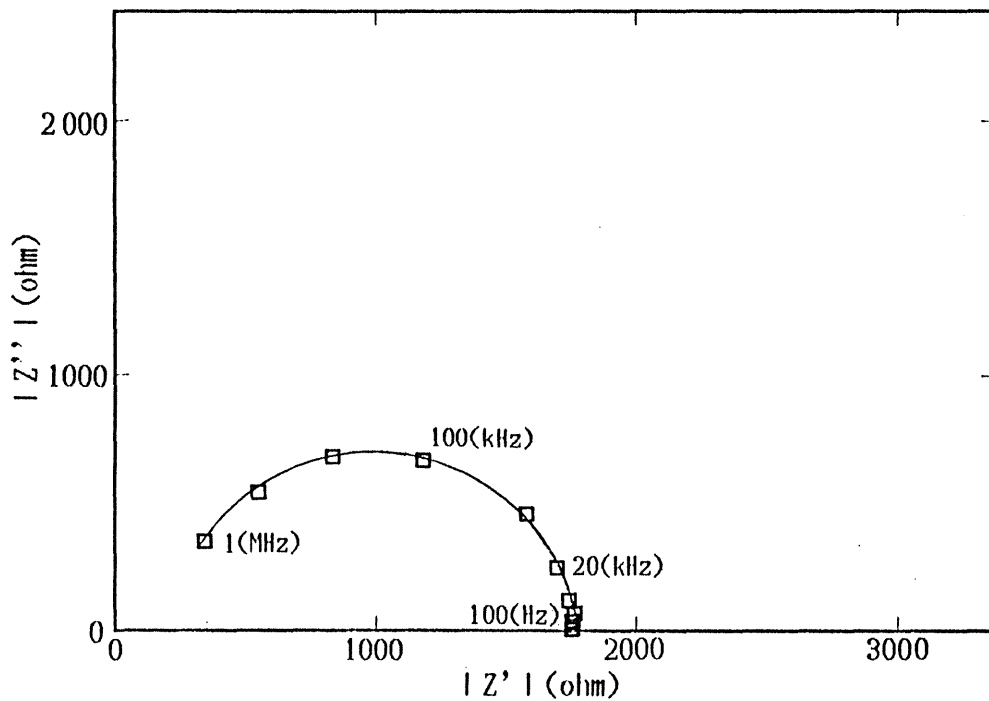


Fig.26 Complex-plane impedance plot of G2. Experimental data : \square .

4. PTC特性に対す結晶粒界の寄与

前述の様に，我々は1673(K)から急冷した試料と徐冷した試料を作製したが，この目的は空孔濃度が大きい，結晶粒界の高抵抗層の成長は不十分である試料（急冷試料）と，空孔濃度は小さいが粒界の高抵抗層が十分に成長した試料（徐冷試料）を作製することである．急冷により導入された空孔の種類決定には(Erer & Smyth '70)及び(Ihrig & Hennings '78)の実験結果が参照出来る．彼らの結果によると，酸素分圧が増加すると donor であるはずの La は電子を1ヶ捕獲した Ba 空孔（エネルギー準位は伝導帯の底から 1.5 eV）の形成により徐々に補償され，そして Ti^{3+} の濃度は減少する．一方，酸素分圧が減少すると，電子1ヶを捕獲した酸素空孔が形成され，そして Ti^{3+} の濃度が増加する．我々の結果ではTable 2. で示されるように La あるいは Gd のいずれが添加された試料も，急冷された試料の吸収ピークが僅かであるが大きくなっている．即ち，これらの誘電緩和の吸収ピークを与えているポーラロン (Ti^{3+}) の濃度が僅かであるが増加している事を示している．即ち，急冷された試料は非常に僅かであるが還元状態の $BaTiO_3$ に対応していると考えられる．しかし，冷却方法の違いは，低温に於ける誘電緩和及び直流伝導の熱活性化過程に何等の影響も与えない．これは，これらの熱活性化過程が $BaTiO_3$ 固有挙動に基づいており，不純物の添加，及び急冷による点欠陥は直接には関与していない事を示している．

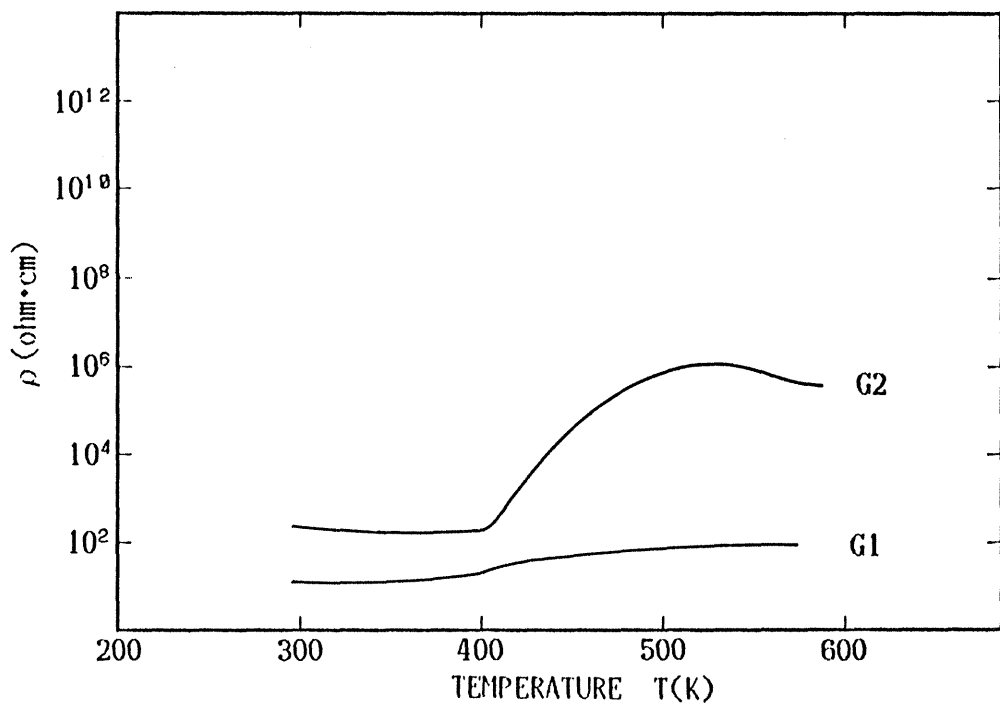


Fig.27 Temperature dependence of resistivity of G1,G2.

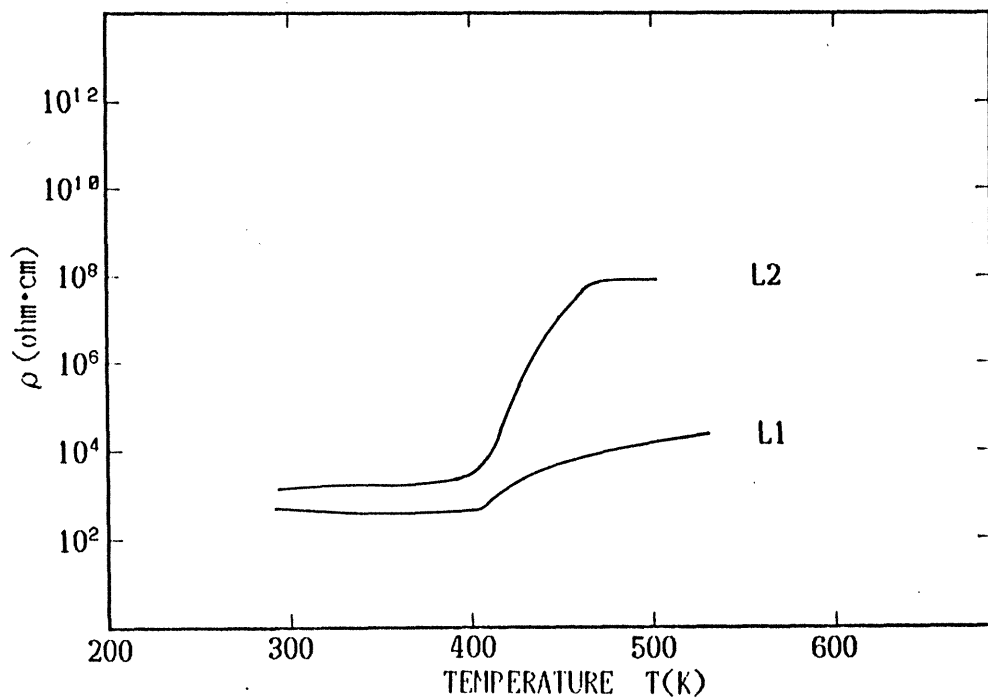


Fig.28 Temperature dependence of resistivity of L1,L2.

冷却の効果が最も顕著に現れるのは P T C 特性である。徐冷されると結晶粒界に存在していた空孔が結晶粒内へ拡散していき、粒界で高抵抗層が十分に成長するが、急冷された場合は粒界に於ける高抵抗層の成長は不十分である(Maiti & Basu '86)。これを模式図的に示したのが Fig.29 である。

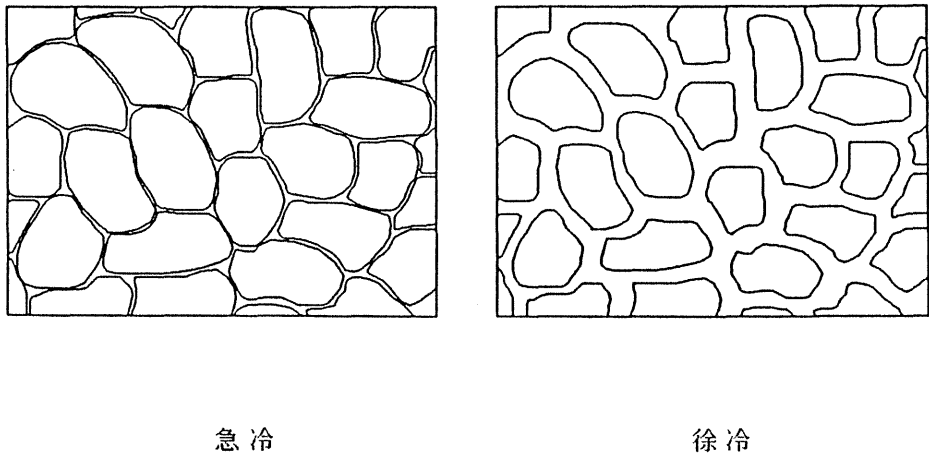


Fig.29 BaTiO₃の結晶粒内部の模式図

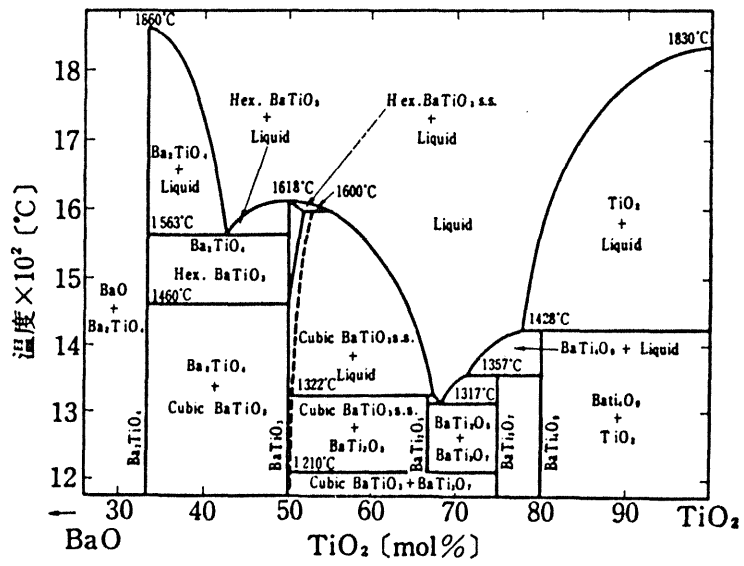
室温以上の温度域でこれらの試料の直流抵抗の温度依存性を調べた結果が Fig.27 及び Fig.28 である。400(K)近傍から急激に抵抗が増加する事が分かる。これが P T C 特性である。徐冷した試料は抵抗が5桁も増加する。P T C 特性を示す半導体は他にもあるが、

これほど顕著に現れるものは殆ど無い。一方、急冷した試料の抵抗の増加は2桁程度で留まっている。BaTiO₃の場合、正方晶から立方晶への相変態に伴う強誘電体から常誘電体への変化がこの様なPTC特性を与えている。その発現機構については(Heywang '61)の考えを基本とした理論、即ち、堰層モデルでほぼ完全に説明できる。この理論に基づけば、粒界に幅広い高抵抗層が成長している結晶ほどPTC効果は顕著になる。したがって、我々の結果はPTC特性に対する堰層モデルと完全に一致した挙動を示している。

次に、PTC特性とポーラロンとの関係、特にポーラロンの濃度との関係を考える。前述の様に、ポーラロンの濃度は徐冷した方が小さくなる。この結果は、ドリフト移動度から求めたポーラロン濃度の結果(Table 4.)からも理解でき、徐冷された試料の濃度は急冷された試料の濃度より1桁低くなっている。この結果は誘電緩和の吸収ピークの相対的強度とも一致している。しかし、担体であるポーラロンの濃度がPTC特性に顕著な影響を与えてはいない。むしろ、ポーラロンの濃度が高い方が室温近傍の抵抗は低くなる。サーミスター等の実用材料への適用を考えれば、担体の濃度が大きい方が望ましい。したがって、より高機能のPTC特性を持つ材料の開発の為には、先ず、出来るだけ厚く、抵抗の高い層を結晶粒界に成長させる事が最優先であり、そして二次因子として担体(ポーラロ

ン) を高濃度に含む BaTiO_3 を母材とした材料の開発が肝要である。

付録



BaTiO₃ 状態図

Barium titanate X ray pattern at 26(°C)

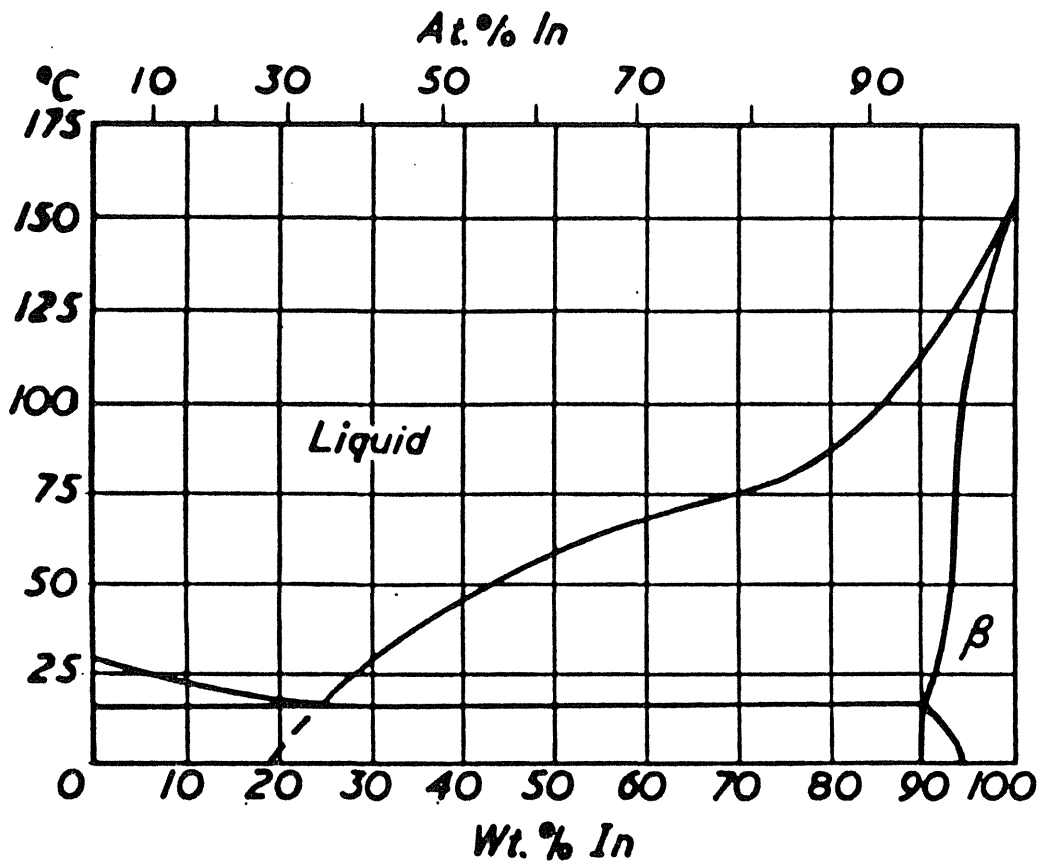
crystal structure : TETRAGONAL

$a_0 = 3.994(\text{Å})$

$c_0 = 4.038(\text{Å})$

ref : H.E.Swason and R.K.Fuyat, NBS circular 539 Vol.3 1953

dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
4.030	12	001	1.2050	5	311
3.990	25	100	1.1569	7	222
2.838	100	101	1.1194	1	203
2.825	100	110	1.1161	1	302
2.314	46	111	1.1082	1	320
2.019	12	002	1.0746	7	213
1.997	37	200	1.0703	12	312
1.802	6	102	1.0679	12	321
1.790	8	201	1.0093	1	004
1.786	7	210	0.9984	2	400
1.642	15	112	0.9784	1	104
1.634	35	211	0.9742	1	223
1.419	12	202	0.9710	1	322
1.412	10	220	0.9686	1	401,410
1.337	5	212	0.9506	3	114
1.332	2	221	0.9465	1	303
1.275	5	103	0.9419	5	411,330
1.264	7	301	0.9208	2	313
1.263	9	310	0.9166	2	331
1.214	3	113	0.9008	3	204



In-Ga 状態図

参考文献

- Al-Allak H.M., Russell G.J. and Woods J. J.Phys.D:Appl.Phys.
20 1987 pp.1645-1651
"The effect of annealing on the characteristics of semiconducting BaTiO₃ positive temperature coefficient of resistance devices."
- Austin I.G. and Mott N.F. Adv.Phys. 18 1969 pp.41-102
"Polarons in Crustalline and Non-crystalline Materials."
- Berglund C.N. and Baer W.S. Phys.Rev. 157 No.2 1967
pp.358-366
"Electron Transport in Single-Domain, Ferroelectric Barium Titanate."
- Bursian E.V., Girshberg Ya.G. and Starov E.N. Phys.Stat.Sol.
B46 1971 pp.529
- Dominik L.A.K. and MacCrone R.K. Phys.Rev. 163 No.3 1967
pp.756-768
"Dielectric Relaxations in Redused Rutile(TiO_{2-x}) at Low Temperatures."
- Emin D. Phys.Rev. 4 No.10 1971 pp.3639-3651
"Lattice Relaxation and Small-Polaron Hopping Motion."
- Emin D. and Krivan A.M. Phys.Rev. 34 No.10 1986
pp.7278-7289
"Transient small-polaron hopping motion."
- Error N.G. and Smyth D.M. The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids 1970 pp.62-83
- Flaschen S.S. and Van Uitert L.G. J.Appl.Phys. 27 No.2
1956 pp.190
"New Low Contact Resistance Electrode."
- Frohlich H. "Theory of Dielectrics" second edition Oxford University Press 1958 pp.90-122
- Gehlig R. and Salje E. Phil.Mag.B 47 No.3 1983 pp.229-245
"Dielectric properties and polaronic conductivity of W_{0.3} and W_xMo_{1-x}O₃."

- Gerthsen P., Groth R., Hardtl K.H., Heese D. and Reik H.G.
Sol.Stat.Comm. 3 1965 pp.165-168
"THE SMALL POLARON PROBLEM AND OPTICAL EFFECTS IN BARIUM
TITANATE."
- Gerthsen P., Hardtl K.H. and Csillag A. Phys.stat.sol.(a) 13
No.127 1972 pp.127-133
"Mobility Determinations from Weight Measurements in Solid
Solutions of (Ba,Sr)TiO₃."
- Haanstra H.B. and Ihrig H. J.Am.Ceram.Soc. 63 5-6 1980
pp.288-291
"Transmission Electron Microscopy at Grain Boundaries of
PTC-Type BaTiO₃ Ceramics."
- Havinga E.E. J.Phys.Chem.Sol. 28 1967 pp.55-64
"SHELL MODEL OF INTERIONIC INTERACTIONS FOR BaTiO₃."
- Hewat A.W. Ferroelectrics 6 1974 pp.215-218
"STRUCTURE OF RHOMBOHEDRAL FERROELECTRIC BARIUM TITANATE."
- Heywang W. Sol.Stat.Electron. 3 No.1 1961 pp.51-58
"Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking layers."
- Holstein T. Ann.Phys. 8 1959 pp.325-342
"Studies of Polaron Motion Part 1. The Molecular-Crystal
Model."
- Holstein T. Ann.Phys. 8 1959 pp.343-389
"Studies of Polaron Motion Part 2. The "Small" Polaron."
- Ihrig H. J.Phys.C:Sol.Stat.Phys. 9 1975 pp.3469-3474
"On the polaron nature of the charge transport in BaTiO₃."
- Ihrig H. and Hennings D. Phys.Rev. 17 No.12 1978
pp.4593-4599
"Electrical transport properties of n-type BaTiO₃."
- Ihrig H.
"Physics and technology of PTC-type BaTiO₃ ceramics."

- Ikushima H. and Hayakawa S. Japan J.Appl.Phys. 6 No.4 1967
pp.454-458
"Electrical Conduction in Redused Single Crystals of
Barium Titanate."
- Jonker G.H. Sol.Stat.Electron. 7 1964 pp.895-903
"SOME ASPECTS OF SEMICONDUCTING BARIUM TITANATE."
- Kahn M. Am.Ceram.Soc.Bull. 50 No.8 1971 pp.676-680
"Effect of Heat-Treatment On the PTCR Anomaly in Semicon-
ducting Barium Titanate."
- Kawabe K. 誘電体現象論 1973 pp.166
- Kulwicki B.M. and Purdes A.J. Ferroelectrics 1 1970
pp.253-263
"DIFFUSION POTENTIALS IN BaTiO₃ AND THE THEORY OF PTC
MATERIALS."
- Kuwabara M. 窯業協会誌 90 No.8 1982 pp.469-476
"Some Factors Affecting the Magnitude of the PTCR Effect
in Semiconducting Barium Titanates."
- Koffyberg F.P. and Benko F.A. J.Non-Cryst.Sol. 40 1980
pp.7-17
"CONDUCTIVITY AND OPTICAL ABSORPTION OF SEMICONDUCTING
WO₃ GLASSES."
- Macdonald J.R. J.Chem.Phys. 61 No.15 1974 pp.3977-3996
"Simplified impedance/frequency-response results for
intrinsically conducting solids and liquids."
- Maiti H.S. and Basu R.N. Mat.Res.Bull. 21 1986
pp.1107-1114
"COMPLEX-PLANE IMPEDANCE ANALYSIS FOR SEMICONDUCTING
BARIUM TITANATE."
- Mansingh A.,Reyes J.M. and Sayer M. J.Non-Cryst.Sol. 7
1972 pp.12-22
"DIELECTRIC BEHAVIOUR IN A VANADIUM PHOSPHATE GLASS."

- Murugaraj P. and Kutty T.R.N. Mat.Res.Bull. 20 1985
pp.1473-1482
"EPR STUDIES ON DONOR DOPED BaTiO₃ GRAIN BOUNDARY LAYER
CERAMIC DIELECTRICS."
- Paria M.K. and Maiti H.S. J.Mat.Sci.Lett. 3 1984
pp.578-580
"Electrical conduction in barium titanate."
- Reik H.G. and Heese D. Phys.stat.sol. 24 1967 pp.281-287
"The Small Polaron Problem with an Application to Optical
and DC Data of Reduced Barium Titanate."
- Ridpath D.L. and Wright D.A. J.Mat.Sci. 5 1970 pp.487-491
"Electrical Conductivity of Reduced Barium Titanate
Crystals."
- Saburi O. J.Phys.Soc.Japan 14 No.9 1959 pp.1159-1174
"Properties of Semiconductive Barium Titanates."
- Schnakenberg J. Phys.Stat.Sol. 28 1968 pp.623
"polaron impurity hopping conductivity."
- Shirasaki S., Haneda H., Arai K. and Fujimoto M. J.Mat.Sci.
22 1987 pp.4439-4445
"Electrical property and defect structure of lanthanum-
doped polycrystalline barium titanate."
- Sidek H.A.A., Collier I.T., Hampton R.N. and Saunders G.A. and
Bridge B. Phil.Mag.B 59 No.2 1989 pp.221-232
"Electrical conductivity and dielectric constant of
samarium phosphate glasses."
- Sreenivas K., Mansingh A. and Sayer M. J.Appl.Phys 62 No.11
1987 pp.4475-4481
"Structural and electrical properties of rf-sputtered
amorphous barium titanate thin films."
- Walz F. and Blythe H.J. Appl.Phys.A 34 1984 pp.57-65
"Investigation of Dielectric After-Effects in Poly- and
Single Crystalline BaTiO₃."

Wemple S.H., DiDomenico M., Jr and Jayaraman A. Phys.Rev. 180
No.2 1969 pp.547-556
"Electron Scattering in Perovskite-Oxide Ferroelectric
Semiconductors."