半導性 SrTiO₃ 単結晶接合界面の微構造と酸化還元処理による I-V 特性の変化

桜井 修・添田 将・佐伯 淳・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Microstructure of Junction Interface of Semiconductive SrTiO₃ Single Crystals and Change of I-V Characteristics by Oxidation/Reduction

Osamu SAKURAI, Masaru SOEDA, Atsushi SAIKI, Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

Microstructure and electrical properties of La-doped semiconductive SrTiO₃ bicrystals were investigated. SrTiO₃ bicrystals having several kinds of twisted angle were prepared by hot pressing at 1662°C, 0.1 MPa for 5h in air. Angular shaped boundary layers were observed between the crystals. Many closed pores were observed at the center of boundary layers, and open pores were observed at the edge of boundary layers. Non-linear I-V characteristics across the junction of the bicrystals were measured on as prepared samples. The non-linear coefficient of the sample was relatively larger than that of a simple junction without boundary layers. The I-V characteristics of bicrystals could be changed from non-linear to linear by heating the sample in an H₂-N₂ mixed gas atmosphere. Furthermore, by heating in an O₂ atmosphere the linear I-V characteristics of the samples reversed to non-linear.

[Received August 14, 1997; Accepted December 12, 1997]

Key-words : Semiconductive strontium titanate, SrTiO₃, Bicrystal, I-V characteristics, Non-linear coefficient

1. 緒 言

ZnO や SrTiO₃ などから作られる焼結体バリスターの非直線の電圧-電流特性はこれまでの多くの研究^{1,2)}で結晶粒界に形成される電位障壁によることが明らかにされてきている。更に、このような結晶界面に特有なバリスター特性の発現は焼結体に限らず ZnO 多層薄膜の積層界面³⁾や柱状成長した薄膜中の柱状結晶界面⁴⁾についても報告されている。著者らはアークイメージ FZ 法で育成した半導性 SrTiO₃ 結晶中に生成した巨大な柱状界面でも、バリスター特性が発現していること及びその特性は試料の酸化や還元処理により大きく変化することを見いだした⁵⁾。また接合方位を制御したバイクリスタルの結晶界面や単結晶界面に薄い酸化ビスマス層を形成させるとバリスター特性が認められることが報告されている^{6)~8)}。

このような界面特有の特性が界面構造や組成によって大きく影響されることがよく知られている。田中らは Nb 添加 SrTiO₃ 単結晶を用いて種々の接合角度と電気特性の関係を調べている⁸⁾。また、結晶界面に界面層が全くない場合⁸⁾と明らかに組成や結晶構造の異なる界面層が存在する場合^{3),6)}が報告されており、非直線的な電圧-電流特性が両方の場合に認められている。しかしながら、これらについて系統的な研究は少なく、互いにデータを比較することが困難である。特に界面層が存在する場合の界面の微構造と電気特性の関係については明らかではない。

本研究では、La 添加半導性 SrTiO₃ 単結晶を用いて単結晶接合界面を作製し、接合界面の微構造と電圧-電流特性との関係を調べ、更にこの接合体を高温気相中で酸化及び還元処理することによる電圧-電流特性の非直線性の変化について検討した。

2. 実験方法

2.1 接合試料の作製と熱処理方法

接合試料の作製には表 1 に示すような物性を持つ市販の半導性 SrTiO₃ 単結晶（アース製薬製）を用いた。接合用の単結晶には育成方向〈100〉と垂直に直径 20 mmφ、厚さ 7 mm に輪切りにしたものを各結晶軸と平行に約 3×3×2 mm の大きさに切断した直方体を用いた。更に切り出したそれぞれの単結晶の(100)接合面を鏡面研磨した。研磨による在留応力の影響を防ぐために #600 と #3000 の研磨盤で研磨後更に 1.0 と 0.25 μm の砥粒で段階的に研磨した。また研磨面への不純物の混入を防ぐために研磨はすべてダイヤモンド砥粒を用い、研磨後にアセトン中で超音波洗浄を十分に行った。単結晶の接合は鏡面研磨した面を 0~45°のねじれ角度で重ね合わせ厚さ 0.1 mm の白金箔で包んで固定し、これをホットプレス用のアルミナ製で内径が 20 mmφ のシリンダーとピストンからなる金型中にセットして縦形電気炉の中央部の台上に置き、この金型の上面にジルコニア製ボールの重りを置く方法で 0.1 MPa の荷重をかけながら空气中で室温から 5.5°C/min で昇温し、1662°C で 5h 保持した後、4.0°C/min で室温まで徐冷して行った。

接合した試料の還元処理は N₂:H₂=95:5（体積比）の混合ガス中、1398°C、2h 保持した後、室温まで 2.9°C/min で徐冷して行った。酸化処理は O₂ ガス中、1200°C、2h 保持した後、室温まで 2.9°C/min で徐冷して行った。

2.2 電気特性の測定

電気特性の測定は接合結晶の両端面に In-Ga 合金電極を取り付けて 2 端子法で行った。電極は試料との間でオーミック接触を保つためにあらかじめ #1500 の紙やすりで試料表面を厚さ 0.1 mm 程度研磨した後、綿棒を用いて試料表面に In-

Table 1. Properties of Semiconductive SrTiO₃ Single Crystals

growth method	growth direction	La content/at%	crystal structure	resistivity/Ωcm	Nd/cm ³
Verneuil	<100>	0.1	cubic perovskite	0.78	2.7×10 ¹⁹

Ga 合金を塗布して作製した。電圧-電流特性 (I - V 特性) は直流電源と電圧計 (Keithley 製, 195A, 236) を、複素インピーダンスは LF インピーダンスアナライザ (HP 製, 4192A) を用いて空气中、室温で測定を行った。

2.3 接合界面の微構造観察

接合界面の微構造観察は接合界面にナイフの刃先をあてて破断して得られた両方の破断面について、FE-SEM (日立製作所製, S-800) を用いて行った。接合面の組成分析は SEM (JEOL 製, ISM-T220) 付属の EDS (Philips 製, PV9900) を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 接合界面の微構造

均一で強固な接合を得るために、円柱状のアルミナ製金型に試料を挟んで接合面に対して垂直に均一な荷重をかけたので接合面の中心部は比較的良好に接合していた。図 1 (a) (b) にねじれ角 10° と (c) (d) にねじれ角 45° で接合した結晶界面の破断面を示す。およそ 3 mm 角の接合試料のうち中心部から直径 2.7 mm ϕ の部分は (a) と (c) に対応し、その外側の 2.7~2.9 mm ϕ の部分は (b) と (d) に対応し更にその外側の試料端までの部分はほとんど接合した形跡が認められなかった。(a) の写真では鏡面研磨した単結晶表面に結晶軸方向と平行あるいは 45° の方向に幅が 5~10 μm の直方体の界面層が生成している。またこれらの間の気孔はほとんどが閉気孔になっている。このような微構造は接合面のおよそ 80% 以上を占めている。(b) に示した周辺部分では界面層はそれぞれが 10 μm 角程度の大きさでそれぞれが独立しており、界面層が占める割合は周辺部は多少なくなっている。ねじれ角が 45° と大きい場合には界面層が接合

面を占める割合も多く、(c) のように接合面の中心部では界面層の間が閉気孔になっている。接合面の約 80% 以上が (c) の構造で、閉気孔になっている (d) 微構造は接合面の周辺部だけで観察された。また界面層は角張っていて形や気孔の形からねじれ角には関係なく単結晶の結晶軸方向と平行あるいは 45° に向いていることが分かる。写真に示した微構造は接合界面で破断した両方の結晶表面で観察された。これら界面層の厚さはおよそ 10 μm で SEM-EDS による組成分析により、Ti と Sr の割合は接合した単結晶と誤差 1% 以内で一致した。また還元あるいは酸化処理によって角張った界面層の形や量、あるいは気孔の大きさや形などの微構造はほとんど変化しなかった。

3.2 I - V 特性と接合結晶のねじれ角依存性

図 2 に種々のねじれ角で接合して作製した試料の I - V 特性の非直線性係数 α とねじれ角の関係を示した。ねじれ角が 0° では α が 3.4 で 30° になると 6.8 まで増加し、 45° になると逆に 1.3 に減少した。比較のために界面層が全くない Nb を添加した半導性 SrTiO₃ 単結晶の接合界面のねじれ角と α の関係⁸⁾ を図中に示した。両者のねじり角依存性は 45° を除けばほぼ同じ傾向を示した。田中ら⁸⁾ は α のねじれ角依存性の原因は接合界面の結晶格子の不整合によるもので、特定のねじれ角のときに不整合が大きくなるため α も大きくなると述べている。本研究で作製した接合試料のように厚さ 10 μm の界面層がある場合でも同様の α のねじれ角依存性がみられたことから、単結晶と界面層あるいは界面層内のどこかで格子の不整合が生じているものと考えられる。しかし、接合角が 45° の場合に α が小さくなる原因については明らかではない。また、 α 値は界面層がない場合と比較して全体的に大きかった。

Fig. 1. SEM photographs of junction interfaces of SrTiO₃ bicrystals. (a) center and (b) edge of junction interfaces, twisted angle is 10° . (c) center and (d) edge of junction interfaces, twisted angle is 45° . Bar = 10 μm .

Fig. 2. Relation between nonlinear coefficients and twist angle of SrTiO₃ bicrystals.

Fig. 3. I - V curves of SrTiO₃ bicrystals.

3.3 還元・酸化処理と I - V 特性

図3にねじれ角 5° で 1662°C , 5h, 0.1 MPa で接合した試料の接合直後と還元及び再酸化処理後の I - V 特性を示す。接合直後の結晶界面は $\alpha=1.6$ の非直線性を示した。この試料を先に述べた条件で還元処理した試料の I - V 特性は $\alpha=1$ の直線になった。更にこの還元処理した試料を再び先に示した条件で酸化処理した試料ではブレイクダウン電圧 (V_b) が接合直後の試料よりもわずかに小さくなっているが、 α は合成直後の試料とほぼ同じ 1.6 になった。このグラフから求めた V_b はおよそ 0.4 V で、界面にピスマスを添加した接合界面の V_b である約 1.0 V ⁶⁾ に比べて小さかった。

図4に図3と同一試料の接合直後の複素インピーダンスプロットを示した。図中の点は測定点、また実線は図中に示した等価回路で近似した曲線である。試料の電気的な等価回路は接合試料の形状から単結晶部分と界面層部分が直列につながり、更にそれぞれの単結晶や界面層は誘電性や半導性を持つのでコンデンサーと抵抗の並列接続と考え、試料全体としてはコンデンサーと抵抗の並列接続が直列に二つ連なっていると考えた。測定点と近似曲線とがよく一致していることから図中に示した等価回路は接合試料の電気特性をよく近似していることが分かる。また還元処理後の試料のコルコルプロットでは円弧がみられず、処理前の円弧の左端に相当する測定周波数に依存し

Fig. 4. Cole-Cole plots of SrTiO₃ bicrystal.

ない抵抗成分 R_1 だけが認められた。

また R_1 の抵抗率が 0.70 ohm cm と接合前の単結晶の抵抗率 0.78 ohm cm とはほぼ同じであること、更に単結晶中の酸素の拡散係数が 1600°C でおよそ $1 \times 10^{-12} \sim 2.0 \times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{S}$ ^{9),10)} と小さく体積拡散として見積もった拡散距離 (約 $1.3 \sim 60\text{ }\mu\text{m}$) から推定しても接合処理中に結晶内部まで酸化されにくいと考えられることから、 R_1 が単結晶の抵抗に対応し本研究で行った酸化還元処理条件ではこの値はほとんど変化しないと考えられる。また SrTiO₃ の室温での誘電率はおよそ $200 \sim 350$ と小さく¹¹⁾、試料の外形 ($2.7 \times 3.2 \times 4.4\text{ mm}$) から見積もった静電容量も数 PF 程度と小さいことから等価回路には C_1 は現れないと考えられる。また R_2 と C_2 は還元処理後には見られないこと及び再酸化すると再び現れることから、 R_2 と C_2 が接合界面の障壁の電気抵抗と障壁が作る空乏層の静電容量をそれぞれ示していると考えられる。

3.4 界面層の生成機構と導電機構

SrTiO₃ は Ti と Sr の原子比が $1:1$ の定比化合物で固溶域を持たずその融点はおおよそ 1910°C であるが、Ti 過剰領域では 1440°C の共晶温度が存在することが知られている。Klerk ら¹²⁾ は焼結体中の Ti/Sr の原子比が 1.004 とわずかに Ti 過剰であっても共晶温度以上では急激に粒成長が起こることを示している。また、このような異常粒子成長現象は添加した半導体化剤の種類によらず Nb や La のいずれの場合でも観察されること^{12),13)} から微量の過剰 Ti が原因となる液相の生成が示唆される。

本研究で用いた SrTiO₃ 単結晶の組成は Ti/Sr の原子比で 1.00 である。単結晶の接合は 1662°C と共晶温度以上で行い、結晶が接触していなかったと考えられる接合面周辺部には界面層が見られなかった。以上のことから、接合面で観察された界面層は母結晶の結晶組成が 0.1% 以下のわずかに Ti 過剰であることが原因で高温時に液相が生成し、接合時にかけられた応力によっても液相生成が促進され、単結晶界面に生成した液相が試料の冷却時に母結晶上に成長したのと考えられる。またこのような微構造は接合した両方の母結晶表面で観察されることから、ねじれ角を持つ接合試料の界面層中にはそれぞれの母結晶と結晶方位を同じくする結晶が成長しており、界面層中では結晶方位の不連続が生じているのと考えられる。また図2に示すようにねじれ角が 0° であっても非直線係数が 1 でないことから、母結晶の結晶方位がそろっていても界面層中には少なからず結晶方位の不連続が生じやすいことが示唆される。

以上の結果に基づいて図5に結晶界面の微構造と酸化還元処

Fig. 5. Schematic drawing of microstructure of SrTiO₃ bicrystal.

理による導電性の変化を模式的に示す。(a)に示す界面層は上下の単結晶のどちらかとほぼ同じ結晶方位を持っており、SrTiO₃の結晶相である。ねじれ角による格子の不整合は界面層中の任意の場所あるいは単結晶と界面層との境界面で生じている。また界面層は緻密ではなく中心部には閉気孔が周辺部分には開気孔がある。すべての界面層でショットキー障壁が生じている。(b)の還元処理を行った場合には接合界面の周辺部分から還元が始まる。特に開気孔の部分は還元が素早く進行し、本実験の条件ではSrTiO₃中の酸素拡散係数から推定して開気孔の周辺から1.3~60 μm程度まで還元されているものと考えられる。また十分に還元されない部分があっても既に還元された部分と並列接続になるのでI-V特性は直線性を示す。実際には還元処理後の抵抗率と接合に用いた単結晶の抵抗率がほぼ同じになっていることから界面層の大部分は還元されていると考えられる。(c)の再び酸化処理を行った場合には還元処理と同様に接合面の周辺部から酸化される。しかし界面層が十分に酸化されず、ショットキー障壁が形成されていない界面層があると、還元処理の場合とは逆に並列接続のためにリーク電流が大きく見掛け上αが小さくなる。したがって再酸化処理時にはαの時間依存性が大きいと考えられる。

4. まとめ

Laを添加した半導性SrTiO₃単結晶を接合し、接合界面の微構造と酸化及び還元処理によるI-V特性の変化について調べた結果以下のことが明らかになった。

(1) 半導性SrTiO₃単結晶接合界面には特異な微構造の界面層がみつめられた。

(2) 非直線係数αは接合面のねじれ角が30°付近がもっとも大きく、αのねじれ角依存性は界面層が全くない接合面とほぼ同じであった。

(3) 結晶界面に生成した多孔質界面層のために接合界面のI-V特性は還元処理により容易に非直線から直線的へ、更にこれを再酸化処理することにより再び非直線的へと変化することが分かった。

(4) 複素インピーダンス解析の結果、酸化還元処理により変化するのは結晶界面の抵抗と静電容量で結晶の抵抗率は酸化還元処理によりほとんど変化しないことが分かった。

文 献

- 1) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475-76 (1979).
- 2) C. Akita, M. Fujimoto, K. Ito, S. Shibagaki, H. Okushi, H. Haneda and J. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **74**, 2669-73 (1993).
- 3) Y. Yano, Y. Shirakawa and H. Morooka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1429-31 (1992).
- 4) H. Funakubo, T. Hioki, O. Sakurai, K. Shinozaki and N. Mizutani, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1233-41 (1996).
- 5) 添田 将, 桜井 修, 舟窪 浩, 篠崎和夫, 水谷惟恭, 日本セラミックス協会1995年年会講演予稿集 (1995) p. 158.
- 6) M. Fujimoto, N. Yamaoka and S. Shirasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1594-95 (1987).
- 7) 伊藤秀高, 梶田道代, 藤津 悟, 柳田博明, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 823-25 (1992).
- 8) 山路克彦, 一ノ瀬 昇, 松井良夫, 田中順三, 日本セラミックス協会1995年秋季シンポジウム講演予稿集 (1995) p. 455.
- 9) I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Hishita, A. Watanabe and J. Tanaka, *Nuclear Inst. Methods Phys. Res.*, **B94**, 411-16 (1994).
- 10) A. E. Paladino, L. G. Rubin and J. S. Waugh, *J. Phys. Chem. Solid*, **26**, 391-97 (1965).
- 11) K. Bathe and F. Welz, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 209-28 (1971).
- 12) J. Klerk and P. J. H. Sanders, "Advances Ceramics," Vol. 1, Am. Ceram. Soc. (1981) pp. 282-89.
- 13) 古川有紀子, 桜井 修, 舟窪 浩, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 190-95 (1996).