論 文

減圧下での加熱処理による PTC チタン酸バリウムセラミックスの劣化機構

菱田 俊一・伊藤 憲治*・ジャン-フランソワ ボマール**・ピエール アベラル**

(無機材質研究所, 305 茨城県つくば市並木 1-1

* 日本油脂(株), 079-01 北海道美瑛市光珠内 549

** フランス国立セラミック工業大学, フランスリモージュ市 87065 アルベール・トーマ通り 47)

Degradation Mechanism in PTC Barium Titanate Ceramics under Reduced Atmosphere

Shunichi HISHITA, Kenji ITO*, Jean-François BAUMARD** and Pierre ABÉLARD**

(National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

* Nippon Oil & Fats Co., Ltd., 549, Koshunai, Bibai-shi, Hokkaido 079-01

** Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 47 Av. Albert-Thomas, 87065 Limoges France)

The degradation mechanism in PTC barium titanate ceramics under reduced atmospheres was investigated by the new method developed by authors. It was found that the potential barrier height in the lower temperature region (120°-180°C) was not affected by the degradation treatment, and that the height in the higher temperature region was reduced with the degradation time. It was suggested that the dominant factor in the degradation mechanism was the broadening of the distribution of interface states.

[Received March 15, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words : Degradation mechanism, PTC, Barium titanate, Grain boundary, Potential barrier, Distribution

1. 緒 言

n 型に半導体化されたチタン酸バリウムセラミックスが、特異な抵抗-温度特性 (PTC 特性, Positive Temperature Coefficient) を示すことは良く知られている。

この PTC 特性が粒界に起因する効果であり¹⁾, PTC 効果のメカニズムは本質的には Heywang のモデル²⁾で説明できることは広く認められている。

一方、著者らは既に、PTC 特性を定量的に説明するためには Heywang モデルだけでは不十分であることを示し、粒界特性の分布を考慮した解析法を提出した³⁾。

PTC 材料は温度センサー、発熱体、回路保護素子等として広く実用に供せられており、それにかかわって、PTC 特性に対する製造プロセスの影響⁴⁾⁻⁶⁾、信頼性に及ぼす使用環境の問題⁷⁾⁻⁹⁾等について既に報告されている。

著者らは PTC 特性に関する化学的な諸要因について、新しい解析法に基づき考察を行っている。本論文では減圧下での熱処理による PTC 特性の劣化機構について報告する。

2. 実 験

PTC 試料は、BaCO₃, TiO₂, Y₂O₃, MnCO₃, SiO₂ を出発原料として、最終組成が BaTiO₃+1.0 mol% TiO₂+0.3 mol% Y₂O₃+0.08 mol% MnO+2.0 mol% SiO₂ となるよう秤量し、ボールミルによる 20 時間の混合、1100°C、5 時間の仮焼、ボールミル粉碎、静水圧 180 MPa での成形後、1350°C、1 時間の本焼成により作製した。

電気測定用電極は、オーミック銀ペースト (デメトロ社製) をスクリーン印刷後、空气中 600°C、10 分間の焼付けにより形成した。

劣化処理は、10⁻² Pa 以下の真空中、580°C、1~3 時間加熱することにより行った。試料は劣化処理後、常に真空中で保持された。以後劣化処理時間 1 h, 2 h, 3 h の試料を各々 BT-1, BT-2, BT-3 と呼び、未処理試料を BT-0 と呼ぶことにする。この劣化処理により電極特性は変化しなかった。

抵抗-温度特性は、印加電圧 200 mV の直流二端子法により、所定雰囲気下で、1°C/min 以下の昇・降温速度で、室温から 450°C の温度範囲で測定した。昇温時、降温時の特性は実験誤差内で一致した。

インピーダンス測定は、所定雰囲気下で、電圧 200 mV、周波数 10 mHz~1 MHz の範囲で測定した。

チタン酸バリウム結晶粒の抵抗（バルク抵抗）は、室温での Cole-Cole プロットより求めた。

3. 結果と考察

解析法の詳細は他論文³⁾に譲ることとし、ここでは概略を示す。

PTC 試料の伝導度は粒界の伝導度で近似できる。粒界の伝導度 σ が、

$$\sigma = \sigma^* \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) \quad (1)$$

で表されるとすると、 σ^* の温度依存性を無視すれば、

$$\frac{d(\ln R)}{d\beta} = q\phi + \beta \frac{d(q\phi)}{d\beta} \quad (2)$$

となる。ここに ϕ は粒界に存在する障壁の高さ、 q は素電荷、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 R は抵抗、 $\beta = 1/kT$ である。(2) 式より初期条件が与えられれば ϕ を求めることができる。ここでは初期条件として室温近傍で $d\phi/dT = 0$ とした。

一方、PTC 温度領域における見掛けのインピーダンス $Z_{\text{total}}(\omega)$ は、

$$Z_{\text{total}}(\omega) = \sum_{i=1}^n (Z_b(\omega) + Z_{gb}(\omega)) \quad (3)$$

$$Z_b(\omega) \ll Z_{gb}(\omega) \approx \sum_{i=1}^n Z_{gb}(\omega) \quad (4)$$

また、 $Z_{gb}(\omega) = R/(1+j\omega RC)$ とし、第一近似として C が各粒界で一定とすれば、

$$n = \int G(\ln R) d(\ln R) \quad (5)$$

となる。ここに $Z(\omega)$ は個々のインピーダンス要素であり、添え字 b , gb はそれぞれ粒子、粒界を示す。 ω は周波数、 R 及び C は粒界の抵抗と容量成分である。関数 $G(\ln R)$ は、一方の電極から他方に流れる電流の経路における、抵抗 R を持つ粒界の個数を表し、 n はこの電流経路上にある粒界の総個数を表す。本論文では、試料の微構造観察及び試料サイズから $n = 300$ とした。

図 1 に劣化処理による PTC 特性の変化を示す。図 2 は (2) 式を用いて図 1 より計算された結果である。劣化処理に伴い抵抗は低下している。障壁高さの温度依存性は、室温から 180°C 付近までは劣化処理の影響を受けていない。Curie 温度以上で ϕ は Curie-Weiss 則に従って直線的に変化²⁾している。更に高温になると、 ϕ の温度変化は直線からズレ始めるが、劣化処理の大きさに従い、その開始温度はより低い温度へと移行していることがわかる。しかし既に報告したように³⁾、直流特性から求めた ϕ は見掛けのものであり、個々の粒界特性を直接的には表さない。

図 3 にインピーダンス測定から求められた粒界抵抗の分布の温度変化の一例を示す。温度により分布のピーク

Fig. 1. Temperature dependences of dc resistances for reduced PTC specimens.

Fig. 2. Temperature dependences of potential barrier heights calculated from the data shown in Fig. 1.

位置が変化している。それぞれのピークが、粒界グループを特徴付けているとすると³⁾、図 2 に準じて、粒界グループの障壁高さの温度依存性を計算することができる。図 4 にその結果を示す。太線はピークトップの位置、細線は最大ピークの半値幅を示す。図中の SP は第二ピークであり、BT-0 (図 4(a)) にのみ観測され、他の試料では観測されなかった。これは他の試料では BT-0 よりピークが鋭い（半値幅が小さい）ことから、劣化処理により、障壁高さが比較的小さい粒界の量が増加したために、SP を構成していた粒界が浸透確率の外に出て、電流に寄与しなくなったためと説明できる³⁾。

室温でのインピーダンスから求めたバルク抵抗は、真空中での加熱処理によらず一定で、 $2.3 \Omega \text{cm}$ であった。室温でのバルク伝導度 σ_b はドナー密度 N_d に比例し、

$$\sigma_b = q\mu N_d \quad (6)$$

で与えられる。ここで電子の移動度 $\mu = 0.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ^{10), 11)} とすると、 $N_d = 5.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ となる。

一方、Curie 温度以上では、粒界に存在する界面準位

Fig. 3. Plots of the statistical distribution of resistance for BT-0.

Fig. 4. Temperature dependance of potential barrier heights calculated from the resistances at the peak top in curves of resistance distributions. Bold line : Peak top. Fine line : Half width of the peak.
 (a) For BT-0, (b) For BT-1, (c) For BT-2, (d) For BT-3

$N_s(E)$ を,

$$N_s(E) = N_o \cdot \delta(E_o - E) \quad (7)$$

と仮定すると、界面準位の Fermi レベルを無視すれば、界面電荷 Q はその定義から、

$$Q = \frac{qN_o}{1 + \exp[(E_o + q\phi - E_f)/kT]} \quad (8)$$

となる³⁾。ここに N_o はエネルギー E_o における界面準位密度、 $\delta(E)$ は Dirac の δ 関数、 E_f はバルクの Fermi レベルである。また、 ϕ は Poisson 方程式から、

$$\phi = \frac{Q^2}{2q\epsilon_0\epsilon N_d} \quad (9)$$

により, Q と関係付けられている. ここに ϵ_0 は真空の誘電率, ϵ は比誘電率で Curie-Weiss 則に従って変化する.

更に, 十分な高温, すなわち ϕ の増加により E_0 が E_f と出会う温度以上での障壁高さ ϕ は, (7) 式が仮定できれば,

$$q\phi = E_g - E_0 - kT \ln(N_c/N_d) \quad (10)$$

で与えられる³⁾. E_g はバンドギャップ, N_c は伝導帯の状態密度で, 本実験の温度範囲では $N_c \approx 3 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ である¹²⁾. (10) 式より, 界面準位の伝導帯からの深さ ($E_g - E_0$) 及び N_d を求めることができる. 現実には $N_s(E)$ が δ 関数で表されることはありえないことから, 求まる N_d は N_d の上限値となる.

(10) 式を用いて図 4(a) から求められた BT-0 のドナー密度は $N_d = 2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であった. この値はバルク抵抗から求めた N_d とかなり異なるが, この違いは浸透理論¹⁵⁾の観点から合理的に説明できる³⁾.

未処理の試料 BT-0 において, 十分高温の領域 (350°C 以上) での ϕ の温度依存性が直線でよく近似できること, 及びこの直線の外挿により求まる界面準位の伝導帯からの深さが約 1.2 eV であり Ihring の結果^{13), 14)}とよく一致することから, この試料においては界面準位を (7) 式で近似することは適当であると考えられる.

PTC 特性に関して, (9) 式より, 劣化処理に伴い変化する要因としては,

1. 誘電率,
2. ドナー密度,
3. 界面準位の量,
4. 界面準位の深さ,
5. 界面準位の分布の形,

Table 1. The temperature dependance of ϕ in the range from 120° to 180°C .

Here $\phi = A + BT$. T : Temperature [$^\circ\text{C}$]

$$B = \frac{Q^2}{2q\epsilon\epsilon_0CN_d} \quad [\text{eV/K}]$$

C : Curie-Weiss' constant

Sample	A	B
BT-0	-0.49	4.0×10^{-4}
BT-1	-0.49	4.0×10^{-4}
BT-2	-0.51	4.0×10^{-4}
BT-3	-0.49	3.9×10^{-4}

Fig. 5. (a) Effect of E_0 value on temperature dependance of potential barrier height. (b) Effect of $N_s(E)$ distribution on temperature dependance of potential barrier height.

が考えられる.

図 2 及び 4 から, Curie 温度 (120°C) 近傍から 180°C の温度領域において, ϕ が温度に比例して増加し, しかもその傾きが劣化処理によらずほぼ一定であることがわかる. 表 1 に, 図 4 のピーク位置から求めた ϕ の温度依存性を示す. (9) 式において, 温度の一次式で表されるのは $1/\epsilon$ (Curie-Weiss 則) のみであり, 他の係数 Q , N_d は単純な一次式で近似できない. また, Q と N_d 間には簡単な相関関係はない. これより, ϕ が温度に比例するためには, この温度領域で (9) 式における Q , 及び N_d が定数でなければならない. また誘電率 ϵ は物質定数であり高次構造の影響をあまり受けないこと, 及び劣化処理によるバルク抵抗の変化がないことから, 劣化処理による誘電率の変化はないと考えられる. 以上のことから, この温度範囲で Q , N_d は劣化処理の影響を受けず, 一定値であると結論される.

Curie 温度近傍では, 界面準位は完全に飽和していることから, ここにおける Q は界面準位の総量を表している.

以上の議論から、先に示した1~5の要因のうち1, 2, 3は劣化により変化しないと考えられ除外できる。他の二つの要因、界面準位の深さ、分布の形の変化による ϕ の温度依存性について(7)~(10)式及び Q の定義式に基づき検討した。

図5に、界面準位の分布は δ 関数のままで E_o のみが劣化に伴い大きくなる場合(図5(a))、 E_o は変化せず分布のみが広がる場合(図5(b))の、 ϕ の温度依存性について概算した結果を示す。

図5と図4を比べることにより、試料BT-2, 3では明らかに劣化により界面準位の分布が広がったといえる。一方試料BT-1の高温領域における直線部の傾きはBT-0の傾きとほぼ等しく、高さのみが減少していた。このことから劣化の初期には E_o の増加が起きた可能性も存在する。劣化機構のより詳細な解析のためには、今後界面準位の分布の形について評価する必要があると思われる。

4. 結 論

PTC チタン酸バリウムセラミックスにおける、真空加熱処理によるPTC特性の劣化機構について、直流及び交流電気特性の変化から検討した。その結果以下のことが明らかになった。

(1) チタン酸バリウムのバルク抵抗は劣化処理により変化しない。

(2) 粒界の障壁高さはCurie温度(120°C)から180°Cの範囲では、劣化処理の影響をほとんど受けないが、それより高い温度領域では劣化処理の大きさに応じて高さが減少する。

(3) 劣化処理は、主に粒界に存在する界面準位の分布の形に影響し、その分布の幅を広げると考えられた。

文 献

- 1) 例えば, H. Nemoto and I. Oda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 398-401 (1980).
- 2) W. Heywang, *Solid State Electron.*, **3**, 51-58 (1961).
- 3) S. Hishita, J.F. Baumard and P. Abélard, *J. Phys. Coll.*, **51**, 979-84 (1990).
- 4) S.A. Long and R.N. Blumenthal, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 577-83 (1971).
- 5) M. Kahn, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 676-80 (1971).
- 6) H. Ueoka and M. Yodogawa, *IEEE Trans. MFT-3*, **77** (1974).
- 7) W.A. Schulze, L.E. Cross and W.R. Buessem, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 83-87 (1980).
- 8) H. Igarashi, S. Hayakawa and K. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, Suppl., 135-38 (1981).
- 9) A.B. Alles, V.R.W. Amarakoon and V.L. Burdick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 148-51 (1989).
- 10) P. Gerthsen, R. Groth and K.H. Hardtl, *Phys. Status Solidi*, **11**, 303-11 (1965).
- 11) H. Ihring, *J. Phys. C*, **9**, 3469-74 (1976).
- 12) A. Steuter, *Philips Res. Rep. Suppl.*, No.3 (1974).
- 13) H. Ihring and W. Puschert, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3081-88 (1977).
- 14) H. Ihring, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 617-20 (1981).
- 15) D. Stauffer, "Introduction to Percolation Theory", Taylor & Francis, London (1985).