研究速報

SrTiO₃ セラミックスの電気特性における温度依存性

伊賀 篤志, 伊藤 昌宏

松下電子部品㈱電子部品研究所, 〒571 門真市門真1006.

Temperature Dependence of Electrical Properties in SrTiO₃ Ceramics

Atsushi Iga and Masahiro Ito

Corporate Research Development Center, Matsushita Electronic Components Co., Ltd., 1006 Kadoma Osaka 571.

Received June 20, 1991

Temperature dependence of I-V characteristics was investigated in semiconducting ceramics with the compositions of SrTiO₃ with three additives (MgO-TiO₂-SiO₂-system, Nb₂O₅ and ZrO₂) and four additives (MgO-TiO₂-SiO₂-system, Nb₂O₅, ZrO₂ and perovskite-type compound). I-V curves of some SrTiO₃ ceramics with four additives did not shifted toward higher current regions in spite of increased temperature. This is possibly explained in terms of the temperature dependence of the permittivity ϵ of SrTiO₃ ceramics.

1 緒 言

ZnOバリスタ¹⁾や、Naを拡散して得たSrTiO₃バリスタ²⁾のI-V曲線は、通常、温度上昇とともに高電流側へシフトする。これは、粒界に沿って形成されたバリアの高さが温度に依存せずば一定の高さであるとき、バリアを越える熱励起型電子は温度上昇とともに増加することによるとみてよい。しかるに、バリアの高さが温度によって大きく変化する場合には熱励起型電流はその影響を受けるであろう。誘電率の値が減少するとSchottky型のバリアの高さは高くなるので、熱励起型電流は特に誘電率の温度依存性の影響を受けるであろう。一方、単結晶のSrTiO₃の誘電率は温度によって大きく変化することが知られているが³⁾、多結晶においても誘電率の温度変化

は大きいと期待できる。そこでバリアの高さの温度依存性やバリアの高さのI-V曲線への影響を知るため、各種組成のSrTiO₃バリスタを作製し⁴⁾、そのI-V曲線の温度依存性を測定した。

2 実験と結果

SrTiO(C₂O₄)₂・4H₂Oを分解して得たSrTiO₃粉体に、焼結促進剤 [MgO(27.7wt比)-TiO₂(44.8)-SiO₂(27.5)系組成物]、Nb₂O₅、ZrO₂の三種添加物を加えたもの、及びさらに鉄族を含有するペロブスカイト構造組成物を加えて四種添加物を加えたものを、大気中で焼結し、水素還元の後大気中で熱処理を施して試料を作製した。表1に実験に用いた試料名と配合組成を示し、図1に作製工程を示す。なお試料

Table 1. Specimens and their chemical compositions(wt%).

Specimens	SrTiO ₃	MgO-TiO ₂ - SiO ₂ (wt%)	Nb ₂ O ₅ (wt%)	ZrO ₂ (wt%)	SrO·1/4Mn ₂ O ₃ · 1/4Nb ₂ O ₅ (wt%)	SrO·1/4Mn ₂ O ₃ · 1/4Ta ₂ O ₅ (wt%)	SrO·1/3CuO· 1/3Ta ₂ O ₅ (wt%)
A	100	1.0	0.4	2.0	2.0	—	—
B	100	1.0	0.4	2.0	—	2.0	—
C	100	1.0	0.4	2.0	—	—	2.0
D	100	1.0	0.4	0.25	—	—	—
D*	100	1.0	0.4	0.25	—	—	—

D* : Specimen D was sunk through by an 0.1N NaOH aqueous solution, dried and heat-treated at 975°C.

Mixing-Pre-firing-Crushing-Granulating-
agate mortar (900°C)

-Pressing-Sintering-Deoxidizing-Reoxidizing-
1400°C 1300°C in in air
in air 90%N₂/10%H₂

-Electroding

Fig. 1. Fabrication procedure of SrTiO₃ ceramics.

Fig. 2. Current-voltage curves of SrTiO₃ ceramics with four additives (T=77 K and 293 K).

Table 2. Electrical properties of SrTiO₃ ceramics.

	Temp (K)	ϵ (app)	$\tan \delta$ (%)	V1mA/t (v)	0.1α 1mA
Specimen	77	17000	0.24	144	10.8
A	293	11400	0.68	149	11.3
Specimen	77	18800	0.25	100	4.7
B	293	11100	0.62	135	10.1
Specimen	77	12300	0.69	152	6.9
C	293	8700	1.25	165	7.5
Specimen	77	86300	2.5	7.3	6.7
D	293	53500	5.5	8.3	5.0
Specimen	77	52500	1.1	12.6	7.7
D*	293	36800	3.4	13.7	7.5

Fig. 3. Current-voltage curves of SrTiO₃ ceramics with three additives (T=77 K and 293 K). D*は焼結・還元の後NaOHの水溶液を含浸して熱処理を施して作製したものである。

図2は、試料A、B、Cの、また図3は、試料DおよびD*の、77Kおよび293KにおけるI-V特性を示したものである。

る。図3はVの目盛りが図2とは異なっており、試料DおよびD*は多結晶の結晶粒の粒径が大きい低電圧型バリスタである。これらバリスタ特性を有するSrTiO₃セラミックスについて、その電氣的性質を77Kと293Kで測定し、表2に示す。一方、参考のため、大気中で焼成した直後の未還元

3 考 察

Blatter and Greuter によって与えられたSchottky型バリア・ポテンシャル ϕ と、バリアを越えるRichardson型の熱励起型電流によってZnOバリスタのI-V曲線を描くことができるとすると⁵⁾、I-V曲線のpre-breakdown領域(電流が立ち上がる前の低い α 値をもつ領域)が温度上昇とともに高電流側へシフトすることは容易に説明可能である。

しかるに、SrTiO₃系のバリスタのなかには、試料Aのように、77Kから293Kまで温度上昇があってもI-V曲線がほとんど変化しないものがあることが明らかとなった。Naを拡散して得たSrTiO₃バリスタに関し、そのI-V曲線の温度依存性が小さいことがすでにRossinelli等によって指摘され、その原因がSrTiO₃の誘電率の温度変化によると説明されている⁶⁾。低い印加電圧の領域において電流が温度上昇にもかかわらず変化しない試料では、Richardsonの式の $\exp(-e\phi/kT)$ が温度によって変化しないと考えてよい。 ϕ には誘電率の逆数に比例する項が含まれているから、温度が77Kからそのほぼ3.8倍の293Kまで変化したとき、誘電率が(1/3.8)倍の値まで小さくなったと解釈できる。ただし、ポテンシャル・バリア ϕ の印加電圧依存性を無視した。なお、このポテンシャル・バリア ϕ から求めた温度上昇に伴う誘電率の低下は、未還元の as sintered の焼結体における誘電率の低下とほぼ同等の値を示している。

単結晶SrTiO₃の誘電率の温度変化は、60K以上では、キュリー・ワイスの法則 $\epsilon = C/(T - T_c)$ によって表すことができる(ただし、 $T_c = 38K$)³⁾。この式によると、温度が77Kから293Kまで変化したとき、誘電率は(1/6.5)倍の値まで小さくなることになる。この変化量は先の(1/3.8)倍に比べると大きい。試料AのごときSrTiO₃系バリスタにおいては、添加物の影響を強く受けて ϵ の温度変化は単結晶ほど大きくはないようである。試料Bでは、77KにおけるV_{1mA}/t(厚さ1mmの試料に1mAの電流を通じたときの両端子間の電圧)の値が293Kの値に比べてかなり低く、 α 値が小

さい。ポテンシャル・バリア ϕ の印加電圧依存性の影響がI-V曲線の形に現れているようである。試料Cは、CuOを含むペログスカイト相の添加物を加えたものであるが、試料Aと類似のI-V特性をもつ。ただし、Mnを含む試料Aがより高い α 値をとる。試料DはZrO₂の添加量を少なくして巨大粒子へ成長を計ったものであり、V_{1mA}/tおよび α 値が低い。これにNaを拡散するとV_{1mA}/tおよび α 値が高くなる。Naが粒界近傍にあるとき、別の導電メカニズムが働いている可能性が高い。

表2によると、いずれの試料においても、温度が77Kから293Kまで上昇したことによって、見かけ誘電率が元の値の数%の値まで低下している。未還元のSrTiO₃セラミックスでは、材料によって誘電率の温度変化が多様でそれぞれ異なっていたが、これを還元・粒界酸化してバリスタ化した場合には見かけ誘電率の温度による変化は少ない。

4 結 論

1) SrTiO₃系セラミックスで、種々の形のI-V特性や種々の温度特性をもつバリスタが得られた。

2) SrTiO₃系セラミックスで、温度が77Kから293Kまで変化したとき、低電圧印加の時の電流値は変化しないが、I-V曲線の形状が大きく変化するバリスタが得られた。

3) ここに得られたSrTiO₃系セラミックスでは、293KにおけるV_{1mA}は77KにおけるV_{1mA}より高い値をとっていた。

4) SrTiO₃系セラミックスで、粒界空乏層部分の誘電率の温度変化と、未還元のセラミックスの誘電率の温度変化との間には相関性は認められなかった。

5) SrTiO₃系セラミックスで、温度が77Kから293Kまで上昇し誘電率が大幅に低下したにもかかわらずI-V特性がほとんど変化しないバリスタが得られた。

文 献

- 1) M. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys., 10(1971), 736.
- 2) N. Yamaoka, M. Masuyama and M. Fukui: Am. Ceram. Soc. Bull., 62(1983), 698.
- 3) K. A. Mueller and H. Burkard: Phys. Rev. B, 19(1979), 3593.
- 4) 伊賀篤志、伊藤昌宏: 日本セラミックス協会学術論文誌 98(1990), 874.
- 5) G. Blatter and F. Greuter: Phys. Rev. B, 33(1986), 3952.
- 6) M. Rossinelli, F. Greuter and F. Schmuckle: British Ceram. Proc., 41(1989), 177.