

論文の内容の要旨

研究題目 チタン酸バリウム単一粒界における
ドメイン構造と電気的性質

氏名 濱本 孝一

電子材料として用いられるセラミックスの中でも、強誘電体は高い誘電率を有するだけでなく、焦電性及び圧電性を同時に持ち合わせた特異な材料として知られている。代表的な強誘電体材料の一つであるチタン酸バリウム (BaTiO_3) は、その高誘電率を利用したキャパシタ材料としてだけでなく、微量のドナー元素を添加して半導体化させることにより、Curie温度 (120°C) 以上で大きな電気抵抗の上昇を示す "PTCR特性" と呼ばれる特異な粒界物性を示す。この特性は、定温発熱体や温度センサとして広く応用されている。さらにこのPTCサーミスタは、キュリー温度付近で顕著な piezo 抵抗効果 (圧力により電気抵抗が変化する現象) を示すことも知られており、同一の材料を様々な用途に使用でき、電子物性の多機能化という点において非常に興味深い材料である。

PTCR特性および piezo 抵抗効果の発現機構は、共に粒界物性であることから、Heywangより提案された粒界障壁層モデルにより説明されているが、個々の粒界が示す多様な特性について説明できないことも多く、粒界構造が物性に与える影響の詳細について、十分理解されてはいない。

現在、粒界の個体差を無視できないほどにデバイスの小型化が進みつつあり、さらなる応用のためには粒界物性の厳密な理解及びその制御法の確立が不可欠となっている。このことから、本研究では純粋に単一粒界を有する、図1の様な BaTiO_3 半導体粒子が直列に結合した細線試料を作製し、これを用いて粒界電子物性の評価および強誘電ドメイン構造観察とを同時に行うことで、粒界物性の機構解明を目指した。また、応

用の観点から物性制御を目的とした人工的な界面形成の可能性について検討を行った。

純粹に単一の粒界を用いて、抵抗-温度特性を測定した結果、単一粒界が示すPTCR特性は、典型的に3種に分類できることが分かった。それは、図2-(a)に示した、バルク体で見られるキュリー一点以上で、なだらかな抵抗の上昇を示すもの(通常型)、(b)のようなバルク体では見られないキュリー一点で急激な抵抗の上昇を示すもの(鋸歯状型)、あるいは全く抵抗のジャンプが見られないものである。また、単一粒界は、多結晶体には見られない大きな測定電圧依存性や、測定電圧の極性ごとに得られる電流値が顕著な整流性を示すことも確認された。このため、図2の結果それぞれにおいて、測定電圧の極性に対して得られる電流値の差(ΔI)を温度に対してプロットすると、図3に示すようにキュリー温度以下で特に顕著な ΔI を発現する結果が得られた。この結果は、自発分極の温度依存性(図3-(b)に見られる結果に類似)およびその電界依

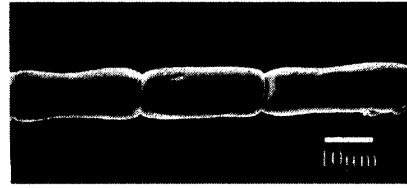


図1. BaTiO₃ 単一粒界細線SEM像

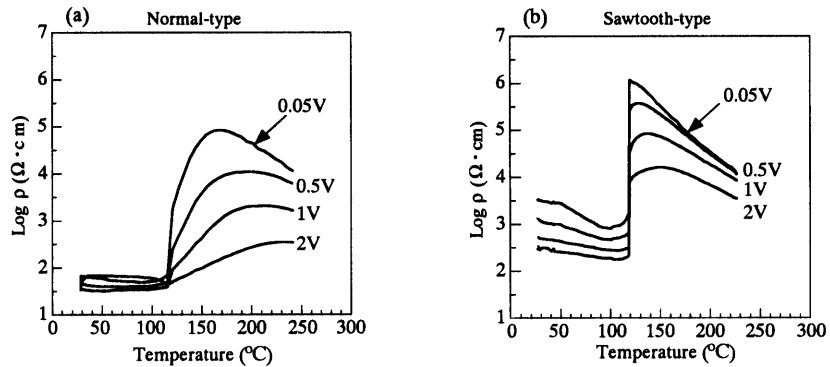


図2. BaTiO₃ 単一粒界が示した抵抗-温度特性。(a):通常型、(b):鋸歯状型。

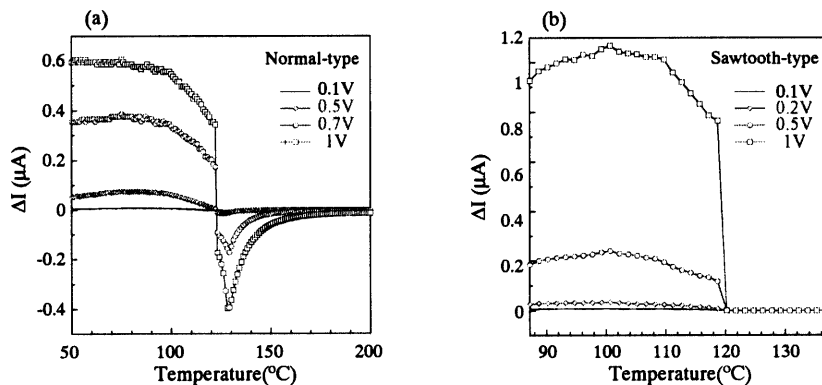
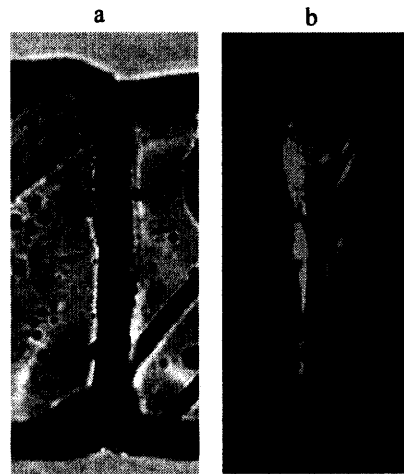


図3. 図2の測定結果から得られた ΔI の温度依存性。(a)、(b)は図2に対応。

存性(図3-(a)に見られる結果に類似)に非常に類似した結果であり、自発分極の存在が電気伝導に強く影響を及ぼすことを示唆している。また、図3 (a)では、キュリー温度以上でも ΔI を生じており、 $\Delta I=0$ になる温度は図2 (a)における各測定電圧における最大抵抗値を示した温度(T_{pmax})に、ほぼ等しいものであった。このことから、 T_{pmax} を示す温度域までは、キュリー一点以上の温度であっても、分極が残存しているものと考えられる。

これを証明すべく、偏光顕微鏡により構造観察を行った。これにより、図4に示すような、キュリー温度以上での電界に誘起された分極の複屈折に伴う偏光が、粒界近傍で観察された。これから、電界により誘起された分極によって、個々の粒界が示すPTCR特性の多様性が決定づけられていると結論した。



122 C, bias=75V

図4. キュリー温度以上での電界に誘起された分極の複屈折に伴う偏光
a: 粒界部の透過光像、b: 高感度 CCDカメラを用いた偏光顕微鏡像

次に、単一粒界におけるピエゾ抵抗効果の測定を行った結果、図5に示すような、これまで観察されたことのない3桁にも及ぶ電流値の変化を室温で示す巨大なピエゾ抵抗効果を発現する粒界の存在が初めて確認された。また、図6に示した偏光像は、図5の測定と同時に観察を行った結果であり、それぞれの図中のa-hは同じ時点における、電流値と偏光像である。この偏光像変化から分かるように、粒界部のドメイン構造が大きく変化した場合に電流値が大きく変化することが確認された。また、偏光像から得られる情報から分極軸方位を見積もることにより、粒界部に生じる自発分極による電荷量の変化が、抵抗変化と直接関係する結果

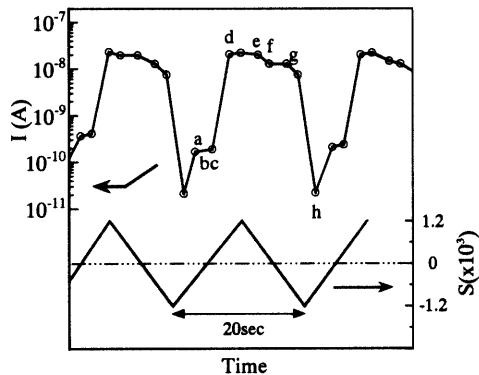


図5. 単一粒界が示した室温でのピエゾ抵抗特性

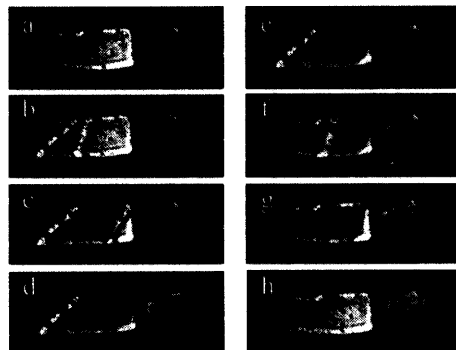


図6. 図5の測定と同時に行った偏光顕微鏡観察から得られたドメイン構造変化

が得られた (図7, 詳細は本文参照)。

以上の結果から、チタン酸バリウム半導体を示す粒界物性は、自発分極による粒界表面アクセプタ準位の補償度合いの変化に起因したものであると結論した。

BaTiO₃ 半導体の示す粒界物性の発現が、粒界近傍での強誘電ドメイン形態に深く起因するものであることが分かった。しかしこれらの優れた特性を、単一粒界素子などへの応用を考えた場合、自然に形成される粒界では、物性制御が非常に困難である。そこで物性制御可能な界面形成

を目指し、細線試料中に形成された単一粒子へ 30keV: Ga⁺ 集束イオンビーム装置 (FIB)、および 2MeV: Mn⁺ をタンデム型の加速器を用いて、Ga⁺ および Mn⁺ イオンを細線断面方向および表面に局所的に照射して粒界形成を試みた。

評価は、抵抗-温度特性の測定により行った。その結果、粒内測定では本来キュリー温度において抵抗値のジャンプを全く示さない (図 8-a) が、イオン注入を施した領域を挟む粒内において、通常の単一粒界に比べて小さいながら、抵抗のジャンプが観察された (図 8-b)。この結果から、イオン注入により人工的な粒界形成は可能であると考えられる。同様に Mn⁺ イオンを 1x10¹⁶ions/cm² 注入した試料においても小さいながら抵抗率のジャンプが観察された。しかし、注入条件によっては、測定の復路ににおいて室温抵抗が上昇してしまい抵抗のジャンプを示さなくなるものも存在した。この原因は図 9 に示した偏光像から説明可能である。それは、イオン注入によって乱された構造 (図 9-b) が注入直後には粒界としての働きをしたものの、測定時の熱処理による構造の回復により (図 9-c) 粒界物性を示さなくなったためと考えられる。このことから、安定した界面形成にはイオン注入により乱した構造をピンニングする条件等を検討する必要があると考えられる。

また、TEM 観察から、FIB を用いて形成された注入直後の人工界面の構造は、照射部直下の 20nm 程度までは完全なアモルファス相、その下の数百 nm にアモルファス相もしくはナノサイズのクラスタからなる領域が存在すると考えられる。さらにイオン注入部分の両側の母結晶には、ドメイン構造が乱された領域が存在することも確認された (図 10)。また、アモルファス領域の熱処理挙動を検討するため TEM によるその場観察を行った。その結果、照射部直下に存在したアモルファス領域は、100°C 程度から徐々に母結晶とは方位の異なった数 nm 程度の粒子が形成しはじめ、250°C 以上で 10nm 程度の粒子に成長している様子が確認された。また、この再結晶化はイオンの注入量の増加によって阻害されることも EDX による解析から明らかとなった。よって、注入イオン種、量、

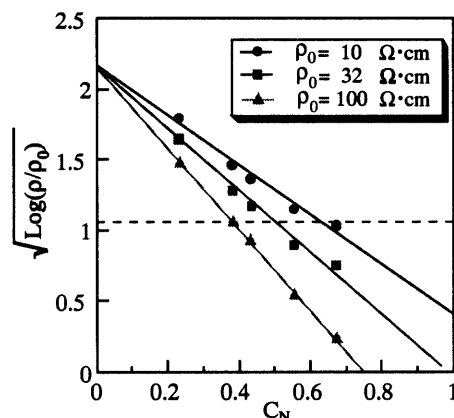


図7. $\sqrt{\text{Log}(\rho/\rho_0)}$ - C_N 特性

熱処理等の最適化により、構造制御した界面形成の可能性が期待できると考えられる。

以上、PTCR 特性及びピエゾ抵抗特性の発現に粒界近傍のドメイン構造形態が深く影響を及ぼしていることを明らかにした。さらに、ピエゾ抵抗特性の測定により、抵抗の変化率とドメイン構造変化による粒界面に生じる電荷量の変化が比例関係にあるという結果から、ドメイン構造形態の変化により表面アクセプタ準位の補償度合いが変化することで障壁高さが変化するという考え方が妥当であると言える。このことから、ドメインにより生じている粒界面部の電化量を定量的に解析することが特性発現の完全な理解には不可欠であると考えられる。また、物性制御された界面を形成する技術としてイオンビームを用いた人工界面の形成を試みた結果、結晶粒子の任意の場所に人工的に界面を形成できる可能性が示された。イオンビームにより、ドメイン構造を自在に制御出来るようになれば、これまでにない高機能デバイスの開発や、薄膜プロセスとの組み合わせによる、マイクロセラミックスデバイスの開発も期待される。

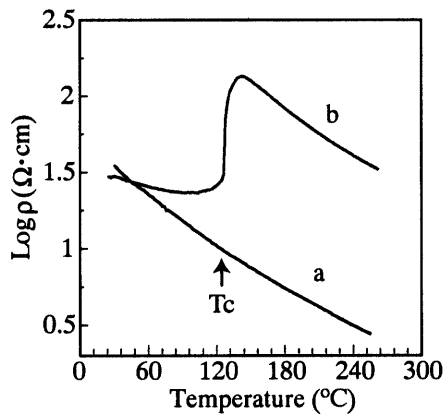


図8. 抵抗率-温度特性
a: 粒内、b: 人工粒界

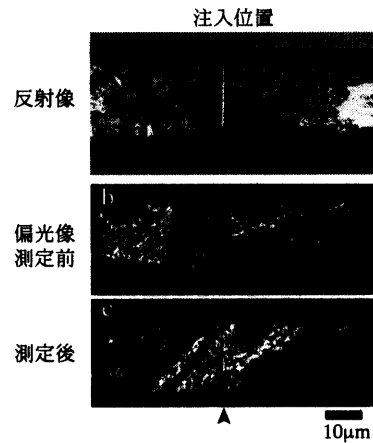


図9. Mn⁺イオン注入で作製した人工界面の顕微鏡像



図10. 人工界面のTEM像