

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 濱本 孝一

微量のドナー元素 (La, Nb 等) をドーピングしたチタン酸バリウム (BaTiO_3) 半導体セラミックスは、そのキュリー点 (120°C) 以上で異常な正の抵抗温度係数 (PTCR) 特性を示し、サーミスタあるいはスイッチング素子等として広く用いられている。この PTCR 効果は強誘電-常誘電相転移に起因した粒界電子物性であることは分かっているが、その発現機構は完全には解明されていない。 BaTiO_3 半導体セラミックスはまた、キュリー点近傍の温度で大きなピエゾ抵抗 (抵抗の圧力感応性) 効果を示すことも良く知られているが、このピエゾ抵抗効果も粒界電子物性であることを除き、その発現機構についてはほとんど理解されていない。本論文は、 BaTiO_3 半導体セラミックスの PTCR 効果及びピエゾ抵抗効果の機構解明を目的として、半導体単一粒子が直列に結合したセラミックス細線を作製し、その細線中に形成された単一粒界の電子物性について行った研究を纏めたものであり、全6章よりなる。

第1章は序論である。 BaTiO_3 の結晶構造と強誘電性の関係について述べた後、ドナー添加型 BaTiO_3 半導体セラミックスにおける PTCR 効果とピエゾ抵抗効果に関して、特にそれらの発現機構の観点から既往の研究について調査した結果を述べている。また、これまでに行われてきた BaTiO_3 半導体セラミックスの粒界電子物性研究における問題点についても言及し、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、高純度 BaTiO_3 粉体を用いた BaTiO_3 半導体単一粒界セラミックス細線の作製について述べている。半導体化元素として La を使い、高純度 BaTiO_3 粉体に適当量の分散剤とバインダーを添加してスラリーを作製し、このスラリーから曳糸法により BaTiO_3 グリーン (未焼成) 細線を得た。このグリーン細線 (長さ $1\sim 2\text{cm}$) を大気中 1370°C 、2h の条件で焼成することにより、直径 $10\sim 20\mu\text{m}$ 、長さ $10\sim 100\mu\text{m}$ の BaTiO_3 半導体単一粒子が直列に結合したセラミックス細線を作製した。得られた BaTiO_3 セラミックス細線は 0.1% 程度までの圧縮及び引張り歪を与える応力に耐え、また曲率半径 $=4\text{mm}$ 程度の曲げに耐えることを確認している。また、偏光顕微鏡を用いた自発分極分域 (ドメイン) 構造の観察用として、円柱状ではなく平板状のセラミックス細線も同時に作製している。

第3章では、 BaTiO_3 半導体セラミックス細線中に形成された単一粒界に対して測定された抵抗-温度特性、電流-電圧 (直流) 特性及びピエゾ抵抗特性の結果について述べている。50 以上の単一粒界に対する抵抗-温度特性の測定から、 BaTiO_3 半導体単一粒界の示す PTCR 特性は通常型 (キュリー点以上で抵抗がゆっくり上昇する型)、鋸歯状型 (キュリー点で抵抗が 3 桁程度不連続的に上昇し、その後直ちに温度と共に減少する型) 及び平坦型 (キュリー点で抵抗がほとんど変化しない型) の 3 つの型に大別でき、

セラミックス細線の線径が小さくなるほど鋸歯状型の PTCR 特性が頻度高く観測されることを見出している。単一粒界の電流-電圧特性は、キュリー点以下ではほぼ全ての粒界が顕著な非対称性（印加電圧の向きに対して）を示すのに対して、キュリー点以上では鋸歯状型の PTCR 特性を示す粒界は対称的な電流-電圧特性を示すが、通常型の PTCR 特性を示す粒界の電流-電圧特性には PTCR 特性の抵抗最大値を与える温度まで微弱ながらも非対称性が見られることを明らかにした。また、ピエゾ抵抗特性の測定においては、単一粒界は室温で顕著なピエゾ抵抗効果を示し、ゲージ因子（単位歪あたりの抵抗変化率）で 10^5 を超える巨大なピエゾ抵抗効果を示す粒界も存在することを初めて明らかにした。さらに、自作した周期的圧力印加装置を用いたピエゾ抵抗特性の測定により、測定に用いた粒界は全て 30kHz までの周期的圧力に対して完全に追従した動的ピエゾ抵抗効果を示すことを確認した。

第 4 章は、PTCR 特性及びピエゾ抵抗効果の発現における自発分極の役割を明らかにする目的で、圧力、温度及び電界の印加による粒内及び粒界部での自発分極ドメイン形態の変化を偏光顕微鏡により観察した結果を述べている。細線試料に圧力を印加すると、 90° ドメイン壁が粒内を移動し（その移動量と細線の伸び（縮み）は比例する）、ドメイン壁が粒界に達したとき粒界部のドメイン形態が瞬時に変化することを見出した。この粒界部でのドメイン形態の変化と粒界抵抗の変化が同時に起こっており、ピエゾ抵抗効果の発現は粒界部での自発分極ドメイン形態の変化に起因していることを明らかにした。また、PTCR 効果の発現機構に関連して、通常型の PTCR 特性を示す粒界において自発分極（あるいは電界誘起分極）が 120°C 以上の温度で存在する可能性について、電界印加下での複屈折現象の観察により調べた。その結果、PTCR 特性の最大抵抗温度付近まで電界印加による顕著な複屈折現象（電界誘起分極）が粒界近傍に現れ、PTCR 効果の発現においても自発分極が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第 5 章は、 BaTiO_3 半導体粒界電子物性の新しい応用技術の開発を目指して、イオンビーム照射法により BaTiO_3 半導体結晶内部に人工粒界（界面）の形成を試みたものである。人工粒界面の形成には、集束イオンビーム装置による Ga^+ イオン（加速電圧 30keV）と高エネルギー加速器による Mn^+ イオン（加速電圧 2MeV）を用いた。作製された人工粒界はいずれも明確な鋸歯状型の PTCR 特性を示し、イオンビーム照射法により粒界と同じ電子物性を示す人工界面の形成が可能であることを示した。

第 6 章は、本論文の総括である。

以上のように、本論文は、 BaTiO_3 半導体セラミックス細線の作製と単一粒界電子物性の測定により、セラミックスの新しい粒界電子物性研究の方法を提案しており、電子セラミックス材料における物性研究の進展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。