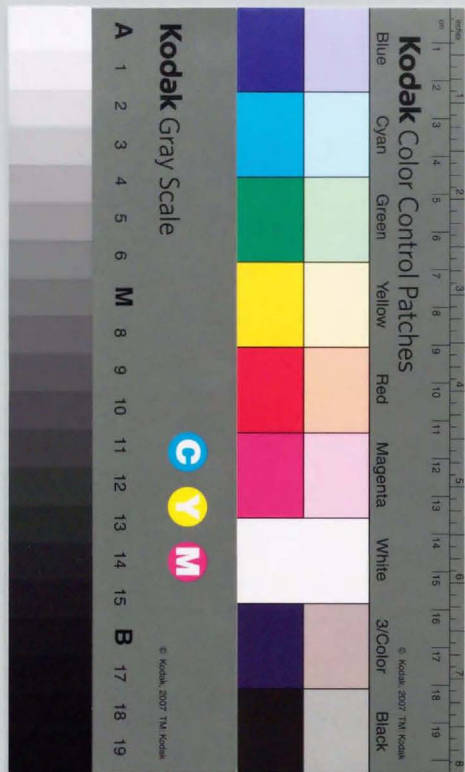


半導性 BaTiO₃系セラミックスの
結晶粒界ポテンシャル障壁

林 克郎



半導性 BaTiO₃系セラミックスの
結晶粒界ポテンシャル障壁

林 克郎

目次

第1章 序論	1
1.1. 緒言	1
1.2. 粒界ポテンシャル障壁	1
1.2.1. PTC サーミスタ	5
1.2.2. ZnO バリスター	9
1.2.3. 元素半導体	10
1.3. 半導性セラミックスの開発に関する問題点と方針	11
1.4. 本研究の目的	11
1.5. 本論文の構成	12
第2章 半導性 BaTiO ₃ の粒界ポテンシャル障壁を通した電気伝導	17
2.1. 緒言	17
2.2. 実験方法	18
2.2.1. 試料の作成	18
2.2.2. 電気特性計測	20
2.3. 電気特性のシミュレーション・解析手法	22
2.3.1. 半導体デバイス・シミュレーション手法	22
2.3.2. ポテンシャル障壁モデル	24
2.4. 結果	24
2.4.1. 電流-電圧特性	27
容量-電圧特性	30
2.5. 考察	33
2.5.1. ポテンシャル障壁を通した伝導機構	33
2.5.2. 過剰容量の要因	36
2.5.3. 粒界絶縁層の起源	41
2.6. 結論	43
第3章 結晶粒相対方位関係によるポテンシャル障壁形成への影響	47
3.1. 緒言	47
3.2. 実験方法	47
3.3. 結果	48

3.3.1. PTCR 特性の結晶粒界整合度からの評価	50
3.3.2. 粒界障壁パラメータの見積もり	57
3.4. 考察	59
3.4.1. 粒界性格依存性	59
3.4.2. 粒界障壁の形成機構	61
3.5. 結論	63
第 4 章 PTCR 特性の結晶粒界面方位依存性	67
4.1. 緒言	67
4.2. 実験方法	68
4.2.1. 試料の作成方法および電気特性測定	68
4.2.2. 結晶方位解析	70
4.3. 結果	70
4.3.1. 抵抗-温度特性	70
4.3.2. 結晶相対方位差による影響	72
傾角・ねじれ角分離による解析	75
4.3.4. 結晶粒界面方位の影響	76
4.4. 考察	80
4.4.1. PTCR 特性と傾角・ねじれ角の間の相関性	80
4.4.2. ポテンシャル障壁パラメータにおよぼす傾角・ねじれ成分の影響	85
4.4.3. 結晶粒界面方位と傾角-ねじれ成分との相関性	87
4.5. 結論	91
第 5 章 電子線誘起電流法によるポテンシャル障壁の評価	93
5.1. 緒言	93
5.1.1. 電子線誘起電流法	93
5.2. 実験方法	97
5.2.1. 試料の作成	97
5.2.2. 電気特性計測	99
5.2.3. EBIC 測定	99
5.3. 測定結果	103
5.4. 少数キャリアの拡散長の評価	106
5.4.1. 解析方法	106
5.4.2. 測定結果の解析	112
5.5. 考察	115
5.5.1. 粒界ポテンシャル障壁の確認	115
5.5.2. ポテンシャル障壁の消失におよぼす少数キャリアの影響	116
5.6. 結論	119

第 6 章 総括	123
6.1. ポテンシャル障壁の動作機構	123
6.2. ポテンシャル障壁の形成に及ぼす要因	123
6.3. 今後の展開	124
付録 A 半導体輸送方程式の解法	127
A.1. 基礎方程式	127
A.2. 二重 Schottky 型障壁に関する解析解法	128
A.3. 数値的解法	132
付録 B 結晶粒界方位解析	137
B.1. 立方晶系における結晶相対方位関係の決定	137
B.2. 対応方位関係	139
B.3. CRLP 重なり体積の計算	140
発表論文	143
謝辞	145

第1章 序論

1.1. 緒言

多結晶半導性セラミックスは、その幅広い用途から注目されてきた。多結晶セラミックスの特徴には、安価で簡単に作成できる点および結晶粒界が特性に重要な役割を果たすということが挙げられる。後者の特長を積極的に利用しているという点で、半導性 BaTiO₃ 系セラミックスの示す抵抗率の正の温度特性(positive temperature coefficient of resistivity: PTCR)[1-28]は、結晶粒界に起因する現象であり多結晶半導性セラミックスの持つ特徴を代表しているものである。この材料は PTC サーミスタや PTC 抵抗体と呼ばれ、本論文の主要な対象とした材料である。半導性 BaTiO₃ セラミックスと同様に多くの多結晶半導性セラミックスにおいて電気的に活性な結晶粒界が存在することによって、単結晶では見られない特性を示す。結晶粒界の電気特性を調査するには単一の結晶粒界について個別に直接測定を行う[1-5]ことが、PTCR 特性が粒界現象と証明された経緯から見ても、最も有効な手法であることは明白である。従って、本研究では主に単一粒界での直接測定から議論を行うことを基本的な手法とした。このような研究の実行は非常に大きな結晶粒径を有する半導性 BaTiO₃ 多結晶体が独自に作成することが可能になり、結晶粒界の電気特性を定量的に評価できるようになったことがきっかけとなった[4, 5]。本章では、本研究を行うにあたり対象とした材料に関する研究背景の簡単な俯瞰を行い、また研究に関する問題点および本論文の構成について述べる。

1.2. 粒界ポテンシャル障壁

結晶粒界に過剰な電荷 en_s が捕獲されると静電ポテンシャル障壁が形成され電気的に活性となる。ここで e は電荷素量であり、 n_s は単位面積あたりの捕獲電子量を表す値である。ポテンシャル障壁全体での電荷中性は粒界近傍の空乏層の存在によって達成される。このようなポテンシャル障壁の構造を n 型の場合を例にとりて Fig. 1-1 に示す。空乏層中には完全にイオン化した N_D の密度のドナー準位を想定しており、正の電荷のためバンド・ベンディングが生じる。また界面部では en_s の電荷が集中しているため非常に高い曲率を持っていると解釈できる。このようなポテンシャル障壁は、二重空乏層構造(double depletion structure)や Schottky 障壁を背中合わせに接合した形をしていることから二重 Schottky 障壁(double Schottky barrier)としばしば呼ばれる。ポ

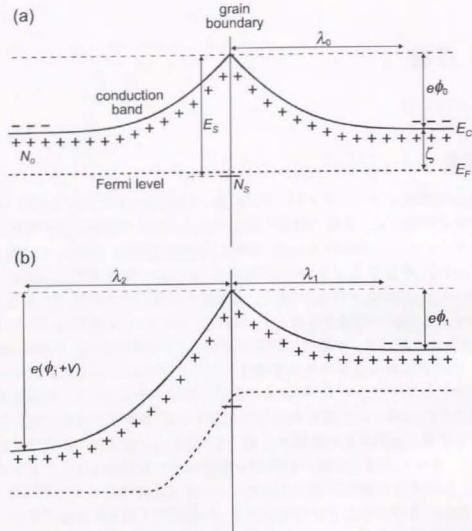


Fig. 1-1 Band diagram of double Schottky type potential barrier without (a) and with (b) external applied voltage V .

テンシヤル障壁の高さ ϕ_0 は, Poisson の式から計算することができる [6-9, 29-34].

$$\phi_0 = \frac{en_s^2}{8\epsilon_0\epsilon_r N_D} \quad (1-1)$$

ここで, ϵ_0 は真空の誘電率を, ϵ_r は比誘電率を表す. また, 空乏層の片側の幅 λ_0 は,

$$\lambda_0 = \frac{n_s}{2N_D} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r\phi_0}{eN_D}} \quad (1-2)$$

と表される. 障壁が形成されることで主キャリアの伝導が妨げられ, 電気抵抗が増大する. このときの単位面積あたりの抵抗率は, ドリフト-拡散(drift-diffusion)と呼ば

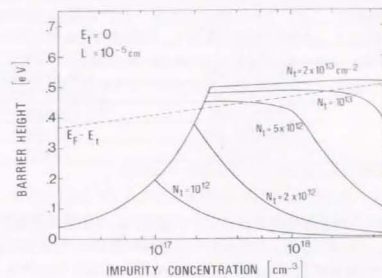


Fig. 1-2 Potential barrier height versus donor (impurity) concentration N_D for a grain size of 10^{-5} cm [30]. The value of N_A and E_i corresponds to those of N_S and $1/2E_G - E_S$ in the text, where E_G is the energy of band gap.

れる伝導機構においては以下の形で表される [7-9, 29, 33, 34].

$$R_0 = \frac{\lambda_0}{e\mu N_D} \frac{kT}{e\phi_0} \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (1-3)$$

ここで, k は Boltzmann 定数, T は温度を表す. ドリフト-拡散の他に熱電子放出(thermionic emission)による伝導機構がしばしば用いられる [30-32, 34]. これらの伝導機構が適用される条件については付録 A に記した. また, ポテンシャル障壁の幅が十分に薄いときは, しばしばトンネル効果による伝導機構が検討される. [32, 44]

Eq. 1-1 からポテンシャル障壁の高さは, n_s , ϵ_r , N_D のパラメータで決定されることが分かる. n_s は, 最も単純な例として, 単一のエネルギー準位を持つアクセプター型準位が粒界に存在するとした場合, Fermi-Dirac 分布より

$$n_s = \frac{N_S}{1 - \exp\left(\frac{E_S - e\phi_0 - \xi}{kT}\right)} \quad (1-4)$$

と表される. ここで, N_S はアクセプター型準位の単位面積あたりの状態密度, E_S は準位の伝導帯の底からのエネルギー差, ξ は粒内での Fermi 準位の伝導帯の底からのエネルギー差である. 従って, Eq. 1-1, 4 から ϕ_0 および n_s の値を定める事が出来る. Fig.

Table 1-1 Materials Exhibiting the Varistor Effect.

Category	Materials [Reference]	Main applications
Elemental semiconductor	Si[49-59], Ge[29]	Solar cell, Polycrystalline device
IV-IV compound	SiC[35]	Heating element
III-V compound	GaAs[32], GaP[36]	Light emitting and detecting device
II-VI compound	ZnSe[37]	Electro-Luminescence
Metal oxide	BaTiO ₃ [1-28]	PTC thermistor
	SrTiO ₃ [38]	Capacitor, Varistor
	ZnO[42-48]	Varistor
	SnO ₂ [39, 40]	Gas sensor
	TiO ₂ [41]	Catalyst

Underline denotes the functions utilizing the active grain boundary.

1-2 は、理論的に求められる障壁高さ ϕ_b のドナー濃度 N_D および界面単位状態密度 N_s の依存性を示したものである。Eq. 1-1 を見ても分かるように、基本的に ϕ_b は N_D の増加と共に減少するが、界面単位が Fermi 準位に達している場合は逆に N_D の減少と共に若干減少する。また更に N_D が小さくなると、空乏層幅が結晶粒径に達するため ϕ_b は著しく減少する。

Fig. 1-1(b)は、外部から電圧 V が負荷された際のポテンシャル障壁のバンド図を示したものである。この際に、粒界を通して流れる電流密度 J はドリフト-拡散の伝導機構の元では、次のように表される。

$$J = e\mu N_D \sqrt{\frac{2eN_D}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \frac{\sqrt{\phi_1} \sqrt{\phi_1 + V}}{\sqrt{\phi_1} + \sqrt{\phi_1 + V}} \exp\left(\frac{-e\phi_1}{kT}\right) \times \left[1 - \exp\left(\frac{-eV}{kT}\right)\right] \quad (1-5)$$

$e\phi_1$, $e(\phi_1 + V)$ は、粒界の両側の障壁高さである。この式は、電圧の増加に対して電流が非線形的に増加することを示している。このような非線形特性はバリスタ(varistor)特性と呼ばれ、電流が急激に増加し始める電圧は降伏電圧(breakdown voltage)と呼ばれる。また、バリスタ特性はしばしば非線形指数(nonlinear coefficient):

$$\alpha = \frac{d \log J}{d \log V} \quad (1-6)$$

で評価される。帯電した結晶粒界を持つ材料は多かれ少なかれ非線形特性を示し、また非線形性を示すことをもってポテンシャル障壁の存在が確認される。代表的な材料の例を Table 1-1 にまとめた。このように、多岐に渡る材料で粒界ポテンシャル障壁の存在が確認されている。バリスタ特性に関しては、とりわけ ZnO と SrTiO₃ 系において最適化されたものが開発されている。以下の節には、本研究と関連が深いと思われる材料についてその特徴をまとめた。

1.2.1. PTC サーミスタ

BaTiO₃ はペロブスカイト型結晶構造を有し、温度変化に従って高温から立方晶 → 正方晶 → 斜方晶 → 菱面体晶へ逐次相転移を示す。特に 130°C 付近の温度で生じる立方晶から正方晶への相転移では、正方晶の軸比の生成により、酸素八面体の中心位置にある Ti イオンが c 軸方向へ若干ずれるため自発分極を生じて強誘電性が発現する。立方晶-正方晶相転移温度を Curie 温度 T_c と呼ばれ、立方晶での比誘電率 ϵ_r の温度依存性は Curie-Weiss の法則

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (1-7)$$

に従う。ここで T は温度、 C , T_0 は Curie-Weiss 定数および温度である。Fig. 1-3 における電場がゼロの際の挙動がこれに対応する。本来絶縁体である BaTiO₃ はその高い誘電率のためコンデンサーの基礎材料などに広く使用されている。

BaTiO₃ は、Ba²⁺サイトを La³⁺等の希土類元素や、Ti⁴⁺サイトを Nb⁵⁺イオンで 0.1mol% オーダーの濃度で置換することにより、10 Ωcm 程度の抵抗率をもつ n 型半導体となる。この半導性 BaTiO₃ の多結晶体で適切な処理がなされたものは、Fig. 1-4 に示されたように、 T_c 以上の温度域で抵抗率が非常に大きな正の温度係数を持つ、PTCR 特性を示す。この現象は単結晶では生じないことで粒界現象であることが示された[10]。PTCR 特性の詳細については幾つかの総説[11, 12]にまとめられている。

誘電材料としての BaTiO₃ と同様にして、 T_c は Ba²⁺サイトを Sr²⁺や Pb²⁺で置換することにより変化させることが出来る。また、Mn や Cr 等の遷移金属元素を添加することにより、PTCR 特性の抵抗率の変化幅は飛躍的に改善されることが知られている[11, 12]。このように最適化された PTC サーミスタは、電流制限素子や温度補償用抵抗、定温発熱体などに幅広く応用されている[11, 12]。

PTCR 特性の発現機構については、Heywang による理論[6]によって説明される。結晶粒界には、Fig. 1-1 に示したような二重 Schottky 型のポテンシャル障壁が形成されているとする。この障壁高さは Eq. 1-7 で与えられるような BaTiO₃ 特有の誘電率の挙動に従って急激な温度変化を示す。Fig. 1-5 は、Eq. 1-1, 1-4, 1-7 を用いて計算された ϕ_b の温度依存性を示したものである。また、界面単位のエネルギ深さ E_s および状態密度 N_s のパラメータを変化させたものを幾つか示した。 T_c 近傍の温度域では誘電率が非常に高いために、誘電体の遮蔽効果のため粒界の電荷によるポテンシャル障壁形成の影響が小さい。従って Curie-Weiss 則に従って誘電率が減少するにつれて、障壁高さは増大し、その結果抵抗率の正の温度係数を示す特性が現れる。ポテンシャル障壁高さの増大によって、界面単位が Fermi 準位に達すると粒界電荷量は減少し始める。この結果、界面単位があたかも Fermi 準位にピン留めされたような状態(pinning effect)になる。障壁高さが一定であれば、熱活性効果によって抵抗率は負の温度依存性を示す。

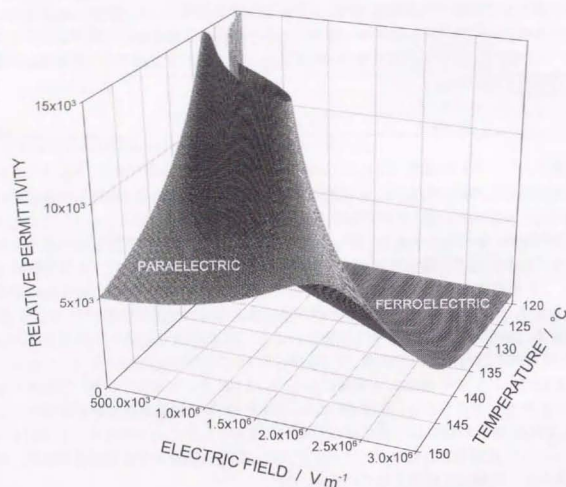


Fig. 1-3 Temperature T ($^{\circ}\text{C}$) and external electric field E (V m^{-1}) dependence of relative permittivity in BaTiO_3 , calculated with Devonshire's phenomenological theory. The equation $G = 1/2[79.9 + 6.66(T - 128.3)]P^2 + 1/4[-8.10 + 0.188(T - 128.3)]P^4 + 1/6[16.2 - 0.324(T - 128.3)]P^6 - EP$ (J m^{-3}) is used for describing the excess free energy due to the polarization P (C m^{-1}). Relative permittivity for the stable or metastable state obtained by changing from higher temperature and electric field is shown. The relative permittivity obey the Curie-Weiss law at zero electric field. It is noted that paraelectric to ferroelectric transition can be induced by the application of high electric field.

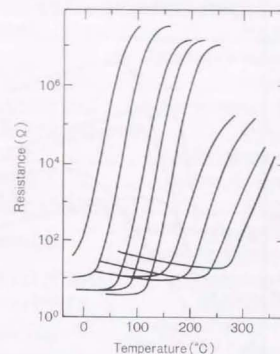


Fig. 1-4 Resistance-temperature characteristics of commercial PTC thermistors with various Curie temperatures [13].

一方、 T_c 以下の挙動については、Jonker による自発分極による粒界電荷の補償効果による説明が最も受け入れられている[14]。結晶粒界を挟んで結晶粒の方位が異なれば、自発分極の分極ベクトルの発散が結晶粒界でゼロにならず結晶表面で分極電荷を生じることになる。この表面電荷が界面単位の電荷をうち消すことによりポテンシャル障壁が消失すると考えられている。

ポテンシャル障壁中では、 10^5Vcm^{-1} オーダー以上の非常に高い電場が生じていると考えられる。このため、単純な誘電率変化や自発分極による説明は適切ではないとして、Devonshire の現象論[50](Fig. 1-3 参照)に基づいた誘電非線形性の取り扱いがなされている[8, 16]。また、外部から応力を加えた際の挙動の実験的・理論的研究も行われている[15, 16]。

二重 Schottky 型ポテンシャル障壁モデルにおいて、界面単位として取り扱われてきた単位の起源については、非常に多くの研究がなされ、多くの説が唱えられている。これらを Table 1-2 にまとめた。これまでに唱えられている説について筆者なりの注意点をここに挙げたい。

- (a) これらの説は、必ずしもお互いに排他的とは言えず、試料の組成や微細組織、作成履歴によっても主要な機構は異なってくる可能性がある。

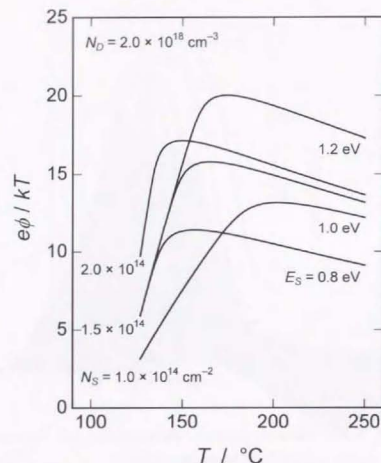


Fig. 1-5 Dependence of E_s and N_s values on temperature change of the potential barrier height in BaTiO_3 .

- (b) 吸着ガスの影響は、開気孔を有していて粒界面がネック状につながった低密度の焼結体に顕著である[21]。置換型元素が、表面ではなく二粒界面へ吸着するという表現は適切ではなく、この様な機構はイオンの粒界拡散として分類すべきである。
- (c) Ba 空孔のような BaTiO_3 の固有の欠陥や、3d 元素のような不純物がどのように分布しているかによって、大別できる。すなわち(i)粒界面上への偏析[9]、(ii)100nm オーダーの電子空乏層幅よりも狭い領域での偏析[24]、(iii)電子空乏層幅と同等以上の分布を持ち半導体-絶縁体-半導体型の構造になっている状態[25]に分けられる。
- (d) 母格子が化合物である場合は、非常に多くの種類の複合格子欠陥が考えられる。ドナー-元素-空孔[20]、Ba-O 空孔[27]、3d 元素-Ba 空孔[28]の影響がこれまでに検討されており注目される。

Table 1-2 Proposed Origin of Grain Boundary Trap States in PTC Thermistor.

Authors [Reference]	Mechanism
Jonker (1967) [17]	Diffused oxygen or halogen ions along grain boundary.
P. Gerthsen and B. Hoffmann (1973) [1]	Acceptor states in a intergranular phase.
J. Daniels and R. Wernicke (1976) [18]	Ba-vacancy.
H. Ihrig (1981) [19]	Acceptor states formed by 3d-elements
M. Kuwabara (1984) [21]	Adsorbed of oxygen on grain surface.
G. V. Lewis and C. R. A. Catlow (1986) [22]	Ti-vacancy.
H. Kondo <i>et al.</i> (1989) [23]	Spatial fluctuation of oxygen vacancy concentration controlled by cation nonstoichiometry.
Y.-M. Chiang and T. Takagi (1990) [24]	Space charge segregation.
S. B. Desu and D. A. Payne (1990) [25]	Space charge segregation.
J. H. Lee <i>et al.</i> (1995) [26]	Change of Mn valence state due to phase transition.
S. Jida and T. Miki (1996) [27]	Ba-O vacancy pairs.
T. Miki <i>et al.</i> (1998) [28]	Mn-associated defect pairs.

1.2.2. ZnO バリスター

ZnO はワルツ鉱型結晶構造を持ち、伝導帯が主に Zn-4s 軌道によって構成されるために、3eV 程度の大きなバンド・ギャップと高い n 型伝導性を併せ持つ。高温の熱平衡下では、格子間 Zn や O 空孔が浅いドナー準位を形成すると考えられている。非常に高いバリスタ特性を持つ材料の作成には、焼結時に液相を生じる Bi や Pr、特性の改善用に Mn や Co 等の遷移金属の添加が有効であることが知られている[42]。ZnO バリスタでは、非線形指数 α は数十程度から大きいものでは 100 以上にも達し、サージ・アブソーバーや過電流保護素子として用いられている[42]。

ZnO バリスターの非線形特性の発現機構についてはこれまでに精力的に研究が行われた。これら経緯は幾つかの文献にまとめられている[42, 43]。Fig. 1-1 に示したような二重 Schottky 型構造を基本にして、トンネル電流によって降伏現象を説明する考えがしばしば提出された[44]。しかし ZnO の高電圧の降伏現象には主キャリアのみではなく、少数キャリアの影響を考慮した説が唱えられた。Mahn らは、熱平衡によって生じる Hole によるポテンシャル障壁の消失を促進することで ZnO 特有のバリスタ特性が生じるとした[45]。次いで、Pike らが熱い電子(hot electron)によるホー

ル生成効果を指摘し[46]、これについて Blatter と Greuter が理論化した[47]、ホール生成によるポテンシャル障壁の消失説は、降伏時にエレクトロ・ルミネッセンスが観測されるという直接証拠[46]や、100 以上の非線形指数が説明できる[47]という点で非常に有力な説であると考えられている。

ZnO においても、ポテンシャル障壁を形成するための界面準位に当たる準位の生成起源について多くの議論が行われた。ZnO 格子中の固有の格子欠陥による説[48]が有力であるが、定説は未だに得られていない。これまでに提案されている説に至る経緯は BaTiO_3 系 PTC サーミスタのそれと非常に類似している。

1.2.3. 元素半導体

Si や Ge 等の多結晶半導体は、太陽電池をはじめとして各種のデバイスに応用されている。これらの材料では結晶粒界はデバイスの性能を低下させるため、粒界ポテンシャル障壁の影響を低下させることに努力が支払われてきた。これは、PTC サーミスタや ZnO バリスタなどと対照的である。

元素半導体では最も古くから双結晶を用いた単一粒界での直接評価が行われており、粒界を通じた伝導の理論的基礎が作られた。また界面準位の状態密度などの情報を得るために、深準位遷移分光法(deep level transient spectroscopy: DLTS)がしばしば用いられた。この手法は粒界に、電圧のパルスを加えたときの界面準位の占有状態の変化を粒界の容量の変化でとらえ、界面準位の状態密度分布を導くものである[56, 57]。また、結晶粒界での主キャリアと少数キャリアの再結合能を測定するために電子線誘起電流法(electron beam induced current: EBIC)が用いられた[36, 37, 57, 58]。この手法は、SEM 中で試料に電子線を照射することによって生じる少数キャリアによって誘起される電流を試料に取り付けられた電極を通して測定する手法であり、詳細は本論文の第5章で触れる。得られた信号は、SEM の走査と同期して画像に変換される。DLTS[60]および EBIC[61]はセラミックス材料では、ZnO バリスタの評価において多くの応用例がある。元素半導体における EBIC 測定の結果、粒界の活性準位は粒界転位[59]やフェレットの端部[58]や不規則粒界[51]に結び付いている場合が多いことが分かっている。

元素半導体における粒界ポテンシャル障壁生成の起源については大きく分けて二つの意見に分かれており、長い間議論の対象となった[49-59]。一つは結晶粒界の原子構造の乱れに起因する内因的な理由によるものであり、一つは不純物の偏析や析出による外因的な理由によるものである。結晶粒界における原子結合の長さや角度にひずみが生じるとバンドテイルを生じることが知られており、多結晶体や双結晶 Si において同様のものが観測されると主張されている[55]。理論計算からは、 $\langle 110 \rangle$ 軸や $\langle 001 \rangle$ 軸周りの回転によって得られる一連の対称傾角粒界では、ダングリング・ボンドが再構成した界面を形成することが出て、バンド・ギャップ中に深い準位が生じないことが示されている[52-54]。

ポテンシャル障壁を生じるための活性準位は、熱処理によって出現したり熱履歴に依存することが多いことから、結晶粒界に偏析あるいは析出した不純物が起源と考えられている[49, 56-58]。概して、原子結合の乱れのみでは十分なポテンシャル障壁は生じず、粒界の原子構造に依存した偏析・析出によって活性な粒界が生じるという方向で同意が得られつつある[49]。EBIC の測定結果は必ずみの大きい結晶粒界の不規則な部分に優先的に不純物が偏析している事で理解できる[49]。

1.3. 半導性セラミックスの開発に関する問題点と方針

電子製品の小型化のため、それに対応した電子セラミックス部品の小型化が求められ続けている。現在までに開発されている積層コンデンサーの中には、内部電極間の間隔が $1\mu\text{m}$ 程度までに達しているものもあり、単一の結晶粒界から構成されるデバイスの出現が現実的になっている。この様な材料では、多数の結晶粒界が存在するために期待できる統計的な特性の平均化を得ることが困難になる。そのため、個々の結晶粒界の特性に注目し、制御する必要性が高くなっている[62]。

また、現在電子セラミックス部品ではセラミック・フィルターなどを除けば単一の機能を単一の部品で持たされており、電子製品中の大部分の部品点数を占める。将来的には、これらの部品は半導体集積回路や電子回路基盤中に組み込まれるようになってくると予想されている。このため、気相合成等のより高度な技術によって形成された界面の設計と把握に結びつける研究が必要とされる[63]。

結晶粒界や界面を把握するには、まずその部分での原子構造やそれに伴う、組成分布などの化学的影響や、電子状態などの物理的影響を調べる必要がある。前節でも触れたように、元素半導体においては粒界原子配列の特定にはじまり、粒界の電子状態の測定と理論計算等が精力的に行われているのに対して、セラミックス材料では、多結晶体試料から得られた結果からの化学的影響を議論することにとどまっている。これには、セラミック材料における素機能の複雑な動作機構や、複雑な微構造のため、簡素なモデルによる議論が必要十分であることや、経験的な材料設計が有効であったことが理由として挙げられる。

1.4. 本研究の目的

本研究では、代表的な半導体セラミックスである BaTiO_3 系サーミスタについて、単一粒界を対象にして評価を行うことによって、従来の多結晶体試料から得られない視点から、ポテンシャル障壁の動作と形成機構を明らかにすることを目的とする。

単一の結晶粒界の示す定量的な電気特性が得られれば、半導体デバイス設計に用いられるようなシミュレーション手法[64, 65]を用いて、厳密な評価が可能となる。また、デバイス上に半導体セラミックス材料が形成されるようになれば、この様な手法は非常に有効なものになると予想される。また、単一の結晶粒界であれば、異なった方位関係を持つ結晶粒によって構成される、異なった粒界原子構造に起因する影響を調べ

ることが出来る。金属や半導体材料では、対応格子(coincidence site lattice: CSL)モデルに始まる粒界幾何学理論[66]や粒界の直接観察によって得られる原子配列および粒界エネルギーなどの粒界特性の関連性が非常によく調べられている[67, 68]。しかしながら、セラミックス材料ではこのような研究は少ないため、本研究での単一粒界測定によって明らかにする必要があると考えた。また、半導体の粒界ポテンシャル評価ではEBICが有効であることを前節で触れた。本研究ではBaTiO₃系PTCサーミスタへの適用を試みる。EBICはデバイス評価にも有効であることから、今後の半導体セラミックスの展開を考えると意義があると考えた。また、ZnOのバリスタ特性におけるホール生成効果や、結晶方位関係に起因する粒界性格の観点から議論できる可能性も期待できる。

1.5. 本論文の構成

本研究で得られた結果は以下の4つの章に分けて記した。

第2章では、Nb添加半導性BaTiO₃双結晶において、抵抗-温度(R - T)、電流-電圧(I - V)、容量-電圧(C - V)の各特性を測定した結果に対して、半導体デバイス-シミュレーション手法を用いて解析を行う。測定結果は、二重Schottky型障壁モデルよりも半導体-絶縁体-半導体構造のポテンシャル障壁でよく再現できた。また、電流-電圧特性においてsub-ohmic特性が見られないことや、容量-電圧特性においてゼロバイアス時においても低周波過剰容量が確認できることが、結晶粒界でのアクセプター欠陥過剰の絶縁層の存在を支持しているとした。

第3章では、同様のBaTiO₃双結晶を用いて、 R - T 特性の粒界性格依存性の検討を行う。逆格子点の一致の度合いによる評価指標を導入することで、単純な幾何学的な取り扱いで、低い Σ 値を持つCSL粒界のみならずランダム粒界を含めた一般粒界で、PTCR特性の粒界性格依存性を示した。個々の結晶粒界における R - T 特性の違いは、粒界性格の違いに起因する試料作成時の粒界酸化の度合いに関連づけて議論を行った。

第4章では、結晶粒の相対方位関係と共に結晶粒界面の方位を含めた粒界性格のPTCR特性に対する影響について報告する。結晶粒界の傾角・ねじれ成分を見積もったところ、PTCR特性は主に傾角成分の増加に依存していることを示した。この依存性は、低指数面粒界が一般に低エネルギーであり、それゆえポテンシャル障壁の形成を阻害すること、幾何学的な理由で関連していることを示した。

第5章では、半導性BaTiO₃の単一粒界でSEM-EBIC測定を行った結果について記す。キュリー点を挟んだEBIC特性の変化からポテンシャル障壁の確認を行い、理論による解析により少数キャリアーに関する情報を得ることが可能であることを示した。また、少数キャリアーの及ぼすバリスタ特性への影響に関して、 C - V 特性の結果を交えて議論を行なった。

最後に、第6章で以上の結果の取りまとめを行う。

参考文献

- [1] P. Gerthsen and B. Hoffmann, "Current-Voltage Characteristics and Capacitance of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *Solid State Electron.*, **16** [6], 617-22 (1973).
- [2] H. Nemoto and I. Oda, "Direct Examinations of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [7-8], 398-401 (1980).
- [3] M. Kuwabara, K. Morino, and T. Matsunaga, "Single-Grain Boundaries in PTC Resistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [4], 997-1001 (1996).
- [4] H. Ogawa, M. Demura, T. Yamamoto, and T. Sakuma, "Estimation of PTCR Effect Single Grain Boundary of Nb-Doped Barium Titanate," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 537-8 (1996).
- [5] K. Hayashi, T. Yamamoto, and T. Sakuma, "Grain Orientation Dependence of the PTCR Effect in Niobium-Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [6], 1669-72 (1996).
- [6] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [10], 484-90 (1964).
- [7] G. T. Mallick and P. R. Emtage, "Current-Voltage Characteristics of Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **39** [10], 3088-94 (1968).
- [8] B. M. Kulwicki and A. J. Purdes, "Diffusion Potentials in BaTiO₃, and the Theory of PTC Materials," *Ferroelectrics*, **1**, 253-63 (1970).
- [9] H. Ihrig and W. Puschert, "A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain-Boundary Resistivities of n -Doped BaTiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **48** [7], 3081-88 (1977).
- [10] G. Goodman, "Electrical Conduction Anomaly in Samarium-Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [1], 48-54 (1963).
- [11] J. Nowotny and M. Rekas, "Positive Temperature Coefficient of Resistivity for BaTiO₃-Based Materials," *Ceram. Int.*, **17**, 227-41 (1991).
- [12] B. Huybrechts, K. Ishizaki, and M. Takata, "Review: The Positive Temperature Coefficient of Resistivity in Barium Titanate," *J. Mater. Sci.*, **30**, 2463-74 (1995).
- [13] 宇部エレクトロニクス(株), 技術資料.
- [14] G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron.*, **7**, 895-903 (1964).
- [15] M. Kuwabara, H. Matsuda, and K. Hamamoto, "Differential Negative Resistance and Piezoresistivity in Thin Semiconducting BaTiO₃ Ceramic Bars," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [7], 1881-4 (1997).
- [16] J. S. Capurso, W. A. Schulze, "Piezoresistivity in PTCR Barium Titanate Ceramics: I, Experimental Findings," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [2], 337-46 (1998); "II, Mathematical Modeling," *ibid.*, **81** [2], 347-56 (1998).
- [17] G. H. Jonker, "Halogen Treatment of Barium Titanate Semiconductors," *Mat. Res. Bull.*, **2**, 401-7 (1967).
- [18] J. Daniels and K. H. Hårdtl, "Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics: Part I. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium

- Titanate Ceramics," *Philips Res. Rep.*, **31**, 489-504 (1976); J. Daniels, "Part II. Defect Equilibria in Acceptor-Doped Barium Titanate," *ibid.*, **31**, 505-15 (1976); D. Hennings, "Part III. Thermogravimetric Investigations," *ibid.*, **31**, 516-25 (1976); R. Wernicke, "Part IV. The Kinetics of Equilibrium Restoration in Barium Titanate Ceramics," *ibid.*, **31**, 516-25 (1976); J. Daniels and R. Wernicke, "Part V. New Aspects of An Improved PTC Model," *ibid.*, **31**, 544-59 (1976).
- [19] H. Ihrig, "PTC Effect in BaTiO₃ as a Function of Doping with 3d Elements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [10], 617-20 (1981).
- [20] G. H. Jonker and E. E. Havinga, "The Influence of Foreign Ions on the Crystal Lattice of Barium Titanate," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 345-50 (1982).
- [21] M. Kuwabara, "Determination of the Potential Barrier Height in Barium Titanate Ceramics," *Solid State Electron.*, **27** [11], 929-35 (1984).
- [22] G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, "Defect Studies of Doped and Undoped Barium Titanate Using Computer Simulation Techniques," *J. Phys. Chem. Solids*, **47** [1], 89-97 (1986).
- [23] 近藤 秀信, 田中 順三, 羽田 肇, 白崎 信一, "チタン酸バリウム半導体の PTC 特性と粒界の組成分布," 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** [10], 1245-49 (1989).
- [24] Y.-M. Chiang and T. Takagi, "Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [11], 3278-85 (1990); "II, Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors," *ibid.*, **73** [11], 3286-91 (1990).
- [25] S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: I, Theory," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [11], 3391-97 (1990); "II, Experimental Evidence," *ibid.*, **73** [11], 3398-406 (1990); "III, Microstructure and Electrical Properties," *ibid.*, **73** [11], 3407-15 (1990); "IV, Internal Boundary Layer Device," *ibid.*, **73** [11], 3416-21 (1990).
- [26] J.-H. Lee, S.-H. Kim, and S.-H. Cho, "Valence Change of Mn Ions in BaTiO₃-Based PTCR Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [10], 2845-48 (1995).
- [27] S. Jida and T. Miki, "Electron Paramagnetic Resonance of Nb-Doped BaTiO₃ Ceramics with Positive Temperature Coefficient of Resistivity," *J. Appl. Phys.*, **80** [9], 5234-9 (1996).
- [28] T. Miki, A. Fujimoto and S. Jida, "An Evidence of Trap Activation for Positive Temperature Coefficient of Resistivity in BaTiO₃ Ceramics with Substitutional Nb and Mn as Impurities," *J. Appl. Phys.*, **83** [3], 1592-603 (1998).
- [29] W. E. Taylor, N. H. Odell, and H. Y. Fan, "Grain Boundary Barriers in Germanium," *Phys. Rev.*, **15**, 867-75 (1956).
- [30] G. Baccarani, B. Riccò, and G. Spadini, "Transport Properties of Polycrystalline Silicon Films," *J. Appl. Phys.*, **49** [11], 5565-70 (1978).
- [31] G. E. Pike and C. H. Seager, "The DC Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance," *J. Appl. Phys.*, **50**, 3414-22 (1979).
- [32] C. H. Seager and G. E. Pike "Electron Tunneling through GaAs Grain Boundaries," *Appl. Phys. Lett.*, **40** [6], 471-3 (1982).

- [33] G. E. Pike, "Diffusion-Limited Quasi-Fermi Level near a Semiconductor Grain Boundary," *Phys. Rev. B*, **30**, 3274-6 (1986).
- [34] P. V. Evans and S. E. Nelson, "Determination of Grain-Boundary Defect-States Densities from Transport Measurement," *J. Appl. Phys.*, **69** [6], 3605-11 (1991).
- [35] S. Tanaka, K. Takahashi, Y. Suzuki, C. Akita, N. Ohashi, H. Hamada, and J. Tanaka, "Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy of Grain-Boundary Interfacial States in Beryllium Oxide-Doped Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2675-8 (1991).
- [36] E. Ziegler, W. Siegel, H. Blumtritt, and O. Breitenstein, "Electrical and EBIC Investigations of GaP Grain Boundaries," *Phys. Status Solidi a*, **72**, 593-605 (1982).
- [37] G. J. Russel, M. J. Robertson, B. Vincent, and J. Woods, "An Electron Beam Induced Current Study of Grain Boundaries in Zinc Selenide," *J. Mater. Sci.*, **15**, 939-44 (1980).
- [38] S.-H. Kim, H.-W. Seon, H.-T. Kim, J.-G. Park, Y.-H. Kim, and J.-D. Byun, "Effect of MnO Addition on the Electrical Properties of Nb-Doped SrTiO₃ Varistor," *Mater. Sci. Eng. B*, **60** [1], 12-20 (1999).
- [39] P. N. Santhosh, H. S. Potdar, and S. K. Date, "Chemical Synthesis of a New Tin Dioxide Based (SnO₂: Co, Al, Nb)," *J. Mater. Res.*, **12** [2], 326-8 (1997).
- [40] E. R. Leite, A. M. Nascimento, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela, "Influence of Sintering Process and Atmosphere on the Non-Ohmic Properties of SnO₂ Based Varistor," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **10** [4], 321-7 (1999).
- [41] S. L. Yang and J.-M. Wu, "Novel Niobium-Doped Titania Varistor with Added Barium and Bismuth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [1], 145-52 (1993).
- [42] T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7], 1817-40 (1990).
- [43] F. Greuter and G. Blatter, "Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors," *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111-37 (1990).
- [44] P. R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **48**, 4372-84 (1977).
- [45] G. D. Mahan, L. Levinson, and H. R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**, 2799-812 (1979).
- [46] G. E. Pike, S. R. Kurtz, P. L. Gourley, H. R. Philipp, and L. M. Levinson, "Electroluminescence in ZnO Varistors: Evidence for Hole Contributions to the Breakdown Mechanism," *J. Appl. Phys.*, **57** [12], 5512-18 (1985).
- [47] G. Blatter and F. Greuter, "Carrier Transport through Grain Boundaries in Semiconductors," *Phys. Rev. B*, **33**, 3952-66 (1986); "Electrical Breakdown at Semiconducting Grain Boundaries," *ibid.*, **34**, 8555-72 (1986).
- [48] R. Einzinger, "Grain Boundary Phenomena in ZnO Varistors"; pp. 343-55 in *Grain Boundaries in Semiconductors*, Edited by H. J. Leamy, G. E. Pike, and C. H. Seager. Elsevier, New York, 1982.
- [49] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [50] 中村 輝太郎 編著, 強誘電体と構造相転移, 裳華房, 1988.

- [51] G. Poullain, B. Mercey, and G. Nouet, "Conductance of Silicon Grain Boundaries in As-Grown and Annealed Bicrystals," *J. Appl. Phys.*, **61** [4], 1547-52 (1987).
- [52] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata, and M. Kinoshita, "The Atomic and Electronic Structure of a <001> Tilt Grain Boundary in Si," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 3205-15 (1988).
- [53] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabe, Y. Ebata, and M. Kinoshita, "The Atomic and Electronic Structure of the $\Sigma = 3$ (211) Twin Boundary in Si," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, L695-700 (1988).
- [54] A. T. Paxton and A. P. Sutton, "A Simple Theoretical Approach to Grain Boundaries in Silicon," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, L481-88 (1988).
- [55] J. H. Werner, "Interface States at Silicon Grain Boundaries"; pp. 63-74 in Proceedings of International Symposium on Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors, Edited by S. G. Roberts et al., Oxford, 1989.
- [56] D. Stievenard, X. Wallart, and D. Mathiot, "Deep-Level Transient Spectroscopy Characterization of Silicon-Silicon Interfaces," *J. Appl. Phys.*, **69** [11], 7640-4 (1991).
- [57] R. Rizk, X. Portier, G. Allais, and G. Nouet, "Electrical and Structural Studies of Copper and Nickel Precipitates in a $\Sigma = 25$ Silicon Bicrystal," *J. Appl. Phys.*, **76** [2], 952-8 (1994).
- [58] A. Buis, Y.-S. Oei, and F. W. Schapink, "Correlation of the Structure and Electrical Properties of Facetted Twin Boundaries in Polysilicon"; pp. 221-8 in Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Proceedings of JIMIS-4, Supplement to Transactions of the Japan Institute of Metals, 1986.
- [59] W. Seifert, G. Morgenstern, and M. Kittler, "Influence of Dislocation Density on Recombination at Grain Boundaries in Multicrystalline Silicon," *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1687-91 (1993).
- [60] R. A. Winston and J. F. Cordaro, "Grain Boundary Interface Electron Traps in Commercial Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **68** [12], 6495-500 (1990).
- [61] J. D. Russel, D. C. Halls, and C. Leach, "Grain Boundary SEM Conductive Mode Contrast Effects in Additive Free Zinc Oxide Ceramics," *Acta Mater.*, **44** [6], 2431-6 (1996).
- [62] 一ノ瀬 晃, 羽田 肇, "フロンティアセラミックスプロジェクト," ニューセラミックス, [6], 9-15 (1997).
- [63] R. Waser, "Modeling of Electroceramics—Application and Prospects," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 655-64 (1999).
- [64] S. Selberher, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer, Berlin, 1984.
- [65] C. M. Snowden, *Introduction to Semiconductor Device Simulation*, World Scientific, Singapore, 1986.
- [66] 幾原 雄一, セラミック材料の物理, 日刊工業新聞社, 1999, pp. 69-118.
- [67] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, "On Geometric Criteria for Low Interfacial Energy," *Acta Metal.*, **35** [9], 2177-201 (1987).
- [68] 石田 洋一 他, "結晶界面の構造・性質とその利用," 日本金属学会報, **31** [2], 85-167 (1992).

第2章 半導性 BaTiO₃ の粒界ポテンシャル障壁を通した電気伝導

2.1. 緒言

PTCR 特性が結晶粒界に起因する現象であることが証明されて以来, PTCR 特性を発現させる結晶粒界障壁の機構としては, Heywang の提唱した二重 Schottky 型の障壁 (double Schottky barrier: DSB) を基にした粒界障壁モデル [1] が, 現在でも最も受け入れられているモデルである。障壁がどのような形態でありどのような機構で働いているかは, しばしば電流-電圧 (J - V) 特性を測定することで検討されてきた。過去の BaTiO₃ 系 PTC サーミスタにおいて J - V 特性について測定を行った研究を Table 2-1 にまとめた。Mallick と Emtage [2] や Irgig と Puschert [3] は, 多結晶体において J - V 特性の測定を行い, その特性がドリフト-拡散 (drift-diffusion) 過程で表される DSB モデルによる理論 [4] と合致しているとして, Heywang モデルは妥当であると結論した。同様の結果は Al-Allak ら [5] によっても得られている。

多結晶体における測定では, DSB を通した伝導が妥当であると結論される一方で, Gerthsen と Hoffmann [6] は単一の結晶粒界で測定を行った結果, 結晶粒界には 100nm 程度の粒界層が存在しているべきだとした。ただし, 彼らは基本的に Heywang モデルを基本にしており伝導機構自体もドリフト-拡散の過程を考えている。Nemoto と Oda [7] は, Gerthsen と Hoffmann と同様に, 単一の粒界での測定を行った結果, 高圧域での $J \propto V^2$ の関係を持つ粒界が存在することを見出した。このような特性から結晶粒界には絶縁層が存在し, 電圧を負荷したときの電流の非線形的増加は空間電荷制限電流 (space charge limited current: SCLC) [8, 9] によるものであると主張した。Kuwabara ら

Table 2-1 Research on Current-Voltage Characteristics of PTC Thermistors

Authors (reference), year	Sample	Proposed conduction mechanism
Mallick and Emtage ([2], 1968)	Polycrystal	Diffusion through Double Schottky Barrier (DSB)
Gerthsen and Hoffmann ([6], 1973)	Single boundary	DSB with intergranular phase
Irgig and Puschert ([3], 1977)	Polycrystal	Diffusion through DSB
Nemoto and Oda ([7], 1980)	Single boundary	Space Charge Limited Current (SCLC)
Mader et al. ([12], 1987)	Polycrystal	Diffusion through acceptor-rich insulating layer
Al-Allak et al. ([5], 1989)	Polycrystal	Diffusion through DSB
Kuwabara et al. ([10], 1996)	Single boundary	Trap Filled Limited Current

[10]も単一の結晶粒界で測定を行い、二重 Schottky 型障壁で予想されるような指数関数的な挙動は認められず、基本的に空間電荷制限電流による機構を支持している。

また、Daniels と Wernicke は、熱力学的な観点から Heywang モデルを修正するものとして、結晶粒界に Ba 空孔が集積する事によってポテンシャル障壁が形成される説を唱えた[11]。このモデルを用いて、Mader らは多結晶体での電流-電圧特性が再現できることを示している[12]。

以上、種々の説が唱えられているが、統一的な見解は未だに得られていない。ポテンシャル障壁の評価には単一の結晶粒界測定が理想的であり、この点では Gerthsen と Hoffmann に代表される粒界絶縁層モデルが妥当に思えるが、粒界 TEM 観察では、二粒子界面にはモデルで想定しているような粒界相が確認されないため[13, 14]、逆に DSB が支持される傾向がある。しかし多結晶体での測定では、例えば降伏電圧 (breakdown voltage) が厳密に定義できないといった点で定量性に問題がある。

また、過去の研究では評価を行う温度域に対してほとんど注意が払われていない。筆者のグループは、単一の結晶粒界で J - V 特性の評価を行い、正の温度係数 (positive temperature coefficient, PTC) 領域では DSB モデルによって実験結果と非常に良い一致が得られるものの、負の温度係数 (negative temperature coefficient, NTC) 領域では著しい不一致を生じることを示している[15]。

このような問題点を踏まえて、本研究では BaTiO₃ 系 PTC サーミスタのポテンシャル障壁を通した伝導機構を明らかにするために、単一結晶粒界での直接測定と半導体デバイス・シミュレーション手法[16, 17]を組み合わせることで検討を行う。半導体・デバイス・シミュレーション手法を用いることで、自由度の高いモデル計算を行うことが可能であり、直接測定で得られた結果を定量的に評価できる。また、本研究では容量-電圧 (C - V) 特性にも着目した。 C - V 特性は、他の半導体材料におけるポテンシャル障壁評価では一般的に用いられる手法であるが[18]、BaTiO₃ では、Gerthsen と Hoffmann [6]による報告以外見受けられない。 J - V 、 C - V 両特性における測定結果を詳細に検討することで、妥当な障壁モデルを導くことを主眼とする。

2.2. 実験方法

2.2.1. 試料の作成

水熱合成法によって作成された、市販の高純度 BaTiO₃ 粉末 (堺化学製 BT01, Lot. No. 0000010, [Ba]/[Ti] = 1.000, 粒径 $\sim 0.1\mu\text{m}$, Na₂O = 0.001wt%, SiO₂ = 0.001wt%, Al₂O₃ < 0.001wt%, Fe₂O₃ < 0.001wt%) を出発原料として用いた。ドナー添加物としては Nb⁵⁺ を選択した。BaTiO₃ に対して 0.1mol% 相当の Nb を、ブタノールで希釈した Nb ブトキシド (添川理化学製, Nb(n -O-C₄H₉)) を測定することで添加した。Nb が Ti サイトに固溶するとして、[Ba(A-site)]/[Ti, Nb(B-site)] 比を 0.9995 となるように調製するためにさらに、0.05mol% 相当の Ba を酢酸バリウム (添川理化学製, Ba(CH₃COO)₂) 水溶液の形で適定

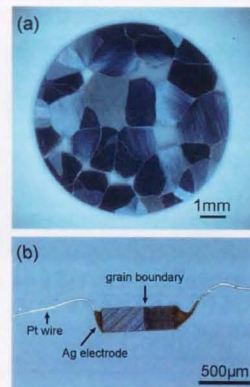


Fig. 2-1 The optical micrographs of a ceramic wafer of 0.1%Nb- and 0.05%Ba-doped BaTiO₃ annealed at 1350°C \times 6h (a) and a bicrystal specimen cut from the ceramic wafer (b).

した。この時点で、Nb ブトキシドは加水分解されると考えられる。これらを、エタノールを媒体にしてナイロンボールと共にポリエチレンボット中で 4h ボールミル混合を行った。乾燥後、250 メッシュの篩で造粒を行い、900°C×2h の条件で仮焼を行った。その後、5φの Y-TZP ボールと共に 4h 粉砕混合を行った。これらを乾燥後、造粒して試料用粉末とした。

粉末を 10φの円形超硬合金製ダイスを用いて、およそ 30MPa の圧力でペレット状に整形した後、150MPa の圧力で冷間静水圧プレスを施すことによりグリーン体を得た。これらをアルミナ坩堝中で 1300°C×5h の条件で焼結した。焼結体は薄い青色を呈しており、粒径はおおよそ 2μm、アルキメデス法で測定した理論密度はおおよそ 98%であった。焼結体をダイヤモンドカッターを用いておおよそ 0.5mm の厚さに切り出した。このウエファー状の薄片の両面を 1μm のダイヤモンドスラリーで鏡面に仕上げた。この時点で試料のの大きさは、7.6mm×0.25mm¹である。これらの試料はアルミナ坩堝中で 1350°C×6h の条件で熱処理したのち、50°C/h の冷却速度で 900°C まで徐冷し、それ以後は炉冷した。薄片状試料は端の部分が BaTiO₃ 焼結体の台に乗るようにして配置され、表面の大部分は熱処理中外気にとさらされている。この熱処理によって、Fig. 2-1(a) に見られるような、微細粒マトリックス中に異常粒成長によって生じた直径 1mm 程度の粗大粒が分散した複合組織を持つ試料を得た。粗大粒は深い青色を呈していて、ほとんどの粗大粒のまわりの粒界は表面から裏面へ突き抜けていた。

熱処理後のウエファーをダイヤモンドカッターを用いて、0.7×0.25×0.2mm のサイズに刻んだ。この中で、単一の結晶粒界のみを有しているものを測定用の双結晶試料とした。また、粒界を含んでいないものを単結晶試料とした。これらの試料の側面 (0.25×0.2mm の面) を鏡面研磨仕上げた。

2.2.2. 電気特性計測

Fig. 2-2 に測定系の模式図を示す。測定装置(共和理研製 マイクロプローパー)は、実体顕微鏡、昇温可能な試料台、マイクロマニピュレーターからなっている。双結晶および単結晶試料は、アルミナプレートの上に保持した。試料の温度はアルミナプレート上に接触させた熱伝対より測定した。電極は、直径 25μm の Pt 線(プルヤ金属製)の先端にオーミック接合が得られる Ag-In/Ga ベースト(デマトロン製)を付け、鏡面研磨を施した面に接合し、試料台を昇温することで焼き付けた。なお、単結晶での測定では、プローパーを 4 本用いて 4 端子法での測定を行った。Fig. 2-1(b)は、電極を形成した試料を撮影したものである。

抵抗-温度($R-T$)特性および $J-V$ 特性は、電流源(Keithley Instruments Inc. 製 Model 220)により電流を付加し、デジタル・マルチメータ(Keithley Instruments Inc. 製 Model 2010)を用いて電圧を測定することで取得した。 $R-T$ 特性の測定の際に非線形特性の影響がないように、負荷電圧が 0.02V になるように制御した。昇温降温速度は 2°C/min で、測定値の記録は 50°C から 350°C の間で行った。データとして、試料への電圧負荷の正方

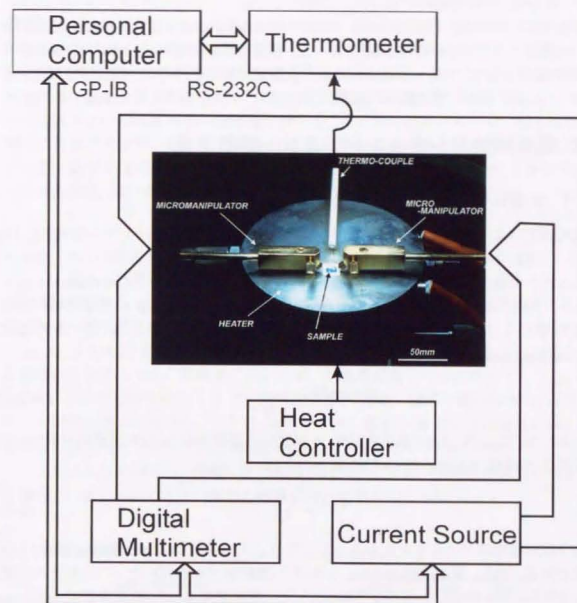


Fig. 2-2 Schematic of measurement system. Insetting photograph shows the specimen mount consisting of heating stage and micromanipulators.

向と逆方向における測定値の平均を取った。 J - V 特性の測定には、定常状態における結果が得られるように電流を 5s 間負荷した後、データを取り込んだ。 R - T 、 J - V 特性測定共に、温度が変化する都度、負荷電流がゼロの時点で測定電圧をリセットすることで、熱起電力の影響を取り除いた。

容量-電圧 C - V 特性の測定を LCR メーター(Hewlett-Packard 製 Model HP-4284A)を用いて直流バイアス 0~4V の範囲で行った。非線形性の影響がないように、交流信号を 0.02Vrms として、1kHz~31.6kHz の周波数範囲で測定を行った。測定信号が微弱なため、これよりも低い周波数での測定は、著しいノイズを生じるため困難であった。

2.3. 電気特性のシミュレーション・解析手法

2.3.1. 半導体デバイス・シミュレーション手法

電気測定によって得られた結果を半導体デバイス・シミュレーション手法[16, 17]を用いて解析を行った。半導性セラミック材料でこのような手法が用いられた例は非常にまれであるので、ここで簡単な説明を行う。計算の実際については付録 A-3 にまとめた。マイノリティ・キャリアの影響を無視した、一般的な n 型半導体の輸送問題を解くことを主眼とする。まず、静電ポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ は、ポアソン方程式 (Poisson's equation)

$$\text{div}(\text{grad}\phi) = -\frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2-1)$$

で表される。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は電荷密度を、 ϵ_0 は真空の誘電率を、 ϵ_r は比誘電率を表す。本解析では、BaTiO₃ を Curie-Weiss の法則

$$\epsilon_r = \frac{C_0}{T - T_0} \quad (2-2)$$

に従う線形誘電体であると仮定した。ここで、 C_0 および T_0 は Curie-Weiss 定数および温度である。また、電流の輸送には、ドリフト-拡散モデルを用いた。このモデルの使用の妥当性については、付録 A-2 で触れている。電流密度 $J(\mathbf{r})$ は、電流連続式 (electron current continuity equation) を用いて、以下のように表される。

$$J = -en\mu \times \text{grad}\phi + \frac{kT\mu}{e} \times \text{grad}n \quad (2-3)$$

ここで、 e は電子素量を、 μ は伝導電子の移動度を、 k は Boltzmann 定数を表す。伝導電子密度 $n(\mathbf{r})$ は、定常状態では $\text{div}J = 0$ である。また、定常状態では、

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (2-4)$$

の関係が満たされている。ここで、 N_c は伝導帯の有効状態密度、 $E_c(\mathbf{r})$ は伝導帯の底の

エネルギー、 $E_F(\mathbf{r})$ は電子の擬 Fermi 準位のエネルギーである。さらに、電荷密度 ρ は、Fermi-Dirac 分布関数 $f(E, E_F)$ を通して定まる各準位の占有率の関数となる。

Eq. 2-1, 2-3 を、非結合法である Gummel の方法を用いて解いた。また Gummel の方法から導かれる変分方程式を一次元の等間隔メッシュ内で離散化した。ボアソン式の離散化には、コントロール・ボリューム(control volume)法を、電流連続式については、指数法(Scharfetter-Gummel scheme)を用いた。離散化した方程式を連立して解き、解が 1×10^{-4} eV 程度までの誤差に収束するまで繰り返し計算を行った。 R - T 特性の計算の際には $J = 0$ とした。粒界モデルとして、幅が数 μm 程度のものを用いたため、そのままでは長さ $l = 700\mu\text{m}$ 程度の双結晶の特性を、とりわけ粒界抵抗が低くなる高電圧負荷時に再現できない。そこで、得られた計算結果から双結晶の粒内部分の抵抗に相当する電圧降下 V_g を考慮した。これは粒内の抵抗率 ρ_g を用いて、 $V_g = \rho_g l$ と算出される。

C - V 特性は、以下の式を基に算出した。

$$C = \left(J_g + \epsilon_0\epsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} \right) \frac{dV}{dt} \quad (2-5)$$

ここで、 dV は交流負荷の際の微小時間変化 dt に伴う外部電圧の微小変化を表す。 J_g は微小電圧変化に伴って流れる電流を、 $\partial E/\partial t$ は微小電圧変化に伴う電界の変化を表し、電圧が dV だけ異なる二つの定常状態における計算結果から求められる。実際の計算には、 $dV = 0.003\text{V}$ を用いた。また、 J_g は電圧変化の際に生じるエネルギーが最小になる条件から求められる。本解析においては、交流周波数がゼロに相当する C_{DC} および、高い交流周波数に相当する C_{HF} を計算した。 C_{DC} は、通常の電圧が dV だけ異なる二つの定常状態から求めた。一方 C_{HF} については、電圧が dV だけ変化させる際に粒界モデルに設定したアクセプター準位の占有数が変化しないように設定した。すなわち、 C_{DC} および C_{HF} の違いは、負荷した交流信号にアクセプター型準位が完全に応答できる場合と、全く応答できない場合の相違に対応するものである。

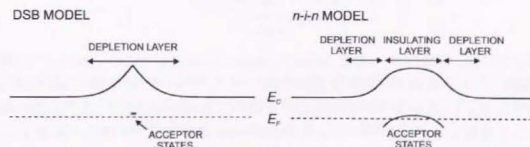


Fig. 2-3 Schematic band diagrams of two potential barrier models examined in this study

Table 2-2. Parameters Used for the Device Simulation

Potential barrier model	Energy of acceptor states, $E_c - E_A$ (eV)	Width of insulating acceptor region (nm)	Effective acceptor density (cm^{-3})	Total effective density of acceptor states (cm^{-2})	Effective donor density (cm^{-3})
DSB	1.01	0	—	1.7×10^{14}	2.0×10^{18}
<i>n-i-n</i>	0.90	300	4.67×10^{18}	1.4×10^{14}	2.0×10^{18}

[†] The value was set to be zero at the acceptor rich insulating region.

2.3.2. ポテンシャル障壁モデル

本解析では、単純な二重 Schottky 型障壁(DSB)モデルおよび半導体-絶縁体-半導体(*n-i-n*)型粒界絶縁層モデルの二つのモデルを用いて比較検討した。これらの模式図を Fig. 2-3 に示す。DSB モデルには、粒界のみにアクセプター型準位を設定した。また、*n-i-n* 型モデルには、粒界近傍に 300nm 幅を持ったアクセプター型欠陥過剰の領域が電子空乏層を挟んで存在するように設定した。ドナー準位としては、伝導体のすぐ下の浅い準位を想定し、室温以上では完全にイオン化しているとして取り扱った。

2.4. 結果

本測定中で、最も大きな PTCR 特性を示した粒界の 1 つの R - T 特性を Fig. 2-4 に示す。この特性に合うように、DSB モデルおよび *n-i-n* モデルの両方を用いて計算された結果を重ねて示す。これらの計算には、ポテンシャル障壁モデルによる違いを明確にするために、アクセプター型準位として単一のエネルギーを持つものを想定している。計算に用いたパラメータは、Table 2-2 に示した。単結晶での測定から得られた抵抗率から、

$$\rho_b = \frac{1}{e\mu N_D} \quad (2-6)$$

の関係を用いて、有効ドナー密度 (effective donor density) $N_D = 2.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の値を得た。移動度 μ には、本研究で用いた試料と同じオーダーの N_D 値を持つ単結晶 BaTiO₃ で測定された $0.5 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ を用いた[19]。また、Curie-Weiss 定数 C_0 は、誘電体 BaTiO₃ における容量測定から 1.6×10^3 を得た。Curie-Weiss 温度 T_0 については、誘電体 BaTiO₃ および 0.1%Nb 添加 BaTiO₃ の間でわずかに値が異なるため、0.1%Nb 添加 BaTiO₃ の T_C に合わせて、 $T_C - T_0$ が同じ値となるように選んだ[20]。これには、測定系の違いによる誤差を吸収する意味もある。

測定曲線と計算曲線のフィットは必ずしも良くないが、これは J - V 特性についても同時に合わせることを優先した事が一つの要因となっている。計算では、比誘電率 ϵ_r が常に Curie-Weiss の法則に従っていると仮定しているが、この仮定は、誘電率の非

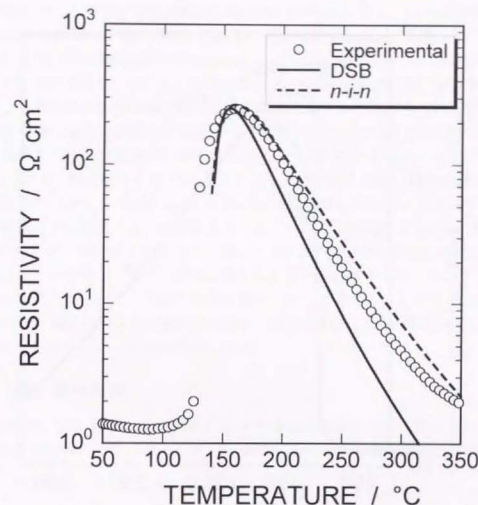


Fig. 2-4 Experimental resistance-temperature characteristics for a 0.1%Nb-doped BaTiO₃ bicrystal. Solid and Dashed lines are calculated curves for DSB and *n-i-n* model, respectively. Parameters used are given in Table 2-2.

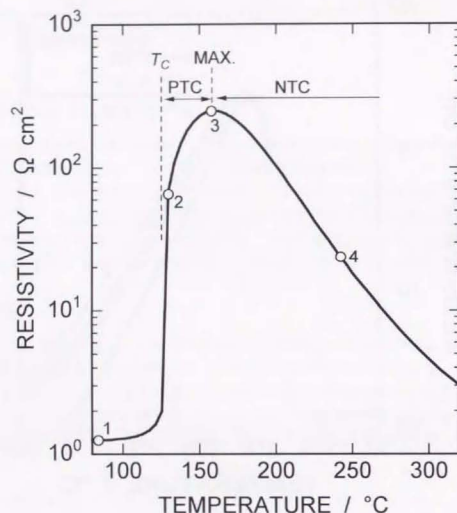


Fig. 2-5 Replot of the resistance-temperature characteristics, indicating the specific temperature ranges; positive temperature coefficient (PTC), maximum resistivity (MAX), negative temperature coefficient (NTC) ranges. Open circles show the points where current-voltage characteristics are estimated.

線形性[21]のために、とりわけ Curie 点近傍の強電界下において不適切であると予想される。この点については本研究では深くは立ち入らないが、このような誘電率の非線形性について適切に取り扱うことが可能になれば、実験結果と更に良い一致が得られるものと期待される。

次節で触れるが、 J - V 特性は、温度領域によって特徴的な変化を示す。この変化の特徴を明確にするために、 R - T 特性を Fig. 2-5 に示すように、正の温度係数(positive temperature coefficient: PTC)領域、抵抗率の最大温度(maximum resistivity temperature, MAX.)および、負の温度計数領域(negative temperature coefficient: NTC)領域で分割して、各々について評価を行った。 R - T 特性におけるこのような温度領域に着目する場合、測定結果と計算結果の比較には、同一の温度のものをを用いるよりも、各温度領域で同一の抵抗値を持つ温度を選択して比較する方が適切であると考えられる。Table 2-3 に、比較の対象とした測定温度およびそれに対応して用いた計算温度の値を示す。

Fig. 2-6 は、測定結果中の PTC, MAX, NTC の各領域 128°C, 157°C, 241°C に相当する温度での、DSB, n - i - n 両モデルを用いた計算で得られたバンド図の示したものである。DSB モデルを見ると、温度が上昇するにつれて障壁高さが増大し、NTC 領域では、アクセプター準位が Fermi 準位に達しており、いわゆるピンニング[22, 23]が起こっていることが分かる。また、同時に電子空乏層の幅が減少していることが確認できる。 n - i - n モデルにおいても同様の機構が働いていると言える。ただし、NTC 領域では、ポテンシャル障壁の中央部に電氣的に中性の領域が現れ、かつポテンシャル障壁の形状が矩形状になっているのが特徴的である。

2.4.1. 電流-電圧特性

PTC, MAX, NTC とキュリー温度 T_c 以下の各温度領域において測定された J - V 特性を Fig. 2-7 に実線にてプロットした。 J - V 特性における非線形指数 α を以下のように定義する。

$$\alpha = \frac{d \log J}{d \log V} \quad (2-7)$$

T_c 以下では、 $\alpha = 1$ の ohmic 特性が得られた。また、 T_c 以上では非線形性が見られ、最大の α は、128°C でおよそ 3 が得られた。ここで、 V_0 を J - V 曲線が線形特性を示す領域から非線形特性を示す領域への境目の電圧と定義する。 V_0 の値は、PTC 領域ではおよそ 0.05V、NTC 領域ではおよそ 0.2 と温度の増大と共に急激に増加する。このような非線形性を発現する電圧の温度変化は、PTC サーミスタの特徴であると考えられる[15]。また、 $\alpha < 1$ となる sub-ohmic 特性は測定を行ったおよそ 20 個の試料中で一度も観察されなかった。

DSB および結晶粒界近傍に 300nm の幅にアクセプター型準位が分布した n - i - n モデルの理論曲線を Fig. 2-7(a), (b) にそれぞれ波線で示した。DSB モデルの場合、PTC 領域では測定された特性に極めて良く一致する。しかしながら、温度が上昇するにつれ

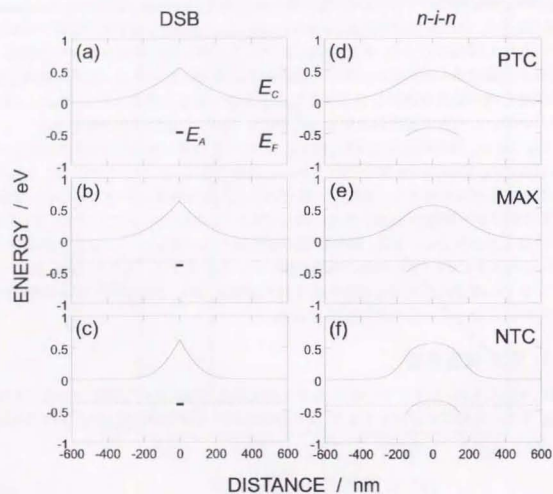


Fig. 2-6 Energy band diagrams of DSB (a)-(c) and *n-i-n* (d)-(f), showing the temperature dependence of the band bending.

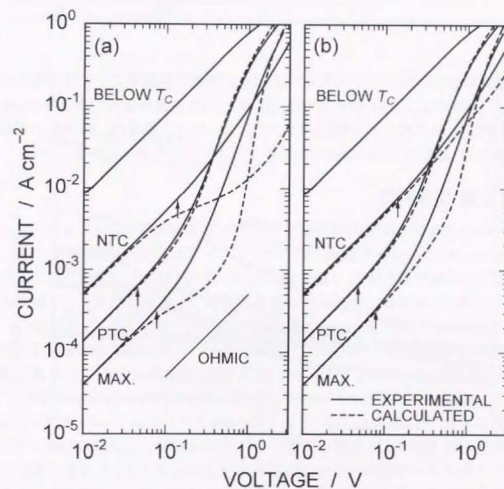


Fig. 2-7 Solid lines shows experimental current-voltage characteristics for the same specimen in Fig. 2-4. Dashed lines shows current-voltage characteristics calculated with DSB (a) and *n-i-n* (b) model.

Table 2-3 Temperatures for the Examinations of J - V and C - V Characteristics (°C).

		PTC	MAX.	NTC
Experimental	J - V	128	157	241
	C - V	128	150	241
		142	158	227
DSB model	J - V	142	150	227
	C - V	141	153	263
		141	150	263

て、理論曲線において $\alpha < 1$ となる sub-ohmic 特性が現れることにより著しい不一致を生じる。対照的に、 n - i - n モデルでは、MAX.、NTC の温度領域でも sub-ohmic 特性は現れず、測定された特性に比較的良好一致する。以上の結果は、BaTiO₃ の結晶粒界モデルとしては、DSB よりも n - i - n の方が妥当であることを表している。

2.4.2. 容量-電圧特性

Fig. 2-4 ~ 2-7 と同じ双結晶試料にて測定された C - V 特性を Fig. 2-8 に示す。測定は、PTC、MAX.、NTC の各温度領域で行っている。いずれの温度領域においても、とりわけ 1V 以下の低電圧負荷時に、1kHz の場合の方が 31.6kHz の場合よりも大きな容量を示した。この様な周波数に依存した容量の差異は、Si の結晶粒界などで観察されている現象と同様に、過剰容量(excess capacitance)[24, 25]と解釈することができる。しかし、Si の結晶粒界で測定される容量は、 $V = 0$ のゼロバイアス時に周波数依存性を示さない[24]のと対照的に、本測定で得られた結果では、周波数に依存した明確な違いが認められる。Table 2-2 に示したパラメータを用いて J - V 特性の場合と同様に、理論特性を計算した。Fig. 2-9(a), (b)にそれぞれ DSB モデルおよび n - i - n モデルによる C - V 特性の計算結果を示す。2.3.1 節でも述べたように、 C_{DC} は、低周波の特性に相当するものである。アクセプター準位が外部の交流信号に完全に応答する、すなわち常に定常状態が達成されていると仮定した計算結果である。一方 C_{IF} は、伝導電子のみが外部の交流信号に反応して、アクセプター準位の占有状態はこれに追従しないと仮定したものである。この場合、容量には電子空乏層のみが寄与すると考えられる。この容量は空乏層による幾何容量(geometric capacitance)と呼ばれる容量に相当する。有限の周波数で測定された容量はこれらの極値 C_{DC} 、 C_{IF} の間の値を示すものと予想される。

Fig. 2-9 をみると、DSB、 n - i - n モデルいずれの場合も、1.5V 以下の電圧で過剰容量を示していることが分かる。しかし、ゼロバイアス時の特性を見ると、DSB モデルでは、 C_{DC} 、 C_{IF} が一致しており過剰容量を示さないのに対して、 n - i - n モデルでは、明確な過剰容量を示しており、測定結果を良く再現している。従って、 C - V 特性からも、ポテンシャル障壁モデルとして、 n - i - n モデルが妥当であると判断される。

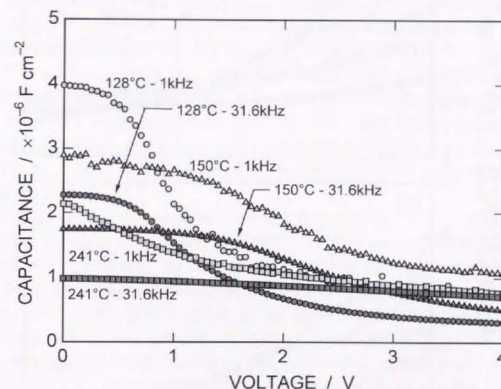


Fig. 2-8 Measured capacitance-voltage characteristics for the same specimen in Fig. 2-4 and 2-7.

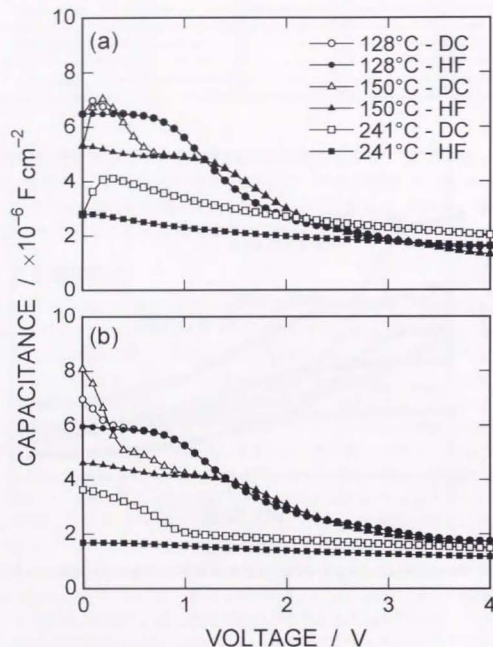


Fig. 2-9 Calculated capacitance-voltage characteristics in the DSB (a) and *n-i-n* (b) model. DC and HF represent the direct-current capacitance C_{dc} , and the high frequency capacitance C_{hf} , respectively.

2.5. 考察

2.5.1. ポテンシャル障壁を通した伝導機構

*J-V*特性および *C-V*特性の測定結果ならびにそれらに対するデバイス・シミュレーションによる解析の結果、首尾一貫して、DSB モデルよりも *n-i-n* モデルの方が、BaTiO₃ の粒界ポテンシャル障壁モデルとして妥当であることが示された。本節では、まず *J-V*特性からポテンシャル障壁を通した伝導機構について詳細な検討を行う。

*J-V*特性のデバイス・シミュレーションの詳細な検討の結果絶縁層幅が 200nm から 600nm の幅を持つ障壁モデルでも Fig. 2-7(b)と同様な一致を得ることができた。従って、シミュレーション結果からの絶縁層幅の厳密な見積もりは困難であるように思えるが、一致が得られる範囲から考えると 100nm オーダーの幅を持つと判断できる。また、アクセプター準位の空間分布に関しては、非常に単純な矩形のものをを用いているが、実際の結晶粒界での分布は、プロセス等を反映した複雑なものとなっていると予想される。しかし、粒界絶縁層の効果は、矩形型分布のモデルを用いることで明確に議論できる。

NTC 領域における DSB, *n-i-n* モデルの電圧負荷に対するバンド・ベンディングの変化を Fig. 2-10 に示す。NTC 領域では、両モデルの間に sub-ohmic 特性を示すか否かの違いがある。この原因を、Fig. 2-10 に見いだすことができる。DSB モデルにおいては、外部から電圧が負荷されても、粒界において Fermi 準位のアクセプター準位による著しいピンニングがおきているため、右側の負にバイアスされた側の障壁高さがほとんど減少していない。このため、粒界を通した電流値の増加が抑えられ sub-ohmic 特性が現れると理解できる[23]。一旦、アクセプター準位が完全に占有されると障壁は消失して、電流は急激に増加することになる。一方 *n-i-n* モデルにおいては、DSB モデルと同様にして、アクセプター型準位によるピンニング効果が見受けられるものの、アクセプター準位が空間的に広がっているために多少緩やかになっている。また、粒界絶縁部の右側の準位により強く電子が注入されているため、この部分のバンド・ベンディングが特に強い。このため、右側の負にバイアスされた側の障壁高さが減少するという効果が見受けられる。Fig. 2-10 を注意深く見ると、実際に 2V 負荷時には、*n-i-n* モデルの方が障壁高さが減少していることが分かる。

Nemoto と Oda [7]は、BaTiO₃ 基 PTC サーミスタの単一粒界において *J-V*特性の測定を行った結果、結晶粒間に存在する第二相を通した空間電化制限電流 (space charge limited current: SCLC) [8, 9]が高電圧領域での特性を支配していると主張した。彼等は、*J-V*特性において観察される $\alpha = 2$ (Child の法則) [8, 9]に従う領域の存在をその根拠とした。しかし、このような Child の法則に従う領域は、過去の幾つかの研究では、必ずしも測定されているわけではない。また、本測定においてもそれを示す明確な特性

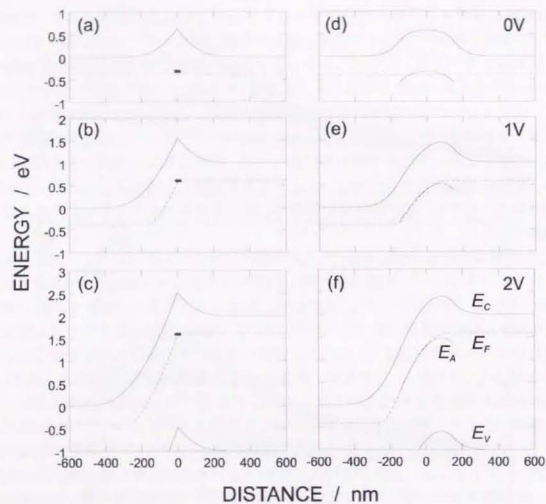


Fig. 2-10 Applied voltage dependence of charge density distribution in *n-i-n* model at 150°C.

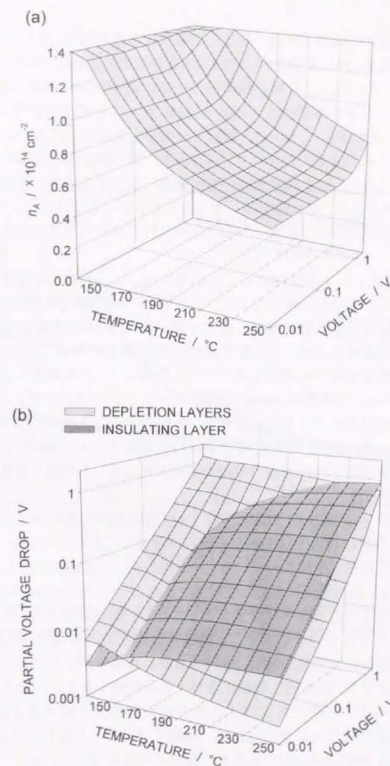


Fig. 2-11 Plot of the number of the occupied acceptor states n_A (a) and partial voltage drop for double depletion layers and acceptor-rich insulating layer (b) as functions of temperature T and applied voltage V .

は見受けられなかったことから、単純に Nemoto と Oda の説を受け入れることはできない。

ここで、Child の法則は、単純に SCLC の証拠とはなり得ないということを指摘しておかなければならない。絶縁体中での Child's の法則の出現については、Lampert によって導かれた。その際は、計算の簡略化のために幾つかの仮定がなされており、これは粒界のポテンシャル障壁に当てはめるには、極めて特殊な条件である。しかしながら、 $n-i-n$ を通した伝導には、SCLC と類似した効果も見受けられる。例えば、Fig. 2-10(c), (f) でのポテンシャル障壁のおかれている状況は、粒界絶縁部で大部分の電圧降下が起こっていることから、粒界絶縁領域の空間電荷によって実質的に電流が支配されていることが分かる。また、絶縁体を通した SCLC においては、決して $\alpha < 1$ となるような特性を示すことはない [8, 9]。これは実際に PTC サーミスタで計測される結果と符合する。

$n-i-n$ 型のポテンシャル障壁を通した伝導について、その支配要因を明らかにするために、温度および電圧に対する占有アクセプター準位 n_a の変化、および粒界絶縁部と電子空乏層における電圧降下の変化を調べた。なお粒界絶縁部はアクセプター型準位を設定した領域とした。この結果を Fig. 2-11(a) に示す。Fig. 2-11(a) をみると、 n_a は、 kT/e 以下の低電圧領域では電圧依存性はほとんどなく、また温度が上昇するにつれて減少する。これは、粒界部の Fermi 準位がアクセプター準位に達して、トラップされていた電子が放出されることに対応する。また、Fig. 2-7 との対応を見ると、 n_a がおよそ $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に達した時点で、 $J-V$ 特性は非線形性を示し始めており、アクセプター型準位がほぼ占有された時点で障壁の消失が始まる。このような挙動は DSB のそれと類似している [15]。

一方 Fig. 2-11(b) を見ると、160°C 以下では、空乏層での電圧降下が絶縁層でのそれよりも大きく 160°C 以上ではそれらの関係は逆転していることが分かる。また、同様に高電圧領域でも逆転が起こっている。この境界線は、温度から見ると MAX 領域に、電圧から見ると、降伏電圧に対応している。また、Fig. 2-11(a) における、アクセプター型準位がほぼ占有される条件に合致する。これらの計算結果から、アクセプター型準位が十分に占有されていないときは、絶縁層によって電流-電圧特性が支配され、ゆえに SCLC に類似した特性を示し、電圧が負荷され準位が全て占有されるにつれて空乏層が支配的になり、DSB 的な挙動に遷移すると理解することができる。また PTC 領域では、ゼロバイアス時にもほぼアクセプター準位がほぼ占有されているために、DSB 的な挙動を示すことが予想される。実際に、Fig. 2-7 を見ると、PTC 領域における理論 $J-V$ 特性は、DSB, $n-i-n$ モデルともほぼ同じ特性を示している。

2.5.2. 過剰容量の要因

デバイス・シミュレーションによって計算した C_{DB} は、DSB の空乏層に起因する幾何容量に対応する。単位面積あたりの幾何容量は、粒界の両側の空乏層幅 λ_1, λ_2 もし

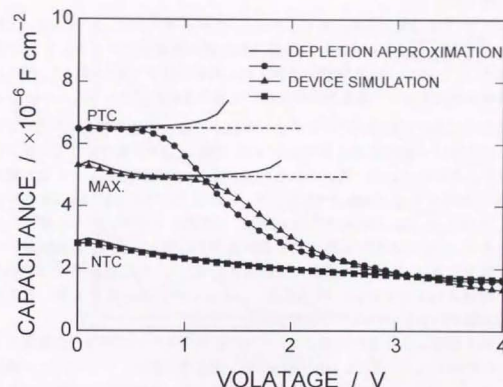


Fig. 2-12 Applied voltage dependence of the geometric capacitance in the DSB model calculated with the depletion approximation and the device simulation technique.

くは、粒界の両側の障壁高さ ϕ_1, ϕ_2 を用いて以下のように表される。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\lambda_1 + \lambda_2} = \sqrt{\frac{e N_D \epsilon_0 \epsilon_r}{2}} / (\sqrt{\phi_1} + \sqrt{\phi_2}) \quad (2-8)$$

この表記は、空乏層では、完全に伝導電子が失われているという空乏層近似(depletion approximation)[4, 22]を前提としており、空乏層幅 $\lambda_1 + \lambda_2$ の平行板コンデンサーの容量と同一の形で表される。

Fig. 2-12 は、Fig. 2-9(a)に示した C_{if} と共に、デバイス・シミュレーションで決定された障壁高さから Eq. 2-8 を用いて計算された幾何容量をプロットしたものである。NTC 領域および、PTC, MAX. 領域の低電圧側で両者は良く一致している。PTC, MAX. 領域の高電圧側において、空乏層近似を用いた場合とデバイス・シミュレーションでは不一致が生じる。これは、アクセプター準位がほぼ占有されると $\sqrt{\phi_1} + \sqrt{\phi_2}$ の値が電圧によらずほぼ一定になるためである。PTC 領域では、 $V=0$ の時点でほぼアクセプター準位が占有されていると考えられるので、初期の障壁高さを ϕ_0 とすると電圧が $V=4\phi_0$ になった時点で、 $\phi_1=4\phi_0, \phi_2=0$ となり、これ以上の電圧では、Eq. 2-8 式は意味を持たなくなる[1, 4]。Fig. 2-12 に示した結果は、理想的には点線に示した特性になると予想されるが、計算に起因する誤差で容量が増加する傾向がある。実測において、高電圧側で減少する $C-V$ 特性は過去にも観測されており、空乏層近似では説明できないことが指摘されてきたが[6]、デバイス・シミュレーション手法を用いることによって高電圧側での容量の再現する事ができる。

低電圧側で観測される過剰容量については、粒界のトラップ準位と伝導電子との相互作用から説明されてきた[24, 25]。電圧が微小変化する際に、アクセプター準位にトラップされるか、もしくは準位から放出される電子が、過剰容量に反映されると考えられるので、定常状態での n_s を電圧 V で微分した値が、上の相互作用を評価する上で、の指標となり得る。Fig. 2-13 は、これまで用いてきた DSB, $n-i-n$ 両モデルにおいて、 dn_s/dV の電圧依存性を示したものである。両モデルとも、ほぼ同一の傾向を示す。すなわち、 $V=0$ では dn_s/dV は常にゼロになり、PTC 領域では値が小さく、NTC 領域では高電圧側まで値がゼロにならない。Fig. 2-9(a)に示した DSB モデルの計算結果を見ると、 C_{if} のプロファイルのピーク電圧と dn_s/dV のピーク電圧が一致しかつピーク形状も非常に類似しており、DSB の過剰容量が粒界のトラップ準位と伝導電子との相互作用から説明されることが確認できる。一方、Fig. 2-9(b)の $n-i-n$ モデルでは、 $V=0$ において $dn_s/dV=0$ であるにもかかわらず、有限の過剰容量を示す。このことは、 $n-i-n$ モデルでは、過剰容量が粒界のトラップ準位と伝導電子との相互作用のみでは、説明できないことを示している。

Fig. 2-14 は、 $n-i-n$ モデルにおけるポテンシャル障壁部の電荷分布を示したものである。空乏層は電圧の増加と共に左側に移動する。電圧の変化に対するこの様な効果は

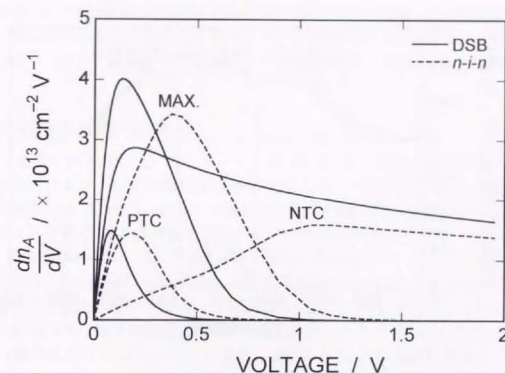


Fig. 2-13 Plot of dn_s/dV against applied voltage.

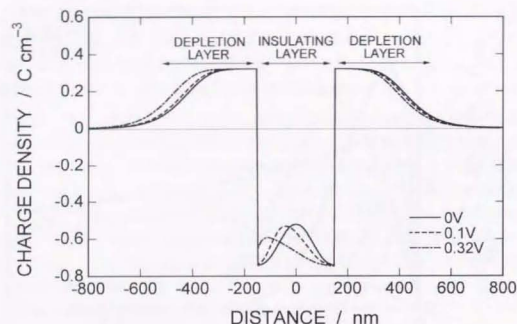


Fig. 2-14 Applied voltage dependence of charge density distribution in *n-i-n* model at NTC range.

前述した幾何容量に対応する。また、図では、左側の空乏層幅が電圧と共に増大している。このことは、アクセプター準位への注入される電子が増大していることに対応する。また、これに伴って絶縁層での電荷密度は負側に増大する。以上の効果は、粒界のトラップ準位と伝導電子との相互作用に相当する。左側の空乏層の増大は、空乏層全体の左側への移動を差し引けば、0V から 0.1V ではほとんど起こっていないと見なせる。同様の見かけ上の電荷の移動はアクセプター準位のある絶縁層でも見られる。こちらの場合是对照的に、0V 近傍においても直ちに電荷の移動が見られる。すなわち *n-i-n* モデルにおけるゼロバイアスでも見られる過剰容量は、このような寄与から解釈できる。この様な電荷の移動は、Fermi 準位近傍に存在する準位の占有状態が、空間的に一様に変化しないために生じている。また、空間的に広がったアクセプター型準位全体で一つの巨大な双極子を形成していると受け取ることができて、非常に興味深い。

2.5.3. 粒界絶縁層の起源

n-i-n モデルが BaTiO₃ 系 PTC サーミスタの粒界ポテンシャル障壁モデルとして妥当であるとすれば、その絶縁領域の起源を明らかにする必要がある。Gerthesen と Hoffmann によれば、彼等の測定した粒界の容量は DSB の空乏層から見積もられるものでは大きすぎて、結晶粒界に比誘電率が 40-400 程度の BaTiO₃ に比べて低い値のもので、100nm から 1 μ m 程度の厚さを有する第二相が存在しているべきであるとした[6]。本研究での計算はすべて BaTiO₃ の誘電率を用いているが、Fig. 2-9(b)で計算された容量の絶対値は計測値の 2 倍以内の範囲で一致している。従って、このような低い誘電率を持つ第二相が存在せずとも測定値を解釈できると考えられる。また、SCLC による機構を考える場合、しばしば第二相が存在することが前提とされるが[7]、BaTiO₃中に形成された、*n-i-n*モデルにおいても、特定の条件下では類似した特性を示し得ることを前節で述べた。また、透過型電子顕微鏡観察では、PTCR 特性を示す BaTiO₃焼結体の二粒子界面では第二相が存在していないことが示されている[13, 14]。

以上の事を考慮すると、絶縁層としては、Daniels が主張したような BaTiO₃ 格子中にアクセプター型の欠陥が集積した領域[11]を想定することが妥当であると考えられる。アクセプター準位の欠陥種については、種々のものが提案されているが[11, 26-31]、それぞれの欠陥種の持つ固有のエネルギーなど、ほとんど明らかになっていない。従って、本研究ではポテンシャル障壁形成に主要な欠陥種を特定することはできない。絶縁層の幅として 100nm オーダーが妥当であるとすれば、必ずしも粒界偏析によって欠陥が集積している訳ではないことが示唆される。

本研究とは対照的に、Si や Ge などの元素半導体における粒界障壁の特性は DSB モデルによって、よく記述できる。Fig. 2-15(a), (b)は、Si および Ge の単一の結晶粒界で測定された *J-V* 特性および *C-V* 特性に関する報告を再プロットしたものである[22, 24]。Fig. 2-15(a)では、明確な sub-ohmic 特性が見られる。従って、これらの結晶粒界障壁は

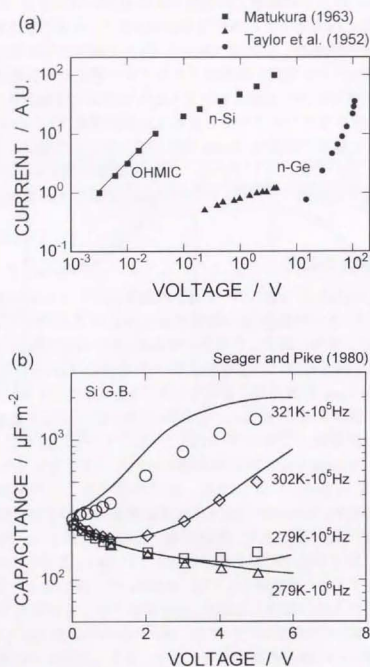


Fig. 2-15 (a) Current-voltage data for Si and Ge grain boundaries. Plotted here are J - V characteristics for single grain boundaries in n-type Si and Ge. [22] (b) C - V characteristics at various temperatures measured at 100kHz. The 1-MHz data at 279K illustrate the high-frequency limiting behavior. The solid lines are the results of theoretical calculation. [24]

DSB モデルが妥当であると言える。また、Fig. 2-15(b)では、ゼロバイアス時に全ての条件での容量の値が一致している。従って、同様にして DSB モデルが妥当であると判断される。Si では、BaTiO₃ のような大きな誘電率の温度変化を示さないため、各温度の特性の違いは、Fermi-Dirac 分布の変化のみを反映していると考えられる。具体的には、温度が高くなるにつれて粒界のトラップ(界面)準位の占有数は少くなると予想される。従って、279K-10⁵Hz のプロファイルがほぼ幾何容量に対応し、他のデータとの差がアクセプター準位と伝導電子との相互作用に起因する過剰容量と見なすことができる。

元素半導体の結晶粒界に形成されるトラップ準位(界面準位)の起源については、大きく分けて二つのものが挙げられている。一つは結晶粒界のダングリング・ボンドによるものであり[32]、もう一方は結晶粒界に偏析もしくは析出した金属元素ならびに珪素化金属である[33-35]。顕著な粒界障壁を示すものについては、後者が重要であるという方向で同意が得られつつある[35]。従って、DSB モデルに良く符合する元素半導体の結晶粒界には粒界析出物との間に、Schottky 接合が形成されている可能性もある。一方、障壁形成に対する粒界の原子構造の乱れによる影響は、少ないとされている。これは、粒界原子構造の緩和によってダングリング・ボンドが再配列され、深い準位を形成しないためであると考えられている[36, 37]。BaTiO₃ において、粒界の原子構造の乱れに起因する界面準位について詳細に検討された結果はないが、元素半導体と同様に、ポテンシャル障壁を形成するために必要とされる十分な界面準位は形成されないものと予想される。

2.6. 結論

0.1mol%Nb 添加 BaTiO₃ の粗大結晶焼結体を切り出すことによって得られた双結晶試料中において R - T 、 J - V 、 C - V の各特性の直接測定を行った。得られた電気的特性に対してデバイス・シミュレーション手法を用いて評価を行ったところ、新たに以下の知見を得た。

1. 粒界近傍数 100nm の領域にアクセプター準位を想定した n - i - n 型モデルにおける計算結果は、 J - V 特性において、測定結果と良い一致を示す。一方、粒界面のみにアクセプター準位を与えた DSB モデルでは、 J - V 特性において sub-ohmic 領域が見受けられ、測定値に対して著しい不一致を示す。このことから、ポテンシャル障壁モデルは n - i - n モデルが妥当である。
2. 低周波の C - V 特性において 1V 程度までの低電圧領域で測定される過剰容量は、粒界トラップ準位の効果によって説明できる。粒界トラップ準位が 3 次元的分布を持つとき、ゼロバイアス時の直流容量 C_{DC} は、高周波容量 C_{DB} に一致せず、測定された C - V 特性を再現することができる。これらは n - i - n モデルの妥当性を支持する。

3. $n-i-n$ モデルで表されるポテンシャル障壁は、その $J-V$ 特性において、PTC 領域では DSB と同様な特性を示すことが予想される。また、温度が上昇して非占有アクセプター準位が増加すると SCLC 的な挙動に遷移する。この場合も電圧が負荷されアクセプター準位がほぼ占有されると DSB の挙動を示す。
4. 粒界絶縁層としては、第二相よりも BaTiO₃ 格子中にアクセプター型欠陥が集積した領域を想定するのが妥当である。Si 等では結晶粒界面そのものにポテンシャル障壁の起源が考えられるのと対照的である。

参考文献

- [1] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [10], 484-90 (1964).
- [2] G. T. Mallick and P. R. Emtage, "Current-Voltage Characteristics of Semiconducting Barium Titanate Ceramic," *J. Appl. Phys.*, **39**, 3088-94 (1968).
- [3] H. Ihrig and W. Puschert, "A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain-Boundary Resistivities of n -Doped BaTiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **48** [7], 3081-88 (1977).
- [4] W. E. Taylor, N. H. Odell, and H. Y. Fan, "Grain Boundary Barriers in Germanium," *Phys. Rev.*, **15**, 867-75 (1956).
- [5] H. M. Al-Allak, J. Illingsworth, A. W. Brinkman, and J. Woods, "Current-Voltage Characteristics of Donor-Doped BaTiO₃ Semiconducting Ceramics," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 1393-97 (1989).
- [6] P. Gerthsen and B. Hoffmann, "Current-Voltage Characteristics and Capacitance of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *Solid State Electron.*, **16** [6], 617-22 (1973).
- [7] H. Nemoto and I. Oda, "Direct Examinations of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [7-8], 398-401 (1980).
- [8] M. A. Lampert, "Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps," *Phys. Rev.*, **103** [6], 1648-56 (1956).
- [9] M. A. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970.
- [10] M. Kuwabara, K. Morimo, and T. Matsunaga, "Single-Grain Boundaries in PTC Resistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [4], 997-1001 (1996).
- [11] J. Daniels and K. H. Härdtl, "Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics: Part I. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res. Rep.*, **31**, 489-504 (1976); J. Daniels, "Part II. Defect Equilibria in Acceptor-Doped Barium Titanate," *ibid.*, **31**, 505-15 (1976); D. Hennings, "Part III. Thermogravimetric Investigations," *ibid.*, **31**, 516-25 (1976); R. Wernicke, "Part IV. The Kinetics of Equilibrium Restoration in Barium Titanate Ceramics," *ibid.*, **31**, 516-25 (1976); J. Daniels and R. Wernicke, "Part V. New Aspects of an Improved PTC Model," *ibid.*, **31**, 544-59 (1976).
- [12] G. Mader, H. Meixner and P. Kleinschmidt, "Mechanism of Electrical Conductivity in Semiconducting Barium Titanate Ceramics. Part I: Classical Models and Measured Varistor Effects," *Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber.*, **16** [2], 76-82 (1987); "Part 2: Extended Model of Electrical Conductivity," **16** [4], 131-35 (1987).
- [13] H. B. Haanstra and H. Ihrig, "Transmission Electron Microscopy at Grain Boundaries of PTC-Type BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [5-6], 288-291 (1980).
- [14] J. Kim, R. Roseman, and R. C. Buchanan, "Microstructural Effects on Conductivity in Donor Doped BaTiO₃," *Ferroelectrics*, **177**, 255-271 (1996).
- [15] K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, "Grain Boundary Potential Barrier in Barium Titanate PTC Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **157-158**, 199-206 (1999); in proceedings of the 17th electronics division meeting of the Ceramic Society of Japan, Kawasaki, Japan, Oct. 27-28, 1997.
- [16] S. Selberher, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer-Verlag, Wien, 1984.
- [17] C. M. Snowden, *Introduction to Semiconductor Device Simulation*, World Scientific Publishing, 1986.
- [18] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistor," *J. Appl. Phys.*, **50** [6], 4475-6 (1979).
- [19] C. N. Berglund and W. S. Baer, "Electron Transport in Single-Domain, Ferroelectric Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **157**, 358-66 (1967).
- [20] A. B. Alles and V. L. Burdick, "Grain Boundary Oxidation in PTCR Barium Titanate Thermistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [2], 401-8 (1993).
- [21] H. Diamond, "Variation of Permittivity with Electric Field in Perovskite-Like Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **32** [5], 909-15 (1961).
- [22] G. E. Pike and C. H. Seager, "The DC Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance," *J. Appl. Phys.*, **50**, 3414-22 (1979).
- [23] C. H. Seager and G. E. Pike, "Grain Boundary States and Varistor Behavior in Silicon Bicrystals," *Appl. Phys. Lett.*, **35** [9], 709-11 (1979).
- [24] C. H. Seager and G. E. Pike, "Anomalous Low-Frequency Grain-Boundary Capacitance in Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **37** [8], 747-9 (1980).
- [25] G. E. Pike, "Semiconductor Grain-Boundary Admittance: Theory," *Phys. Rev.*, **30**, 795-802 (1984).
- [26] G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, and R. E. W. Casselton, "PTCR Effect in BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [10], 555-8 (1985).
- [27] Y.-M. Chiang and T. Takagi, "Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I. High-Temperature Equilibrium Space Charge," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3278-85 (1990); "II. Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors," *ibid.*, 3286-91.
- [28] S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: I. Theory," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3391-97 (1990); "II. Experimental Evidence," *ibid.*, 3398-406; "III. Microstructure and

- Electrical Properties," *ibid.* 3407-15; "IV. Internal Boundary Layer Devices" *ibid.* 3416-21.
- [29] H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, G. J. Russell, and J. Woods, "The Effect of Mn on the Positive Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Donor-Doped BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [9], 4530-5 (1988).
- [30] S. Jida and T. Miki, "Electron Paramagnetic Resonance of Nb-doped BaTiO₃ Ceramics with Positive Temperature Coefficient of Resistivity," *J. Appl. Phys.*, **80** [9], 5234-9 (1996).
- [31] T. Miki, A. Fujimoto, and S. Jida, "An Evidence of Trap Activation for Positive Temperature Coefficient of Resistivity in BaTiO₃ ceramics with Substitutional Nb and Mn as Impurities," *J. Appl. Phys.*, **83** [3], 1592-603 (1998).
- [32] J. H. Werner, "Interface States at Silicon Grain Boundaries"; pp. 63-74 in Proceedings of International Symposium on Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors, Edited by, Oxford, 1989.
- [33] D. Stievenard, X. Wallart, and D. Mathiot, "Deep-Level Transient Spectroscopy Characterization of Silicon-Silicon Interfaces," *J. Appl. Phys.*, **69** [11], 7640-4 (1991).
- [34] R. Rizk, X. Portier, G. Allais, and G. Nouet, "Electrical and Structural Studies of Copper and Nickel Precipitates in a $\Sigma = 25$ Silicon Bicrystal," *J. Appl. Phys.*, **76** [2], 952-8 (1994).
- [35] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [36] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata, and M. Kinoshita, "The Atomic and Electronic Structure of a $\langle 001 \rangle$ Tilt Grain Boundary in Si," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 3205-15 (1988).
- [37] A. T. Paxton and A. P. Sutton, "A Simple Theoretical Approach to Grain Boundaries in Silicon," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, L481-88 (1988).

第3章 結晶粒相対方位関係のポテンシャル障壁形成への影響

3.1. 緒言

PTCR 特性[1-12]を発現する BaTiO₃ の単一結晶粒界における直接測定は, Gerthsen と Hoffmann [1]をはじめとして, Nemoto と Oda [2], そして最近は Kuwabara ら[3]によって行われている。これらの研究の結果, PTCR 特性における抵抗の変化幅をはじめとした電気的特性が, 同一試料中においても各々の結晶粒界で大きく異なること, また, PTCR 特性がほとんど発現しない結晶粒界が存在していることが明らかにされた。Kuwabara らは, このような粒界の存在の理由を, 強誘電性のドメインが Curie 点以上でも残存し, これによる粒界の負の電荷の補償効果が結晶粒界ごとに異なるためであるとした[3]。

一方, 著者のグループも, 粗大結晶粒からなる半導体型のドナー添加 BaTiO₃ を作成し, 単一の結晶粒界で電気特性の測定を行ってきた。その結果, Fig. 3-1 に示された抵抗-温度($R-T$)特性に見られるように, 小角粒界や, 双晶粒界においては, PTCR 特性がほとんど発現しないことを明らかにした[4]。BaTiO₃ における双晶粒界は, $\Sigma 3(111)$ の方位関係で記述される粒界であり, 結晶粒界の原子配列における幾何学的整合性が最も高い低エネルギー界面であると考えられる[21]。このような結果は, BaTiO₃ における PTCR 特性がその結晶粒界構造に依存していることを示唆していると考えられる。しかしながら, 評価を行った粒界は特別な粒界に限られている。

本章では, PTCR 特性の粒界性格依存性を, 特別な粒界と同様に一般粒界においても明らかにすることを目的とする。このために, 定量的な $R-T$ 特性の評価を行うことのできる 0.1%Nb 添加 BaTiO₃ 双結晶を第2章に引き続き用いた。また, 得られた $R-T$ 特性について現象論的に解析を行うことで, 粒界性格依存性をポテンシャル障壁の形成機構に関連して議論を行う。

3.2. 実験方法

用いた双結晶試料試料並びに電気特性の計測手法は, 第2章のものと同様である。結晶粒界表面観察には, 走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-5200)を用いた。SEM(トプコン製 DS-720)中で得られた反射電子線回折(electron backscatter diffraction: EBSD) [22]パターンを Link Opal system (Oxford Instruments, UK)で取得・解析して個々

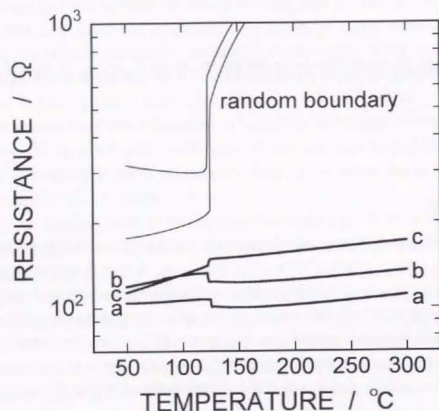


Fig. 3-1 Resistance-temperature characteristics of special boundaries: (a) small angle boundary with rotation angle of about 9° , (b) (111) twin boundary and (c) $\Sigma 9$ boundary with a deviation angle of about 4° [4].

の結晶粒の方位を決定した。電気特性計測の対象とした結晶粒界と同様な、粗大結晶粒間に形成された結晶粒界の観察に、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立製 H-9000) を用いた。電子顕微鏡観察用の試料を作成するために、まず粗大化処理後のウェファース状試料を約 $100\mu\text{m}$ 程度までに研磨を行い、さらにディンプル・グラインダー (GATAN 製 Model 656) を用いて試料中央部を厚さ $30\mu\text{m}$ 程度まで研磨した。その後、イオン・ミリング装置 (GATAN 製 Model 600) を用いて、電子線が透過できる薄さまで Ar ビームによって研磨した。

3.3. 結果

Fig. 3-2 に双結晶試料において計測された R - T 特性の一例を示す。厚さ 0.7mm の半導性 BaTiO_3 単結晶中に単一の結晶粒界が存在するとして、単位面積あたりの抵抗率 ($\Omega\text{ cm}^2$) を試料のサイズから算出した。また PTCR 特性の大きさ指標として $\log(R_{\text{max}}/R_{\text{min}})$ を用いた。ここで、 R_{max} は、Curie 温度 T_c より上の温度領域における最大抵

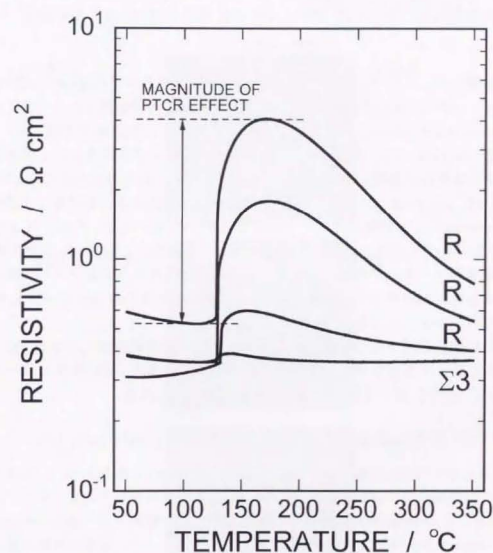


Fig. 3-2 Example of resistance-temperature characteristics for bicrystal specimens. 'R' denotes a random boundary classified using Brandon's criterion.

抗値を、 R_{\min} は T_c 以下での最小抵抗値を表す。本試料で得られた PTCR 特性大きさは、一般に 4 桁以上の特性が得られるとされる PTC サーミスタのそれと比べると小さい。通常 PTC サーミスタの作成には PTCR 特性の発現を促進するために Mn 等のアクセプター型遷移金属元素が添加される[5]。本試料では、出発原料として用いた BaTiO_3 粉末にはこのような不純物元素の濃度が非常に低く、また別途アクセプター型元素を添加していないために PTCR 特性が低い傾向にあると考えられる。

双結晶の粒界性格に関しては、 $\Sigma 1$ までの CSL 粒界を Brandon の条件[23]:

$$\Delta\theta_c = 15^\circ \Sigma^{-1/2} \quad (3-1)$$

を用いて分類した。ここで、 $\Delta\theta_c$ は厳密な CSL 方位関係からのずれ角 $\Delta\theta$ の上限を表す。また $1.0\Delta\theta_c < \Delta\theta < 1.3\Delta\theta_c$ の範囲にある結晶粒界を CSL 近傍粒界として $\sim\Sigma 11$ のように表した。Fig. 3-2 を見ると、これまでの報告[4]と同様にして $\Sigma 3$ 粒界では、全く PTCR 特性が見受けられないことが分かる。それに対して、ランダム粒界として分類された粒界では PTCR 特性が発現し、また結晶粒界ごとに異なった特性を示すことが分かる。

Fig. 3-3 は、 $\Sigma 3$, $\Sigma 17b$ およびランダムの性格を持つ結晶粒界の熱腐食による粒界溝 (thermal grooving) を、反射電子モードで撮影した SEM 写真である。これらは、 $1350^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ の熱処理によって形成されたものである。粒界溝が深くなるにつれて PTCR 特性が大きくなる傾向があることが分かる。粒界溝の深さは粒界エネルギーの表面エネルギーに対する比を反映するため[24]、粒界エネルギーが大きくなるほど PTCR 特性が大きくなる傾向があることを示している。

粗大結晶粒間に形成された結晶粒界を高分解能電子顕微鏡観察した例を Fig. 3-4 に示す。結晶粒界には明確な第二相は確認されず、結晶粒界は、結晶粒界の第一面を除けば基本的に BaTiO_3 格子自体で形成されていると考えられる。

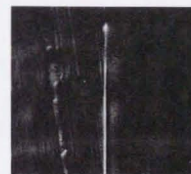
3.3.1. PTCR 特性の結晶粒界整合度からの評価

CSL 粒界においては、 Σ 値が粒界性格評価の一定の指標となるものの、ランダム粒界に対する粒界整合度の評価指標というものはほとんど見あたらない。そこで本研究では、Ikuhara と Pirouz[25-27]によって提唱されている逆格子点一致 (coincidence of reciprocal lattice points: CRLP) の指標を用いることにする。この指標は異相界面における望ましい (favoured) 方位関係、ゆえにエネルギー的に最も安定であるとされる方位関係を見出すために用いられた[25-27]。このような望ましい方位関係は、双結晶を構成する二つの結晶に由来する逆格子点 (RLP) の一致の度合いによって与えられると彼等は考えた。Fig. 3-5 に模式的に示したように、 $g(hkl)$ の逆格子ベクトルに相当する RLP は、その格子面 (hkl) の方位と格子面間隔 d_{hkl} ($= 1/g$) を特徴づける。それゆえ、二つの逆格子ベクトル g, G の一致もしくは近接は、それらに相当する格子面の二つの結晶を通した格子連続性を与える。このような格子の一致の度合いを定式化するために、それぞれの RLP の周りに半径 r^* の球を与えることにする。簡単な幾何学から、ある二つの球の間の重なった領域の体積は以下のように与えられる[25-27]。

Misorientation

Magnitude of PTCR Effect (Orders)

(a) $\Sigma 3$



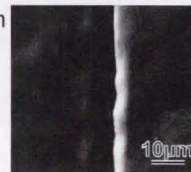
0.01

(b) $\Sigma 17b$



0.17

(c) Random



1.6

Fig. 3-3 Scanning electron micrographs of the fired surface of $\Sigma 3$ (a), $\Sigma 17b$ (b), and random grain boundary (c).



Fig. 3-4 High resolution electron micrograph of a grain boundary between the abnormal grains formed by the annealing at 1350°C × 6 h in 0.1%Nb- and 0.05%Ba-doped BaTiO₃.

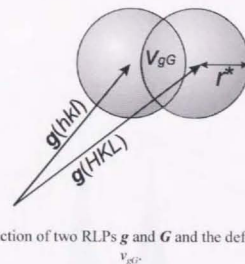


Fig. 3-5 Intersection of two RLPs g and G and the definition of the volume V_{gG} .

$$V_{gG} = \frac{2\pi}{3} (2r^{*3} - 3r^{*2}d^* + d^{*3}) \quad (3-2)$$

ここで $2d^*$ ($< 2r^*$) は二つの球の中心間の距離を表す。得られた重なり体積の総和 $V = \Sigma V_{gG}$ を CRLP の指標とした。

Fig. 3-6 は、[100]軸周りの回転の後に[011]軸周りの回転操作を行った場合の、重なり体積の総和 V をプロットしたものである。計算には、 $|g| \leq 3a^*$ の範囲にある RLP すなわち、{001}, {011}, {111} 面に相当する RLP について考慮した。また RLP の半径には、 a^* を逆格子の格子定数として $0.2a^*$ の値を用いた。Fig. 3-6 には $\Sigma 19$ までの方位を矢印で記した。図をみて分かるとおり、 $\Sigma 1$ と $\Sigma 3$ において V の値がとりわけ大きくなっており、最も整合な方位関係として評価されることが分かる。

同様にして、[111]軸周りの回転の後に、[112]軸周りの回転操作を行った場合の、重なり体積の総和を Fig. 3-7 に示した。Fig. 3-6 および Fig. 3-7 で見られるように、低い Σ 値を持つ方位のほとんどは [100], [110], [111] といった低指数の軸周りに存在しており、比較的高い V 値が得られることが分かる。しかしながら、[112]軸周りを見ると、 $\Sigma 11$, $\Sigma 5$, $\Sigma 7$ に関しては、それぞれ [110], [100], [111] 周りの回転によっても達成されるため、高い V 値を持っているのに対して、 $\Sigma 15$ においては、低い値しか得られないことが注目される。

見積もられた V 値に対して PTCR 特性の大きさを Fig. 3-8 にプロットした。得られたデータ全体を通して、PTCR 特性と CRLP 指標によって見積もられた粒界整合度の間に相関性が見られる。すなわち、 V 値が大きくなるにつれて PTCR 特性が小さくなる傾向がある。この結果は、低い Σ 値を持つ粒界のみならず、一般的な粒界においてもその粒界整合度が PTCR 特性に影響を及ぼしていることを示している。

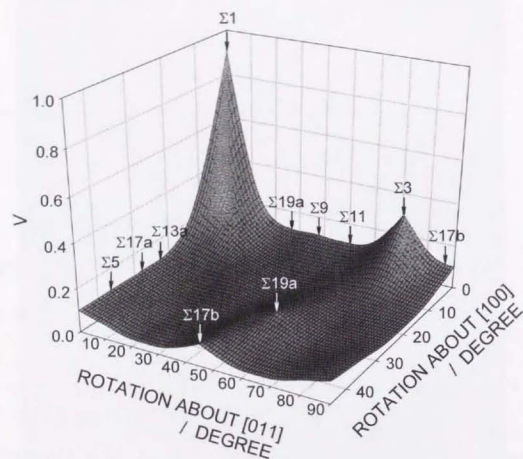


Fig. 3-6 A plot of overlapped volume V for rotations about [100] and [011] axes in a simple cubic system. In the calculation, RLPs lying within $|g|^2 \leq 3a^{*2}$ with a radius $r^* = 0.2a^*$ are considered.

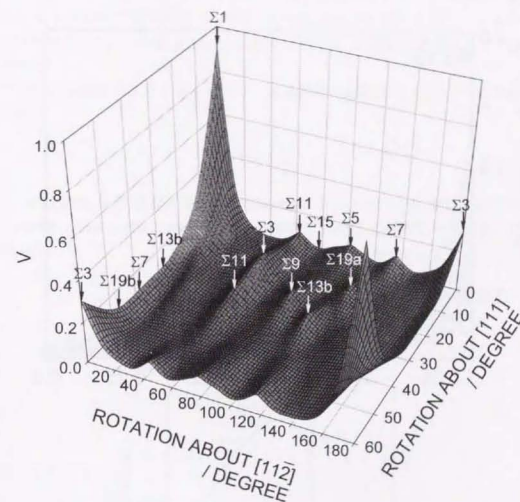


Fig. 3-7 A plot of overlapped volume V for rotations about [111] and [112] axes in a simple cubic system. In the calculation, RLPs lying within $|g|^2 \leq 3a^{*2}$ with a radius $r^* = 0.2a^*$ are considered.

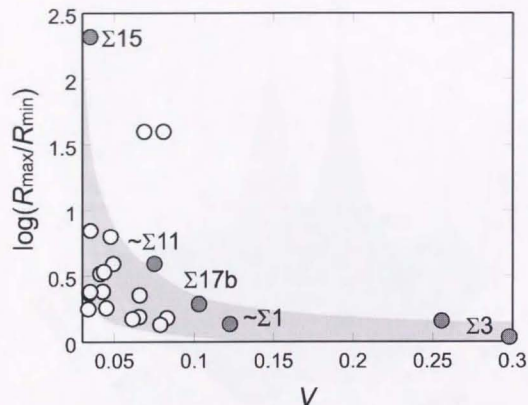


Fig. 3-8 A plot of the magnitude of the PTCR effect $\log(R_{\max}/R_{\min})$ against overlapped volume V . RLPs lying within $|g|^2 \leq 3a^{*2}$ with a radius $r^* = 0.2a^*$ are considered in the calculation of V . The filled circles denote CSL boundaries classified using Brandon's criterion.

3.3.2. 粒界障壁パラメータの見積もり

粒界障壁形成の要因に付いて明らかにするために、得られた R - T 特性に関して、Heywang の現象論的な取り扱い[6, 7]を通して、粒界障壁に関するパラメータを求めるを試みた。Heywang モデルにおいては、界面のアクセプター準位の伝導体からの深さ E_s およびその状態密度 N_s の二つのパラメータを用いてポテンシャル障壁が特徴づけられる。これらの値を Huybrechts らが用いた方法[8]と同様にして、以下のよう求めた。

ポテンシャル障壁の高さを ϕ_0 とすると、結晶粒界の抵抗率 R ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) は次の関係で表される。

$$R = A \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (3-3)$$

ここで、 A は定数、 e は電気素量、 k は Boltzmann 定数を表す。 N_s 値は、正の温度係数 (positive temperature coefficient: PTC) を示す領域における R - T 特性から、以下の式を用いて表される。

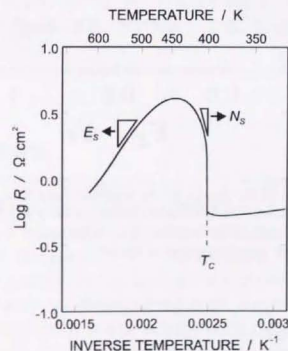


Fig. 3-9 Example of the Arrhenius plot of resistance-temperature characteristics. Values of E_s and N_s are estimated from the slope for the positive and negative temperature coefficient range, respectively.

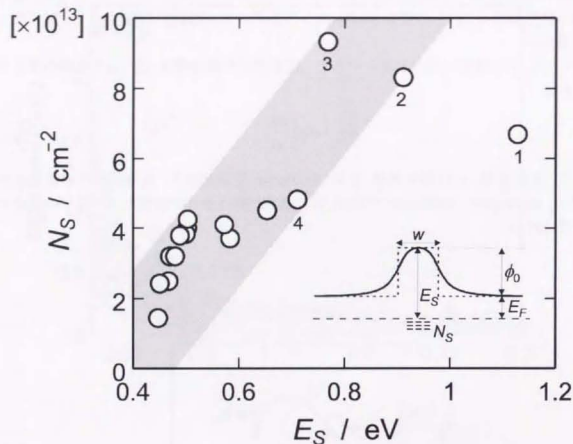


Fig. 3-10 A plot of the density of the interface states N_s against the energy depth of the states from the bottom of conduction band E_s estimated from the resistance-temperature characteristics. The inset shows a schematic band diagram of the grain boundary potential barrier.

$$N_s = \left(\frac{8k\epsilon_0 C}{e^2 T_0} S N_0 \right)^{1/2} \quad (3-4)$$

ここで Curie-Weiss 定数 C および温度 T_0 には、絶縁性の BaTiO₃ 焼結体で得られた 1.6×10^5 および 386K の値を用いた。S は、Fig. 3-9 に示したような Arrhenius プロットにおいて $-\ln R$ と $1/T$ の関係から得られる勾配を $T_0 \sim T_0 + 10^\circ\text{C}$ の範囲において見積もった値である。また、 n_0 は真空中での誘電率を、 N_0 は結晶粒内中の有効ドナー濃度を表す。負の温度係数(negative temperature coefficient: NTC)を示す領域では、粒内における Fermi 準位は界面のアクセプター準位のエネルギーまで下降すると考えられる。このような状況においては、界面準位のエネルギー深さ E_s は、ポテンシャル障壁高さ $e\phi_0$ と粒内における Fermi 準位深さ E_F の和によって与えられる。(Fig. 3-10 の内挿図参照) なお、Eq. 3-3 から簡単に分かるように、 $e\phi_0$ は、NTC 領域での Arrhenius プロットにおける $\ln R$ と $1/T$ の関係から得ることができる。

Fig. 3-10 は、本研究で得られた E_s と N_s の関係を示したものである。Fig. 3-10 中のデータ 1, 2 において N_s 値が減少傾向にあるのは、これらの R - T 特性において PTC 領域が非常に狭く N_s が過小評価されてしまうためであると考えられる。このような R - T 特性は鋸歯状(saw-tooth)型の特性として分類されている[3]。従って、データ全体では、見かけ上 E_s の増大に従って N_s が増大する傾向があることを示していると思われ、差し支えない。このような傾向は、同一の組成と条件で作成された本研究の試料における PTCR 特性の違いを、単純に界面準位 N_s の増大に結びつけて考えることができないことを意味している。

3.4. 考察

3.4.1. 粒界性格依存性

本章では、CRLP の粒界整合性指標を導入することで、特定の CSL 粒界のみならず一般粒界において、PTCR 特性と粒界性格の相関性を示した。このように CRLP の指標は有用なものであったが、実際の評価に際しては、考慮する RLP の範囲や RLP に与える半径の値など、幾つかのパラメータを設定する必要がある。これらの選び方は完全に任意に行うことはできない。そこで本章で用いたパラメータの値の妥当性を示し、またこれらのパラメータの物理的な意味を考察する必要がある。

Fig. 3-6~8 において用いた $r^* = 0.2a^*$ の条件では、同じ $|g|$ の値を持つ RLP の間でずれ角が $2\sin^{-1} 0.2/|g| \approx 23.1^\circ/|g|$ 以内の時に重なりが生じることになる。このずれ角の上限は、 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 格子面に対応する RLP においては、それぞれ 23.1° , 16.3° , 13.3° となる。一般に小角粒界においては、粒界を構成する転位列の芯が重なり合い始める角度が 15° 程度とされており、結晶粒界が一次転位(primary dislocation)によって記述

できる上限である[23]と認識されている。粒界エネルギーに代表される粒界特性との相関から見ると、双結晶実験あるいは理論計算においてエネルギー・カスプが 20°程度まで見受けられる[28, 29]。結晶粒界構造を転位列として考えた場合に、整合性が議論されるべき範囲は 15°から 20°前後の角度であるように思われる。このことから、本研究で用いた $\theta^* = 0.2\alpha^*$ は結晶粒界の乱れを転位の集積として考えた場合、十分妥当なものであると考えられる。

Fig. 3-6, 7 に示したような結晶方位と V の関係におけるプロットにおいて、ある $\Sigma = x$ の値を持つ CSL 方位で局所的なピークが現れるためには、CRLP 評価の際に、大まかに見積もって $|g| \leq \alpha\alpha^*$ までの RLP を考慮することが必要である。すなわち本研究で用いた $|g| \leq 3\alpha^*$ の条件では、 $\Sigma 1$ と $\Sigma 3$ のみにピークが現れることになる。実際に[100], [011], [111]といった低指数の回転軸周りで、 $\Sigma 1$ と $\Sigma 3$ の方位のみでピークが見られる。(ただし[112]軸周りのように高い指数の軸周りで、特定の CSL 方位でピークが見られる。)この様な条件では、一般的な CSL 粒界近傍における粒界整合性を厳密には評価できないと考えられる。しかしながら、一連の低指数軸周りの方位を持つ双結晶における粒界エネルギー測定[28, 29]から見られるように、高い指数をもつ CSL 方位には局所的なエネルギー・カスプといった特殊性が、むしろ見受けられないことが多い[28, 29]。したがって、様々な性格を持つ結晶粒界全体から、粒界特性の相関性を見いだすことを目的とする場合、 $|g| \leq 3\alpha^*$ の条件は十分なものであると考えられる。

また、低指数のみの考慮で粒界整合性が議論できる根拠として、低指数面が結晶粒界を通して一致している場合に、CSL 理論的にはランダム粒界であっても、しばしば低い粒界拡散[31]や高い耐粒界酸化[32]を示すといった特別な性質を示すことを指摘しておきたい。このような、結晶粒界は、面一致 (plane matching: PM) 粒界[33]や、対応軸方向 (coincidence axial direction: CAD)[34]と呼ばれている。この様な結晶粒界は、粒界幾何学的には粒界面上に 2 次元の周期構造を持つと考えられ、3 次元の周期構造を持つ対応粒界とランダム粒界の中間の規則性を持つとされている[34]。また、低い Σ 値を持つ結晶粒界は CAD 粒界の中の特殊例と考えることができる。従って、本研究で得られた結果は、ランダム粒界における PTICR 特性の発現は、低指数面の一致の度合いに起因する粒界整合性に関連していると言える。

Brandon 条件は、CSL 粒界に重畳した DSC 転位によって粒界構造が記述されるおおよその上限を示したものである。同様の条件が、格子面一致についても提案されている[34]。これを本章の記述に合わせて書くと、

$$\Delta\theta = 15^\circ \left(\frac{a}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{|g|} \quad (3-5)$$

となる。ここで、 a は格子定数を b は一次転位の Burgers ベクトルの大きさを表す。この式は、本解析において、球の重なりが得られる上限を示した式 $2\sin^{-1} 0.2|g| \cong 23.1^\circ/|g|$ に非常に類似している。以上のように CRLP の評価手法は、格子面一致による粒界の幾何学的構造に対応していると解釈できる。

3.4.2. 粒界障壁の形成機構

第 2 章において、本章と同様の試料において測定された電流-電圧特性および容量-電圧特性を解析した結果、粒界ポテンシャル障壁モデルとしては、数 100nm のアクセプター過剰の絶縁領域を持つ半導体-絶縁体-半導体 ($n-i-n$) モデルが妥当であることを示した。Eq. 3-3 中の A に関しては、Heywang は当初定数として取り扱った[6]。しかし、二重 Schottky 型障壁の伝導をより厳密に取り扱うと、粒界の抵抗率は、

$$R = \frac{\lambda_0}{e\mu N_D} \frac{kT}{e\phi_0} \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (3-6)$$

と導出される[7, 9, 10]。(付録 A 参照)ここで、 λ_0 は一方の空乏層の幅を、 μ は伝導電子の移動度を表す。それゆえ二重 Schottky 障壁モデルでは、 A は ϕ_0 の関数でなければならない。一方、Fig. 3-10 の内挿図のように粒界障壁モデルとして、 $n-i-n$ モデルを想定した場合、粒界の抵抗率は、

$$R = \frac{w}{e\mu N_D} \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (3-7)$$

と近似される。ここで、 w は粒界絶縁層の幅を表している。厳密には、この式が成り立つのは、ポテンシャル障壁が幅 w の矩形形状をしているときのみであるが、 $n-i-n$ 型の障壁はそれに近い形状をしていると考えることができる。従って、粒界絶縁層モデルを想定するならば A を定数として扱うことが妥当であると言える。また、実際に厳密な二重 Schottky 障壁モデルによる Eq. 3-5 よりも[10]、Eq. 3-3 を用いた方が測定された R - T 特性を良く再現しうることも示されている[11]。

Fig. 3-10 中で番号を振ったものは、最も大きな PTICR 特性を示した 4 つの結晶粒界を示している。これらの結晶粒界では、Curie 点以下で粒界抵抗が完全になくならず、顕著な残留抵抗を示した。50°C における残留抵抗値から Eq. 3-7 および $N_D = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を用いて、 $w = 300 \text{ nm}$ と仮定して障壁高さを見積もったところ、0.15 ~ 0.24 eV であった。この値は、粒界絶縁層の伝導電子濃度にして $3.8 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。また、これを抵抗率に換算すると $3.3 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ 程度になる。顕著な残留抵抗を示した粒界はいずれもおおよそ $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上の N_D 値を持つ粒界である。この値は、Huybrechts らによって見積もられた、自発分極による補償できる臨界アクセプター濃度 4.2×10^{13} , $4.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [8]に符合する。自発分極補償説については、元来単純な二重 Schottky 障壁モデルを想定したものである[7]。この補償機構が $n-i-n$ 型モデルにおいても成り立つかを示すのは非常に困難である様に思われる。仮に理論的に示すとなれば、ドメイン構造を再現できるような、かなり現実的なシミュレーション手法などが必要であると考えられる。このような自発分極によるアクセプター準位の補償限界が観察されることから、粒界ごとの PTICR 特性が、Kuwabara らの主張するように自発分極による補償能の違い[3]と考えるよりも、粒界に形成された N_D 自体の違いが主な原因と考える方が妥当である。

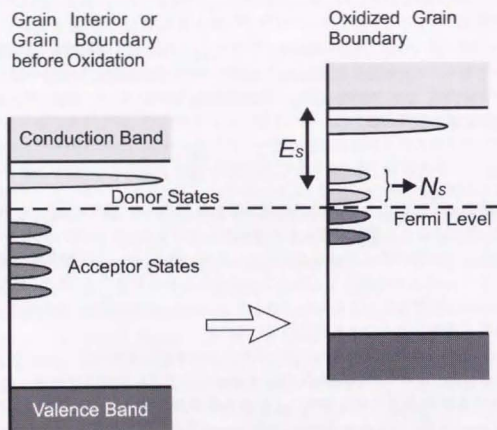


Fig. 3-11 Schematic illustration of band diagrams showing the formation of potential barrier. Hatched states represent the occupied states.

HREM 観察の結果 100nm オーダーの幅を持つ第二相は観察されなかった。また同様の結果が過去の研究によっても得られている [12, 30]。従って、ここまで議論してきた絶縁層は、第二相ではなく、 BaTiO_3 の格子内のアクセプター型欠陥の集積した領域に起因すると考えるのが妥当である。また、ポテンシャル障壁は、焼結や熱処理後の冷却過程における粒界酸化によって形成されるものと考えられる [13]。以上を考えると Fig. 3-10 に見られた E_s と N_s の関係は以下のように解釈される。

Fig. 3-11 は E_s および N_s 値が同時に増大する傾向を説明する模式図である。1350°C 程度の高温での平衡状態に達している際の格子欠陥の分布状況は、室温において N_D 程度の伝導電子を生む様に、酸素空孔や陽イオン空孔の濃度が定まっていると考えられる。高温での熱処理後の徐冷の際には、酸素イオンの粒界拡散によってまず粒界近傍部が酸化され酸素空孔濃度が非平衡的に減少すると考えられる。この様な酸化反応は、中性 Fermi 準位の下降を招き、これによって非占有の活性なアクセプター型単位が形成されるものと予想される。アクセプター型単位の具体的な欠陥種については本研究では明らかにすることができないが、候補としては、Ba 空孔 [14-16]、Ti 空孔 [17]、3d 遷移元素 [5, 18]、あるいは最近挙げられている説として複数の欠陥の対 [19, 20] などを挙げることができる。

このようにして形成された活性なアクセプター型単位は、 T_c 付近での非常に高い誘電率のため再び占有されることになる。これらのアクセプター型単位の総数が現象論的解析によって N_s と見積もられると解釈できる。また、粒界酸化によって下降した中性 Fermi 準位の深さが、見かけ上の E_s を与えると考えられる。すなわち Fig. 3-10 に得られた E_s と N_s の同時に増大する傾向は、結晶粒界の酸化によって解釈することができる。

以上のように本研究で得られた試料における PTCR 特性の発現は、単純に粒界性格に関連した粒界原子構造の相違に帰属されるべきものではなく、粒界酸化の度合いを通して影響を受けているものと考えられる。一般に整合な結晶粒界ほど粒界拡散が遅くなるということが実験的に認められている [37]。従って、粒界整合性に影響を受けた酸素イオンなどの拡散の度合いが結晶粒界ごとに異なった PTCR 特性の原因であると結論される。

3.5. 結論

0.1mol%Nb 添加 BaTiO_3 の粗大結晶焼結体を切り出すことによって得られた双結晶試料中で $R-T$ 特性の直接測定を行った。得られた PTCR 特性に対して CRLP による粒界整合度評価、およびポテンシャル障壁モデルの現象論的取り扱いにより以下の結論を得た。

1. CRLP の粒界整合度指標を用いることで、低い Σ 値を持つ CSL 粒界のみならずランダム粒界においても粒界の整合性が定義でき、その整合性が減少するにつれて PTCR 特性が増大する傾向を得た。また、解析に用いたパラメータ $|\mathbf{g}| \leq 3\alpha^*$ は、一

般粒界における粒界整合度が、低指数面一致の度合いによって与えられることに対応している。

2. 高分解能電子顕微鏡法による観察によれば、結晶粒界には、数 100nm 程度の厚みに相当する第二相は観察されず、半導体-絶縁体-半導体 (*n-i-n*) モデルにおける絶縁層には、格子欠陥の分布が重要な役割を果たしているものと考えられる。
3. *R-T* 特性からポテンシャル障壁に関するパラメータの評価を行ったところ、粒界酸化の度合いが、結晶粒界ごとの PTCR 特性の違いの原因であることが示唆された。この粒界酸化の進行の違いが粒界性格の影響を受けているものと考えられる。

参考文献

- [1] P. Gerthsen and B. Hoffmann, "Current-Voltage Characteristics and Capacitance of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *Solid State Electron.*, **16** [6], 617-22 (1973).
- [2] H. Nemoto and I. Oda, "Direct Examinations of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [7-8], 398-401 (1980).
- [3] M. Kuwabara, K. Morimo, and T. Matsunaga, "Single-Grain Boundaries in PTC Resistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [4], 997-1001 (1996).
- [4] K. Hayashi, T. Yamamoto, and T. Sakuma, "Grain Orientation Dependence of the PTCR Effect in Niobium-Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [6], 1669-72 (1996).
- [5] J.-H. Lee, S.-H. Kim, and S.-H. Cho, "Valence Change of Mn Ions in BaTiO₃-Based PTCR Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [10], 2845-48 (1995).
- [6] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [10], 484-90 (1964).
- [7] G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron.*, **7**, 895-903 (1964).
- [8] B. Huybrechts, K. Ishizaki, and M. Takata, "Experimental Evaluation of the Acceptor-States Compensation in Positive-Temperature-Coefficient-Type Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [3], 722-24 (1992).
- [9] B. M. Kulwicki and A. J. Purdes, "Diffusion Potentials in BaTiO₃ and the Theory of PTC Materials," *Ferroelectrics*, **1**, 253-63 (1970).
- [10] H. Ihrig and W. Puschert, "A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain-Boundary Resistivities of *n*-doped BaTiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **48** [7], 3081-8 (1977).
- [11] T. Yamamoto and T. Sakuma, "Simulation of PTCR Effect by Heywang's Model"; pp. 463-466 in Proceedings of International Conference on Electronic Ceramics and Applications, ELECTROCEAMICS V., University of Aveiro, Portugal, 1996.
- [12] J. Kim, R. Roseman and R. C. Buchanan, "Microstructural Effects on Conductivity in Donor

- Doped BaTiO₃," *Ferroelectrics*, **177** [5], 255-71 (1996).
- [13] G. H. Jonker, "Equilibrium Barriers in PTC Thermistors"; pp. 155-66 in Advances in Ceramics, Vol. 1, *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, Edited by L. M. Levinson, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
- [14] J. Daniels and K. H. Härdtl, "Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics: Part I. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res. Rep.*, **31**, 489-504 (1976); J. Daniels, "Part II. Defect Equilibria in Acceptor-Doped Barium Titanate," *ibid.*, **31**, 505-15 (1976); D. Hennings, "Part III. Thermogravimetric Investigations," *ibid.*, **31**, 516-25 (1976); R. Wernicke, "Part IV. The Kinetics of Equilibrium Restoration in Barium Titanate Ceramics," *ibid.*, **31**, 516-25 (1976); J. Daniels and R. Wernicke, "Part V. New Aspects of An Improved PTC Model," *ibid.*, **31**, 544-59 (1976).
- [15] G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, and R. E. W. Casselton, "PTCR Effect in BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [10], 555-8 (1985).
- [16] Y.-M. Chiang and T. Takagi, "Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3278-85 (1990); "II, Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors," *ibid.*, 3286-91.
- [17] S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: I, Theory," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3391-97 (1990); "II, Experimental Evidence," *ibid.* 3398-406; "III, Microstructure and Electrical Properties," *ibid.* 3407-15; "IV, Internal Boundary Layer Devices" *ibid.* 3416-21.
- [18] H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, G. J. Russell, and J. Woods, "The Effect of Mn on the Positive Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Donor-Doped BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [9], 4530-5 (1988).
- [19] S. Jida and T. Miki, "Electron Paramagnetic Resonance of Nb-doped BaTiO₃ Ceramics with Positive Temperature Coefficient of Resistivity," *J. Appl. Phys.*, **80** [9], 5234-9 (1996).
- [20] T. Miki, A. Fujimoto, and S. Jida, "An Evidence of Trap Activation for Positive Temperature Coefficient of Resistivity in BaTiO₃ ceramics with Substitutional Nb and Mn as impurities," *J. Appl. Phys.*, **83** [3], 1592-603 (1998).
- [21] O. Eibl, P. Pongratz, and P. Skalicky, "Crystallography of (111) Twins in BaTiO₃," *Phil. Mag.*, **B**, **57**, 521-34 (1988).
- [22] D. J. Dingley and V. Randle, "Review: Microtexture Determination by Electron Back-Scatter Diffraction," *J. Mater. Sci.*, **27**, 4545-66 (1992).
- [23] D. G. Brandon, "The Structure of High-Angle Grain Boundaries," *Acta Metall.*, **14** [11], 1479-84 (1966).
- [24] W. W. Mullins, "Theory of Thermal Grooving," *J. Appl. Phys.*, **28** [3], 333-9 (1957).
- [25] S. Stemmer, P. Pirouz, Y. Ikumura, and R. F. Davis, "Film/Substrate Orientation Relationship in the AlN/6H-SiC Epitaxial System," *Phys. Rev. Lett.*, **77** [9], 1797-800 (1996).
- [26] Y. Ikumura and P. Pirouz, "Orientation Relationship in Large Mismatched Bicrystals and

- Coincidence of Reciprocal Lattice Points (CRLP)"; pp. 121-124 in Materials Science Forum, Vol. 207-209, Proceedings of the 7th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (Lisboa, Portugal, 1995). Edited by A. C. Ferro, Trans Tech Publications, Zurich-Uetikon, Switzerland, 1996.
- [27] P. Pirouz and Y. Ikuhara, "On Epitaxy and Orientation Relationship in Physisorption"; pp. 107-15 in *Interface Science and Materials Interconnection*, Proceedings of the 8th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (Toyama, Japan, 1996). Edited by Y. Ishida, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1996.
- [28] N. A. Gjostein and F. N. Rhines, "Absolute Interfacial Energies of [001] Tilt and Twist Grain Boundaries in Copper," *Acta Metall.*, **7** [5], 319-30 (1959).
- [29] G. C. Hasson and C. Goux, "Interfacial Energies of Tilt Boundaries in Aluminum. Experimental and Theoretical Determination," *Scripta Metall.*, **5**, 889-94 (1971).
- [30] M. L. Mecartney, R. Sinclair, and G. J. Ewell, "Chemical and Microstructural Analyses of Grain Boundaries in BaTiO₃-Based Dielectrics," pp. 207-14, *ibid.* to Ref. 13
- [31] H. Saito and Y. Ishida, "The Effect of Boundary Structure on the Diffusion of Tin and Chromium along the Grain Boundaries of Pure Iron," *Japan Inst. Met.*, **44** [2], 215-9 (1979).
- [32] S. Yamaura, Y. Igarashi, S. Tsurekawa, and T. Watanabe, "Structure-Dependent Intergranular Oxidation in Ni-Fe Polycrystalline Alloy," *Acta Mater.*, **47** [4], 1163-74 (1999).
- [33] P. H. Pumphrey, "A Plane Matching Theory of High Angle Grain Boundary Structure," *Scripta Metall.*, **6**, 107-14 (1972).
- [34] D. H. Warrington and M. Boon, "Ordered Structures in Random Grain Boundaries; Some Geometrical Probabilities," *Acta Metall.*, **23** [5], 599-607 (1975).
- [35] J. Petit, M. Lannoo, and G. Allan "Coupling between Two Dangling Bonds in Polycrystalline Silicon," *Phys. Rev. B*, **35** [6], 2863-6 (1987).
- [36] W. Seifert, G. Morgenstern, and M. Kittler, "Influence of Dislocation Density on Recombination at Grain Boundaries in Multicrystalline Silicon," *Semicond. Sci. Technol.*, **8** [9], 1687-91 (1993).
- [37] X.-M. Li and Y.-T. Chou, "High Angle Grain Boundary Diffusion of Chromium in Niobium Bircrystals," *Acta Mater.*, **44** [9], 3535-41 (1996).

第4章 PTCR 特性の結晶粒界面方位依存性

4.1. 緒言

前章では、粒界相対方位関係 (misorientation) と PTCR 特性との関連性について議論を行った。結晶粒界を方位によって記述する際のパラメータとしては、この粒界相対方位関係と共に粒界面方位 (orientation of boundary plane) がある。これらのパラメータはそれぞれ 3 と 2 の合計 5 つの自由度を持つ。第 3 章では、前者のみしか考慮していないと言う点で不完全であった。

粒界エネルギーは、しばしば特定の回転角周りに連続的に回転させた一連の双結晶を用いて測定されており、粒界相対方位関係と同時に粒界面方位の影響の検討がされている。これらの研究は総説によってまとめられている[1]。ごく最近、Lejček ら[2]は bcc 鉄の一連の[100]傾角粒界で、種々の粒界傾斜 (boundary inclination) を持つ双結晶を用いて粒界偏析を双結晶実験によって調べた。その結果、回転角によらず(011)面を持つ粒界の特殊性が示され、粒界面方位の影響が明確になりつつある。

結晶粒界の巨視的な 5 つのパラメータを方位の制御されていない任意の結晶粒界において実験的に決定するには、多くの困難を伴う。多結晶体の測定では通常、試料表面での粒界位置しか得られず粒界面方位は決定できない。反射電子線回折 (EBSD) 法は結晶粒の方位ならびに結晶相対関係を精密かつ勘弁に測定できる手法であるが、粒界面方位を決定するには特別な工夫がいる[3]。本論文では、ここまでに 0.1mol%Nb 添加 BaTiO₃ において、ウエファー状の焼結体中に粒径が 1mm オーダーの粗大結晶粒を育成する手法を確立したことを示し、その試料を用いて、PTCR 特性の評価を行ってきた。この試料中では、粗大結晶粒間に形成される結晶粒界は、試料の両面に表出しているため、結晶粒界面の巨視的な方位を測定することが可能である。また、単一粒界での直接測定には数 100 μm の幅があれば十分であることから、同一の結晶粒界中で複数の領域で直接測定が可能である。

本章では、ここまでに得られた粗大結晶粒を巨視的に異なった面方位を持つ領域に分割して直接測定を行うことで、結晶粒界の 5 つの巨視的なパラメータからの PTCR 特性への影響について検討を行う。また、ここで用いる試料は同一の結晶相対方位関係を持つもの同士で比較が行えるという点で、これまでの研究にない特徴を有している。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試料の作成方法および電気特性測定

第2章および第3章で用いた試料と同様に0.1mol%Nb添加BaTiO₃を対象とした。Fig. 2-1(a)に示した粗大結晶粒からなるウエファーを作成する手順までは、2.2.1 節に記述したとおりである。このウエファー中で結晶粒界幅が1mm ~ 2mm 程度のものでかつ2~3 個の粒界面からなる巨視的なファセットを形成しているものを選択した。このような結晶粒界を Fig. 4-1 に模式的に示したように、2~4 個の領域にダイヤモンド・カッターを用いて分割した。個々の分割された領域を以後「断片」と呼ぶ。これによって、同一の結晶粒界において異なった結晶粒界面方位を持つ場合の影響を直接評価することが可能となる。

測定系には、Fig. 2-2 に示したものをを用いた。電極として、直径25 μ m のPt線(フルヤ金属製)の先端にオーミック接合が得られるAg-In/Ga ペースト(デメトロロン製)を試料の上部表面に取り付け試料台を昇温することで焼き付けた。抵抗-温度(R - T)特性を第2章、および第3章と同一の条件で10 粒界、合計24 個の断片において測定した。

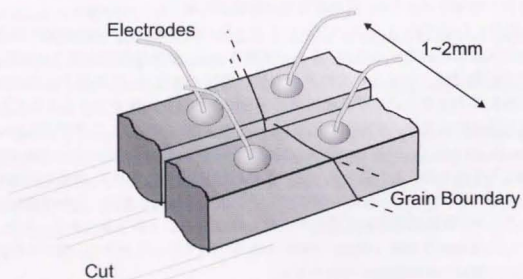


Fig. 4-1 Schematic illustration of the boundary segments divided from a same grain boundary.

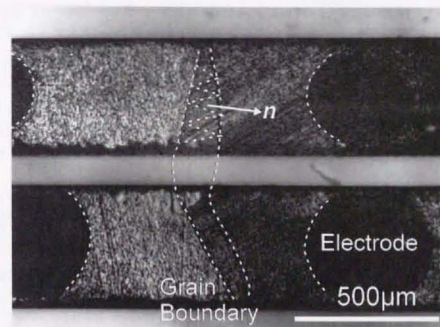


Fig. 4-2 Double printed optical micrograph taken from both sides of a specimen. The normal direction n of boundary plane is estimated at seven triangle areas in every divided segments of a specimen.

4.2.2. 結晶方位解析

SEM(日本電子製 JSM-5310)中で得られた反射電子線回折(electron backscatter diffraction: EBSD) [3]パターンを OIM (Orientation Imaging Microscopy) system (TexSEM Laboratories, Inc. 製)で取得・解析して個々の結晶粒の方位を決定した。方位解析に伴う誤差は 0.5°程度である。

結晶粒界面の法線方向並びに面指数は以下の手順で求めた。まず、試料の両面を光学顕微鏡を用いて撮影した。得られた写真をスキャナーでコンピュータに取り込み、裏側を撮影した写真を反転して表側の写真に重ね合わせるにより Fig. 4-2 に例を示したような写真を得ることができる。この写真上で断片ごとに試料の表面・裏面上の粒界位置を交互に 9 点とり、座標をデジタイザーで読みとった。これによって断片ごとに、試料表面に頂点が位置する粒界面上の三角形を 7 個ずつ想定することができる。試料の厚みをあらかじめ測定しておくことで、各々の三角形の面ごとに法線方向 n を定義・決定することができる。この様な手順で各断片ごとに局所的な 7 個の法線方向の組のデータを得る。

粒界の両側の結晶の方位は EBSD 法で決定されているので、結晶粒の方位データと $n = (n_1, n_2, n_3)$ から結晶粒界面の面指数 hkl を決定することができる。EBSD 測定の際に SEM 写真を撮影しておくことで、結晶粒界面方位解析における撮影時での試料セッティングのずれを補正した。EBSD 解析の結果、例えば結晶粒の方向余弦(u, v, w)の組としてデータが得られるので、 hkl は以下のようにして計算される。

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{RD} & u_{TD} & u_{ND} \\ v_{RD} & v_{TD} & v_{ND} \\ w_{RD} & w_{TD} & w_{ND} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (4-1)$$

EBSD 法は、集合組織の解析にしばしば用いられるため結晶粒の方向余弦は慣例的に圧延方向、垂直方向、板面方向(rolling direction, transverse direction, normal direction: RD, TD, ND)と呼ばれる[4]。得られた粒界面方位の誤差は、双晶粒界での測定結果から 5°程度と見積もられた。

4.3. 結果

4.3.1. 抵抗-温度特性

各断片において、大きく異なった PTCR 特性を示した粒界の R - T 特性の例を Fig. 4-3(a)に示す。このように、同一の結晶粒界であっても巨視的なファセットの異なる領域で PTCR 特性が異なるという事実は、結晶粒界ポテンシャル障壁の形成が結晶相対

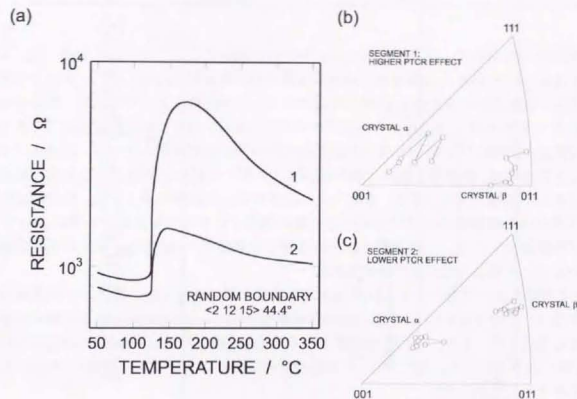


Fig. 4-3 Example of resistance-temperature characteristics for different segments of a same grain boundaries (a). Plot of normal direction of boundary plane with higher (b) and lower (c) magnitude of PTCR effect.

Table 4-1 Misorientation Data Determined by EBSD.

Notation	Misorientation (Axis-angle pair)	Σ value	Deviation angle from exact CSL
○	<8 8> 37.0°	7	2°
△	<7 8> 38.9°	7	4°
▽	<1 5 14> 42.6°	~37	3°
□	<2 12 15> 44.4°	Random	—
◇	<2 4 7> 52.2°	Random	—

方位関係のみならず、結晶粒界面方向にも同様に依存することを示している。Fig. 4-3(a), (b)には、それぞれの断片中の粒界面法線方向の解析結果を示した。プロットに際しては、逆極点図の表記法と同様の形態でステレオ投影法によって示した。粒界を挟んだ2つの結晶粒それぞれから方位データが得られる。また、線で結ばれたデータ点の分散は、巨視的ファセット内での面方位の局所的な変動を示している。巨視的ファセットの形成は、熱処理の際に比較的粒界エネルギーの低い粒界面をとる方向で粒成長が進んだ結果と考えられる。ただし、本研究で用いた試料の多くには、粗大粒間に取り残された微細結晶粒が二相粒子と同様の機構で粒界をピン留めする事によって、半ば強制的にファセットが導入されている様子が見受けられた。Fig. 4-2 の下側の断片の上部にそのような形跡が認められる。

R-T 特性において断片ごとに大きな PTCR 特性の違いを示した上位5つの結晶粒界の方位データを Table 4-1 に示す。回転軸-回転角対(axis-angle pair)は、最小回転角の条件から選択した。また、第3章と同様にして Brandon の条件から CSL 粒界の選定並びに Σ 値の決定を行った。また、同一の結晶粒界の各断片においてほぼ同様の PTCR 特性を示すものもあった。

4.3.2. 結晶相対方位差による影響

まず、結晶粒界面方位は度外視して結晶相対方位差のみの観点から解析を行った。最小回転角の条件から決定した回転角(rotation angle) ω に対して、PTCR 特性大きさをプロットしたものが Fig. 4-4 である。ここで PTCR 大きさは第3章と同様にして Fig. 4-3 に示したように定義した。線で結ばれたデータは同一の結晶粒界の異なる断片において得られた結果を示している。 $\Sigma 3$ および $\Sigma 7$ 粒界を除いたランダム粒界においては、 ω の増大と共に PTCR 特性が増大する傾向が若干あるように見受けられるが、この傾向は必ずしも明確ではない。

3章で導入した CRLP による粒界整合性評価の指標は、結晶相対方位差のみを考慮したものである。本章で得られた結果についても同様にして CRLP による評価を行った。これを Fig. 4-5 に示す。評価に用いた条件は、 $|g| \leq 3\sigma^*$, $r^* = 0.2\sigma^*$ である。本章での測定は試料表面上に電極を形成した異なった測定形態を用いているため、必ずしも

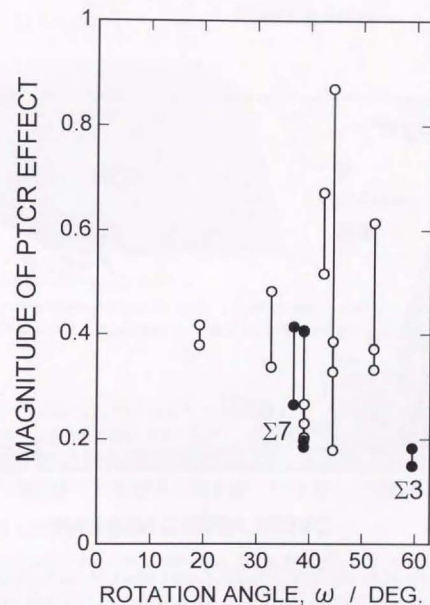


Fig. 4-4 Plot of the magnitude of the PTCR effect for 0.1%Nb-doped BaTiO₃ against rotation angle ω . Circles connected with lines indicate the data for same grain boundaries.

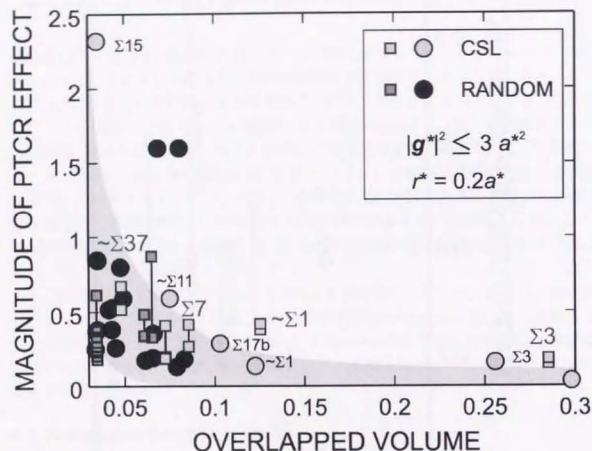


Fig. 4-5 A plot of the magnitude of the PTCR effect against calculated overlapped volume V by the criterion of coincidence of reciprocal lattice points (CRLP). Circles are replotted from Fig. 3-8. Squares are data obtained from the present study.

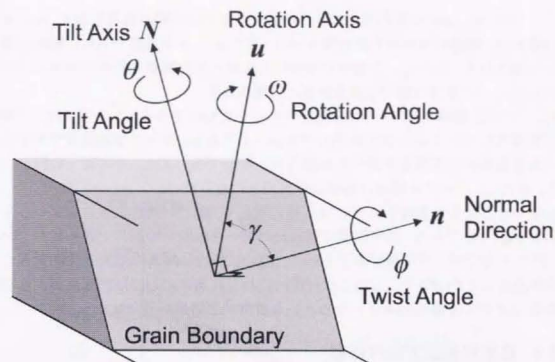


Fig. 4-6 A illustration defining the angle γ . Total rotation operation is divided into two rotation operations: tilt rotation about tilt axis N and twist rotation about normal direction n .

定量性については保証されていないが、二つの結果は同一の傾向を示すと考えられる。CRLP では同一の重なり体積に評価されても、粒界面方位の影響は考慮されず、異なる PTCR 特性が得られる事になる。CRLP 評価でのデータのばらつきの要因として、異なる 5 つの巨視的自由度を全て考慮できない点にあると考えられる。

4.3.3. 傾角・ねじれ角分離による解析

結晶相対方位関係と共に粒界面方位についての影響を解析する。ただし粒界の巨視的自由度は 5 あるので、これらについて全て同時に考慮することはほぼ不可能である。そこで、これまでに双結晶における粒界特性-粒界性格関係の評価にしばしば用いられているように、傾角(tilt angle) θ ・ねじれ角(twist angle) ϕ の分離によって評価を行うことにする。傾角およびねじれ角は Lange の式[6]を用いて粒界面法線方向 n 、回転軸方向 u および回転角 ω から求めることができる。

$$\sin(\theta/2) = \sin \gamma \sin(\omega/2) \quad (4-2)$$

$$\sin(\phi/2) = \frac{\sin(\omega/2)}{\sqrt{1 + \tan^2 \gamma \cos^2(\omega/2)}} \quad (4-3)$$

ここで γ は、Fig. 4-6 の模式図中に示したように u と n の間の角度を表す。 u と n が平行であれば、純粋な対称ねじれ粒界となる。また u と n が垂直であれば純粋な傾角粒界と分類される。ただしこの場合は対称傾角粒界と非対称傾角粒界の両方が含まれる。これらの二つの極限の間では混合粒界に分類される。

Fig. 4-7 は、傾角-ねじれ角の分離結果を示したものである。この図では、各断片ごとに見積もられた7点の方位を全てプロットしてある。同一の結晶粒界でのデータは同一の結晶相対方位関係を持つため異なった断片であっても、ほぼ同一の円上に分布する。ただし、この円の形状は厳密には真円とはならない。

以上のようにして見積もった θ , ϕ の値に対して、PTICR 特性大きさをプロットしたものが Fig. 4-8 である。図中の線で結ばれたデータは同一の断片で得られたことを表す。データの分布には分散があるものの、PTICR 特性は傾角の増大と共に大きくなる傾向があることが分かる。これとは対照的にねじれ角に対しては回転角が大きな粒界であるほど PTICR 特性が小さくなるという特徴的な結果が得られた。

4.3.4. 結晶粒界面方位の影響

Fig. 4-9 は、結晶粒界面法線方向を PTICR 特性の大きさに応じて色分けしてプロットしたものである。 $\{111\}$ 面付近では PTICR 特性が小さい傾向があるが、これについては $\Sigma 3\{111\}$ による影響が強いと思われる。この図を見る限りでは、PTICR 特性に対する粒界面方位の影響は $\{111\}$ 面を除けば、見い出すことができない。

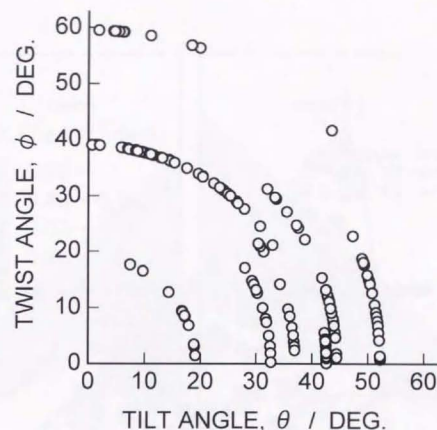


Fig. 4-7 Tilt and twist angles calculated from the orientation data of the present specimens.

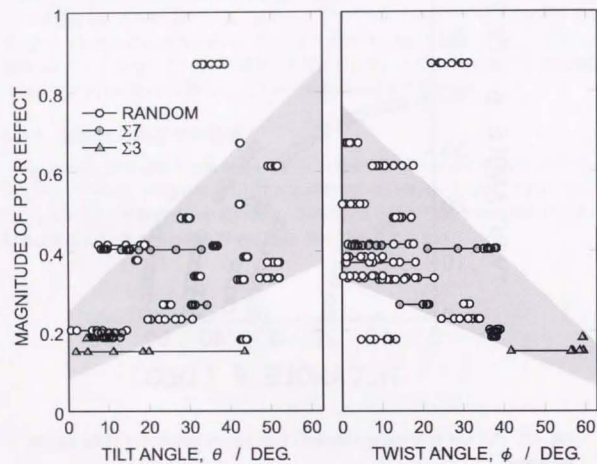


Fig. 4-8 Dependence of the magnitude of the PTCR effect on tilt and twist angles.

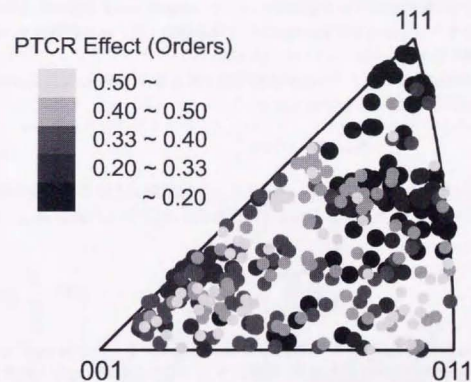


Fig. 4-9 Relation between the magnitude of the PTCR effect and the normal direction of grain boundary plane.

4.4. 考察

4.4.1. PTCR 特性と傾角・ねじれ角の間の相関性

同一の結晶相対方位関係を持つ結晶粒界であっても、粒界面方位によって PTCR 特性が大きく異なる場合があることが実験結果で示された。また、傾角・ねじれ角分離の結果、傾角成分が大きいほど、またねじれ成分が大きいほど PTCR 特性が発現するという傾向を得た。本節では以上の様な結果が得られた原因について考察する。

Nakamichi[5]は、帯酸精製した Al 双結晶の粒界抵抗を超伝導量子干渉計(SQUID)を用いて測定した結果、粒界抵抗は粒界転位モデルによって得られる転位密度によって定量的に記述できることを示した。本研究においても同様にして、粒界転位モデルから定量評価の検討を行った。

相対方位関係が回転軸 u のまわりの ω の回転で表される場合、粒界の Burgers ベクトルの総量は Frank の式によって表される[5, 6]。

$$B_{\text{total}} = (r \times u) 2 \sin\left(\frac{\omega}{2}\right) \quad (4-4)$$

ここで、 r は粒界面上の任意の単位ベクトルを表す。 r を回転軸 u と粒界面法線方向 n と垂直に選ぶことによって、 B_{total} は以下のように傾角成分 B_{tilt} とねじれ成分 B_{twist} に分離される[6]。

$$\begin{aligned} B_{\text{total}} &= B_{\text{tilt}} + B_{\text{twist}} \\ &= 2n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2N \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \end{aligned} \quad (4-5)$$

ここで、 N は傾角回転軸を表す。 n は傾角回転軸に垂直であるから、 $2n \sin(\theta/2)$ は Burgers ベクトルの傾角成分の総量を表す。同様に N はねじれ回転軸すなわち粒界面法線方向 n に垂直であり、 $2N \sin(\phi/2)$ は Burgers ベクトルのねじれ成分を表す。 n に平行な Burgers ベクトル b_{edge} をもつ刃状転位と N に平行な Burgers ベクトル b_{screw} をらせん転位を選ぶと、それぞれの Burgers ベクトルの成分から以下の粒界転位密度 N を導くことができる[5]。

$$N_{\text{edge}} = (2a/b_{\text{edge}}) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4-6)$$

$$N_{\text{screw}} = (4a/b_{\text{screw}}) \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (4-7)$$

ここで添え字 edge, screw は刃状転位とらせん転位を意味する。また a は格子定数を表す。らせん転位については、 b_{screw} と垂直で同じ長さの Burgers ベクトルとの対で表

記されるため係数に 2 が掛かる。以上の表記を用いれば結晶粒界が特定の刃状転位とらせん転位によって構成されているという仮定の基で、粒界転位の密度からの定量的な評価を行うことができる。

PTCR 特性の変化幅 $M = \log(R_{\text{min}}/R_{\text{max}})$ が、Eq. 4-5-7 と同様の形で表されると仮定すると、

$$M = 2A \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) + 2B \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) + C \quad (4-8)$$

となる。ここで、 A, B は定数、 C は単結晶で実験上測定される抵抗率変化を表しておりほぼゼロの値をとる。 M の値自身が粒界転位モデルにおける Burgers ベクトルの総量に単純に比例するという根拠を明確に与えることができないが、Fig. 4-8 に示された結果を見る限りでは、Burgers ベクトルの総量が M の対数や指数として表されるよりも、一次関数として表す方が自然に思われる。測定されたデータから A, B の値を Fig. 4-10 に示したように、 $(M-C)/\sin(\phi/2)$ 対 $\sin(\theta/2)/\sin(\phi/2)$ および $(M-C)/\sin(\theta/2)$ 対 $\sin(\phi/2)/\sin(\theta/2)$ プロットを一次関数で最小二乗フィッティングする事で求めた、求められた値を Table 4-2 に示した、 $A = 0.45 \pm 0.5$, $B = 0.15 \pm 1.0$ の値が妥当であると考えられ、傾角成分の寄与がねじれ成分よりも大きいことを示している。

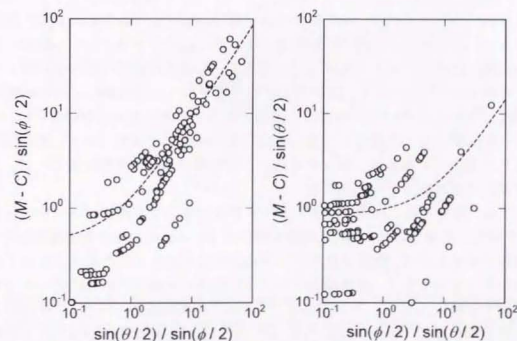


Fig. 4-10 Logarithmic plots of $(M-C)/\sin(\phi/2)$ versus $\sin(\theta/2)/\sin(\phi/2)$ and $(M-C)/\sin(\theta/2)$ versus $\sin(\phi/2)/\sin(\theta/2)$. Dashed curves are obtained by least-square fitting.

Table 4-2 Values of A and B Estimated from the Tilt and Twist Angle Dependence of the Magnitude of PTCR Effect.

	A	B
$(M - C) / \sin(\phi/2)$ vs. $\sin(\theta/2) / \sin(\phi/2)$	0.86	0.43
$(M - C) / \sin(\theta/2)$ vs. $\sin(\phi/2) / \sin(\theta/2)$	0.85	0.13
Average	0.86	0.28

単位長さの刃状転位およびらせん転位による PTCR 特性 M への寄与をそれぞれ M_{edge} , M_{twist} とすると A, B の値は以下の様に表される。

$$A = M_{\text{edge}} \frac{a}{b_{\text{edge}}} \quad (4-9)$$

$$B = M_{\text{twist}} \frac{a}{b_{\text{twist}}} \quad (4-10)$$

従って, $A = 0.45, B = 0.10$ の値より $M_{\text{edge}} = 0.45(b_{\text{edge}}/a)$, $M_{\text{twist}} = 0.08(b_{\text{twist}}/a)$ が得られる。すなわち, 結晶粒界が同じ大きさの Burgers ベクトルからなる刃状転位と, らせん転位で構成されているとすれば, 刃状転位の方がらせん転位よりも遙かに PTCR 特性への寄与が大きいということになる。転位の性格の違いによるポテンシャル障壁の形成の度合いの違いは確かに考えられ得ることであり, 本研究の結果はそれを示唆していると考えられる。しかしながら, 以上のような傾角・ねじれ角分離による刃状転位・らせん転位の寄与の度合いの評価は常に適切であるとは言い難い。なぜならば, 一般の転位モデルは単純な刃状転位とらせん転位の重ね合わせで表現されず, 混合型の転位で表記されるからである[6]。転位の性格による粒界特性への影響に関しては, より詳細な研究が必要であると考えられる。

Fig. 4-11 は, 傾角・ねじれ角に対する PTCR 特性大きさを 3 次元プロットしたものである。同時に, 見積もられた A, B の値を用いて Eq. 4-8 による曲面を描画した。データの分散があるものの, 測定されたデータはおおよそ図に示した曲面に沿って分布するとみなすことができる。傾角軸側からグラフを見ると傾角の増大に従って, PTCR 特性が増大する傾向を見ることが出来る。一方ねじれ角軸側から見ると, 局面を上面を正面に見る形になる。今回の測定では, $\omega > 15^\circ$ 以上の小角粒界に分類される粒界はなく, 全てが大角粒界に分類される。従ってねじれ角が小さいほど傾角が大きくなる傾向があるために見かけ上, ねじれ角に対する PTCR 特性大きさについて負の相関性が観測されたものと考えられる。仮に小角粒界のデータが得られたならば, Fig. 4-7(b)中の $\phi = 0$ 付近における分布は広く分散すると予想される。

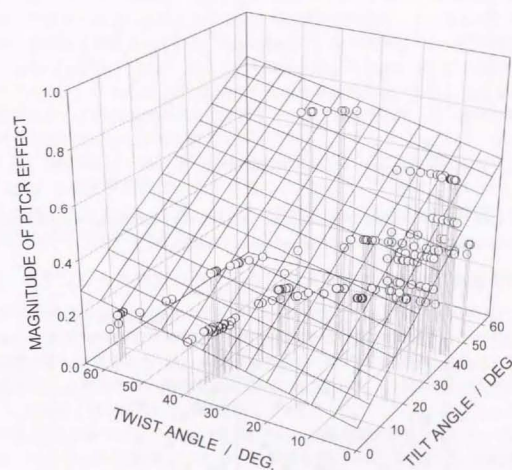


Fig. 4-11 Three dimensional plot of the magnitude of the PTCR effect against tilt and twist angles. Circles denote measured data. Curved surface is calculated from Eq. 4-8 and the estimated values A and B in Table 4-2.

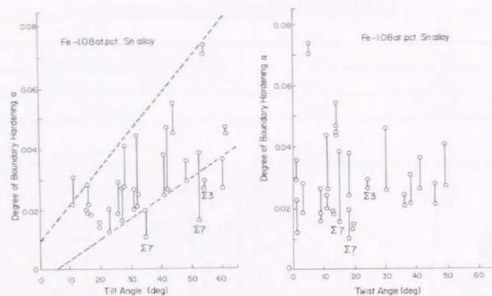


Fig. 4-12 Misorientation dependence of grain boundary hardening in alpha iron-1.08 at.% tin alloy as a function of tilt (a) and twist (b) angles [8].

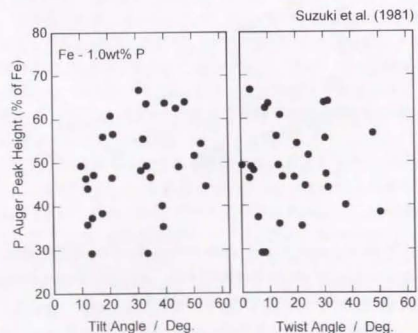


Fig. 4-13 Plot of P Auger peak height (% of Fe) against tilt (a) and twist angles (b) calculated from the data of Ref. 9 using the Lange's equation.

Table 4-3 Values of A and B Estimated from the Potential Barrier Parameters.

	A	B	A/B
Values for E_b (eV/orders)	0.13	0.02	6.5
Values for N_s (cm^{-2} /orders)	3.8×10^{13}	1.1×10^{13}	3.5

Fig. 4-12に過去にWatanabeら[8]によって測定された、1.08at% Sn添加Feにおける粒界硬化の傾角・ねじれ角依存性を示した。本研究と同様にして傾角に対する粒界硬化の強い依存性が観測されている。Watanabeらは、粒界硬化はSnの粒界偏析に伴うとしている。一方でねじれ角に対しては相関性が認められないが、若干負の相関性が見受けられる。また、Suzukiら[9]はFe-P合金の粒界偏析を調べた結果、Pの偏析は、相対方位に依存せず結晶粒界面方位に依存するという結論を得ている。彼等の得た結果を本研究で用いた手法で計算し直して再プロットしたものが、Fig. 4-13である。この図からも、分散があるもののPの偏析量は傾角に対して正の相関性をねじれ角に対しては負の相関性を見いだすことが出来る。従って、本研究で得られた結果は、BaTiO₃特有のものではなく、幾つかの立方晶材料の粒界特性-粒界性格関係に共通して見られる傾向であると言える。

4.4.2. ポテンシャル障壁パラメータにおよぼす傾角・ねじれ成分の影響

粒界障壁形成の要因に付いて明らかにするために、得られた $R-T$ 特性に関して、Heywangの現象論的な取り扱いを通して、粒界障壁に関するパラメータを求めた。手法は第3章と同様である。Fig. 4-14に本章で得られた $R-T$ 特性から見積もられた界面単位深さ E_b と界面単位状態密度 N_s の関係を示す。 E_b と N_s は同時に増大する傾向があり、これは第3章で得られた結果と同じである。

また E_b と N_s のパラメータについてEq. 4-8と同様の関係が成り立つとして、 A および B のパラメータを見積もった。これらの結果をTable 4-3に示す。 E_b と N_s 双方いずれの場合も B よりも A の値が大きく、傾角成分の方がねじれ成分の寄与が大きいことが分かる。 A/B の値を見ると特に E_b に対する傾角成分の寄与が大きい。このことは、傾角成分に対応する刃状転位がより深い準位を形成することを示していると解釈することができる。しかしながら、原因はむしろ E_b 、 N_s の両パラメータの果たず障壁高さの影響によるものと考えられる。Heywangの現象論的解釈によれば[10]、 E_b の増大は障壁高さの増大に直接結びつくものに対して、 N_s の増大は抵抗が最大値をとる温度を引き上げる作用しかない。また、3章でも述べたように N_s が自発分極で補償できる限界を超すと、Curie点以下の温度域での抵抗率が増大しPTCR大きさはそれほど増加しなくなる[11]。

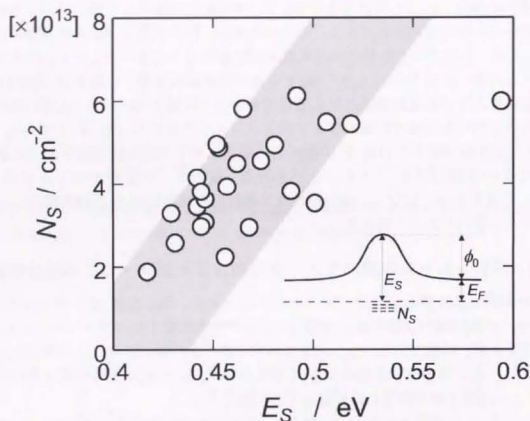


Fig. 4-14 A plot of the density of the interface states N_s against the energy depth of the states from the bottom of conduction band E_s estimated from the resistance-temperature characteristics using the phenomenological theory. The inset shows a potential barrier model.

共有結合結晶における粒界原子構造計算では、[001]軸周りの回転で得られる対称傾角粒界においてはバンド・ギャップ中に深い準位が現れない[12]のに対して、対称ねじれ粒界では、バンドが歪んだり切れたりすることによることに起因するギャップない準位が生じる[13]ことが示されている。このことは、共有結合性結晶ではねじれ粒界において粒界原子構造に起因する界面準位が形成される可能性を示している。本章で得られた結果はこれとは反対の傾向が得られていることから、PTCR 特性は粒界原子構造の乱れによるギャップ内準位に直接関連しないか、もしくはイオン性結晶における傾角・ねじれ粒界の幾何学的役割が共有結合結晶と異なることを示していることになる。

4.4.3. 結晶粒界面方位と傾角・ねじれ成分との相関性

本研究では、同一の結晶粒界から得られた断片において測定を行ったため、同一の相対方位関係を持つ結晶間における粒界面方位の影響の比較を行うことが出来る。そこで Table 4-1 に示した粒界について、相対的に大きな PTCR 特性を示した部分と、小さな PTCR 特性を示した部分のそれぞれの粒界面方位を調べた。これを Fig. 4-15 に示す。相対的に大きな PTCR 特性を示した方位は{111}付近を除いて広く分布している。一方相対的に低い PTCR 特性を示した方位は<111>晶帯を避ける形で分布している。また{111}付近は、Σ3{111}粒界に代表されるように相対的ではなく絶対的に PTCR 特性が低い領域であると考えることが出来る。<111>晶帯方向は、{111}面に垂直な方向であるから、粒界面が相対方位関係が同一であれば、その PTCR 特性の違いは{111}面に近い方位をとるかどうかによって現れることを示している。Fig. 4-9 および Fig. 4-15 に示した結果を考え合わせると、BaTiO₃ の PTCR 特性には{111}面を結晶粒界に取る場合の影響が強く現れ、他の指数の粒界面については実験上明確に影響が現れないと結論できる。

4.4.1 節で述べたように、本研究で得られた粒界の傾角成分およびねじれ成分に対する粒界特性との相関性は、BaTiO₃ 特有のものと言うよりむしろ、立方晶材料に共通して見られる傾向である様に思われる。従って、結晶構造の幾何学的理由によって、傾角・ねじれ角依存性について部分的に説明が可能であると考えられる。

Wolf [14]は、Cu の結晶粒界についていくつかのポテンシャルを用いた分子(格子)統計計算(lattice-statics calculation)を行うことによって、粒界の安定構造を求め、粒界エネルギーと粒界性格に関して系統的な研究を行った。Fig. 4-16 は得られた結果の一部を示したものである。Fig. 4-16(a)では、(100)と(111)面の対称ねじれ粒界の粒界エネルギー E^{GB} の回転依存性が示されている。大角粒界では、粒界エネルギーがほぼ平坦な変化を示す plateau region が現れその平均値は \bar{E}^{GB} と定義される。Fig. 4-16(b)では、 \bar{E}^{GB} の粒界面指数の依存性が示されている。この図から分かることは、(111)や(100)などの低指数面をとる大角ねじれ粒界では、他の一般的な結晶粒界に比べて低いエネルギーを持つと言うことである。Wolf は、粒界エネルギーは粒界における過剰体積に直接に起

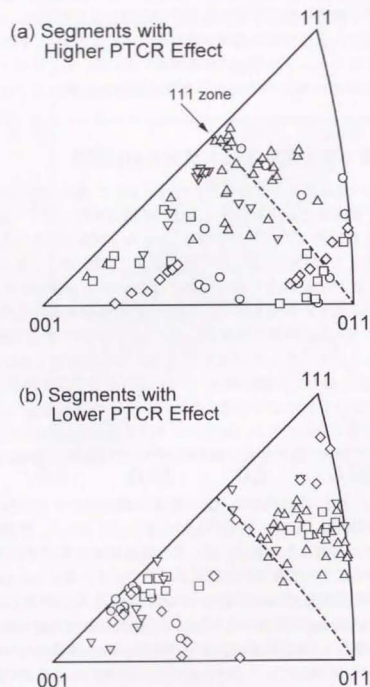


Fig. 4-15 Plot of the indexes of the grain boundaries which exhibits the markedly different magnitude of PTCR effect. Data of misorientation are indicated in Table 4-1

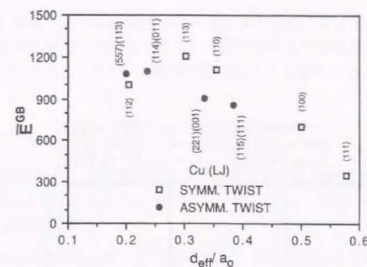


Fig. 4-16 Correlation between the average grain boundary energy \bar{E}^{GB} for high angle twist boundaries and the effective interplanar spacing d_{eff} [14].

因することを見出ししている。すなわち小角粒界では粒界転位の導入による過剰体積が粒界エネルギーに結びつくと考えられる。また、大角粒界では粒界転位が複雑に重なったり分解した結果、非常に乱雑な構造となり、過剰体積は粒界を挟んだ両側の結晶面の完全性に直接関連すると解釈される。

低指数格子面が結晶粒界を構成する場合の γ の値を算出した。この値を Fig. 4-17 に $\cos\lambda$ の形で示した。 $\cos\lambda$ が 0 の場合が純粋な傾角粒界に 1 の場合が純粋なねじれ粒界に相当する。 $\{001\}$ - $\{001\}$ 、 $\{111\}$ - $\{111\}$ 対称ねじれ粒界については、全てが純粋なねじれ成分で構成される。また $\{011\}$ - $\{011\}$ 対称ねじれ粒界についても 60° から 120° の間を除いて純粋なねじれ成分で構成され、低指数の対称ねじれ粒界はほぼ、傾角成分を持たないと言える。図中には、任意の粒界面方向を選ぶ際の $\cos\lambda$ 値の中間値と平均値を示した。この値から見て $\{001\}$ - $\{011\}$ 、 $\{001\}$ - $\{111\}$ 、 $\{011\}$ - $\{111\}$ 非対称ねじれ粒界では、傾角成分とねじれ成分がほぼ同じ割合か、むしろ傾角成分が多い事が分かる。

Wolf の結果では、 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 対称ねじれ粒界が他の粒界に比べて特殊性を示し、それ以降の高指数粒界では、一般的な粒界エネルギーを持つことが示されている。従って、このような低いエネルギーを持つ粒界は Fig. 4-17 で示された結果より、ほぼ純粋なねじれ粒界に分類されると考えて良い。Wolf が得たような低指数対称ねじれ粒界の特殊な性質が PTCR 特性にも適用できるとすれば、傾角・ねじれ角分離で得られた結果を説明できるものと考えられる。すなわち高角粒界の中で、粒界エネルギーが低い

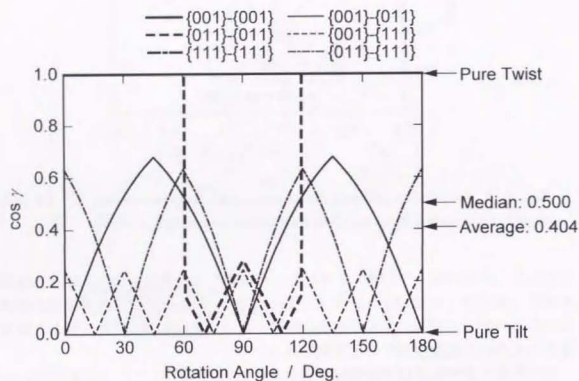


Fig. 4-17 Rotation angle dependence of $\cos \gamma$ for symmetrical and asymmetrical twist (plane matching) boundaries. The asymmetrical twist boundaries are obtained by a twist rotation of an asymmetrical combination of lattice planes about the common grain boundary normal.

故に PTCR 特性が小さい粒界については、ねじれ成分が大きく見積もられることになる。PTCR 特性と粒界エネルギーとの関連性については、詳細な検討が必要であるが、第3章での SEM 像による粒界溝観察の結果から見ても、密接に関連しているものと考えられる。

以上のように傾角・ねじれ角分離の含む幾何学的な理由によって、粒界特性依存性を解釈することが出来た。本研究で得られた粒界は全て大角粒界であったので、転位の性格を議論するよりも、上述した幾何学的理由による説明の方がより適切であると考えられる。

4.5. 結論

0.1mol%Nb 添加 BaTiO₃ の粗大結晶粒間に形成された巨視的ファセットについて R-T 特性の直接測定を行い、粒界の巨視的な 5 つのパラメータから相関性について議論した結果以下の結論を得た。

1. 同一の相対方位関係を有していてかつ異なった粒界面方位を持つ結晶粒界で、大きく異なった PTCR 特性が観測された。PTCR 特性発現のための粒界ポテンシャル形成は、結晶粒界面方位によって影響を受ける。
2. PTCR 特性の発現は結晶粒界の傾角と共に増大する。一方ねじれ角に対しては、見かけ上負の依存性を示す。これは、PTCR 特性の発現に対するねじれ角の依存性が傾角のそれに比べて小さいためである。また、この様な粒界性格-粒界特性の相関性は、BaTiO₃ の PTCR 特性のみならず、他の立方晶材料の粒界偏析などにも見受けられる共通の傾向である可能性が高い。
3. 結晶粒界面の影響は、{111}面に関連して観測され、他の格子面に対しては明確な影響を確認できない。
4. {111}、{100}のような低指数面で構成される結晶粒界は、傾角-ねじれ角分離を行うと、純粋なねじれ粒界と分類される場合が多い。観測された PTCR 特性の傾角・ねじれ角依存性については、低指数面粒界において PTCR 特性が発現しにくいという事を反映していると解釈できる。

参考文献

- [1] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, "On Geometric Criteria for Low Interfacial Energy," *Acta Metall.*, **35** [9], 2177-201 (1987).
- [2] P. Lejček, V. Paider and S. Hofmann, "Special [100] Tilt Grain Boundaries in Iron: A Segregation Study," *Mater. Sci. Forum.*, **294-296**, 103-106 (1999), Proceedings of the 9th International

- Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib98), Prague, Czech Republic, July 1998.
- [3] D. J. Dingley, and V. Randle, "Review-Microtexture Determination by Electron Back-Scatter Diffraction," *J. Mater. Sci.*, **27** [1], 4545-66 (1992).
- [4] *OIM Analysis for Windows User Manual*, TexSEM Laboratories, Inc., USA.
- [5] I. Nakamichi, "The Electrical Resistivity due to Grain Boundary and the Boundary Structure," *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A*, **54** [1], 49-84 (1990).
- [6] F. F. Lange, "Mathematical Characterization of a General Bicrystal," *Acta Metall.*, **15** [7-8], 311-8 (1967).
- [7] T. Watanabe, T. Murakami, S. Karashima, "Misorientation Dependence of Grain Boundary Segregation," *Scripta Metall.*, **12** [4], 361-5 (1978).
- [8] T. Watanabe, S. Kitamura, S. Karashima, "Grain Boundary Hardening and Segregation in Alpha Iron-Tin Alloy," *Acta Metall.*, **28**, 455-63 (1980).
- [9] S. Suzuki, K. Abiko, and H. Kimura, "Phosphorus Segregation Related to the Grain Boundary Structure in an Fe-P Alloy," *Scripta Metall.*, **15** [10], 1139-43 (1981).
- [10] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [10], 484-90 (1964).
- [11] B. Huybrechts, K. Ishizaki, and M. Tanaka, "Experimental Evaluation of the Acceptor-States Compensation in Positive-Temperature-Coefficient-Type Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [3], 722-24 (1992).
- [12] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata, and M. Kinoshita, "The Atomic and Electronic Structure of a <001> Tilt Grain Boundary in Si," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 3205-15 (1988).
- [13] E. Tarnow, P. Dallot, P. D. Bristowe, J. D. Joannopoulos, G. P. Francis, and M. C. Payne, "Structural Complexity in Grain Boundaries with Covalent Bonding," *Phys. Rev. B*, **42** [6], 3644-57 (1990).
- [14] D. Wolf, "Structure-Energy Correlation for Grain Boundaries in F.C.C. Metals—I. Boundaries on the (111) and (100) Planes," *Acta Metall.*, **37** [7], 1983-93 (1989); "II. Boundaries on the (110) and (113) Planes," *ibid.*, **37** [10], 2823-33 (1989); "III. Symmetrical Tilt Boundaries," *Acta Metall. Mater.*, **38** [5], 781-90 (1990); "IV. Asymmetrical Twist (General) Boundaries," *ibid.*, **38** [5], 791-8 (1990).

第5章 電子線誘起電流法によるポテンシャル障壁の評価

5.1. 緒言

走査型電子顕微鏡(SEM)中で、電子線を試料に照射した際に試料中に誘起される電流を測定することで、抵抗-温度特性や電流-電圧測定などからは得られない情報を得ることが出来る。さらには電子線の走査と測定電流を同期させることで誘起された電流を用いて結像する事も可能である。このような手法は電子線誘起電流法(electron beam induced current: EBIC)[1-25]と呼ばれる。多結晶 Si 太陽電池などでは、結晶粒界での再結合速度がその性能に強く影響するために、結晶粒界のポテンシャル障壁の評価手法として多くの研究が行われている[6]。また半導性セラミックス材料としては、添加物のない ZnO について Russell のグループによって精力的に測定が行われた[14-17]。

一方 PTC サーミスタにおける、測定例は非常に限られている。Russell と Leach は電極を接続した PTC サーミスタ多結晶体に電子線を照射し、電極線間を流れる吸収電流の変化をコントラストイメージとして観察することにより、粒界毎に抵抗の温度依存性が異なることを報告している[18, 19]。この他にも、EBIC とは手法が異なるものの SEM の二次電子像における電圧コントラストを用いて結晶粒界の高電界層を観察した例もある[26]。

EBIC による粒界ポテンシャル障壁の評価は、SEM 中で測定が行うことが出来るため、試料の微細組織や EBSD 法による粒界性格評価と組み合わせることで非常に有効な半導体セラミックス評価手法となり得ると考えられる。しかしながら特に PTC サーミスタにおいては、EBIC の有用性が生かされていると言えない。そこで、本章では、PTC サーミスタにおける EBIC 利用の可能性を探るために、最も単純な系である単一の結晶粒界での EBIC 測定の検討を行った。本論の前に、EBIC 法の技術的・理論的な面について概説を行う。

5.1.1. 電子線誘起電流法

試料に電子線を照射すると、価電子帯から伝導帯へ電子が励起され、電子-正孔対が生成される。通常この余剰電荷は緩和時間に従って次第に消滅していく。しかしながら余剰電荷が存在する位置に、例えば Schottky 接合などによる電場が存在すると、余剰電荷を収集して外部に電流として取り出すことが出来る。このような電流は charge collection 電流と呼ばれ、拡散距離や表面再結合速度などの種々の半導体の物

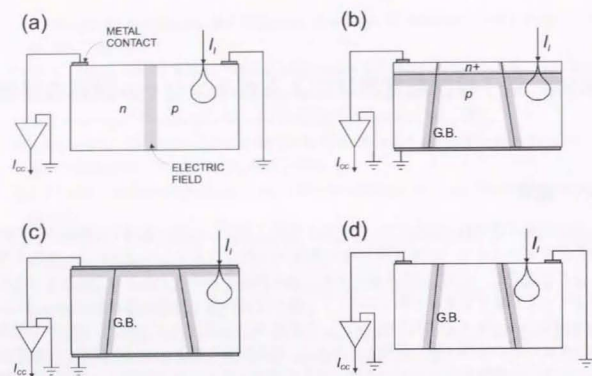


Fig. 5-1 Different geometries for observing EBIC with (a) the p - n junction perpendicular to the surface, (b) the p - n junction parallel to and the grain boundaries perpendicular to the surface, (c) the Schottky or MIS contact parallel to and the grain boundaries perpendicular to the surface, and (d) the grain boundaries perpendicular to the surface.

性値に関する情報を含む[1].

このような charge collection 電流を取り出すための測定形態は幾つか存在する。Fig. 5-1 はこれらを模式的に示したものである。(a)は、 p - n 接合界面の電場によって電流を収集する形態である[2-4]。また、(b)は、高濃度ドーピングした層で収集する形態である[5, 6]。また同様に(c)は Schottky 接合[9]や metal-insulator-semiconductor (MIS)接合[7, 8]を用いて収集する方法である。(d)は結晶粒界自体を電流収集源として用いるものである [10-17]。

Berz と Kuiken[3]は p - n 接合と垂直に電子線を照射することによって(Fig. 5-1(a)の形態) 緩和時間を測定する際に必要な少数キャリアの拡散問題の評価方法について報告している。彼らは表面と接合界面での少数キャリアの再結合を想定した問題を解くために鏡像法によって簡単に解が得られることを示した。これは実際のキャリア生成領域について表面と界面に対して対称な位置に仮想的なキャリア生成領域と消滅領域を想定して、それらの線形結合によって境界条件を満たす解が得られるというものである。その結果、表面および界面での再結合時間 τ_{s0} , τ_{GB} をゼロ、もしくは無

限大とした境界条件において、少数キャリアの濃度分布および charge collection 電流 J を計算することができる。電子線が接合界面から d の位置に照射されているときの J は、 $v_s = 0$ の極限では、

$$J = eG \exp\left(-\frac{d}{L}\right) \quad (5-1)$$

となる。また、 $v_s = \infty$ の極限では以下の式が得られる。

$$J = \frac{2}{\pi} eG \frac{h}{L} K_1\left(\frac{d}{L}\right) \quad (5-2)$$

ここで、 e は電荷素量、 G は単位時間あたりの生成キャリアの総数、 h は電子線照射によるキャリアの生成源の深さを表す。また K_1 は第二種変形 Bessel 関数である。以上の式は、電子線の照射によって生じた少数キャリア濃度 Δp が主キャリア濃度 n_0 に比べて十分小さい場合 $\Delta p \ll n_0$ に成り立つ。Berz と Kuiken は電子線の注入が非常に大きい場合の定式化も行っている。また、彼らは直線状の虚像キャリア生成項を設定することにより、有限の表面再結合速度を持つ場合の計算が可能であることも示している。拡散距離 L と拡散定数 D 、緩和時間 τ には以下の関係がある。

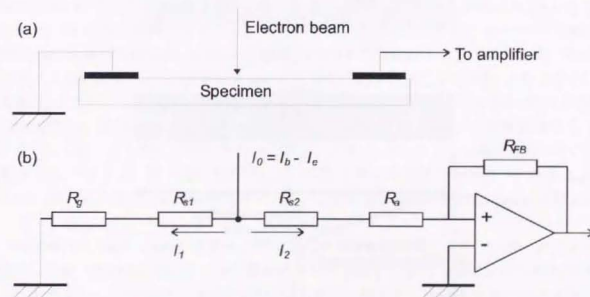


Fig. 5-2 Specimen configuration (a) and equivalent circuit (b) for REBIC mode imaging. R_g is the resistance from the left of the sample to earth, R_b is from the right of the sample to the amplifier input, I_0 is the beam current, I_e is the total emitted current, R_{s1} and R_{s2} are the specimen resistance to the left and right contacts from the beam impact point, and $R_{s1} + R_{s2} = R_{ss}$, the specimen resistance. The amplifier is shown schematically, with feedback resistance R_{FB} .

$$L = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\frac{\mu k T}{e}} \quad (5-3)$$

ここで k は Boltzmann 定数, μ はキャリアの移動度, T は温度である。緩和時間 τ は材料の評価にしばしば用いられる重要なパラメータである。

Sundaresan ら[20]や Donolato[6]は表面に p - n 接合を形成した多結晶 Si において境界での再結合速度および拡散距離を評価している。(Fig. 5-1(b)の形態)このような場合でも、表面や p - n 接合界面を結晶粒界などに置き換えて同様の解析が可能である。同様にして、Schottky 接合[9]や MIS 接合[7, 8]を用いて収集する方法も盛んに試みられた。(Fig. 5-1(c)の形態)また、結晶粒界自体を電流収集源として用いる手法が Palm と Alexander [10-12]によって Si 結晶粒界を対象に行われた。(Fig. 5-1(d)の形態)この様な測定形態は ZnO にも適用されており[14-17]、本研究でも同様に単一の結晶粒界を挟んだ電極間での測定を行う。

Russell と Leach は、多結晶 PTC サーミスタに二つの電極を接続して、電極線間

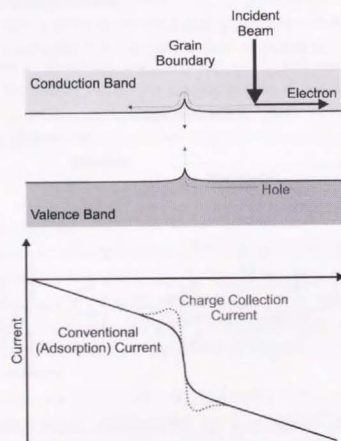


Fig. 5-3 (a) Schematic illustration of the band diagram showing the current flow for the injected electron and the exited hole by the incident beam and (b) corresponding EBIC signal against the position of the irradiation.

を流れる吸収電流の変化(remote electron beam induced current)をコントラストとして結像することで、結晶粒界が高抵抗であると観察した[18, 19]。このときの測定形態と等価回路を表した模式図を Fig. 5-2 に示した。実際の測定では、粒界ポテンシャル障壁の電場による charge collection 電流と、ポテンシャル障壁が高抵抗であるために二つの電極に分断されて流れる吸収電流が重畳して観察される(Fig. 5-3)。本研究では、charge collection 電流のみに注目するが、非常に高抵抗である試料の測定では吸収電流による評価が有効であると考えられる。

EBIC は様々な材料に適用されつつあり、近年ではモンテカルロ・シミュレーション[25]や Shockley-Read-Hall 統計を用いたより厳密な解析が試みつつあり[20-22]、理論的方面からの完成度が高まりつつある。また、STEM による EBIC 測定[24]や粒界性格と粒界軌位との関連性を評価した報告[23]もなされている。

5.2. 実験方法

5.2.1. 試料の作成

水熱合成法によって作成された、市販の高純度 BaTiO₃ 粉末(堺化学製 BT01)を出発原料として用いた。ドナー添加物としては Nb⁵⁺を選択した。BaTiO₃に対して 0.1mol% 相当の Nb をブタノールで希釈した Nb ブトキシド(添川理化学製, Nb(*n*-O-C₄H₉)₅)を適定した。PTCR 特性を増大させることを目的として、0.01mol% 相当の Fe をシュウ酸鉄(添川理化学製, Fe(HCOO)₃·H₂O)の 5% 酢酸溶液の形で適定することで添加した。Nb が Ti サイトに固溶するとして、[Ba(A-site)]/[Ti, Nb, Fe(B-site)]比を 0.9995 となるように調整するために、さらに 0.06mol% 相当の Ba を酢酸バリウム(添川理化学製, Ba(CH₃COO)₂)水溶液の形で適定した。これらの混合物を、エタノールを媒体にしてナイロン・ボールと共にポリエチレン・ボット中で 4h ボール・ミル混合を行った。乾燥後、250 メッシュの篩で造粒を行い、900°C×2h の条件で仮焼を行った。その後、5φの Y-TZP ボールと共に 4h 粉砕混合を行った。これらを乾燥後、造粒して試料用粉末とした。

粉末を内寸 5×25 mm² の超硬合金製押しダイスを用いておよそ 20MPa の圧力で整形した後、150MPa の圧力で冷間静水圧プレスを実施することによりグリーン体を得た。これらをアルミナ坩堝中で 1300°C×5h の条件で焼結した。焼結体は薄い青色を呈しており、粒径はおよそ 2μm、アルキメデス法で測定した理論密度はおよそ 98.5%であった。焼結体をダイヤモンド・カッターを用いておよそ 0.5mm の厚さに切り出した。この薄片の両面を 1μm のダイヤモンド・スラリーで鏡面に仕上げた。この時点での試料の大きさは、4mm² × 3mm² × 0.2mm² である。これらの試料はアルミナ坩堝中で 1350°C×6h の条件で熱処理したのち、50°C/h の冷却速度で 900°C まで徐冷し、それ以後は炉冷した。薄片状試料は端の部分が BaTiO₃ 焼結体の台に乗るようにして配置され、表面の大部分は熱処理中外気さらされている。この熱処理によって、Fig. 5-4 に

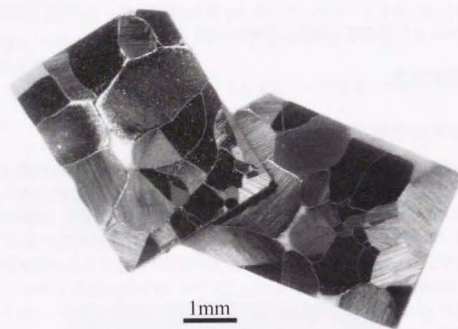


Fig. 5-4 Coarse grained structure formed in a thin plate of 0.1%Nb- and 0.01%Fe doped BaTiO₃.

見られるような、微細粒マトリックス中に異常粒成長によって生じた直径 500 μ m 程度の粗大粒が分散した複合組織を持つ試料を得た。

薄片状試料をダイヤモンド・カッターを用いて幅 200 μ m に切断して棒状に加工した。この試料を EBIC 測定に用いた。また同様にダイヤモンド・カッターを用いて、0.5 \times 0.2 \times 0.2mm のサイズに刻み、この中で、単一の結晶粒界のみを有しているものを測定用の双結晶試料とした。さらに試料の側面(0.2 \times 0.2mm の面)を鏡面研磨仕上げした。この試料は、容量-電圧(C-V)特性の計測用に用いた。各々の結晶粒の方位は、第 3 章と同様に EBSD 法によって測定した。

5.2.2. 電気特性計測

電気特性計測には Fig. 2-2 に示した測定装置系を用いた。試料は、アルミナプレートの上に保持し、試料の温度はアルミナプレート上に接触させた熱伝対より測定した。電極の形成には、直径 25 μ m の Pt 線(フルヤ金属製)とオーミック接合が得られる Ag-In/Ga ペースト(デメトロン製)を用いた。EBIC 測定用の試料には隣り合った結晶粒の表面に、また双結晶試料には鏡面研磨を施した面に形成した。Fig. 5-5(a)に EBIC 用試料に電極が形成された様子を示した。以上の測定系を用いて、単一の結晶粒界での抵抗-温度(R-T)特性および J-V 特性を取得した。また、双結晶試料にて C-V 特性の測定を LCR メーター(Hewlett-Packard 製 Model HP-4284A)を用いて直流バイアス 0 ~ 10V の範囲で行った。非線形性の影響がないように、交流信号を 0.02Vrms として、100Hz ~ 31.6kHz の周波数範囲で測定を行った。

5.2.3. EBIC 測定

Fig. 5-6 に EBIC の測定系を示す。SEM(日立製作所製 S-530)中で用いる高温ステージ用の試料ホルダーに、電氣的絶縁のためにアルミナ薄片を熱硬化性樹脂(Gatan Inc. 製 GI bond)にて接着し、その上に試料を同じく熱硬化性樹脂で固定した。Fig. 5-5(b)に試料が高温ステージ用試料ホルダーに固定された様子を示した。電極線を SEM 試料室内に導入されている導線に接続して、更に SEM の外部で微小電流計(ADVANTEST 製 TR8652)に接続した。

高温ステージを用いて SEM 中で試料を加熱しながら、特に Curie 温度 T_c 以下の温度域と T_c 以上の抵抗率が最大となる温度領域に注目して測定を行った。SEM のスポットモードを用いて、粒界を横切るように電子線を照射した。電子線の加速電圧は 20keV とした。電子線照射の際に電極間に流れる電流を微小電流計で計測し、そのアナログ出力をデジタル・オシロスコープ(Tektronix 製 Model TDS340AP)で記録した。各々の座標での定常状態の結果を得るため、電子線の走査は CRT 画面上の両端間を 50 秒で移動する速度とした。

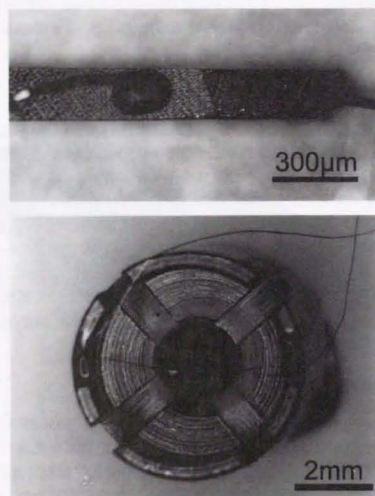


Fig. 5-5 Photographs for the sample connected with electrodes (a) and fixed at the sample holder for the EBIC measurement (b).

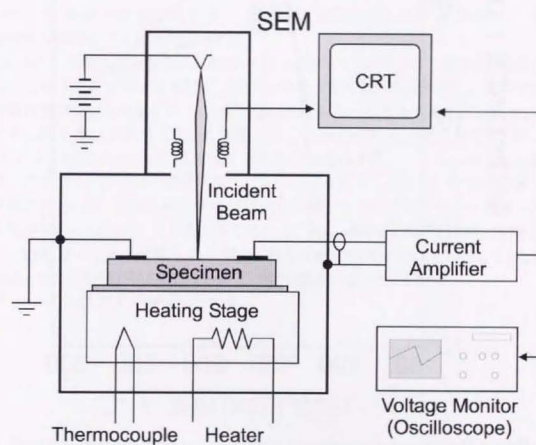


Fig. 5-6 Experimental setup for the EBIC measurement.

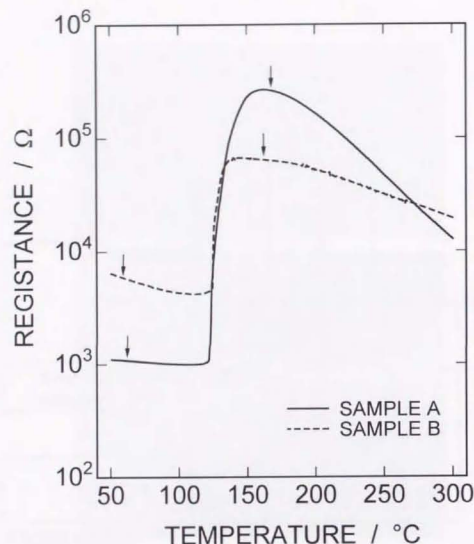


Fig. 5-7 Resistance-temperature characteristics at single grain boundaries for the samples used for the EBIC measurement. Arrows indicate the temperatures at which charge collection current are measured.

5.3. 測定結果

Table 5-1 に測定に用いた結晶粒界の方位データを示す。測定に用いた粒界は全てランダム粒界に分類された。Fig. 5-7 に EBIC 測定に用いた試料で測定された R - T 特性を示す。 T_c 近傍で 1-2 桁程度の PTCR 特性が観測された。この変化幅は通常の PTC サーミスタのそれと比べると低い。これは本研究で用いた BaTiO_3 粉末の純度が非常に高いためであると考えられる。一方、第 2, 3 章で用いた試料に比べると若干大きな PTCR 特性を示しており、これは 0.01%Fe 添加の効果であると考えられる。粗大結晶粒の色は 0.1%Nb 添加 BaTiO_3 に比べてやや深い青色を呈しており、添加した Fe は結晶粒内中に固溶していると考えられる。

Fig. 5-8 に EBIC 測定を行った粒界の SEM 写真の一例を示す。測定は、図中の輝線に沿って電子線を走査する事によって行われた。得られた電流値より、粒内での電流値を吸収電流値として差し引くことで charge collection 電流を求めた。Fig. 5-9(a), (b) にそれぞれ試料 A および B において計測された charge collection 電流を示す。試料 A では、 T_c 以上では粒界を境にして反転する特徴的な電流プロファイル (peak and trough) を示す一方で、 T_c 以下では、ほぼ平坦なプロファイルを示している。 T_c 以下でのノイズが非常に大きい。この原因は試料の抵抗値が減少するためオフセット電流などの影響を受けやすくなるためであると考えられる。また、試料 B においては、 T_c 以上と T_c 以下では測定ノイズの影響もあるが、明確な変化を示さない。以上のように、charge collection プロファイルは結晶粒界および温度領域によって異なる。

Table 5-1 Misorientation data of Grain Boundaries Examined in This Study.

Sample (Measurement)	Rotation axis	Rotation angle	Σ value
A (EBIC)	$\langle 2\ 8\ 9 \rangle$	40.0°	Random
B (EBIC)	$\langle 7\ 15\ 17 \rangle$	47.7°	Random
Bicrystal (C-I)	$\langle 9\ 12\ 13 \rangle$	36.6°	Random

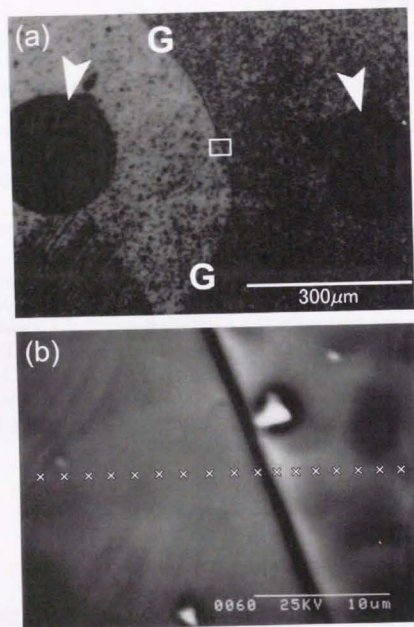


Fig. 5-8 (a) An optical micrograph of the sample, and (b) a secondary electron image of the area indicated as a square in (a).

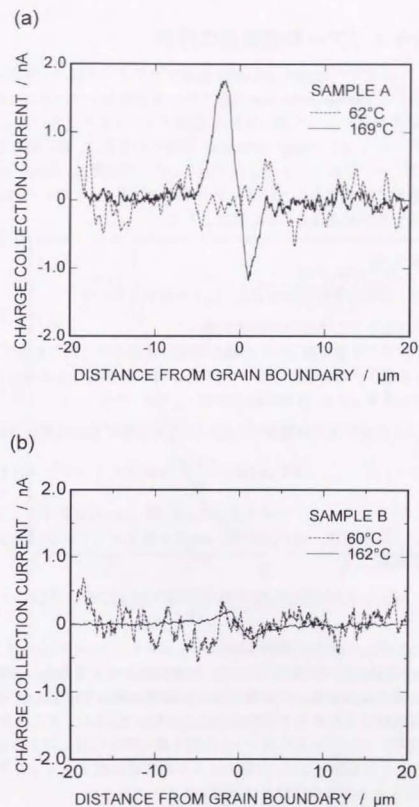


Fig. 5-9 Charge collection current across grain boundaries measured at different temperatures.

5.4. 少数キャリアーの拡散長の評価

試料 A の T_c 以上の charge collection 電流プロファイルは, Si 等の共有結合結晶の結晶粒界を用いた charge collection 形態でのそれと酷似していることから, 粒界ポテンシャル障壁の効果によって検出された電流プロファイルと受け取ることが出来る。これまでの研究によって charge collection 電流への寄与は, 電子線によって励起された少数キャリアーの拡散によるとされている。そこで本節は, charge collection プロファイルを理論的に解析することによって少数キャリアー, すなわち BaTiO_3 中のホール

5.4.1. 解析方法

本解析では, 計算の簡略化のために, 以下の条件を用いた。

- 試料は表面を有する半無限の形状を持つ。
- 少数キャリアーの拡散定数と, その緩和時間は試料中で一定である
- 電子線に生成される少数キャリアーの濃度 Δp は試料全域で $\Delta p \ll n_0$ の条件を満たす。
- 表面再結合速度 $v_s = 0$, 界面再結合速度 $v_{\text{eff}} = \infty$ とする。

解析で用いる基本方程式は電場項を省いた定常状態における電流連続式

$$D \nabla^2 p_c(r) - \frac{p_c(r)}{\tau} + g(r) = 0 \quad (5-4)$$

である。ここで, r はキャリア生成中心からの距離, $p_c(r)$ は少数キャリアの濃度, D は少数キャリアの拡散定数, τ は緩和時間, $g(r)$ は少数キャリアの生成関数である。また, 粒界を横切る電流は,

$$J = eD \int_0^\infty \frac{\partial p_c(r)}{\partial r} \bigg|_{r=0} dy dz \quad (5-5)$$

と表される。ただし, e は電荷素量である。

Si などの半導体材料で少数キャリアの拡散問題を考える場合, 一般的にキャリアの生成領域を点とみなすことで拡散方程式を簡便に解いている。上に挙げた(a)-(b)の条件と点生成領域の条件の基での拡散方程式の解は Eq. 5-1 で表される。なお, G はキャリアの生成率によって決まる値で, d は電子線の照射位置に対する粒界からの距離である。このような見積りも, 少数キャリアの拡散距離 L とキャリアの生成領域の半径 a が $L \gg a$ となる場合には良い近似であるとされる。

Fig. 5-10 に試料 A で測定された粒界の片側の charge collection 電流プロファイルを再プロットした。このデータの $3.0 \sim 4.5 \mu\text{m}$ の範囲で Eq. 5-1 を用いてフィッティングした結果を合わせて示した。この結果から拡散長 L は $1.0 \mu\text{m}$ と見積もられた。このよう

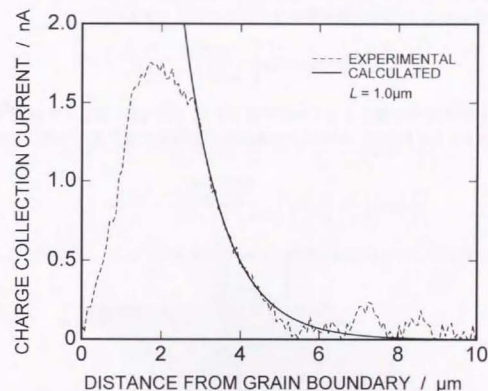


Fig. 5-10 Fitting of theoretical charge collection current to the experimental data obtained in 0.1mol% Nb- and 0.01mol% Fe-doped BaTiO_3 . The point source is assumed for the minority carrier generation in the theoretical calculation.

に本研究で対象としている半導体 BaTiO_3 の場合は元素半導体に比べて L が極めて小さいため、Fig. 5-10 では正確な見積もりはなされていないと予想される。Si などの元素半導体の場合は、通常拡散距離が少数キャリアの生成半径よりも極めて大きく、理論もその様な状況を想定したものであった。そうでない場合には大きな誤差を生じる可能性があることを考慮する必要がある。

そこで、少数キャリアの生成の空間分布を表す関数 $g(r)$ を導入することにより、既存の式を拡張して BaTiO_3 の様な L の短い物質に適用可能な式を導出することにする。Fig. 5-11 に結晶粒界近傍に電子線が照射され、表面近傍の結晶内で球状の少数キャリア一生成域が生じている状況を模式的に示した。

電子線が照射されることによって生成される、単位時間あたりの少数キャリア一生成率の空間分布は、近似的に球対称関数である次の式で表される。

$$g(r) \propto \exp\left[-\left(\frac{r}{a}\right)^p\right] \quad (5-6)$$

ここで、 p は試料の原子量によって決まる値であり、Al や Cu では $p \approx 2$ 、Bi や Au などの元素では $p \approx 1$ である[1]。本研究では BaTiO_3 の平均的な原子量を考慮して $p = 2$ と

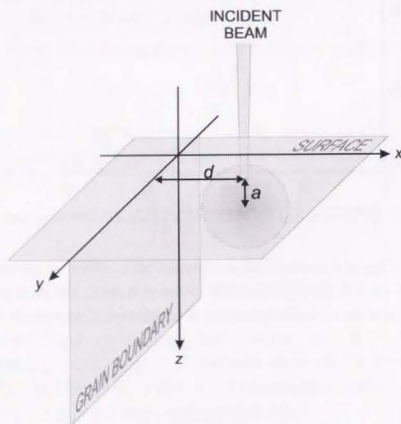


Fig. 5-11 Schematic representation of electron beam irradiation to the sample forming the spherical generation region of hole-electron pairs.

して、

$$g(r) = G \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) \quad (5-7)$$

を用いることにする。 $g(r)$ の妥当性についてはモンテカルロ・シミュレーションなどの手法によって検討が行われている[1]。

さて、 $p(r)$ は距離のみの関数であるので、Eq. 5-4 は次のように展開できる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 p_c(r) - \frac{p_c(r)}{L^2} + \frac{G}{D} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial p_c(r)}{\partial r} \right) - \frac{p_c(r)}{L^2} + \frac{G}{D} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial^2 p_c(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial p_c(r)}{\partial r} - \frac{p_c(r)}{L^2} + \frac{G}{D} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (5-8)$$

これを解くと、

$$\begin{aligned} p_c(r) &= \left[\frac{C_1}{r} + \frac{a^3 G \sqrt{\pi}}{8 D r} \exp\left(\frac{a^2}{4 L^2}\right) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2 L} - \frac{r}{a}\right) \right] \exp\left(-\frac{r}{L}\right) \\ &+ \left[\frac{C_2}{r} + \frac{a^3 G \sqrt{\pi}}{8 D r} \exp\left(\frac{a^2}{4 L^2}\right) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2 L} + \frac{r}{a}\right) \right] \exp\left(\frac{r}{L}\right) \end{aligned} \quad (5-9)$$

を得ることが出来る。ここで、境界条件 $p(0) = (\text{定数})$, $p(\infty) = 0$ より定数項 C_1, C_2 は

$$C_1 = -\frac{a^3 G \sqrt{\pi}}{8 D} \exp\left(\frac{a^2}{4 L^2}\right) \quad (5-10)$$

$$C_2 = -\frac{a^3 G \sqrt{\pi}}{8 D} \exp\left(\frac{a^2}{4 L^2}\right) \quad (5-11)$$

と決まる。これらを Eq. 5-9 に代入すると、

$$\begin{aligned} p_c(r) &= \frac{a^3 G \sqrt{\pi}}{8 D r} \exp\left(\frac{a^2}{4 L^2}\right) \\ &\times \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2 L} - \frac{r}{a}\right) \cdot \exp\left(-\frac{r}{L}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2 L} + \frac{r}{a}\right) \cdot \exp\left(\frac{r}{L}\right) \right] \end{aligned} \quad (5-12)$$

となる。ここで、 erfc は補誤差関数である。

この式は、3次元の均質場中で Eq. 5-7 の形で表される生成項が与えられた場合の拡散方程式の一般解である。粒界 ($x = 0$) での再結合速度を $v_{\text{re}} = \infty$ 、表面 ($z = 0$) での再結合速度を $v_s = 0$ とした場合の解は、Berz と Kuiken [3] が示したように鏡像法を用いて得ることが出来る。Fig. 5-12 に示すように実際のキャリア生成源 Σ と仮想的なキャリ

ア生成源 Σ' および消滅源 Σ_1, Σ_1' を設定し、それぞれの $p(r)$ の和

$$\Delta p(r) = p_c(r) + p_c(r') - p_c(r_1) - p_c(r_1') \quad (5-13)$$

が本解析で求める解となる。ここで、 r, r', r_1, r_1' はそれぞれ、生成源 Σ, Σ' および消滅源 Σ_1, Σ_1' からの距離である。Eq. 5-16 で表される少数キャリアー分布について、Eq. 5-8 を計算することで電流値 J を得ることが出来る。この際の計算には Newton-Cotes 法による数値積分を用いた。

Fig. 5-13 に拡散距離 L および生成半径 a の値を変化させた場合の charge collection 電流プロファイルの計算結果を示す。生成領域の体積は a の3乗に比例すると考えられるので、Fig. 5-13 では a による電流プロファイル変化の比較のために電流値を a^3 の値で規格化して示した。 a の値が L の値に比べて小さいほど Eq. 5-1 に近いプロファイルを示すことが分かる。 L が大きくなるほど、同じ生成速度であってもピーク形状が大きくなる。また a が L に比べて大きくなるにつれて Eq. 5-1 の挙動からずれるが生じることが分かる。

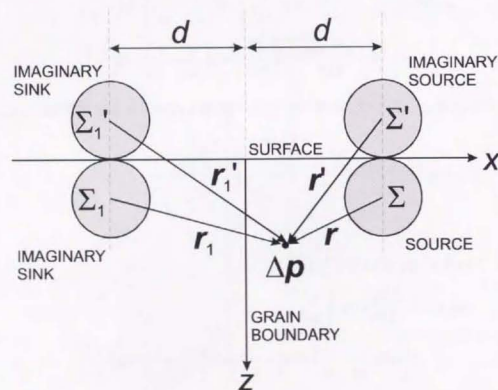


Fig. 5-12 Configuration of sources and sinks for the boundary condition: $v_s = 0$ and $v_{GB} = \infty$.

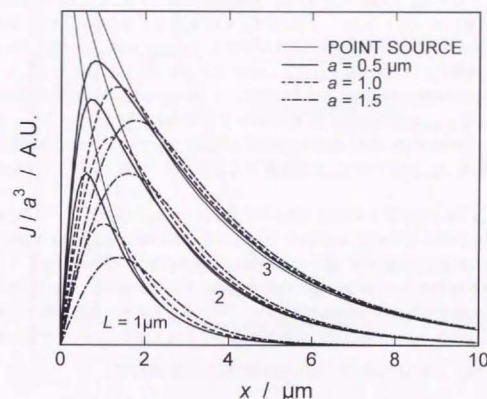


Fig. 5-13 Calculated charge collection current J against the distance from the grain boundary x , showing the dependence of diffusion length and radius of hole generation sphere.

5.4.2. 測定結果の解析

実験結果と計算結果を比較することにより、電子線によるキャリアの生成半径と、少数キャリアの拡散距離の評価を行った。Fig. 5-14に実験結果とフィッティングを行った計算結果を示す。計算で得られた電流プロファイルは実験で得られた粒界近傍での charge collection 電流の挙動をよく再現していることが分かる。拡散距離 D と生成半径 r の値として 0.6, 2.2 μm が得られた。拡散距離に関しては、Eq. 5-8 から見積もられる $1/\mu$ の値に比べると小さい。これは、Fig. 5-13 を見ると分かるように、 α に比較して L の値が小さい場合は生成関数の形状を反映して charge collection 電流プロファイルの形状が緩慢になるため、見かけ上 L の値が大きく見積もられるためである。

Russell ら[14-17]は、本研究と同様の粒界による charge collection 形態で EBIC 測定を行っている。しかしながら、拡散距離などの評価は行われていない。そこで 0.1mol%Nb- 0.01mol%Fe 添加 BaTiO₃ の場合と同様にフィッティングによる評価を行った。この結果を Fig. 5-15 に示す。拡散距離 D と生成半径 r の値として 3.5, 0.8 μm が得られた。

Table 5-2 に種々の材料と本研究で得られた BaTiO₃ における少数キャリアの拡散距離および緩和時間をまとめた。BaTiO₃ における正孔の移動度 μ_h は、Pietro ら[28]によって見積もられた μ_h/μ_e の値から、電子の移動度 μ_e ($= 0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [27]) のおよそ 1.5 倍とした。温度は BaTiO₃ のみ 440K、他の材料は 300K として計算した。BaTiO₃ での値を ZnO、Si と比較すると、緩和時間は同じオーダーにあるものの、拡散距離が非常に小さいことが分かる。この差異は主に移動度の違いによって生じていると考えられる。

Table 5-2 Parameters for Hole in Semiconducting Materials.

Material	Diffusion length, $L(\mu\text{m})$	Life time, $\tau(\text{s})$	Mobility, $\mu_h(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$
BaTiO ₃	0.6	1.4×10^{-7}	0.7
ZnO	3.5	2.1×10^{-7}	23 ^{*1}
Si	40 ^{*2}	3.4×10^{-7}	1800 ^{*4}
GaP	0.6 ^{*3}	1.9×10^{-9}	75 ^{*4}

*¹Butkhuzi *et al.* [29] *²Palm [10] *³Hackett *et al.* [2] *⁴Rika nenpyo [30]

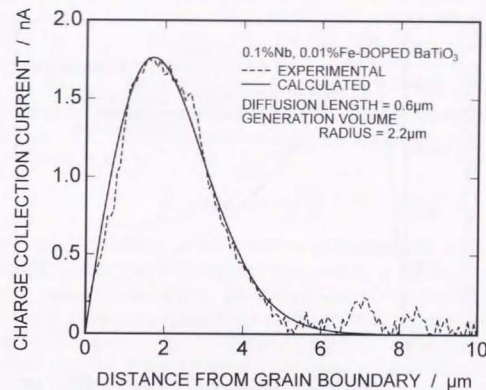


Fig. 5-14 Theoretical fitting of the charge collection current to the experimental observation obtained in 0.1%Nb- and 0.01%Fe-doped BaTiO₃.

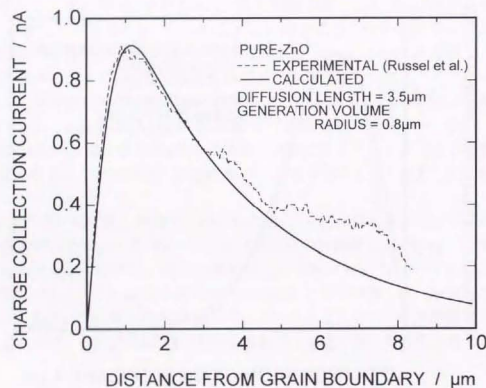


Fig. 5-15 Theoretical fitting of the charge collection current to the experimental observation obtained in pure ZnO [14].

5.5. 考察

5.5.1. 粒界ポテンシャル障壁の確認

試料 A においては、 T_c 以下で平坦な電流プロファイルを得ることができた。また簡潔な理論計算でこの形状を再現することができた。計算には粒界での再結合速度が無限大であるという仮定がなされている。この仮定が成り立つためには、粒界がその近傍まで拡散してきたホールを完全に収集し、完全に再結合させるものでなくてはならない。

Palm は p 型 Si の結晶粒界での charge collection 電流に関して、粒界でのキャリアーの捕獲・放出過程の検討を行なうことで、有限の再結合速度の影響を考慮した[11]。彼らの検討に基づく、 BaTiO_3 の結晶粒界に捕獲される少数キャリアーのホールの電流密度は以下の様に表される。

$$j_{\text{cap}}^p = ev_m^p \sigma_p n_A p_0 \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (5-14)$$

ここで、 v_m^p はホールの熱速度、 σ_p は粒界単位のホールの捕獲断面積、 n_A は粒界単位の占有状態密度、 p_0 はポテンシャル障壁の端でのホール濃度、 ϕ_0 はポテンシャル障壁の高さを表す。charge collection 電流は、おおよそ Eq. 5-17 に従うものと考えられる。ただし、ここでは二重 Schottky 型障壁における熱電子放出理論[31]と同様の考えが適用されているので、 BaTiO_3 についてはより適切な表記を用いる必要がある。 p_0 は、電子線の照射の度合いや、照射位置を反映するので charge collection 電流の形状を決定するパラメータである。一方 n_A および ϕ_0 は PTC サーミスタにおいては大きな温度依存性を持つため、電流プロファイル全体の大小に影響を及ぼすものと考えられる。

第2章で検討を行ったように PTC サーミスタでは、 n_A は T_c 以上の温度では温度が増大するに従って減少する一方で、 ϕ_0 は温度の増大するに従って増大する。従って j_{cap}^p は、同じ測定条件であっても非常に温度に依存した挙動を示すことが予想される。大まかな見積もりでは、Eq. 5-17 における j_{cap}^p は抵抗率の最大値を示す温度域で最も大きくなる。従って本研究で得られた peak and trough の電流プロファイルは、十分な占有粒界アクセプター型準位密度 n_A と障壁高さ ϕ_0 の条件の下で得られたものであることが分かる。 j_{cap}^p の温度依存性については今後より詳細な検討が必要であると考えられる。

一方 T_c 以下の温度領域で n_A や ϕ_0 がどのような値を取るのかについてはよく分かっていない。Jonker による自発分極による電荷補償の機構[32]に基づいて考えるならば、 T_c 以下では ϕ_0 はほぼゼロになり、また n_A については比較的低い誘電率のため T_c 以上の温度域よりむしろ小さな値になることが予想される。従って、charge collection 電流

は T_c 以上の温度域よりも小さくなることになる。実際に、本研究での charge collection 電流の測定結果では T_c 以下では平坦なプロファイルとなっている。

このように、peak and trough 型の電流プロファイルの有無はポテンシャル障壁の存在と消失の確認に有効であることが示された。しかし、第2章で検討を行ったように、ポテンシャル障壁の形状を電流プロファイルから特定することは今の段階では不可能であると思われる。これは、電流プロファイルが μm オーダーの分布を示すためである。過去に提案された粒界による charge collection 形態の理論はすべて DSB を対象にしたものであり、ポテンシャル障壁が半導体-絶縁体-半導体型のものでは検討がなされていない。この点については、今後の課題とされるが、粒界近傍の $1\mu\text{m}$ 以下の領域の電流プロファイルの微妙な違いに反映されるのみであり、大筋で同様の議論が可能であるものと考えられる。

5.5.2. ポテンシャル障壁の消失におよぼす少数キャリアの影響

ZnO バリスターにおけるブレイクダウン時の非常に高い非線形指数の原因は、Blatter と Greuter によって唱えられた熱い電子(hot electron)によって生じる少数キャリアの影響による説が有力となっている[33-35]。これを要約すると以下ようになる。高電圧下で高い運動エネルギーを持った電子が衝突電離によってホールを励起し、粒界に拡散したホールが界面準位にトラップされることで粒界の電荷を減少させる。これによってポテンシャル障壁が消失し、雪崩崩壊的に電流量を増大させる。このよ

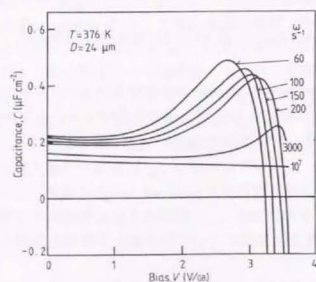


Fig. 5-16 Capacitance C versus applied bias V for a commercial ZnO varistor, measured at elevated temperatures [35].

うに、少数キャリアはポテンシャル障壁の高圧特性に非常に大きな影響を及ぼしている可能性がある。

このような少数キャリア効果の証拠として、Fig. 5-16 に示したような、高電圧域で低周波容量が負の値(インダクタンス)を示すことが挙げられている。このような負の容量の原因は、ホールが粒界にトラップされることにより、粒界の電荷 n_s が減少することから説明できる。第2章では、 dn_s/dV が低周波過剰容量の指標となることを示した。同様に負の容量は dn_s/dV が負の値を示すことに起因すると考えられる。

EBIC 測定を行った試料と同一のプロセスで作成された双結晶において測定された R - T および C - V 特性を Fig. 5-17 に示す。 R - T 特性上には C - V 特性の測定を行った温度を示した。 C - V 特性の測定周波数は 100Hz である。また高周波容量の参照として NTC 領域における 31.6kHz での特性を合わせて示した。 Fig. 5-17(b)を見ると、PTC, MAX の温度領域では、高電圧域で著しく大きな正の過剰容量を示すのに対して、NTC 領域では ZnO と同様に負の容量を示していることが分かる。このような温度依存性に関しては、第2章で示したような PTC サーミスタにおけるポテンシャル障壁のバンド・ベンディングの温度依存性から説明できる。すなわち PTC 領域では、ポテンシャル障壁の幅が広く、従って高圧負荷時での電界はそれほど大きくなりなないので電子にホールを励起するのに十分な運動エネルギーを与えることが出来ない。それに対して、NTC 領域では外部からの電圧負荷によって、粒界に高い電界が達成されやすくなることからホールが生成されやすくなる。

Fig. 5-17 において、NTC 領域における容量が負に転じる電圧はおおよそ 3.5V である。この電圧では、ほぼ粒界での抵抗が消失しておりブレイクダウン自体への少数キャリアの影響は BaTiO_3 においては少ないと考えられる。一方 ZnO バリスターではむしろブレイクダウンの前段階から負の容量が確認されることから、ブレイクダウンの機構において主要な役割を果たしていると考えられている。このような材料ごとの少数キャリアの影響の違いの原因の一つとして、Table 5-2 にあげた拡散長の違いが挙げられる。 Fig. 5-13 での計算結果において示されたとおり、同じ少数キャリアの生成条件では拡散長が大きいほど粒界での再結合電流密度が大きくなるため、ポテンシャル障壁の消失に大きく寄与することになる。拡散長は熱い電子による効果の度合いを定める一つの要因でしかないが、今後、材料間のバリスター特性の相違を検討していく上での一材料になると考えられる。

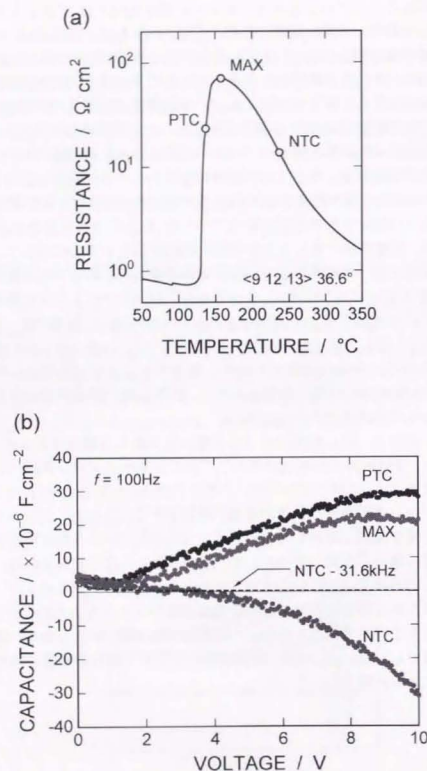


Fig. 5-17 Resistance-temperature characteristics (a) and temperature dependence of capacitance-voltage characteristics (b) measured in the bicrystal sample of 0.1% Nb- and 0.01% Fe-doped BaTiO_3 .

5.6. 結論

高温ステージを備えた SEM を用いて、0.1mol%Nb-, 0.01%Fe 添加 BaTiO_3 の単一粒界にて EBIC 測定を行い、得られた電流プロファイルを理論的に解析することにより以下の結論を得た。

1. EBIC によって Curie 点以上での粒界ポテンシャル障壁の存在と Curie 点以下でのポテンシャル障壁の消失を確認することが出来た。
2. 少数キャリアの拡散問題を考慮する際に有限空間分布を持つキャリア生成項を導入したことにより、拡散距離が電子線照射による少数キャリアの生成半径程度の短い値を持つ材料の charge collection 電流の計算を行うことが可能になった。
3. 実験値と計算値を比較することによって Nb 添加半導体 BaTiO_3 における、少数キャリアの生成半径と拡散距離が求められた。拡散距離は $1\mu\text{m}$ 以下であり Si 等と比べると極めて短い。また、ZnO における物性値との比較により、電流-電圧特性における降伏特性におよぼす少数キャリアの影響を考察した。

参考文献

- [1] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [2] W. H. Hackett Jr., R. H. Saul, R. W. Dixon and G. W. Kammlott, "Scanning Electron Microscope Characterization of GaP Red-Emitting Diodes," *J. Appl. Phys.*, **43** [6], 2857-68 (1972).
- [3] F. Berz and H. K. Kuiken, "Theory of Life Time Measurements with the Scanning Electron Microscope: Steady State," *Solid State Electron.*, **19**, 437-45 (1976).
- [4] D. E. Burk and R. Sundaresan, "Diffusion Length and Surface Recombination Velocity Measurements with the Scanning Electron Microscope: the Highly-Doped Emitter of a $p-n$ Junction," *Solid State Electron.*, **27** [1], 59-67 (1984).
- [5] J. G. Fossum and R. Sundaresan, "Analysis of Minority-Carrier Transport in Polysilicon Devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, **29** [8], 1185-97 (1982).
- [6] C. Donolato, "Theory of Beam Induced Current Characterization of Grain Boundaries in Polycrystalline Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, **54** [3], 1314-22 (1983).
- [7] D. E. Burk, S. Kanner, J. E. Muyschondt, D. S. Shaulis, P. E. Russell, "Determination of Surface Recombination Velocity at a Grain Boundary Using Electron-Beam-Induced Current," *J. Appl. Phys.*, **54** [1], 169-73 (1983).
- [8] D. E. Burk, "The Importance of the Excitation Volume in Determination of Surface Recombination Velocity," *IEEE Trans. Electron Devices*, **29** [12], 1187-96 (1987).

- [9] N. Tabet and C. Monty, "Characterization of Polycrystalline Germanium by EBIC," *Phil. Mag.*, **B**, **57** [6], 763-76 (1988).
- [10] J. Palm and H. Alexander, "Direct Measurement of The Local Diffusion Length Grain Boundaries by EBIC without Schottky Contact," *J. Phys. (Paris) IV*, Colloq. C6, supplement to J. Phys III 1 101-6 (1991).
- [11] J. Palm, "Local Investigation of Recombination at Grain Boundaries in Silicon by Grain Boundary-Electron Beam Induced Current," *J. Appl. Phys.*, **74** [2], 1169-78 (1993).
- [12] J. Palm, D. Steinbach and H. Alexander, "Local Investigation of the Electrical Properties of Grain Boundaries," *Mater. Sci. Eng.*, **B**, **24**, 56-60 (1994).
- [13] D. B. Holt, B. Raza, A. Wojcik, "EBIC Studies of Grain Boundaries," *Mater. Sci. Eng.*, **B**, **42**, 14-23 (1996).
- [14] J. D. Russell, D. C. Halls and C. Leach, "Direct Observation of Grain Boundary Schottky Barrier Behaviour in Zinc Oxide Varistor Material," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 676-8 (1995).
- [15] D. C. Halls and C. Leach, "Processing-Induced Resistive Barriers in ZnO Varistor Material," *J. Mater. Sci.*, **30**, 2733-7 (1995).
- [16] J. D. Russell, D. C. Halls and C. Leach, "Grain Boundary SEM Conductive Mode Contrast Effects in Additive Free Zinc Oxide Ceramics," *Acta Mater.*, **44** [6], 2431-6 (1996).
- [17] J. D. Russell, D. C. Halls and C. Leach, "The Relationship between Crystal Misorientation and Conductive Mode Contrast of Grain Boundaries in Additive-Free Zinc Oxide," *J. Mater. Sci.*, **32**, 4585-9 (1997).
- [18] J. D. Russell and C. Leach, "Problems Associated with Imaging Resistive Barriers in BaTiO₃ PTC Ceramics Using the SEM Conductive Mode," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 617-22 (1995).
- [19] C. Leach, J. D. Russell and G. I. Wood, "Direct Observation of Resistive Barriers in a BaTiO₃ Based Thermistor," *J. Mater. Sci.*, **32**, 4641-3 (1997).
- [20] R. Sundaresan, J. G. Fossum, and D. E. Burk, "Demonstration of Excitation-Dependent Grain-Boundary Recombination Velocity in Polycrystalline Silicon," *J. Appl. Phys.*, **56** [4], 964-70 (1984).
- [21] Y. Marfaing and J.-L. Maurice, "Dependence of Grain Boundary Recombination Velocity on Density, Energy, and Capture Cross Section of Boundary Traps," in *Polycrystalline Semiconductors II*, edited by J. H. Wermer, H. P. Strunk, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991.
- [22] N. Tabet, C. J. A. Monty, "Injection Level and Temperature Dependence of the Recombination Activity of Grain Boundaries in Germanium," *Mater. Sci. Forum.*, **207-209**, 821-4 (1996).
- [23] W. Seifert, G. Morgenstern, and M. Kittler, "Influence of Dislocation Density on Recombination at Grain Boundaries in Multicrystalline Silicon," *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1687-91 (1993).
- [24] T. G. Sparrow and U. Valdrè, "Application of Scanning Transmission Electron Microscopy to Semiconductor Devices," *Phil. Mag.*, **36** [6], 1517-28 (1977).
- [25] N. Tabet, M. Ledra, "Monte Carlo Simulation of the EBIC Grain Boundary Contrast in

- Semiconductors," *Mater. Sci. Eng.*, **B**, **42**, 181-4 (1996).
- [26] H. B. Haanstra and H. Ihrig, "Voltage Contrast Imaging of PTC-Type BaTiO₃ Ceramics Having Low and High Titanium Excess," *Phys. Stat. Sol.*, **39**, K7-10 (1977).
- [27] C. N. Berglund and W. S. Baer, "Electron Transport in Single-Domain, Ferroelectric Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **157**, 358-66 (1967).
- [28] B. Pietro, B. Ivan, M. Germano and G. Peter, "Anisotropic charge mobility in KNbO₃ and BaTiO₃," Proceedings of Lasers and Electro-optics Society Annual Meeting CLEO, **11** 122, IEEE, Piscataway, NJ, 1997.
- [29] T. V. Butkhuizi, A. V. Bureyev, A. N. Georgobiani, N. P. Kekelidze and T. G. Khulordava, "Optical and Electrical Properties of Radical Beam Gettering Epitaxy Grown *n*- and *p*-type ZnO Single Crystals," *J. Cryst. Growth*, **117**, 366-9 (1992).
- [30] "Physical Parameter of Semiconductors"; pp. 529 in *Rika nenpyo* (in Japanese). Edited by National Astronomical Observatory, Maruzen, Tokyo, 1996.
- [31] G. E. Pike and C. H. Seager, "The DC Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance," *J. Appl. Phys.*, **50**, 3414-22 (1979).
- [32] G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron.*, **7**, 895-903 (1964).
- [33] G. Blatter and F. Greuter, "Carrier Transport through Grain Boundaries in Semiconductors," *Phys. Rev.*, **33** [6], 3952-66 (1986).
- [34] G. Blatter and F. Greuter, "Electrical Breakdown at Semiconductor Grain Boundary," *Phys. Rev.*, **34** [12], 8555-72 (1986).
- [35] F. Greuter and G. Blatter, "Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors," *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 113-37 (1990).

第6章 総括

半導性セラミックスは、多結晶体中の結晶粒界のポテンシャル障壁の機能を巧みに利用した材料である。セラミックスの特性に及ぼす要因は多岐に渡っているため、特性の制御や理解にはしばしば経験的な手法が有効であった。近年のセラミックス電子部品の高性能化、とりわけ小型化には著しい進歩があるため、これらの材料が引き続き利用されて行くには個別の粒界における素機能について明確にする必要がある。そこで、代表的な半導性セラミックス材料である BaTiO_3 系 PTC サーミスタについて、単一の結晶粒界で定量的な測定を行うことで、ポテンシャル障壁に関して物理的基盤に乗っ取った理解が可能になると考えた。以下では、本研究によって得られた知見に基づいて、ポテンシャル障壁の動作機構と形成要因の観点からとりまとめを行った。

6.1. ポテンシャル障壁の動作機構

PTCR 特性を示す 0.1mol%Nb 添加 BaTiO_3 セラミックスの単一の結晶粒界で測定された電流-電圧特性や容量-電圧特性を半導体デバイス・シミュレーション手法で解析した[2 章]。この結果、ポテンシャル障壁は結晶粒界近傍の 100nm オーダーの領域に存在する。アクセプター欠陥が集積した領域を特徴とする、半導体-絶縁体-半導体型のものであると結論された。このようなポテンシャル障壁は、電流-電圧特性において sub-ohmic 特性を示さないことや、ゼロバイアス時においても低周波過剰容量を示すという特徴を有する。得られた結果は、元素半導体における粒界ポテンシャル障壁との相違点を明確にした。また、通常用いられる結晶粒界の抵抗率を表す式には修正が必要であることを述べた[3 章]。

本研究では 0.1mol%Nb、0.01mol%Fe 添加 BaTiO_3 セラミックスの単一の結晶粒界で電子線誘起電流測定を試み、 BaTiO_3 系 PTC サーミスタにおいても、電子線誘起電流法によってポテンシャル障壁の消失・発現の確認が可能であることを示した。また、得られた電流プロファイルを解析することによって、少数キャリアの拡散長の評価が可能であることを示した[5 章]。 BaTiO_3 では、少数キャリアの拡散長が ZnO などの他の材料に比べて小さく、このため少数キャリア効果による高電圧降伏効果があまり期待できないことが示唆された。

6.2. ポテンシャル障壁の形成に及ぼす要因

双結晶試料を用いて、PTCR 特性の発現に及ぼす結晶相対方位関係[3 章]と粒界面方

位による[4章], 粒界性格依存性について検討を行った。粒界相対方位からの観点からでは、逆格子点一致度(CRLP)の指標から、低い値を持つ CSL 粒界とランダム粒界の全体集合において、PTCR 特性の粒界性格依存性を示すことが出来た。CRLP による指標の意味について検討を行った結果、低指数格子面の一致の度合いに関連していることを示した。粒界面方位を測定することで、同一の相対方位関係を有しているにもかかわらず PTCR 特性を示しうる事を明らかにした。また、粒界相対方位関係・粒界面方位の両パラメータから傾角・ねじれ成分を見積もったところ、PTCR 特性は傾角成分に強く依存することを示した。同様の依存性は他材料の粒界特性においても確認されていることから、 BaTiO_3 特有ではない普遍的な特性であると考えた。この原因として、低指数面一致粒界が概してねじれ成分を多く持つという幾何学的理由が挙げられるとした。

半導体セラミックスのポテンシャル障壁の理解と特性制御を考えていく上では、結晶粒界自体より、その近傍の結晶格子中における格子欠陥の制御が重要であることを示唆された[2章]。このような解釈に基づいて、粒界ごとの PTCR 特性の違いは、粒界性格に依存した酸化の進行の度合いの違いによるものと結論した[3章]。

6.3. 今後の展開

強誘電性メモリには、 BaTiO_3 と同様に強誘電性を示す材料が用いられているが、このようなデバイスの設計には、強誘電性を考慮したシミュレーション手法が重要になる[1]。分極特性に関しては簡単なモデルを用いているようであるが、ドメイン構造まで踏み込んだ解析を行うためにはより厳密なモデル化が必要である。しかしながら、最近になって BaTiO_3 のドメイン構造がシミュレーションによって再現出来始めたばかりであり[2]、今後さらなる研究が必要とされる。一方、本研究では、残念ながら、強誘電性や誘電非線形性についての定量的な議論は行うことが出来なかった。PTC サーミスタは半導性と強誘電性が共存する点で非常に興味深い材料であり、両特性を同時にモデル化できれば、PTCR 特性の立方晶-正方晶変態時の機構の解明のみならず、新たな利用法が開ける可能性がある。また、ポテンシャル障壁の形成に関して最近、格子欠陥分布に関してプロセス・シミュレーション手法を用いた例が報告されており[1]、デバイス・シミュレーションと組み合わせた設計手法が有力となると考えられる。

本研究では、結晶方位関係に関連する粒界性格によって粒界ポテンシャル障壁の形成が大きく影響を受けることを示した。これは、多結晶全体の特性を考えると望ましくない。従って、粒界性格を制御する手法が存在すれば多結晶素子の性能を向上させることが出来る。このような手法は半導体セラミックスにおいては現在のところ見あたらないが、 BaTiO_3 の微細組織は陽イオンの化学量論組成からのごくわずかのずれによって大きく変化することからみて[3]、存在しないとは言いつけない。しかし、セラミックス材料では粒界性格の観点から微細組織を評価した例が少ないため、今後

注目すべき点であると考えられる。このような、粒界性格-粒界電気特性の関連を調べる有効な手段として、電子線誘起電流法と orientation imaging microscopy (OIM)法を組み合わせる手法が有効であると考えられる。OIM 法は EBSD 測定を自動化し、材料の微細組織に関連した結晶方位情報を視覚化したり効率的に情報処理する技術であり[4]、今後益々利用が盛んになると予想される。

結晶粒界に起因する特性の差異を根本的に解決するには、結晶粒界そのものを使用しない事が考えられる。柴垣と福島はレーザーアブレーションによって Nb 添加 SrTiO_3 基盤上に、 $\text{SrTiO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ を堆積させることによって半導体-絶縁体-半導体構造を作成し、バリスタ特性を示すことを確認した[5]。また、興味深いことに電流-電圧特性において sub-ohmic 特性が見受けられる。本研究の結果から考慮すると、これは絶縁体層の厚みが薄く制御されたためであると考えられる。今後、このような薄膜による電子セラミックスの機能の実現に際して、デバイス・シミュレーション手法が有効になるものと予想される。

参考文献

- [1] R. Waser, "Modeling of Electroceramics—Applications and Prospects," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 655-64 (1999).
- [2] H.-L. Hu and L.-Q. Chen, "Three-Dimensional Computer Simulation of Ferroelectric Domain Formation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [3], 492-500 (1998).
- [3] 山本 剛久, "微量添加 BaTiO_3 焼結体の微細組織制御と電気的特性," 東京大学博士論文, 1997.
- [4] S. I. Wright, "A Review of Automated Orientation Imaging Microscopy (OIM)," *J. Comp. Assis. Microsc.*, **5** [3], 207-21 (1992).
- [5] 柴垣 茂樹 福島 謙輔, "レーザーアブレーションを利用したフロンティアセラミックスの創成," *ニューセラミックス*, **6**, 56-61 (1997).

付録A 半導体輸送方程式の解法

A.1. 基礎方程式

電気伝導の枠組み[1-4]は、マクスウェル(Maxwell)の方程式から導かれる。電荷密度 ρ は、自由電荷密度 ρ_f と分極電荷密度 ρ_p に分けられる。

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_f + \rho_p \\ &= \text{div} \mathbf{D} - \text{div} \mathbf{P} \\ &= \text{div} \epsilon_0 \mathbf{E}\end{aligned}\quad (\text{A-1})$$

ここで、 \mathbf{D} は電束密度、 \mathbf{P} は分極、 ϵ_0 は真空の誘電率を表す。また、電界 \mathbf{E} は静電ポテンシャル ϕ を用いて $\mathbf{E} = -\text{grad} \phi$ と表される。マクスウェルの方程式より、電束密度 \mathbf{D} には、

$$\text{div} \mathbf{D} = \rho_f \quad (\text{A-2})$$

の関係が導かれる。また、線形誘電体では比誘電率 ϵ_r を用いてポアソンの式(Poisson's equation)

$$\text{div} \epsilon_0 \mathbf{E} = \frac{\rho_f}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{A-3})$$

が得られる。

全電流密度 \mathbf{J}_T も同様に、自由電荷による全伝導電流密度 $\mathbf{J}_f (= \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p)$ 、 \mathbf{J}_n —電子電流密度、 \mathbf{J}_p —ホール電流密度)と分極電流 \mathbf{J}_p に分けられる。

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_f + \mathbf{J}_p \quad (\text{A-4})$$

各々の項が独立に不正不減であるために、それぞれに電流連続式が成り立ち、和を記すと

$$\text{div} \mathbf{J}_f = -\frac{\partial \rho_f}{\partial t} - \frac{\partial \rho_p}{\partial t} \quad (\text{A-5})$$

となる。一方電流連続式と、Eq. A-2より以下の式が得られる。

$$\text{div} \left(\mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = 0 \quad (\text{A-6})$$

この式は、自由電荷による電流 \mathbf{J}_f と変位電流 $\partial \mathbf{D} / \partial t$ の和が連続することを示している。

は 10^8 のオーダーであるので、単純な拡散理論を用いることが妥当であると判断できる。

粒界に電圧 V が負荷されており、Fig. A-1 のような静電ポテンシャルが形成されているような定常状態を考える。粒界から充分離れた、正にバイアスされた側の粒内における Fermi 準位をゼロにする。粒界近傍のバンドベンディングを求めるにあたって空乏層近似を用いる。 $-\lambda_i$ から λ_r までの間に伝導電子が完全でない空乏層が存在するとして、この区間内の電荷 ρ を eN_D と近似する。 $-\lambda_i \leq x \leq 0$, $0 \leq x \leq \lambda_r$ における E_c はポアソンの式を解くことにより

$$\begin{cases} E_c = \zeta + \frac{e^2 N_D}{2\epsilon_0 \epsilon_r} (x + \lambda_i)^2 & (-\lambda_i \leq x \leq 0) \\ E_c = \zeta + eV + \frac{e^2 N_D}{2\epsilon_0 \epsilon_r} (\lambda_r - x)^2 & (0 \leq x \leq \lambda_r) \end{cases} \quad (\text{A-16})$$

を得ることができる。 ζ は粒内における $E_c - E_F$ であり、室温付近では、 $\zeta = kT \ln(N_c/N_D)$ と表される。

Eq. A-13 を Eq. A-11 に代入して $-\lambda_i$ から 0 の x において積分すると、

$$\begin{cases} \frac{J I_i}{\mu_e N_c kT} = \exp\left(\frac{E_{F0}}{kT}\right) - 1 & (-\lambda_i \leq x \leq 0) \\ \frac{J I_r}{\mu_e N_c kT} = \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - \exp\left(\frac{E_{F0}}{kT}\right) & (0 \leq x \leq \lambda_r) \end{cases} \quad (\text{A-17})$$

を得る。ここで E_{F0} は粒界における E_F を、 I_i は、

$$\begin{cases} I_i = \int_{-\lambda_i}^0 \exp\left(\frac{E_c}{kT}\right) dx \\ I_r = \int_0^{\lambda_r} \exp\left(\frac{E_c}{kT}\right) dx \end{cases} \quad (\text{A-18})$$

である。 I_i および I_r は ϕ および V の関数である。Eq. A-17 において E_{F0} を消去すると、 J として以下の式を得ることができる。

$$J = \frac{\mu_e N_c kT}{I_i + I_r} \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{A-19})$$

I_i および I_r は、Dawson の積分

$$D^*(y) = \exp(-y^2) \int_0^y \exp(t^2) dt \approx 1/2y \quad (\text{A-20})$$

による近似を用いて、 y が 2-3 程度以上すなわち $e\phi/kT > 2-3$ の場合)

$$\begin{cases} I_i = \frac{kTN_c}{eN_D} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2eN_D}} \exp\left(\frac{e(\phi_i + V)}{kT}\right) \\ I_r = \frac{kTN_c}{eN_D} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2eN_D}} \exp\left(\frac{e(\phi_r + V)}{kT}\right) \end{cases} \quad (\text{A-21})$$

と書かれる。Eq. A-21 を用いると Eq. A-19 は、

$$\begin{aligned} J &= e\mu_e N_D \sqrt{\frac{2eN_D}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \frac{\sqrt{\phi_i} \sqrt{\phi_r + V}}{\sqrt{\phi_i} + \sqrt{\phi_r + V}} \exp\left(\frac{-e\phi_r}{kT}\right) \\ &\quad \times \left[1 - \exp\left(\frac{-eV}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A-22})$$

となる。

一方、ゼロバイアス時の粒界の単位面積当たりの抵抗率 R_0 は、Eq. A-22 の J について、 $\lim_{V \rightarrow 0} V/J$ の極限から得られる。 λ_0 , ϕ_0 をゼロバイアス時の片側の空乏層幅および障壁高さとするとき R_0 は、ただし、 λ_0 は、 ϕ_0 を用いて表現すると $\lambda_0 = (2\epsilon_0 \epsilon_r \phi_0 / eN_D)^{1/2}$ と表される。 $D^*(y) \approx 1/2y$ の近似を用いると、抵抗率 R_0 は、

$$R_0 = \frac{\lambda_0}{e\mu_e N_D} \frac{kT}{e\phi_0} \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (\text{A-23})$$

となる。

Eq. A-22 における、 ϕ の電圧依存性については、しばしば以下のように表されてきた。

$$\phi_r = \phi_0 (1 - V/4\phi_0)^2 \quad (\text{A-24})$$

この条件は粒界に電圧 V が負荷されたときに、粒界に捕獲されている電荷の総量は変化せず、空間電荷層が幅を保ったまま、正にバイアスされた側に平行移動するという仮定に基づいている。このような条件では、Eq. A-22, A-24 より単位面積当たりの電流 J は以下のように表される。

$$\begin{aligned} J &= e\mu_e N_D \left(\frac{\phi_0}{b_0} \right) \left(1 - \frac{V^2}{16\phi_0^2} \right) \exp\left[\frac{-e\phi_0}{kT} \left(1 - \frac{V}{4\phi_0} \right)^2 \right] \\ &\quad \times \left[1 - \exp\left(\frac{-eV}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

この式では、結晶粒界の障壁は $4\phi_0$ の電圧が負荷された際に完全に消失することになる。

一般に、粒界に捕獲されている電荷の総量は負荷電圧とともに変化すると考えられる。そこで、次に粒界に捕獲されている電荷の総量が負荷電圧とともに変化する場合を考える。Eq. A-17 から、 J を消去すると E_{F0} は以下のように表される。

$$E_{F0} = kT \ln \left[\frac{I_i \exp(eV/kT) + I_r}{I_i + I_r} \right] \quad (\text{A-26})$$

伝導帯の底を基準とした粒界の擬 Fermi 準位の深さ ζ_0 は, $\zeta_0 = \zeta_b + e\phi + eV - E_{F0}$ で与えられる。界面準位の状態密度を $D(E)$ として, 単位面積当たりの粒界に捕獲されている電子の総数 n_s は

$$n_s \cong \int_{\zeta_0}^{\infty} f(\zeta_0, E) D(E) dE \quad (\text{A-27})$$

と表される。ここで, E_F は中性 Fermi 準位(neutral Fermi level)であり, 粒界と粒内が相互作用を及ぼさず, それぞれの位置で電氣的に中性であるとしたときの Fermi 準位として定義される。また n_s は空乏層の電荷の総数に等しいので, 別の表現では,

$$n_s = N_D(\lambda_i + \lambda_r) \\ = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r N_D}{e}} (\sqrt{\phi_r} + \sqrt{\phi_i + V}) \quad (\text{A-28})$$

である。Eq. A-27, A-28 を等しく置くことによって粒界に負荷された電圧 V と障壁の高さ ϕ の関係を得ることができる。得られた ϕ を Eq. A-22 に代入することで, 粒界に負荷された電圧 V に対する電流 J を得ることができる。

A.3. 数値的解法

ここでは, n 型半導体を例にして半導体の基礎方程式を数値的に解く手順の初歩的な部分を記した[3, 4]。例えば, 定常状態の解を得たい場合, Eq. A-3, A-7 から得られるポアソンの式と電流連続式

$$\begin{cases} F(\phi(r), n(r)) = \text{div}(\epsilon_0 \epsilon_r \cdot \text{grad} \phi) + \rho = 0 \\ G(\phi(r), n(r)) = \text{div} J_n = 0 \end{cases} \quad (\text{A-29})$$

を連立して解く必要がある。Newton 法では,

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial \phi} & \frac{\partial F}{\partial n} \\ \frac{\partial G}{\partial \phi} & \frac{\partial G}{\partial n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta \phi \\ \delta n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F(\phi_k, n_k) \\ G(\phi_k, n_k) \end{bmatrix} \quad (\text{A-30})$$

未知数 $\delta \phi, \delta n$ について線形化された連立方程式を解く。ここで, 添え字 k は繰り返し計算で値が更新されることを示している。得られた $\delta \phi, \delta n$ から, より良い近似解 $\phi_{k+1} = \phi_k + \delta \phi, n_{k+1} = n_k + \delta n$ を求め, 修正量が十分小さくなるまで, この手続きを繰り返す。もし $\partial F / \partial \phi, \partial G / \partial n$ の項の絶対値が, 他の項の絶対値に比べて常に十分大きければ, Gummel の手法を用いることが出来る。この場合の計算の過程を Fig. A-2 に示す。

Eq. A-30 において, $\delta n = 0$ と見なし, その時までに得られている n の値を利用して,

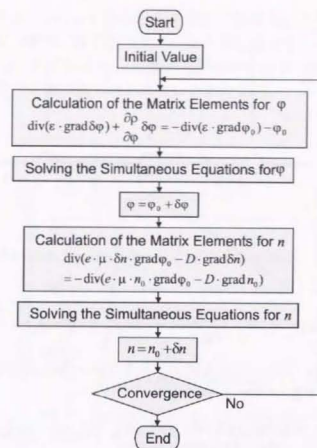


Fig. A-2 A flow chart of calculation procedure for the Gummel's algorithm.

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} \cdot \delta \phi = -F(\phi_k, n_k) \quad (\text{A-31})$$

を $\delta \phi$ について解き, $\phi_{k+1} = \phi_k + \delta \phi$ と修正する。同様に, $\delta \phi = 0$ と見なし, その時までに得られている ϕ の値を利用して,

$$\frac{\partial G}{\partial n} \cdot \delta n = -G(\phi_k, n_k) \quad (\text{A-32})$$

を δn について解き, $n_{k+1} = n_k + \delta n$ とする。以上の手続きを修正量 $\delta \phi, \delta n$ が十分小さくなるまで繰り返す。

以上の偏微分方程式について近似的に等しい式を, 解析対象内に設定された有限個の格子点における未知数の値を用いて表す。

ポアソン式の離散化は, Fig A-3 中の波線で囲ったコントロール・ボリューム(control volume)と呼ばれる微小体積に関して, いったん積分を行い, 得られた式について, 格子点上の未知数を用いて離散化する。すなわち, Eq. A-31 にガウスの定理を適用すると,

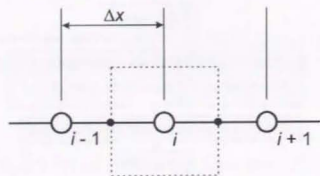


Fig. A-3 Nomenclature for a one-dimensional finite differences.

$$\int \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \nabla \cdot (\text{grad } \delta\phi) ds + \int \frac{\partial \rho}{\partial \phi} \delta\phi dv = - \int \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \nabla \cdot (\text{grad } \phi_0) ds - \int \rho dv \quad (\text{A-33})$$

となる。この式を、浅いドナー準位と深いアクセプター準位が存在する 1 次元の間隔格子の場合について書き下すと、

$$\begin{aligned} & \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\Delta x} \delta\phi_{i-1} - \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r}{\Delta x} \delta\phi_i + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\Delta x} \delta\phi_{i+1} + [-n_i - N_A f(1-f)] \Delta x \delta\phi_i \\ &= - \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\Delta x} \phi_{i-1} - \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r}{\Delta x} \phi_i + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\Delta x} \phi_{i+1} \right) - [-n_i + N_D - N_A f] \Delta x \end{aligned} \quad (\text{A-34})$$

となる。

電流連続式については、拡散よりもドリフト項が支配的な場合は、単純な離散化は数値的な不安定をもたらす正しい結果を与えない。コントロール・ボリューム表面で電流の流束を積分する訳であるが、表面での流束が隣り合う格子点上での物理量では正しく表されることが原因となる。そのため、ドリフト-拡散の式から得られる電子濃度の解析解を元に離散化を行う(指数法 Scharfetter-Gummel scheme)。一次元の間隔格子の場合を書き下すと以下ようになる。

$$\begin{aligned} & \frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i-1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i-1})]} \exp(\phi_i - \phi_{i-1}) \delta n_{i-1} + \frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i+1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i+1})]} \exp(\phi_i - \phi_{i+1}) \delta n_{i+1} \\ & - \left[\frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i-1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i-1})]} + \frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i+1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i+1})]} \right] \delta n_i \\ &= \frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i-1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i-1})]} \exp(\phi_i - \phi_{i-1}) n_{i-1} + \frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i+1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i+1})]} \exp(\phi_i - \phi_{i+1}) n_{i+1} \\ & - \left[\frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i-1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i-1})]} + \frac{\mu_e(\phi_i - \phi_{i+1})}{\Delta x [1 - \exp(\phi_i - \phi_{i+1})]} \right] n_i \end{aligned} \quad (\text{A-35})$$

Fig. A-4 は、空乏層近似を用いて A-2 節で導いた式を用いて解析的に計算された

PTCR 特性とデバイス・シミュレーションを用いて計算された特性の例を示したものである。両計算とも、障壁に関するパラメータは同じ値を用いている。ほぼ同一の結果が得られているが、わずかな違いが認められる。これは、空乏層近似を用いると、空乏層端の電子密度が正確に取り扱われないためである。

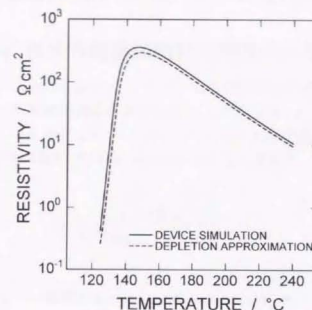


Fig. A-4 Theoretical PTCR curves calculated with the device simulation technique and the analytical equations derived from a depletion approximation.

参考文献

- [1] 電気学会, 電気磁気学基礎論, オーム社, 1991.
- [2] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1981.
- [3] S. Selberher, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer-Verlag, Wien, 1984.
- [4] C. M. Snowden, *Introduction to Semiconductor Device Simulation*, World Scientific Publishing, 1986.
- [5] W. E. Taylor, N. H. Odell, and H. Y. Fan, "Grain Boundary Barriers in Germanium," *Phys. Rev.*, **15**, 867-75 (1956).
- [6] G. E. Pike and C. H. Seager, "The DC Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance," *J. Appl. Phys.*, **50**, 3414-22 (1979).
- [7] P. V. Evans and S. F. Nelson, "Determination of Grain-Boundary Defect-State Densities from Transport Measurement," *J. Appl. Phys.*, **69** [6], 3605-11 (1991).

- [8] C. N. Berglund and W. S. Bear, "Electron Transport in Single-Domain, Ferroelectric Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **157**, 358-66 (1967).
 [9] H. Ihrig and D. Hennings, "Electrical Transport Properties of *n*-Type BaTiO₃," *Phys. Rev. B*, **17**, 4593-99 (1978).
 [10] E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, N. Yamamoto, and K. J. Lee, "Polaronic Conduction in *n*-Type BaTiO₃ Doped with La₂O₃ or Gd₂O₃," *Phys. Rev. B*, **43** [10], 8646-9 (1991).

付録B 結晶粒界方位解析

B.1. 立方晶系における結晶相対方位関係の決定

ここでは、立方晶の二つの結晶粒 *A*, *B* についてその回転行列を R_{AB} を決定する過程を具体的に記した[1]. 直行座標系の基本単位ベクトルを e_1, e_2, e_3 とすると、任意のベクトルは、 $xe_1 + ye_2 + ze_3$ と表される。このベクトルが *A* 粒の規格化されたミラー指数で $\langle u\ v\ w \rangle$, *B* 粒のミラー指数で $\langle u_B\ v_B\ w_B \rangle$ と表されるとすると、求めるべき R_{AB} は

$$\begin{pmatrix} u_B \\ v_B \\ w_B \end{pmatrix} = R_{AB} \begin{pmatrix} u_A \\ v_A \\ w_A \end{pmatrix} \quad (\text{B-1})$$

となる行列である。

e_1, e_2, e_3 が *A* 粒のミラー指数で $a_1 = (u_{a1}\ v_{a1}\ w_{a1})$, $a_2 = (u_{a2}\ v_{a2}\ w_{a2})$, $a_3 = (u_{a3}\ v_{a3}\ w_{a3})$, *B* 粒のミラー指数で $b_1 = (u_{b1}\ v_{b1}\ w_{b1})$, $b_2 = (u_{b2}\ v_{b2}\ w_{b2})$, $b_3 = (u_{b3}\ v_{b3}\ w_{b3})$ というように表されるとすると、任意のベクトルはそれぞれ

$$\begin{pmatrix} u_A \\ v_A \\ w_A \end{pmatrix} = xa_1 + ya_2 + za_3 = A \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{a1} & u_{a2} & u_{a3} \\ v_{a1} & v_{a2} & v_{a3} \\ w_{a1} & w_{a2} & w_{a3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{B-2})$$

$$\begin{pmatrix} u_B \\ v_B \\ w_B \end{pmatrix} = xb_1 + yb_2 + zb_3 = B \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{b1} & u_{b2} & u_{b3} \\ v_{b1} & v_{b2} & v_{b3} \\ w_{b1} & w_{b2} & w_{b3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{B-3})$$

となる。Eq. B-1 ~ B-3 より、

$$R_{AB} = BA^{-1} = \begin{pmatrix} u_{b1} & u_{b2} & u_{b3} \\ v_{b1} & v_{b2} & v_{b3} \\ w_{b1} & w_{b2} & w_{b3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{a1} & v_{a1} & w_{a1} \\ u_{a2} & v_{a2} & w_{a2} \\ u_{a3} & v_{a3} & w_{a3} \end{pmatrix}^{-1} \quad (\text{B-4})$$

となる。*A*, *B*, R_{AB} は正規直行列であるので、逆行列は転置行列によって与えられる。

例えば、TEM によって撮影された結晶粒界で R_{AB} を求めるには、まず電子線の入射方向を *z* 軸としたような解析に都合の良い直交座標系を設定し、それぞれの結晶粒ごとに座標系の軸方向の指数を、電子線回折図形や格子像から求めればよい。

Table B-1 The 24 Conversion Matrices for the Point Group $O_h(m\bar{3}m)$.
$$\begin{array}{ccccccc}
\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix}
\end{array}$$

規格化されたベクトル $\langle u, v, w \rangle$ を回転軸とし、角度 θ の回転を表す行列は、以下のよう
に表される。

$$\begin{pmatrix} u^2(1-\cos\theta)+\cos\theta & uv(1-\cos\theta)-w\sin\theta & uw(1-\cos\theta)+v\sin\theta \\ vu(1-\cos\theta)+w\sin\theta & v^2(1-\cos\theta)+\cos\theta & vw(1-\cos\theta)-u\sin\theta \\ wu(1-\cos\theta)-v\sin\theta & wv(1-\cos\theta)+u\sin\theta & w^2(1-\cos\theta)+\cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{B-5})$$

R_{AB} の成分を r_{α} とすると、対角成分の和において、

$$r_{11} + r_{22} + r_{33} = 2\cos\theta + 1 \quad (\text{B-6})$$

が成り立つので、 R_{IR} の回転角を計算することができる。また、残りの成分より、

$$\begin{cases} r_{32} - r_{23} = 2u \sin \theta \\ r_{13} - r_{31} = 2v \sin \theta \\ r_{21} - r_{12} = 2w \sin \theta \end{cases} \quad (\text{B-7})$$

の関係が導かれる。各項を規格化することによって $\langle u | v \rangle$ を得ることが出来る。このように結晶粒相対方位関係の記述法には一般に (1) 行列表示(matrix), (2) 回転軸-回転角対(axis-angle pair)が用いられる。この他にも, 3 回の回転操作の回転角によって記述する (3) オ일러角 (Euler angle) による表記がよく用いられる。

立方晶(O_h , $m3m$)の回転対称性が24あるために、一つの結晶粒間の方位関係には $24 \times 24 \times 2 = 1152$ (—A, Bそれぞれの結晶粒に対してと $A \rightarrow B$, $B \rightarrow A$ の二種類の変換を考慮する)通りの記述が考えられる。回転角-回転軸対の表記で考える上では、Table

Table B-2 Axis-Angle Pairs for Coincidence Boundaries in Cubic System up to $\Sigma 19$. [2]

θ	\mathcal{E}	θ	\mathcal{E}	θ	\mathcal{E}	θ	\mathcal{E}
(100) Axis		(221) Axis		(410) Axis		(322) Axis	
26.82	13a	61.93	17b	107.92	13b	160.25	17b
27.07	13a	96.00		132.73	9		
22.67	5	112.62	13b	180.00	17a	(330) Axis	Axis
15.13	5	141.93	9			182.10	17b
61.93	17a	180.00	9	(411) Axis		184.00	17b
132.67	13a			93.37	17a		
(310) Axis		(310) Axis		132.95	13b	(331) Axis	Axis
118.07	17a	76.66	13b	153.47	19b	99.59	15
132.87	13a	141.93	9	180.00	9	126.22	11
143.17	5	115.38		(421) Axis		180.00	9
151.92	17a	144.90	11	115.38	15		
157.38	13b			155.38	11		
(110) Axis		(311) Axis				(332) Axis	Axis
26.53	19a	50.79	15	(400) Axis		138.94	15b
50.48	11	67.11	9	118.07	37a		
95.74	13b	95.74	13b	195.38	13b	105.35	17a
70.37	3	117.62	15			120.83	8
86.64	13b	141.93	9	(431) Axis	15b	152.66	11
93.37	17b	180.00	11	127.17	17b		
109.47				180.00	13b	110	(351) Axis
125.92	11	(320) Axis	Axis			134.01	15b
140.51	9	71.59	19b	(402) Axis	Axis	146.33	19b
132.67	13a	104.97	17b	131.76	19a	177.05	13b
		149.00	7	153.96	15		
(111) Axis		(400) Axis	Axis	(432) Axis	Axis	135.33	(353) Axis
27.80	13b	146.14	13a	180.00	17b	165.16	15
38.21	19b						
40.20	3	(321) Axis	Axis			161.33	(402) Axis
79.17	19b	86.16	15	(441) Axis		180.00	19a
81.79	7	123.75	9				
92.30	13b	150.07	15	160.25	17a		(601) Axis
107.92	13b	147.80	13b				
138.21	11			(510) Axis		180.00	19a
156.83	13b	(322) Axis	Axis	137.17	15b		
180.00	3	107.92	13a	180.00	13a	110.91	(711) Axis
		155.73	13b			134.43	15
(220) Axis		180.00	17b	(511) Axis		194.06	13b
48.19	15			71.17	17b		
73.40	7	(331) Axis	Axis	82.20	13a		
99.38	9	63.82	17b	120.00	9		(731) Axis
131.81	13b	141.93	11	158.21	7	157.33	17b
180.00	5	110.92	7	(320) Axis	Axis		
		154.16	5				
(211) Axis		(332) Axis	Axis	121.76	15b	(732) Axis	Axis
62.96	11			158.96	15	139.74	19b
78.46	15	(332) Axis	Axis			166.87	17b
105.58	13b	99.08	19a	(521) Axis			
131.54	7	133.81	13a	139.88	17b	165.83	(751) Axis
150.34	3	180.00	15	180.00	15		

B-1 に示した 24 個の変換行列 $T_i (i = 1, 2, \dots, 24)$ から得られる

$$R'_{AB} = T_i R_{AB} \quad (\text{B-8})$$

について、考慮することで十分である。一般に回転軸-回転角対の表記では回転角が最も小さいものを選択する。

B.2. 対応方位関係

立方晶において、対応格子が得られる方位関係は、 $\langle uvw \rangle$ をミラー指数で表したた回転軸、 θ をその回転軸周りの回転角とすると、次のように表される。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{Ry}{x} \right) \quad (\text{B-9})$$

ここで、 x と y は整数であり、 $R^2 = u^2 + v^2 + w^2$ である。また、

$$\Sigma = x^2 + R^2 y^2 \quad (\text{B-10})$$

で表される。 Σ 値は奇数の値を取る。 Σ が偶数となるときは、その値を 2 で割って奇数としたものと等価になる。また対応方位の回転行列における行列要素は、素数を Σ 値で割ったものとなる。

ある結晶境界の Σ 値を求めるには、見積もられた回転角-回転軸対を、Table B-2 のような表に照らし合わせることが最も簡便な手法である。なお、厳密な対応方位からのずれ角 $\Delta\theta$ は、その対応方位の行列を R_{CSL} とすると $R_{\text{AB}} R_{\text{CSL}}^{-1}$ で与えられる行列の回転角となる。

B.3. CRLP 重なり体積の計算

ここでは、異なった半径 r_1, r_2 ($0 < r_1 \leq r_2$) を持つ、二つの球の間の重なり体積の計算について記した。二つの球間の距離を $2d$ として、重なり体積 V は、半径と距離に応じて以下に場合分けされる。

i) $r_1 + r_2 < 2d$ のとき、

$$V = 0 \quad (\text{B-11})$$

ii) $2d < r_1 + r_2$ かつ $r_1^2 - r_2^2 \leq (2d)^2$ のとき、

$$V = \pi/3 (2r_1^3 - 3r_1^2 d_1 + d_1^3 + 2r_2^3 - 3r_2^2 d_2 + d_2^3)$$

ここで、

$$d_1 = (r_1^2 - r_2^2 + 4d^2) / 4d$$

$$d_2 = (r_2^2 - r_1^2 + 4d^2) / 4d$$

iii) $(2d)^2 < r_1^2 - r_2^2$ かつ $r_2 - r_1 \leq 2d$ のとき、

$$V = 4\pi/3 r_1^3 - \pi/3 (2r_1^3 - 3r_1^2 d_1 + d_1^3) + \pi/3 (2r_2^3 - 3r_2^2 d_2 + d_2^3)$$

ここで、

$$d_1 = (r_2^2 - r_1^2 - 4d^2) / 4d$$

$$d_2 = (r_2^2 - r_1^2 + 4d^2) / 4d$$

iv) $2d < r_2 - r_1$ のとき、

$$V = 4\pi/3 r_1^3$$

となる。

また半径が $r = r_1 = r_2$ の場合に、 $2d < 2r$ であれば、重なり体積は、

$$V = 2\pi/3 (2r^3 - 3r^2 d + d^3) \quad (\text{B-12})$$

で与えられる。

参考文献

- [1] 幾原 雄一, セラミック材料の物理, 日刊工業新聞社, 1999, pp. 69-118.
- [2] P. H. Pumphrey and K. M. Bowkett, "Axis/Angle Pair Descriptions of Coincidence Site Lattice Grain Boundaries," *Scripta Metall.*, **5**, 365-70 (1971).

発表論文

本論文に掲載した論文

1. K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, "Grain Orientation Dependence of the PTCR Effect in Niobium-Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [6], 1669-72 (1996). [3 章]
2. N. Kataoka, K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Sugawara, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "Direct Observation of Double Schottky Barrier in Niobium Doped Barium Titanate by Charge-Collection Current Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7], 1961-3 (1998). [5 章]
3. K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "Grain Boundary Character Dependence of Potential Barrier in Barium Titanate," *Mater. Sci. Forum*, **294-296**; Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Proceedings of iib98, (1999) 711-4. [3 章]
4. K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, "Grain Boundary Electrical Barriers in Positive Temperature Coefficient Thermistors," *J. Appl. Phys.*, **86** [5], 2909-13 (1999). [2 章]
5. K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, "Misorientation Dependence of Grain Boundary Resistivity in Nb-Doped Barium Titanate," Proceedings of the 19th Electronics Division Meeting of the Ceramic Society of Japan, accepted for publication. [4 章]
6. K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, "Formation of Potential Barrier Related to Grain Boundary Character in Semiconducting Barium Titanate," submitted to *J. Am. Ceram. Soc.* [3 章]
7. K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, "Electronic Conduction through a Grain Boundary in BaTiO₃ Positive Temperature Coefficient Thermistor," submitted to Proceedings of the 10th JFCC International Workshop on Fine Ceramics 2000. [2 章]

本論文に関連した発表論文

1. K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, "Effect of Grain Orientation on Positive Temperature Coefficient of Resistivity in Nb-Doped BaTiO₃," Interface Science and Materials Interconnection, Proceedings of JIMIS-8, 1996, 339-42.
2. K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, "Grain Boundary Potential Barrier in Barium Titanate PTC Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **157-158**, Proceedings of the 17th Electronics

Division Meeting of the Ceramic Society of Japan, 1999, 199-206.

3. T. Yamamoto, Y. Ikuhara, K. Hayashi and T. Sakuma, "Grain Boundary Structure in BaTiO_3 with a Small Excess of Ti-site Dopant," *Mater. Sci. Forum.*, **294-296**, Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Proceedings of iib98, 1999, 247-50.
4. T. Yamamoto, K. Hayashi, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "Chemical Bonding State at Grain Boundaries in BaTiO_3 Doped with a Small Amount of Cation," *Phil. Mag. Lett.*, **79** [6], 327-31 (1999).
5. T. Yamamoto, Y. Ikuhara, K. Hayashi, and T. Sakuma, "Grain Boundary Structure in TiO_2 Excess Barium Titanate," *J. Mater. Res.*, **13** [12], 3449-52 (1999).
6. T. Yamamoto, Y. Ikuhara, K. Hayashi, and T. Sakuma, "Grain Boundaries in BaTiO_3 with a Small Cation Nonstoichiometry," *Key Eng. Mater.*, **169-170**, Proceedings of the 18th Electronics Division Meeting of the Ceramic Society of Japan, 1999, 113-6.
7. T. Yamamoto, Y. Ikuhara, K. Hayashi, and T. Sakuma, "Grain Boundary Structure and Electrical Properties in Nb-Doped SrTiO_3 Bicrystals," Proceedings of the 19th Electronics Division Meeting of the Ceramic Society of Japan, accepted for publication.

謝辞

本研究は、平成9年4月から3年間、東京大学工学系研究科材料科学専攻 佐久間・幾原研究室にて遂行されたものです。

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜りました東京大学新領域創成科学研究科 佐久間健人教授に心から感謝いたします。

東京大学工学部 幾原雄一助教授には本研究の遂行ならびに論文の作成に当たり、多大なご指導を賜りました。心から感謝いたします。

本論文の作成、審査に関しましてご助言、ご尽力下さいました東京大学工学系研究科 桑原誠教授、東京大学新領域創成科学研究科 木村薫教授ならびに東京大学生産技術研究所 小田克郎助教授に感謝いたします。

東京大学工学部 山本剛久助手には、研究の遂行に際しまして非常に多大なご助言とご指導をいただくと共に、研究生活においてもご配慮いただきまして、心から感謝いたします。

本論文の作成にあたり、佐久間研究室の学部学生の片岡憲保氏にご協力をいただくと共に、本論文に実験結果を引用させていただきましたことを感謝いたします。

6年間の佐久間・幾原研究室での研究に際しまして、東京大学新領域創成科学研究科 吉田英弘助手をはじめとする多くの方々にご指導、ご協力をいただきました。改めて感謝いたします。佐久間・幾原研究室の皆様のお祈りいたします。

本研究は、日本学術振興会特別研究員研究奨励費“半導体セラミックスの界面に関する研究”の補助によっておこなわれたものです。また東京大学工学系研究科博士課程在学中は日本学術振興会特別研究員研究奨励金によって援助を受けました。関係各位の皆様感謝いたします。

最後に、9年におよぶ長い学生生活において経済的・精神的に支えてくれた両親に心から感謝いたします。

2000年2月

林克郎

林 克郎

平成12年2月12日

