

氏 名	Zou 鄒	Hong 紅	Gang 罡
授与学位	博士（工学）		
学位授与年月日	平成5年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 （博士課程）材料物性学専攻		
学位論文題目	Bi-Ti-O系セラミックスのPTCR特性に 関する研究		
論文審査委員	東北大学教授 本間 基文		
論文審査委員	東北大学教授 本間 基文	東北大学教授 須藤 建	東北大学教授 平井 敏雄

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 特性を有する PTC サーミスター材料としては、La や Nb などを添加して半導体とした BaTiO₃ 系や PbTiO₃-TiO₂ 系セラミックスおよび (V, Cr)₂O₃ セラミックスなどが知られており、現在、カラーテレビの消磁素子、モーターの起動素子などに利用されるほか、主に自己制御型発熱体として温風ヒーターなど各種の電気機器に応用されている。近年、応用機器の発達に伴い特性の向上が要求され、新しい PTC 材料の出現が求められている。本研究では、新しい PTC サーミスター材料の開発を目的とし、その候補として、Bi 層状構造酸化物に注目した。Ti を含む Bi 層状構造酸化物の多くは、擬ペロブスカイト構造を示し、強誘電体であり、BaTiO₃ に近い性質を示し、PTCR 特性の発現が期待される。本研究では、代表的な Bi 層状構造酸化物である Bi₄Ti₃O₁₂ を選び、それを出発組成とし、Nb 添加による原子価制御およびアルゴン雰囲気中熱処理によりセラミックスの比抵抗を低下させることを試み PTCR 特性発現の可能性について調べた結果、270℃付近で PTCR 特性の発現が認められた。本論文は、本系酸化物の PTCR 特性について報告するものである。

第2章 実験方法

試料の作製は固相反応法により行った。原料粉末 (Bi₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅, SrTiO₃) を所定の配合組成となるよう秤量し、ボールミルにより混合したのち圧粉成形し、750℃ 3 時間大気中で仮焼

した。その後仮焼試料を粉碎，圧粉成形してから，1000～1175℃でアルゴン雰囲気中で焼成し，測定用試料とした。比抵抗温度特性は直流二端子法を用い，室温から約750℃まで測定した。電極はBaTiO₃系セラミックスの場合と同様に，In-Ga液体電極を試料に塗布することでオーミック接合を得た。また，相の同定にはX線回折，組織観察には走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）および透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた。また，示差熱分析（DTA）を行い，試料における相転移の有無について検討した。

第3章 Bi₄Ti₃O₁₂ 組成で焼成した試料における比抵抗温度特性

Bi₄Ti₃O₁₂ 組成試料の比抵抗を低下させるために，NbをTiに対して0.1～20mole%置換を行い，また試料の焼成雰囲気を還元性のAr雰囲気とした。その結果1000℃～1100℃の焼成において，Nb添加量が0.5～20mole%までは，試料の室温比抵抗は10⁴Ωmオーダー以下に低下し，Nb添加量が5mole%のとき最も低い室温比抵抗（10⁻²～10⁰Ωmオーダー）を示した。Fig.3-1は1100℃で焼成した各Nb添加試料の室温比抵抗を示す。一方，後の研究より低比抵抗を示したのは試料の表面近傍層にとどまっていることが判明し，これについて第5章にて詳しく述べる。

低比抵抗を示した試料について，大気中で室温から約750℃まで試料の比抵抗温度特性を測定した。その結果，いずれの試料に於いてもBi₄Ti₃O₁₂の相転移温度（675℃）付近でPTCR特性の発現が観察されなかった。しかし，一部の試料について270℃付近でPTCR特性と思われる比抵抗異常が認められ，PTCR特性発現の可能性を示唆した。Fig.3-2は5mole%Nb添加試料の比抵抗温度特性を示すが，各焼成温度において，試料の比抵抗が降温時上昇し，絶縁体になった。その中，1050℃で焼成した一つの試料において，約4桁のPTCR特性が得られている。

なお，PTCR特性は発生原因の検討（第5章）において，PTCR特性はBi₄Ti₃O₁₂ではなく，試料の表面近傍層に生成した低抵抗のBi₂Ti₄O₁₁化合物に起因することが判明したが，Bi₂Ti₄O₁₁組成で焼成した試料はBi₂O₃の蒸発によってPTCR特性がほとんど得られないことを付言しておきたい。

各焼成試料についての相の同定は粉末X線回折によって行った。その結果，試料にBi₄Ti₃O₁₂のほか，Bi₂Ti₄O₁₁の存在が認められ，これは焼成のとき，試料からBi₂O₃が蒸発した

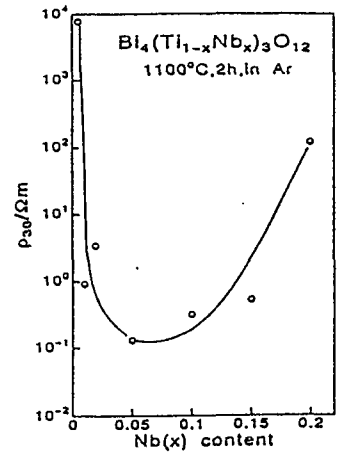


Fig.3-1 1100℃，2h，Ar中焼成した各Nb添加試料の室温比抵抗

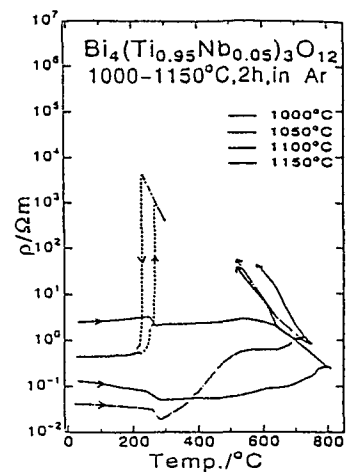


Fig.3-2 5mole%Nb添加試料の比抵抗温度特性

ことに起因すると考えられる。

第4章 Srを添加した $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 組成で焼成した試料における比抵抗温度特性

$\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$ 系 PTC セラミックスに於ける PTCR 特性の安定性改善に対する Sr 添加の有効性を重視し、また、 SrTiO_3 半導体コンデンサーも原子価制御および還元性の Ar 雰囲気中焼成が同時に行われるときのみ比抵抗が低下し、その後の大気中熱処理に対しても半導体状態が安定であることを参考にして、本研究においても、Bi に対して 5 ~ 20mole% の Sr 添加を行っ

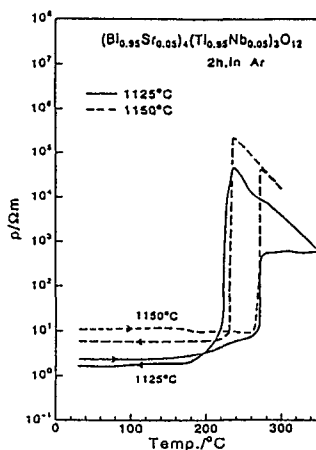


Fig.4-1 5 mol% Sr 添加試料の比抵抗温度特性

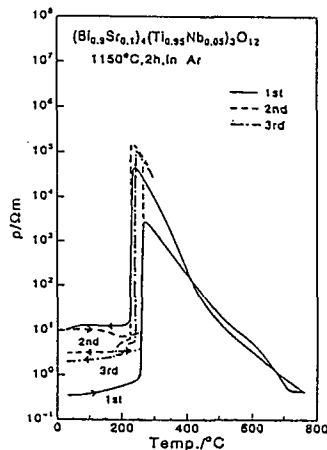


Fig.4-2 10mol% Sr 添加試料の繰り返し測定による比抵抗温度特性

た。なお、Nb量は前章の結果よりTiに対して5mole%とした。

1125~1175°Cの温度域で焼成し試料を作製した結果、いずれの組成においても PTCR 特性の発現が確認された。特に Sr 添加量 5~15mole% のとき PTCR 特性の発現が多く観察され、Sr の添加が PTCR 特性の発現を安定化させたことが半明した。Fig.4-1 に 5 mole% Sr 添加試料の PTCR 特性を示す。また、PTCR 特性の大きさは 5 桁に達する試料もあり、正の比抵抗温度係数も最大で 500%/°C に達し、従来の PTC 材料の値 (数~十数%/°C) を大きく上回り、急峻な立ち上がりを示した。

10mole% 添加試料について繰り返し測定を行い、比抵抗温度特性の変化を検討した結果、昇降温における温度履歴は漸減し PTCR 特性の安定性がよくなった (Fig.4-2)。

X線回折による相の同定の結果、Sr 添加量が 5 mole% から 15mole% までは、試料には $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 化合物と $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 化合物の存在が認められた。

第5章 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 組成で焼成した試料の PTCR 特性の発現原因について

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を出発組成とする試料の PTCR 特性は昇温時約 270°C、降温時約 230°C 付近で発現し、これは $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 自身の相転移温度 ($T_c=675^\circ\text{C}$) と一致せず、PTCR 特性の発現原因は不明である。

試料を SEM を用い観察したところ、試料の表面付近に内部と異なる薄い層が存在し、EDX で組成分析した結果、内部の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 量論組成より Bi 量の少ない組成となっていることが半明した。

一方、試料表面を少しずつ研磨して、試料全体の比抵抗変化および各研磨面のX線回折パターンの変化を調べたところ、試料の表面に近い部分のみが低い比抵抗を有し、試料内部へ行くほど比抵抗が高くなって絶縁性へと変わっていくことがわかり、また、X線回折の結果から表面に近い部分に $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相の存在が確認された (Fig.5-1)。

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ の状態図では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相よりBi量が少ない安定相は $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相となっており、 Bi_2O_3 の高温での蒸発性を考え合わせると $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相の存在が説明される。一方、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ は 250°C 付近で相転移することが知られており、この相転移が本系セラミックスのPTCR特性の原因である可能性が高い。PTCR特性を示した試料をDTAにより分析したところ、Fig.5-2に示されるように、いずれの試料

も 270°C 付近で大きな吸熱ピークを示し、この温度付近における相転移の存在が確認され、これは従来の報告および本研究で得られたPTCR特性の発現温度とほぼ一致するものである。よって、本系PTCR特性は試料の表面近傍層に存在する $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 化合物の 250°C 付近における相転移に起因すると考えられる。

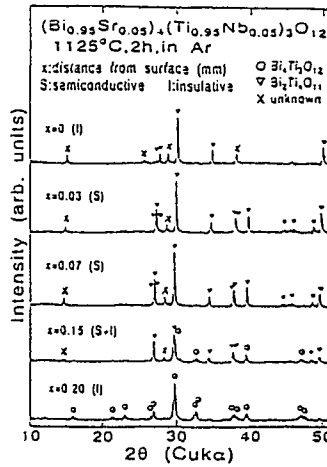


Fig.5-1 各研磨深さにおけるX線回折パターン

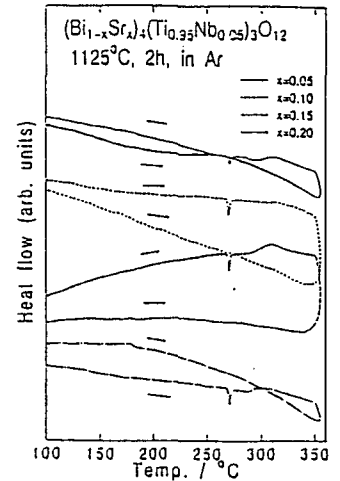


Fig.5-2 Sr添加試料のDTA曲線

第6章 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 化合物によるPTCR特性およびその発現機構に関する考察

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の間に安定相がないことが状態図からわかっており、この両者の中間組成 ($\text{Bi}:\text{Ti}=1:1$, $\text{Bi}:\text{Ti}=1:1.33$) および $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 組成において試料を作製し、比抵抗温度特性の測定およびDTA分析を行った。その結果、いずれの組成においてもPTCR特性の発現およびDTA曲線の 270°C 付近でのピークの出現が認められ、本系セラミックスのPTCR特性への $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の関与を再確認した。Fig.6-1とFig.6-2にそれぞれ $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 試料の比抵抗温度特性とDTA曲線を示す。

従来のPTCサーミスターの発現理論と比較して本系セラミックスのPTCR特性の発現機構について検討した結果、PTCR特性および相転移における温度履歴、PTCR特性における急峻な立ち上がりなどの $(\text{V}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 化合物との相似点を考えれば、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ によるPTCR特性は誘電特性の変化に起因するものでなく、むしろ $(\text{V}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ で考えられている金属-絶縁体転移としてのMott転移による説明がより適当であると考えられる。

第7章 総括

本研究はBi-Ti-O系セラミックスにおいて、はじめてPTCR特性の発現を見だし、また、得られたPTCR特性は最大で5桁の大きさを示し、とくにその正の比抵抗温度係数 α は最大で760%/°Cの値を示し、これまでのPTCサーミスターの中で最高の値である。よって、Bi-Ti-O系セラミックスは新しい高応答性のPTC材料として期待できると考えられる。また、本系

セラミックスのPTCR特性は、試料の表面付近に存在する $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 化合物の250°Cにおける相転移に起因し、その発現機構は強誘電体-常誘電体転移に基づく機構ではなく、むしろ $(\text{V}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ セラミックスのPTCR特性を説明した電子相関を基本とするMott転移の理論に対応するものと推察される。

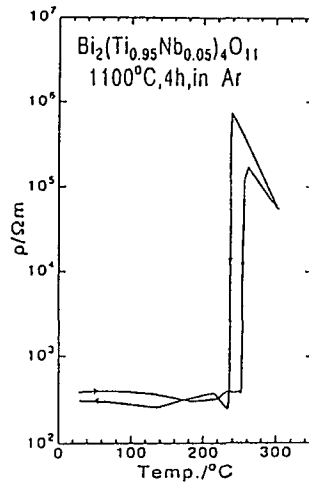


Fig.6-1 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 試料の比抵抗温度特性

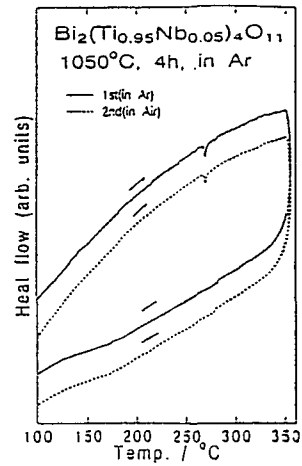


Fig.6-2 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 試料のDTA曲線

審査結果の要旨

PTC サーミスターはある温度以上で電気抵抗が急激に増加する PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 特性を示すので、温度を自己制御する発熱体あるいは過剰電流制御素子として用いられるが、応用機器の発達に伴い特性の向上が要求される。本論文は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 組成で焼成した試料において比抵抗が急峻に変化する PTCR 特性を見出し、その PTCR 特性が焼成体の表面近傍に生成した $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相に起因することを明らかにするとともに、本相の相転移と PTCR 特性との関係について研究した結果をまとめたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、本研究における実験方法を述べている。

第 3 章では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 組成で配合し、焼成した試料の比抵抗におよぼす Nb の影響および比抵抗温度特性を調べている。Nb 添加によって比抵抗が低下し、 250°C 付近で PTCR 特性が発生し、その際の比抵抗温度係数が $750\%/^\circ\text{C}$ と最高の値を示し、応答性に優れた PTCR 特性であることを指摘している。

第 4 章では、Sr を添加した $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 組成で配合し、焼成した試料の比抵抗におよぼす Nb の影響および比抵抗の温度特性を調べている。Sr の添加によって PTCR 特性が安定して得られたことを述べている。

第 5 章では、第 3 章および 4 章で述べた PTCR 特性の発生について検討し、PTCR 特性は Bi 酸化物の蒸発によって焼成体の表面近傍に生成した $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相において発生し、その相転移に起因していることを見出している。

第 6 章では、配合組成を $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 側に移行した焼成体において PTCR 特性を確認するとともに、その発生は $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の誘電特性に依存するのではなく、相転移にともなう金属-絶縁体転移によると推論している。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ において急峻な PTCR 特性が発生することを見出すとともに、PTCR 特性が $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の相転移に関係することを明らかにして、応答性の高い新しい PTC サーミスター材料の開発に対して重要な知見を与えたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。