

チタン酸バリウム系 PTC サーミスタにおける微量不純物の同定

Detection of Small Amount Impurity in Barium Titanate PTC Thermistors

玉置 純, 橋新 剛, 梅木真也, 小島一男

Jun Tamaki, Takeshi Hashishin, Shinya Umeki, Kazuo Kojima

立命館大学生命科学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

固相法により合成した Pr、Nd、Y、Er ドープ BaTiO₃ (Ca、Sr、Pb 含有) 12 種について含まれる不純物相、軸長変化を調べた。また、水熱法で合成した希土類ドープ BaTiO₃ についても調べた。不純物は希土類の種類によらず、バリウム系チタン酸塩 (Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₅O₁₁) やシリケート (BaTiSi₃O₉, BaTiSi₄O₁₁) であり、希土類種や添加量によって不純物量が異なった。また、水熱法試料と比較すると、不純物種は同じであるが水熱法の方がその量が少なかった。軸長変化を見ると、Nd ドープ試料で添加量の増加とともに軸長が減少した。しかし、他の希土類では軸長変化は見られなかった。

キーワード： 希土類ドープ BaTiO₃、バリウム系チタン酸塩、シリケート、軸長変化

背景と目的

PTC は Positive Temperature Coefficient の略で、正の抵抗温度係数を持つ材料のことである。ある温度 (キュリー点) 以上に温度が上がると、相転移が起こるとともに、抵抗値が急激に ($10^5 \Omega$ 程度) 上昇する。PTC 材料はサーミスタとしてヒーター、消磁回路、過電流保護回路、突入電流制限回路などに広く利用されている。BaTiO₃ 系 PTC サーミスタはセラミック PTC 材料として最も一般的である。BaTiO₃ 系 PTC サーミスタでは、一般的に低温時の抵抗を下げるため希土類イオンドナーが半導体化剤としてドープされている。しかしながら、これらドナーの挙動について、および PTC 特性との相関についてはほとんど知られていない。PTC サーミスタにおける市場動向は、過電流保護用としては低抵抗な有機 PTC が台頭してきているだけでなく、突入電流制限用としては高耐電圧化が求められている。これらに対応するため、BaTiO₃ 系 PTC サーミスタにおいても更なる高性能化 (低抵抗化、高耐電圧化など) が必要である。しかし、現状での BaTiO₃ 系 PTC 材料は半経験的に合成されており、新規ドナーの探索ひいては新規 PTC 材料の開発にはかなりの時間を費やしてしまう。そこで、本実験では BaTiO₃ 結晶内における希土類イオンドナーの挙動の解明を目的とし、その一助として不純物相の同定に着目した。

Pr、Nd、Y、および Er をドープした BaTiO₃ (Ca、Sr、Pb 含有) を固相法 (及び水熱法) によ

り合成したものを試料とし、結晶内に取り込まれずに不純物として析出した成分の同定を行った。本実験では、希土類イオンの化学種、ドーパ量と不純物相との相関を調べることを目的とした。

実験

本実験において測定した希土類ドーパ BaTiO₃ 試料を表 1 にまとめた。試料は固相法あるいは水熱法により合成した。希土類は Pr、Nd、Y、Er の 4 種類とし、添加量はそれぞれ 0.15、0.25、0.35 at% とした。本実験では固相法試料を中心に 12 種類の試料について測定した。また、合成法による違いを比較するため水熱法により合成した Pr-doped BaTiO₃ についても測定を行った。X 線回折に用いた X 線のエネルギーは、構成元素の吸収を考慮して 35 KeV を使用した。

表 1 放射光を用いた X 線回折において測定した試料

	試料	添加量 / at%
固 相 法	Pr-doped BaTiO ₃	0.15
		0.25
		0.35
	Nd-doped BaTiO ₃	0.15
		0.25
		0.35
	Y-doped BaTiO ₃	0.15
		0.25
		0.35
	Er-doped BaTiO ₃	0.15
		0.25
		0.35
水 熱 法	Pr-doped BaTiO ₃	0.35

結果と考察

放射光 (35KeV) で測定した回折線は従来の粉末 X 線回折 (Rigaku RINT2200) における Si 補正は必要とせず、キャピラリー管に粉末を充填するデバイシェラー法を採用しているため、特別な補正を必要としない。0-90° の回折角における代表的な X 線回折図を図 1 に示す。主に正方晶 BaTiO₃ に同定される回折ピークが確認された。

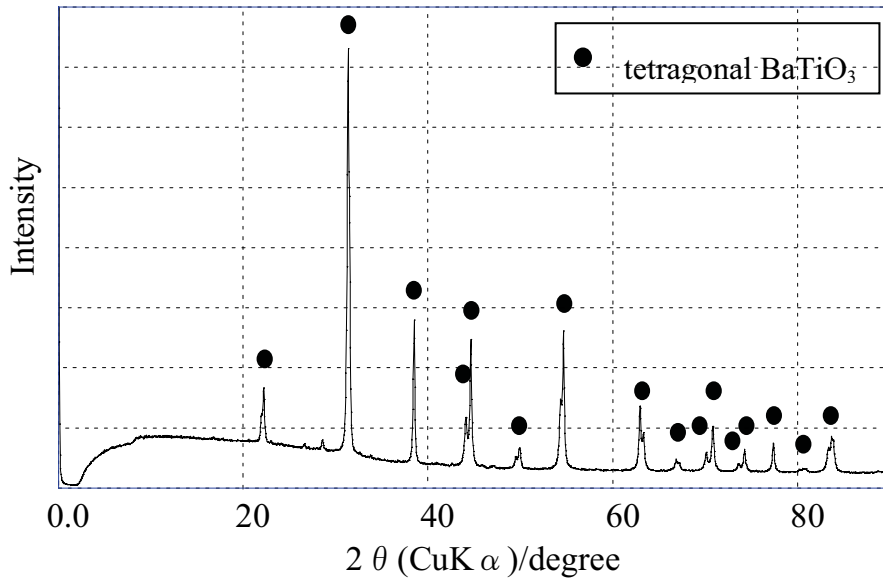


図1 放射光を用いた X 線回折 (固相法 Pr 0.35 mol%)

また、15-35° の回折角における放射光と RINT2200 の回折パターンを図2、図3にそれぞれ示す。放射光回折図(図2)では BaTiO₃ 以外の不純物回折ピークが 20-30° にはっきり現れており、高輝度放射光を用いることで不純物ピークがしっかり同定できた。図2では、不純物相のうち、同定できなかったものを unknown で示している。希土類種によってピークの波形に大きな変化が認められないため、希土類由来の不純物である可能性は低い。母相のペロブスカイト酸化物である BaTiO₃ は一部 Pb,Ca,Sr で置換された構造となっている。不純物相にこれら三種の元素を含む化合物が同定相に現れなかったため、BaTiO₃ の Ba あるいは Ti サイトに一部取り込まれている可能

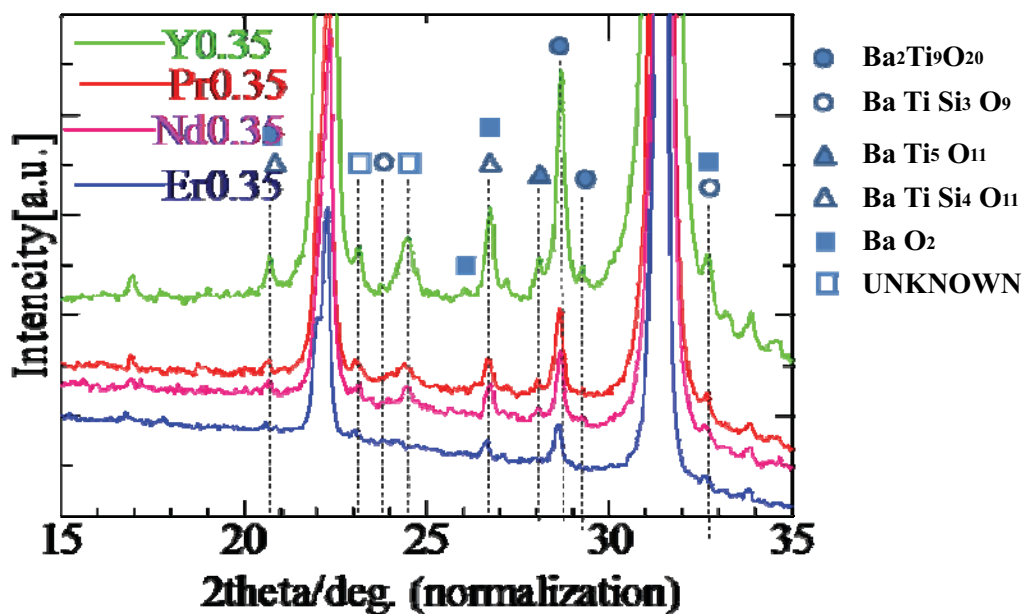


図2 放射光を用いた 20-30° における不純物同定 (固相法 0.35 mol%)

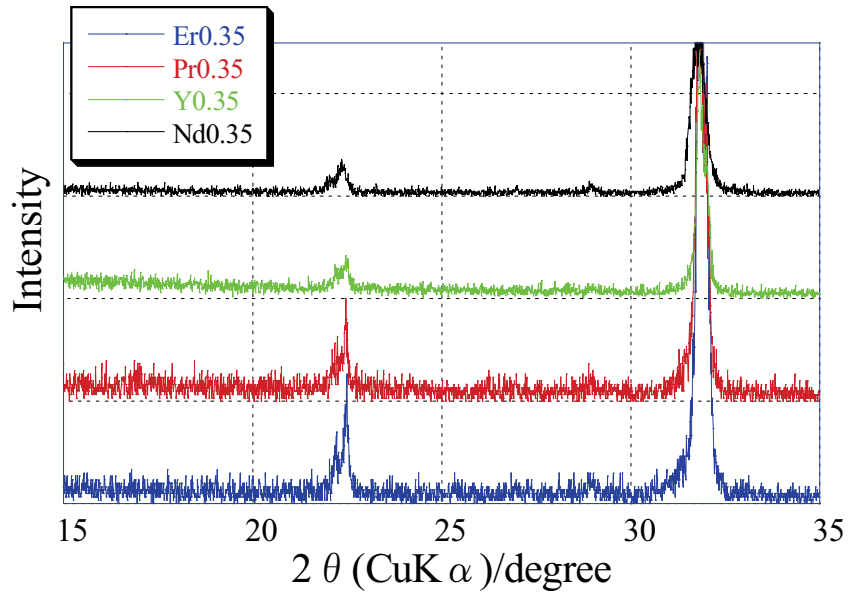


図3 RINT2000 で測定した X 線回折図

性が高いと思われる。したがって、不純物相はバリウム系チタン酸塩 ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$) とバリウム酸化物 (BaO) であり、焼結助剤として予め添加した窒化ケイ素 (Si_3N_4) がシリケート ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, $\text{BaTiSi}_4\text{O}_{11}$) として混入していたことがわかった。これら不純物相を BaTiO_3 に対するピーク強度との相対比で比較すると、Pr、Nd で不純物存在量が少なく、Y、Er で不純物存在量が多い結果が得られた。

図4に BaTiO_3 の (110) 回折ピーク強度 I_{MAX} に対する不純物相のピーク強度 I の比 (I/I_{MAX}) を Pr_2O_3 の添加量に対してプロットした。0.35mol%において相対的に不純物量が多いため、希土類添加によって Ba あるいは Ti サイトに取り込まれた分の Ba および Ti が結晶内に取り込まれずに不純物として晶出したと考えられる。0.25mol%の添加を行った場合は均一に結晶内に希土類が取り込まれたと思われる。

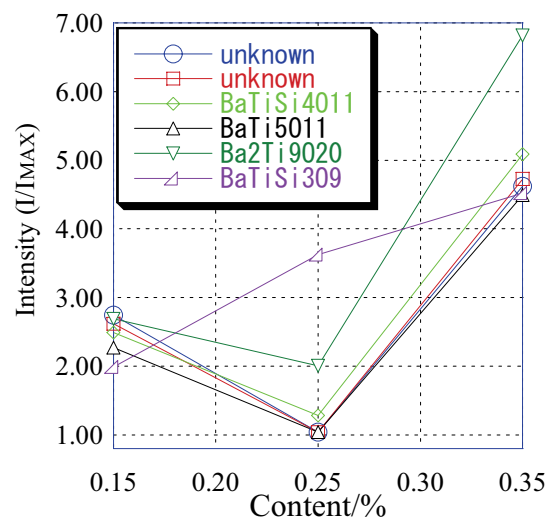


図4 Pr doped BaTiO_3 における Pr の濃度に対する不純物相相対強度

希土類添加量にともなう BaTiO₃ の (200)、(002) ピーク位置から求めた a 軸および c 軸の軸長変化を図 5 に示す。高輝度放射光での測定結果から算出した a 軸および c 軸長変化を図 5-(a, b) に、RINT2200 での a 軸および c 軸長変化を図 5-(c, d) にそれぞれ示す。a 軸および c 軸長は RINT2200 より放射光の方が大きく、測定法の特徴から放射光を用いた方がより正しくピーク位置を同定できているものと思われる。軸長変化についても同様に放射光を用いた今回の結果の方が信頼できるものと思われる。a 軸長変化については RINT2200 では変化がないとしたが、今回の放射光の結果より、Nd 添加試料において添加量増加とともに軸長減少、その他の試料については変化なしという結果が得られた。一方、c 軸長変化については RINT2200 の結果より、Pr、Nd は添加量が増すごとに軸長が小さくなる傾向にあるとしたが、放射光の結果より、Nd 添加試料のみ軸長減少、他は変化なしと結論した。したがって、Nd 添加試料において添加量増加とともに a 軸、c 軸ともに軸長が減少し、Nd イオンは Ba イオンより小さいため、Nd イオンが Ba サイトに置換されて軸長は小さくなったと考えられる。一方、その他の希土類添加試料では軸長変化が見られず、希土類イオン (Pr、Y、Er) は Ba サイトに置換されていないか、Ba サイト、Ti サイトの両方に置換しているものと思われる。

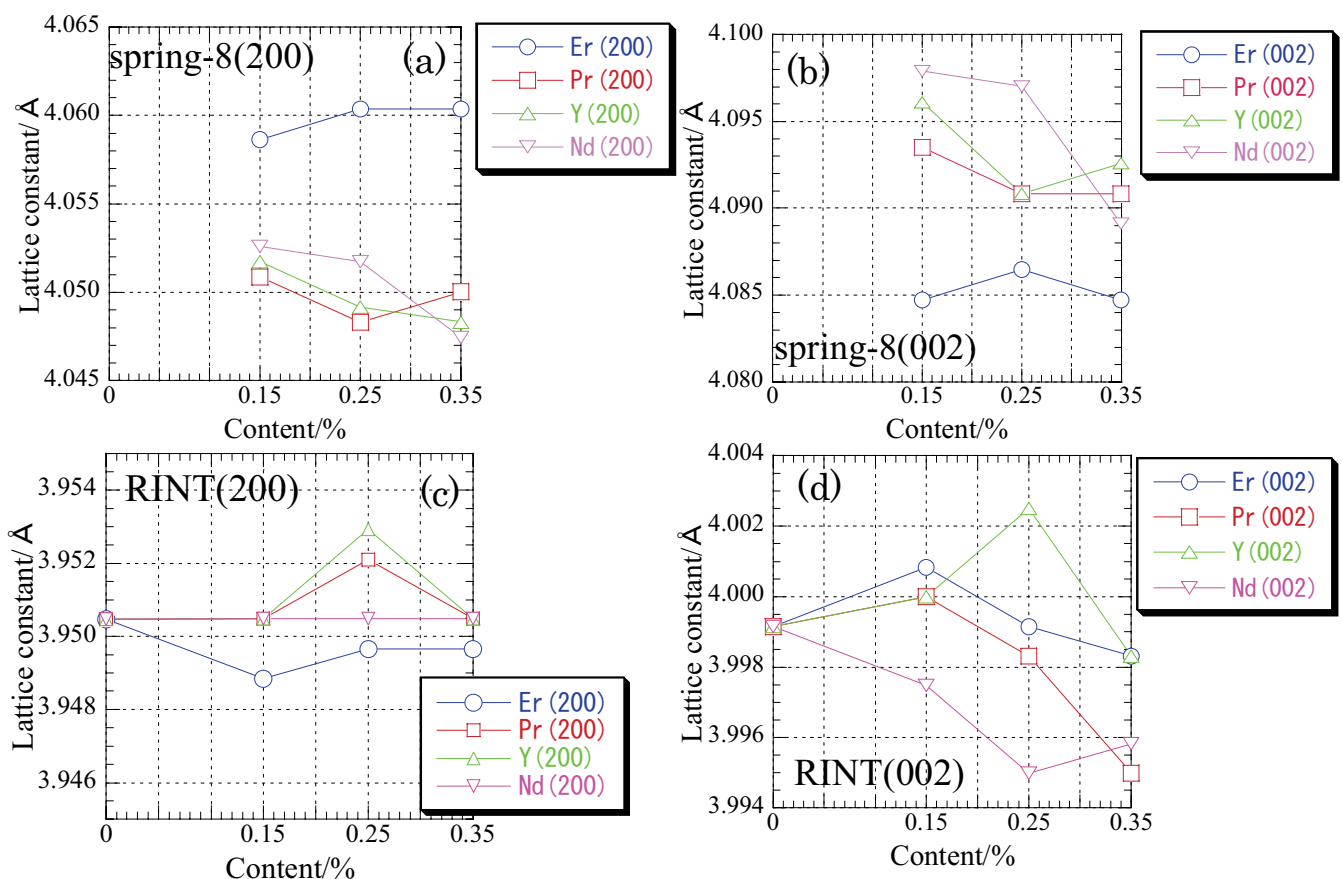


図 5 希土類ドーパ BaTiO₃ における a 軸長および c 軸長の添加量に対する変化
(a)、(c) : a 軸長、(b)、(d) : c 軸長

水熱法でのサンプルにおいても RINT2200 では出ていなかった 20-30° の不純物ピーク (図 7) が高輝度放射光を用いることで明らかになった (図 6)。また、水熱法で合成した試料 (図 7) で

は固相法で合成した試料（図2）に比べて不純物相が少ないことがわかった。水熱法で合成することで、1350℃の本焼後でもバリウム系チタン酸塩やシリケートが形成されにくいことがわかった。

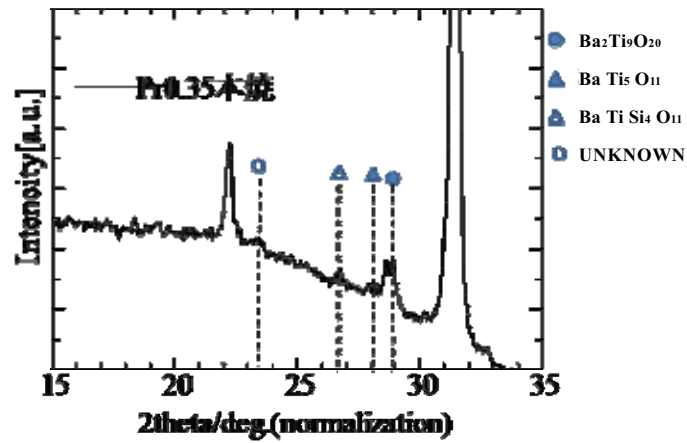


図6 放射光を用いて測定した X 線回折（水熱法 Pr0.35 mol%）

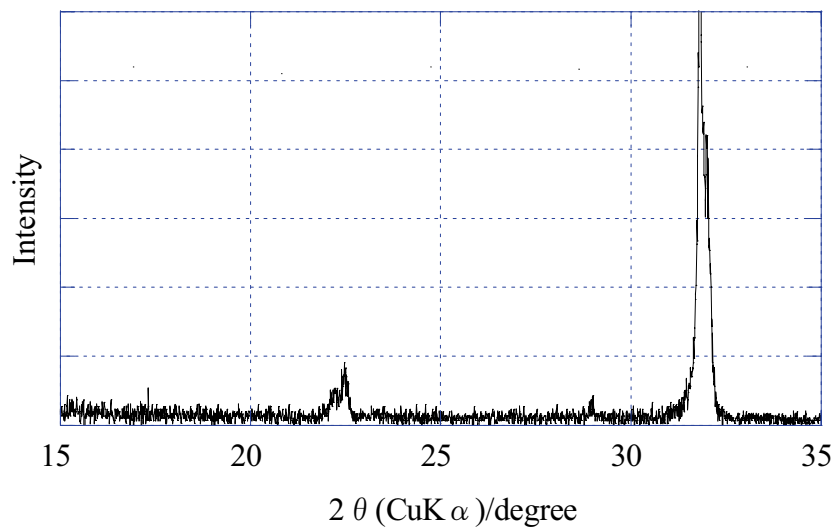


図7 RINT2200 で測定した X 線回折（水熱法 Pr0.35 mol%）