

PbTiO₃の結晶粒界におけるPb欠陥の第一原理計算

Ab initio study of lead vacancy on grain boundary of PbTiO₃

(株)リコー¹, 東理大工² ○本橋 佑一^{1,2}, 山本 貴博²

Ricoh Co. Ltd.¹, Tokyo Univ. of Science², ○Yuuichi Motohashi^{1,2}, Takahiro Yamamoto²

E-mail: yuuichi.motohashi@jp.ricoh.com

1. 序論

Pb(Zr,Ti)O₃ や PbTiO₃ 等の強誘電性材料は、インクジェットプリンタ用ヘッド、加速度センサ、等の様々な方面に応用展開されている。さらなる信頼性が必要とされるアプリケーションの実現には、強誘電性材料の正確な構造と物性を理解・制御する必要がある。最近の研究報告では、Pb(Zr,Ti)O₃ や PbTiO₃ 等と同じペロブスカイト構造の強誘電体 BiFeO₃ において、結晶粒界でのリーク電流が報告されており、さらに PbTiO₃ に関しては、Pb 欠陥起因のリーク電流が報告されている。²⁾

本研究では、結晶粒界での Pb 欠陥の安定性と電子状態を第一原理計算により明らかにすることを目的とする。

2. 方法

第一原理計算ソフトウェア Quantum ATK を用いて、PbTiO₃ の結晶粒界における Pb 欠陥の生成エネルギーを計算した。結晶粒界としては、分極軸のずれが Pb 欠陥生成に影響すると考え、分極軸のずれ方による違いを検証する。

まず、結晶粒界構造として、分極軸のずれ角を $\theta = 0, \tan^{-1} 1/2, \tan^{-1} 2, \pi/2$ とした4つのスラブ構造について調べた。粒間距離の最適化、粒界部構造の最適化、の順に構造最適化を行った。得られた構造を欠陥無しの粒界モデルとし、粒界部にある Pb の1つをゴースト原子として取扱い構造最適化したものを、粒界部 Pb 欠陥モデルとした。Pb 欠陥の生成エネルギーは、

$$E_F = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} + \mu_{\text{Pb}} \quad (1)$$

により計算する。ただし、 E_{perfect} 、 E_{defect} はそれぞれ Pb 欠陥あり、無しの粒界モデルの全エネルギー、 μ_{Pb} は Pb の化学ポテンシャルである。

3. 結果

Table 1 に各粒界モデルにおける Pb 欠陥の生成エネルギーを示した。いずれの粒界もバルク中より Pb 欠陥の生成エネルギーが小さく、また、分極軸のずれが大きい粒界の方が Pb 欠陥の生成エネルギーが小さいことが分かる。

Table 1. Formation energy of lead vacancy

θ	0	$\tan^{-1} 1/2$	$\tan^{-1} 2$	$\pi/2$	Bulk
E_F [eV]	3.79	1.33	0.42	1.09	2.92

4. 結論

分極軸のずれが大きい粒界や直交した粒界では、バルク中や分極軸が揃った粒界と比べて、Pb 欠陥が生じやすいことが明らかになった。

今後、粒界上 Pb 欠陥からのホール励起のエネルギーを求めることで、PbTiO₃ の結晶粒界でのリーク電流の原理を明らかにする。

参考文献

- 1) Y. C. Liang and Y. C. Liang, J. Electrochem. Soc. **156**(7), G84(2009).
- 2) S. Zhao, S. J. Zhang, W. Liu, N. J. Donnelly, Z. Xu, and C. A. Randall, J. Appl. Phys. **105**, 053705 (2009).