

PbTiO₃ 結晶粒界における Pb 欠陥のマイグレーション

Pb vacancy migration at PbTiO₃ grain boundaries

(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, ○Yuichi Motohashi^{1,2}, Takahiro Yamamoto²

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

1 序論

Pb(Zr, Ti)O₃ や PbTiO₃ 等の強誘電性材料は、MEMS 等に広く用いられているが、最近では車載デバイス等への展開も期待されている。今後の応用展開に向けて、車載のような過酷な環境下でのデバイス信頼性が求められている。

これまで、O 欠陥のマイグレーションがリーク電流に寄与する¹⁾ことが示され、対策されてきた。一方、近年の研究で結晶粒界でのリーク電流²⁾が報告されており、PbTiO₃ においては結晶粒界上の Pb 欠陥が結晶粒界でのリーク電流に寄与することが示唆されている。そのため、O 欠陥同様に Pb 欠陥のマイグレーションが故障に寄与すると予想される。バルク中では Pb 欠陥のマイグレーションは起こり難いが、結晶粒界上での Pb 欠陥のマイグレーションに関しては理論的な研究は未だ少ない。

本研究では、PbTiO₃ における Pb 欠陥のマイグレーションについて、結晶粒界とバルクでの違いや結晶配向性による違いを明らかにすることを目的とする。

2 手法

Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いて、Pb 欠陥のマイグレーションパスの活性化エネルギーを計算した。得られた活性化エネルギーについて、バルク中と結晶粒界上とで比較することで、結晶粒界上での Pb 欠陥のマイグレーションの可能性を検証した。また、結晶粒界を構成する2つの結晶粒間での配向性を変えることで、Pb 欠陥のマイグレーションの配向依存性を検証した。2つの結晶粒の分極軸のずれ角を θ とし、 $\theta = 0^\circ$ は2つの結晶粒の分極軸が揃った結晶粒界、 $\theta = 90^\circ$ は分極軸が直交した結晶粒界を表す。全ての計算において、密度汎関数理論に基づく第一原理計算のソフトウェアである OpenMX を用いた。

3 結果

Table 1. に Pb 欠陥のマイグレーションパスの活性化エネルギーを示した。バルク中のパスは分極軸方向とそれと垂直方向の2通りあり、それぞれ 4.0 eV、3.0 eV という値を取っている。一方、結晶粒界上では幾つものパスが存在するが、0.2 eV という低エネルギーのパスが存在することから、低エネルギーのパスを選択的にマイグレーションしていくことが可能である。

Table 1. Activation Energy of Pb vacancy migration in the bulk and at grain boundaries.

Bulk	Grain Boundary	
	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$
3.0 ~ 4.0 eV	0.5 ~ 2.4 eV	0.2 ~ 2.0 eV

4 結論

PbTiO₃ の結晶粒界上では Pb 欠陥マイグレーションの活性化エネルギーが低いため、バルク中とは異なり、Pb 欠陥マイグレーションが車載等の高温環境において結晶粒界上で起こり得ることが示唆された。また、結晶配向性によって活性化エネルギーが異なることから、配向制御は圧電特性だけでなくデバイス信頼性においても重要であると考えられる。

今後は、今回得られた活性化エネルギーを用いて Pb 欠陥の拡散係数を算出することで、Pb 欠陥の電極近傍への蓄積の時間変化を明らかにし、長時間動作時の故障につながる原理の解明に取り組む。

参考文献

- 1) B. A. Boukamp, M. T. N. Pham, D. H. A. Blank, and H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ionics* **170**, 239(2004).
- 2) Y. C. Liang and Y. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **156**(7), G84(2009).