

解 説

安定化ジルコニアの低温熱容量と格子欠陥

東條壮男, 川路 均, 阿竹 徹

(受取日: 2000 年 4 月 21 日, 受理日: 2000 年 5 月 24 日)

Low Temperature Heat Capacity and Lattice Defects of Stabilized Zirconia

Takeo Tojo, Hitoshi Kawaji, and Tooru Atake

(Received April 21, 2000; Accepted May 24, 2000)

It has been known that the high oxygen conductivity in stabilized zirconia is realized through defect structures in the crystal lattice, which is caused by adding di- or tri-valent oxides such as lime, yttria, scandia etc. However, the detailed mechanism is still an open question. Recently we have been studying the thermodynamic properties of stabilized zirconia, focusing attention on the defect structures. In the present review, the results of heat capacity measurements on pure zirconia (ZrO_2) and yttria stabilized zirconia (YSZ) $\{(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x\}$; $x = 0.04, 0.08, 0.10, 0.11\}$ and of molecular dynamics calculations are described, and analyzed in detail. An excess heat capacity has been found in comparison with pure zirconia, which suggests soft vibration modes in stabilized zirconia. The excess heat capacity of YSZ decreased with increasing yttria content. The softening of these lattice vibration modes should be attributed to the stabilization of cubic/tetragonal form. The eightfold coordination of Zr ion in cubic/tetragonal stabilized zirconia is of over-coordination by oxygen ions comparing with monoclinic zirconia, in which the coordination number of Zr ion is 7, and should induce the softening. The formation of anion vacancy by additive doping of yttria leads the decrease in the average coordination number of Zr ion, and suppresses the softening. Molecular dynamics simulation confirmed the mechanism.

1. はじめに

ジルコニア (ZrO_2) は耐火性セラミックス材料の代表的物質で, 高温構造材や酸素ガスセンサー, 人工宝石の原料などとして知られている。純粋なジルコニアは融点 (2940 K) 以下の高温域で立方晶系の蛍石型構造¹⁾をとるが, これを冷却してゆくと温度の低下とともに約 2600 K で正方晶²⁾, さらに約 1400 K で単斜晶^{3,4)}へと結晶型を変化させる。正方相-単斜相の構造相転移は一次相転移であり数%の体積変化を伴い, 加熱時には収縮, 冷却時には膨張が起こる。

このため温度サイクルによってジルコニア結晶は破壊してしまう。このことは実用上大きな問題となるため, 2価または3価の金属酸化物 (CaO , Sr_2O_3 , Y_2O_3 , 希土類酸化物など) を固溶させて相転移を抑制したいわゆる安定化ジルコニアが使用されている。安定化ジルコニアでは低価数の金属酸化物の固溶にともない電荷補償のための酸化物イオン空孔が生じる。高温域ではこの空孔を介して酸化物イオンが容易に移動できるため安定化ジルコニアは高い酸化物イオン伝導性を示す。この性質は酸素センサーなどに応用され, 最近では固体酸化物型燃料電池の電解質材料として

の研究が盛んに行われている。⁵⁾ 電荷補償によって生じる空孔の濃度は酸化物の固溶量に比例して増加し、それとともにジルコニアの伝導率も向上する。しかし、酸化物の固溶量が10～20 mol % 程度となり空孔濃度がある程度高くなると伝導率は極大を示し、それ以上に添加量を増すと逆に伝導率は低下する現象が生じる。⁶⁾ これはZr イオンに置換固溶するCa, Yなどの陽イオンは価数が低い空孔とのクーロン相互作用が強く、会合を生じるためと考えられている。しかし一方でEXAFS (X線吸収広域微細構造) による局所構造の研究では空孔はこれらの置換イオンではなくZr イオンの最近接位置にあるとの報告もある。⁷⁻¹⁰⁾ また安定化ジルコニアの伝導率が極大となる組成は立方晶の固溶下限に一致するが、¹¹⁻¹³⁾ これは置換イオンと空孔との会合からだけでは説明ができない。このように高固溶量域における安定化ジルコニアの伝導率低下の原因については不明な部分が多い。このため安定化ジルコニアの欠陥構造を明らかにし、イオン伝導機構との相関の解明が求められている。

我々は最近、様々な組成の安定化ジルコニアおよび純粋ジルコニアの低温熱容量を測定し、その違いが欠陥構造と密接に関わっていることを見いだした。^{14,15)} 格子振動による熱容量の寄与、いわゆる格子熱容量 C^{lattice} はフォノンの状態密度 $g(\omega)$ と

$$C^{\text{lattice}}(T) = 3Nk_B \int_0^\infty \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(1 - \exp(\hbar\omega/k_B T))^2} g(\omega) d\omega \quad (1)$$

の関係にある。¹⁶⁾ ここで、 N は原子数、 k_B はBoltzmann定数、 T は温度であり、 ω は振動数、 $\hbar (= h/2\pi)$ はPlanck定数である。状態密度は結晶構造によって決まるので、格子欠陥が誘起する欠陥振動モードの有無あるいはその変化は熱容量の変化として反映される。このため、低温での熱測定はRaman散乱、赤外吸収、中性子非弾性散乱などの手段と並んで固体の格子振動を研究する上で有効な手法である。また熱容量は振動モードによる選択性がなくBrillouinゾーン全域にわたる情報を得ることができ、さらに中性子非弾性散乱に比較して遙かに容易に実験を実行できることから、安定化ジルコニアのように固溶量の変化に伴う格子振動の変化を系統的に調べる場合などに非常に有利である。筆者らは、上記の熱容量測定に加えて分子動力学シミュレーションを行い、¹⁷⁾ フォノン状態密度の変化と具体的な欠陥構造との関連を明らかにすることを試みてきた。これまでの欠陥構造の研究からは得られなかった新しい知見を得ることができたので、その結果について紹介する。また非常に意外なことであるが、これまでにジルコニアの低温熱容量については、純粋ZrO₂^{18,19)}と極低温域のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の熱容量²⁰⁻²⁵⁾の報告しかなく、安定化ジル

コニアの熱容量の液体ヘリウム温度から室温に至る広い温度範囲での測定は筆者らが初めて報告したものである。^{14,15)}

2. 安定化ジルコニアの欠陥構造

常圧下において、純粋ジルコニアは融点(2940 K)以下2640 K以上で立方晶系の螢石型構造(Fm3m, Z=4)¹⁾をとり、2640 K以下と1440 Kの間では正方晶系に歪んだ螢石型構造(P4₂/nmc, Z=2)²⁾そして1440 K以下では単斜晶系に歪んだ螢石型構造(P2₁/c, Z=4)^{3,4)}を持つ。ジルコニアがこのような一連の構造相転移を示す理由はよく判っていないが、Zr イオンのイオンサイズの観点から次のような指摘がある。^{5,26)} 螢石型構造をとる立方相では酸化物イオンはZr イオンからなる正四面体の中心位置を占め、逆にZr イオンには酸化物イオンが8配位している。Zr イオンと酸化物イオンのイオン半径比は0.59であり、²⁷⁾ 8配位構造をとるために必要な陽イオンと陰イオンのイオン半径比0.732に比べかなり小さい。このことは立方晶ジルコニアにおけるイオン充填状態がポテンシャル的には安定なものではない可能性を示唆しており、そのため高温で出現する立方相は温度の低下とともに正方相、さらには単斜相へと変化すると考えられる。実際、Zr イオンの配位環境に着目すれば立方相において8個の酸化物イオンはZr イオンを中心として立方対称に配置するが、正方相では酸化物イオン鎖が交互に+cおよび-c軸方向に変位し、一応は8配位的であるがその内の4つのZr-O結合距離は短く、また残りの4つは長い歪んだ配置をとっている(Fig.1, Table 1²⁸⁾)。最低温相である単斜晶では歪んだ7配位の構造をとり、Zr イオンの配位数は温度の低下とともに2つの構造相転移を経て系統的に減少する傾向にあると考えることができる。融点から低温まで螢石型立方晶である酸化物にはCeO₂、TbO₂、ThO₂、UO₂等が挙げられるがこれらはいずれもZrO₂より陽イオン半径が大きく、一方でZrO₂にはほぼ等しい陽イオン半径を持つとされるHfO₂はZrO₂に類似の結晶多形を示す。このように、イオンサイズによる構造相転移の説明はその背景にある物理的機構の詳細は明らかにしないものの、ジルコニアの構造的な特徴を良く表現することができる。

ジルコニアに、陽イオン半径が大きく立方晶系の構造をとる酸化物(CaO, Y₂O₃, Sc₂O₃, CeO₂, etc.)を固溶させると置換型固溶体を生じ、相転移が抑制されて高温相の立方晶または正方晶系の構造を低温域まで維持することができる。これがいわゆるジルコニアの安定化であり、得られる結晶の構造は酸化物の種類、固溶量および温度などに依存しその平衡相図は非常に複雑である。^{29,30)} 十分な量を固溶させ、低温においても完全に立方晶を安定化したものが安定化ジルコニアと呼ばれ、固溶量を少なくして一部を正方晶または単斜晶へと転移させたものは部分安定化ジル

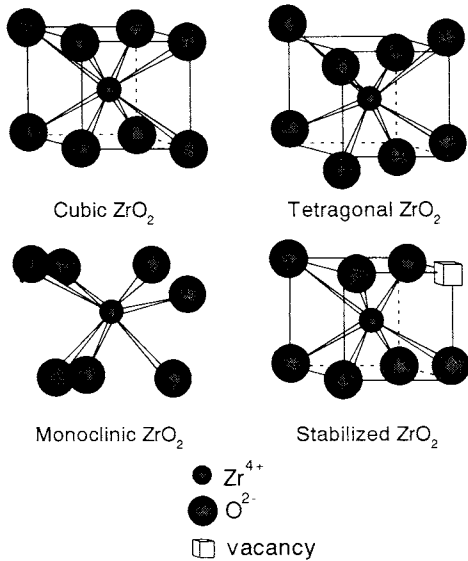
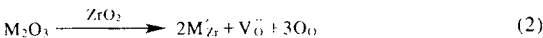


Fig.1 Schematic view of the coordination of Zr ion in zirconia.

コニアと呼ばれる。

Zr イオンと置換固溶したドーパント陽イオンが低価数の場合には電荷補償のために陰イオン副格子点上に空孔を生じる。この欠陥生成反応は、例えば3価の置換イオン (M^{3+}) の場合、



のように表現され、置換イオン2個あたり1個の酸化物イオン空孔が生じる。また、この空孔の周囲では結晶格子の緩和が観測されている。中性子およびX線の散乱実験から一部の酸化物イオンは螢石型構造における8(c) (1/4, 1/4, 1/4) 位置から $\langle 100 \rangle$ または $\langle 111 \rangle$ 方向へ0.2～0.5 Åほど変位していることが報告されている。³¹⁻³⁶⁾ しかし、その主となる変位方向や変位した酸化物イオンの数、および変位の大きさは報告ごとに相違が見られる。これは実験に用いられた試料の組成、合成法や熱処理方法が異なることもあり、また解析に用いている構造モデルがそれぞれ異なることなどの理由から直接的な比較は困難である。しかしそれぞれの報告に共通な点は、陽イオン格子に比べ陰イオン副格子にはより顕著な乱れが観測されることと、陽イオンの理想位置からの変位は小さく、酸化物イオンの変位は陽イオン副格子の歪みをほとんど伴わないことである。このような格子の緩和はZrイオンのイオンサイズによるところが大きいと考えられ、SteeleとFender³¹⁾は ZrO_2 と比べて大きな陽イオンサイズを持つ CeO_2 や ThO_2 に Y_2O_3 を固溶させた系では格子の明瞭な緩和は観測されない点を指摘して

Table 1 Bond length in ZrO_2 polymorphs.²⁸⁾

	Zr-O (Å)	Average (Å)
Monoclinic	2.052, 2.063, 2.153,	2.159
	2.157, 2.176, 2.242, 2.267	
Tetragonal	2.1020 × 4, 2.3509 × 4	2.226
(Zr _{0.935} Y _{0.065} O _{1.968})		
Cubic	2.2022 × 8	2.2022 (*)
(Zr _{0.875} Mg _{0.125} O _{1.875})	2.072 × 4, 2.350 × 4	2.211 (**)
	2.139 × 6, 2.422 × 2	2.210 (***)

* Model 1: Oxide ion not displaced

** Model 2: Oxide ion displaced along $\langle 100 \rangle$

*** Model 3: Oxide ion displaced along $\langle 111 \rangle$

いる。

置換イオンは陽イオン副格子上で統計的に分布すると考えられているが、酸素空孔には短距離秩序が存在する。酸素空孔が形成するマイクロクラスターは置換イオンと会合した孤立タイプと金属イオンを間に挟んで2つの空孔が $\langle 111 \rangle$ 方向に向かい合う配置をとるタイプの2種類がある。³⁷⁾ 酸素空孔は陰イオン副格子において実質的に2価の正電荷を持つとみなすことができ、一方でZrイオンと置換した2価または3価の陽イオンは4価のZrイオンに対して負の電荷を持つこととなる。そのため両者の間にクーロン力が作用し、前者のマイクロクラスターを形成すると考えられている。このようなクラスターはクーロン相互作用が強く働くと考えられるCaOを固溶させた安定化ジルコニアで報告されているが、³⁸⁾ Y_2O_3 などの3価の酸化物を固溶した系では明確ではない。しかしEXAFSによる局所構造の研究からは、 Y_2O_3 や Gd_2O_3 を固溶した安定化ジルコニアでは、置換イオンであるYイオンまたはGdイオンの最近接位置には空孔はなく8配位であり、空孔はZrイオンの周囲に位置するとの報告がある。⁷⁻¹⁰⁾ また後者の空孔同士の会合したマイクロクラスターについては、固溶濃度の比較的高い領域で観測されているが、その中心にある金属イオンがZrであるのか置換イオンであるのかは明らかになっていない。しかしこのような空孔の配置は螢石型構造の関連構造であるパイロクロア構造を持つ $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ タイプの酸化物 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等) に見られるものと同様である。パイロクロア構造の場合は相対的にイオン半径の大きいAサイトイオン (3価) が8配位、イオン半径の小さいBサイトイオン (4価) は6配位となっていることから、安定化ジルコニアにおいてもYあるいはGdイオン周りは8配位となっている可能性は高い。このように実用材料として使用されている安定化ジルコニアにおいてもその欠陥構造は完全には明らかになっていないのが現状である。

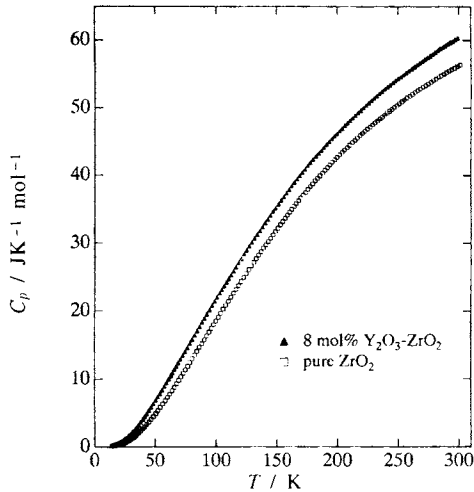


Fig.2 Heat capacity of pure zirconia (ZrO_2) and 8 mol% yttria stabilized zirconia $\{(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}\}$ (8 mol% YSZ).

3. 低温熱容量

純粋 ZrO_2 および4～11 mol% YSZ $\{(\text{ZrO}_2)_1-x(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$; $x=0.04, 0.08, 0.10, 0.11\}$ の低温熱容量を断熱型熱量計³⁹⁾を用いて測定を行った。試料は加水分解法により合成し、静水圧プレスの後に1770 Kで4時間の熱処理を施した緻密な焼結体試料を用いた。^{14,15)} X線回折実験から、純粋 ZrO_2 は単斜晶、 $x=0.08, 0.10, 0.11$ は立方晶の単相試料であり、 $x=0.04$ のみ正方晶+立方晶の混合試料である。また $x=0.08$ は中性子回折では軸比が1の正方晶 (t'相) であると報告されている。⁴⁰⁾

純粋ジルコニアおよび8 mol% YSZの低温熱容量をFig.2に示す。いずれの結果にも相転移の存在を示すような熱異常は見られない。 $(\text{ZrO}_2)_1-x(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ の化学式量1 molあたりでプロットしてあるため、8 mol% YSZの熱容量は純粋ジルコニアと比較して全測定温度範囲で大きい。これは8 mol% YSZでは式量1 molに含まれる原子の総数が純粋ジルコニアに比べておよそ5%多いためと考えられる。しかし、YSZでは軽元素である酸化物イオンの全体に占める割合が純粋 ZrO_2 と比べて減少しているためにこれらの熱容量を直接的に比べることができない。次に組成比に従って ZrO_2 と Y_2O_3 の熱容量^{14,41)}の単純な和を算出し、8 mol% YSZの熱容量と比較した様子をFig.3(a)に示す。室温付近では両者はほぼ一致するのに対し、およそ100 K付近に明瞭な差違が見られる。Fig.3(b)には実験値と計算値の差

$$\Delta C_p = C_p(8 \text{ mol\% YSZ}) - \{0.92 C_p(\text{ZrO}_2) + 0.08 C_p(\text{Y}_2\text{O}_3)\} \quad (3)$$

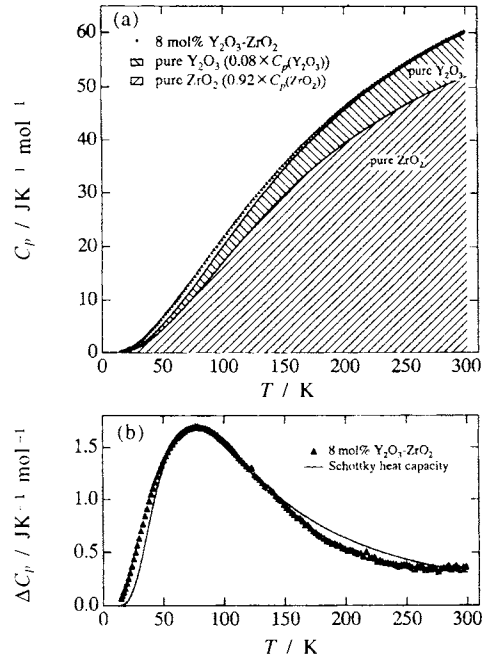


Fig.3 (a) Comparison of the heat capacity of 8 mol% YSZ and pure Y_2O_3 $\{0.08 \times C_p(\text{Y}_2\text{O}_3)\} + \text{pure ZrO}_2$ $\{0.92 \times C_p(\text{ZrO}_2)\}$. (b) Excess heat capacity estimated on the assumption of additivity rule.

を示した。ここで $C_p(8 \text{ mol\% YSZ})$, $C_p(\text{ZrO}_2)$, $C_p(\text{Y}_2\text{O}_3)$ はそれぞれ当該物質の熱容量である。8 mol% YSZの熱容量は全温度領域で加成性から期待される値よりも大きく、またその過剰な熱容量は75 K付近に非常にブロードなピークを示している。他の組成 (4, 10, 11 mol% YSZ) についても同様にして求めた加成性からのずれ (ΔC_p) をFig.4(a)に示している。いずれの試料においてもYSZの熱容量は計算値よりも大きく、過剰な熱容量 (以下、過剰熱容量) を示す。これらは明らかに Y_2O_3 が ZrO_2 に固溶した結果生じたものであるが、興味深いことにこの過剰熱容量は固溶量 x が増加すると逆に減少する。つまり $x \rightarrow 0$ では最大の過剰熱容量が観測されることとなり、一見すると矛盾した傾向のように見える。しかし、これは例えば標準エンタルピーなどを計算して組成 x に対してプロットすることで、その理由が判明した。Fig.5にはYSZの298.15 Kでの標準エンタルピー (ΔH°_{298}) を示す。^{14,15)} ΔH°_{298} は組成 x の増加とともに比例的に増加する。しかし、 $x \rightarrow 0$ への外挿は純粋 ZrO_2 の実験値とは一致しない。これは外挿値が示すものは立方晶の純粋 ZrO_2 の仮想的な ΔH°_{298} であり、実験値は単斜晶 ZrO_2 によるものであるためと考えられる。つまり、 ZrO_2 は立方晶系の構造よりも単斜晶系に至った構造をとるこ

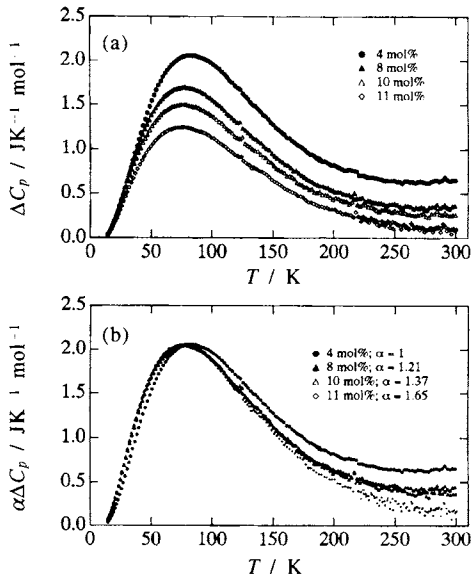


Fig.4 (a) Excess heat capacity of 4~11 mol% YSZ. (b) Normalized excess heat capacity with factor α .

とで絶対零度から298.15 Kまでの温度上昇に対する ΔH°_{298} が減少していることを示している。残念ながら、純粋 ZrO_2 の立方相は急冷法などを用いても低温まで保つことはできないため立方晶 ZrO_2 の ΔH°_{298} を実験的に測定する方法はないが、低温熱物性に結晶構造により明らかな差異があることが示唆された点は非常に興味深い。**Fig.5**に実線で加成則による計算値も示した。実験値との比較から判るように、過剰熱容量の減少に従い、両者の差は x の増加とともに減少する。これらのことは、酸化物イオン空孔やYイオンによるZrイオンの置換に由来する欠陥振動モードが過剰熱容量の直接的な原因ではないことを示している。むしろYSZの過剰熱容量の発生は ZrO_2 の立方または正方晶化によるものであると考えられる。つまり低温域での熱力学的安定相である単斜相とは異なる構造をとることによる格子振動への影響が熱容量に反映されたものであると言える。そして酸化物イオン空孔あるいはYイオンは、この変化を減殺する働きをしていることになる。**Fig.4(b)**は各組成での過剰熱容量の温度依存性を比較するため、縦軸をそれぞれのピーク値でスケールしてプロットしたものである。各試料に見られる過剰熱容量の温度依存性はほぼ同じであるが、ピーク温度は8 mol%以上の立方相の試料は全て同じ値(75 K)であるのに対して、正方晶+立方晶の混合物である4 mol% YSZだけが高温側へシフト(83 K)している。このことも過剰熱容量が結晶相に依存し、いわゆる高温相の安定化によって生じたものであることを示している。

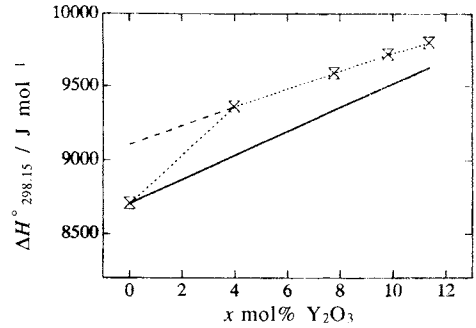


Fig.5 Standard enthalpy of pure ZrO_2 and YSZ $\{(\text{ZrO}_2)_1-(\text{Y}_2\text{O}_3)_x\}$ plotted as a function of composition x . Solid line represents a calculated standard enthalpy using those of pure ZrO_2 and Y_2O_3 on the assumption of additivity rule.

熱容量の温度依存性がフォノン状態密度を反映するように、過剰熱容量の温度曲線も状態密度の変化に対応している。**Fig.4**の過剰熱容量の温度依存性は常磁性塩などの量子二準位系に見られる、いわゆるSchottky熱異常⁴²⁾

$$C_{\text{sch}} = k_B \left(\frac{\delta}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\delta / k_B T)}{[1 + \exp(\delta / k_B T)]^2} \quad (4)$$

に非常に類似している。ここで δ は準位間のエネルギー差である。Schottky熱異常はEinsteinの熱容量式(C_E)を用いて $C_{\text{sch}} = C_E(\omega_E) - C_E(2\omega_E)$

$$C_E(\omega_E) = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_E / k_B T)}{[1 - \exp(\hbar \omega_E / k_B T)]^2} \quad (6)$$

と書き換えることができることが知られている。⁴³⁾ ここでEinsteinの熱容量式が単振動数 ω_E の格子振動が与える熱容量であることを思い起こせば、(5)式は振動数 $2\omega_E$ の何らかのモードが振動数 ω_E へソフト化したことによる熱容量の変化を表していると解釈できる。このソフト化したモードの振動数 ω_E はSchottky熱異常のピーク温度から直ちに求めることができ、⁴⁰⁾ 立方相試料(8~11 mol% YSZ)では組成に依存せずおよそ $\omega_E \sim 15$ meV、正方相+立方相の試料(4 mol% YSZ)では $\omega_E \sim 17$ meVであると見積もられる。このことは何らかのモードの振動数が ZrO_2 の平均構造が単斜相→正方相→立方相と高対称化するに従ってソフト化することを示唆している。

既に示したように、ソフト化によって生じた過剰熱容量の大きさは Y_2O_3 の固溶量が増加するにつれ単調に減少してゆく。しかし興味深いのは、その際に温度依存性の様子は変化しないことである。このことはつまり立方相の安定化

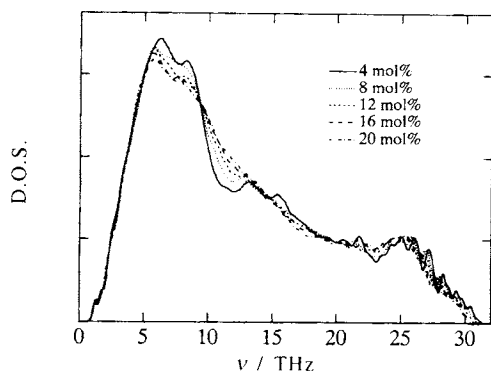


Fig.6 Calculated phonon density of states of YSZ.

によりソフト化した振動モードは Y_2O_3 の固溶量が増加することでその数が減少し、純粋 ZrO_2 において見られた高振動数 ($2\omega_F$) の振動状態へと戻ることの意味している。これは酸化物イオン空孔あるいは置換YイオンによってZrイオンや酸化物イオンの状態が何らかの可逆的ともいえる変化を遂げていることを示しており、これが振動モードのソフト化に深く関わっていると考えられる。それに対応する構造的変化として、Zrイオンの配位数が挙げられる。単斜相ではZrイオンは7配位であるが、安定化により8配位へと増加する。しかし酸化物イオン空孔濃度が増大すると必然的にその平均配位数は減少する。厳密にはイオン間距離を含めたZrイオンの配位環境が可逆的に変化するとは言いが、この傾向の一致は非常に興味深い。そこで、次にソフト化と局所構造との関わりについての分子動力学シミュレーションによる検討の結果を示す。

4. 分子動力学シミュレーション

上述のように、断熱法による精密熱測定の結果YSZの低温熱容量は Y_2O_3 固溶量とともに変化している。このフォノン状態密度の変化と組成および局所構造との関係を明らかにするために、分子動力学法に基づく計算機シミュレーションを行った。¹⁷⁾

計算には東京工業大学の河村雄行教授によって開発された分子動力学プログラムMXDORTO⁴⁴⁾を使用し、形式電荷 (Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-}) による完全イオン性モデルを採用した。周期境界条件を課す基本セルは、蛍石型構造の単位胞の $6 \times 6 \times 6$ 倍のサイズ ($\sim 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$) を持つ体積可変型とし、温度・圧力・粒子数一定の条件下で計算を行った。蛍石型構造となるように基本セルに配置したZrイオンおよび酸化物イオンの中から4～20 mol% YSZの組成となるよう各イオンをランダムに選択し、それぞれYイオンと置換または取り除いて空孔としている。ただし分子動力学計算においてYイオンが陽イオン副格子上的最近接また

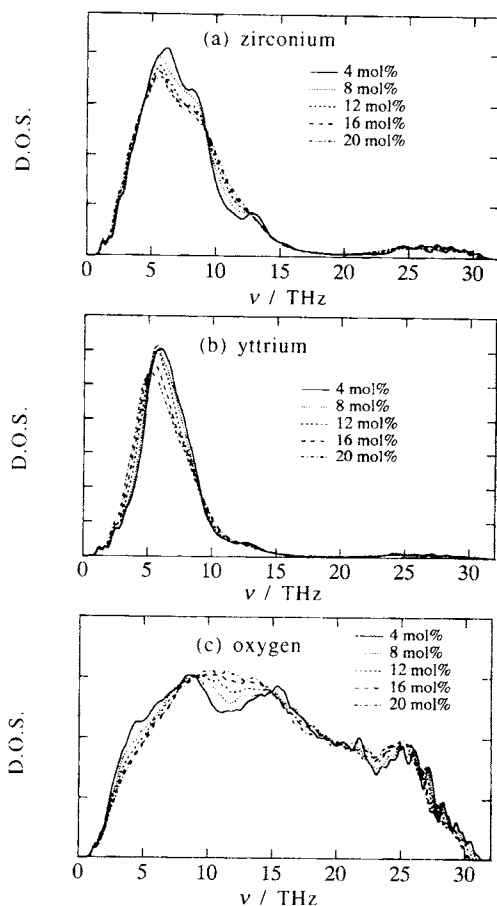


Fig.7 Calculated partial phonon density of states of YSZ.

は第二近接位置に他のYイオンと対をなすように配置されると、そこには酸化物イオン空孔がトラップされやすい傾向があることが既に知られている。⁴⁵⁾ 空孔の分布は乱数によるYイオン配置の偶然的な偏りにも影響されてしまうので、陽イオン副格子上的Yイオンの配置は完全にランダムとはせず、Y-Yペアの数が確率的な期待値となるよう制限することでこの問題に対処している。¹⁷⁾ 1500 Kで20000 step (40 ps) の計算を行い空孔の拡散および初期構造の緩和をさせた後、系を300 Kに急冷し10000 step (20 ps) のアニール後に状態密度を求めるための50000 step (100 ps) の計算を行った。

300 Kにおける4～20 mol% YSZのフォノン状態密度の計算結果をFig.6に示す。状態密度の全体的な形状は変化しないが、 Y_2O_3 固溶量の増加にともないおよそ7 THz付近で状態密度が減少し、また逆に12 THz付近で増加が見られる。これは前節で述べた過剰熱容量がその温度依存曲線

の形状を変化させずに減少するときの状態密度の変化と一致しており、シミュレーションでもソフトモードの消滅が再現されていることがわかる。次にこの全状態密度の変化の詳細を調べるために計算した、イオン種別ごとの部分状態密度をFig.7に示す。Fig.6との比較から明らかなように、Zrイオンと酸化物イオンの低振動数モードの減少が全状態密度に反映されていたことが判る。

次にイオン間の二体相関関数から調べた局所構造の変化について示す。陽イオン副格子に関してはM-M (M: Zr, Y) の二体相関関数は各組成でほとんど変化せず初期配置であるfcc構造が保たれている。それに対して、M-O、O-O距離は組成とともに明瞭な変化を示し、陰イオン副格子には顕著な乱れが見られる。Fig.8にM-O、O-Oの二体相関関数の計算結果を示す。Y₂O₃固溶量の増加とともに最近接のO-O距離は増大し、一方Zr-Oの二体相関関数では固溶量が増加するとZr-O距離は単調に減少する傾向を示している。またY-O二体相関関数では固溶量の増加とともにピーク距離は減少する傾向が見られ、さらにピーク形状はブロード化する傾向が見られる。

これらの変化は酸化物イオン間に強い反発力が働いていることを示唆している。近接のO-O距離の増大は、空孔が導入されることで酸化物イオン間に働く力の均衡が崩れ、反発力の失われた空孔方向への酸化物イオンの変位を生じたものと見られる。またこの結果、酸化物イオンが過剰に配位していたために延びていたZr-O距離を減少させることができたものと考えられる。一方、Zrイオンより大きなイオンサイズを持つYイオンでは、Y-O距離が単調に減少するのではなく、主に距離の分布が生じ配位殻が乱れることを示しているのは興味深い。このようなイオン間距離の変化によってZr-O間に働く有効な力の定数が増大し、結果としてソフトモードの高振動数化を生じたことが過剰熱容量の減少につながったものと考えられる。

蛍石型構造では陽イオンに対して陰イオン副格子に8つの等価な最近接位置と32の等価な第2近接位置が存在する。これらの位置に存在する酸化物イオンの平均数はそれぞれM-Oの二体相関関数を積算することで調べることができ、酸化物イオン空孔の分布に関する情報を与える。Fig.9には陽イオンに対する最近接位置および第2近接位置に存在する酸化物イオン数を示す。実線で記したのは空孔が完全に統計的分布をしている場合の酸化物イオン数である。Zrイオン、Yイオンともに、Y₂O₃固溶量が増加し空孔濃度が高くなるとともに各位置での酸化物イオン数は減少する。Fig.9(a)にあるように、最近接の陰イオン位置における酸化物イオンの数はYイオンの方が多く、酸化物イオン空孔が主にZrイオンの周囲に存在することがわかる。しかしFig.9(b)に示した第2近接位置では、この傾向が逆転し空孔

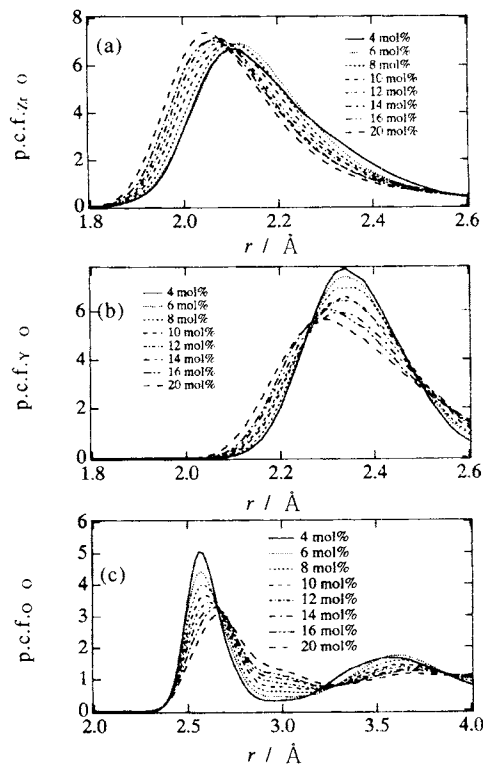


Fig.8 Calculated pair correlation functions of YSZ: (a) Zr-O, (b) Y-O, and (c) O-O.

はYイオンの第2近接位置に多く存在していることがわかる。このような空孔分布の傾向は、構造の安定化のために必要なZrイオンの低配位数化とYイオンと空孔とのクーロン相互作用の両方の要求を同時に満たすために生じたものと考えられる。同様の複雑な複合体の形成はDwivediとCormack⁴⁶⁾によっても導かれている。さらに興味深いのは、Y₂O₃固溶量の増加とともにZrイオンの配位数が空孔のランダム分布から期待される値よりも急激に減少してゆく点である。これは、ほぼ8配位をとるYイオンの濃度が増加することで、酸化物イオン空孔はYイオンの存在しない微小領域に集中することを示している。このことは実験で観測されている〈111〉方向の空孔対のマイクロクラスターが形成されることに対応しており、6配位となる金属イオンはZrイオンであると考えられる。

5. おわりに

これまでに、安定化ジルコニアにおける酸化物イオン空孔の所在について、置換イオンとのクーロン相互作用やイオンサイズの大きい置換イオンによる格子の歪みを緩和するためなどを理由として空孔と置換イオンとは複合体を形

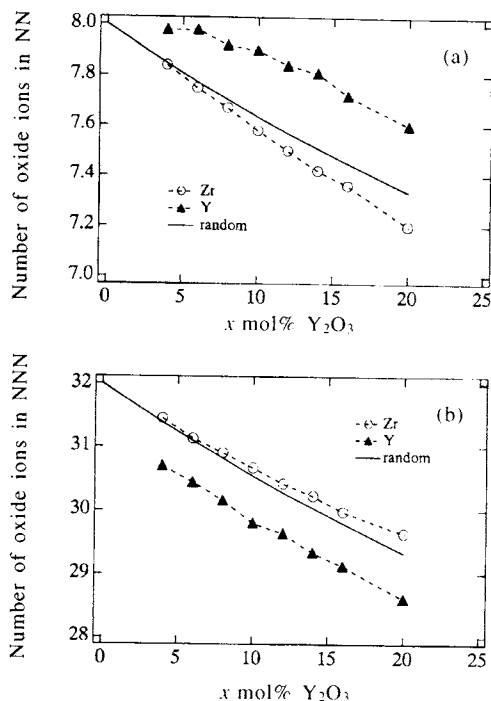


Fig.9 Average number of oxide ions in (a) nearest neighbor (NN) and in (b) next nearest neighbor (NNN) positions of metal ions.

成するとの説明がなされてきた。しかし、これらはいずれも安定化ジルコニアの立方晶があくまで準安定的に出現したものであることが考慮されておらず、いわゆる安定化がどのような機構により実現されているのか、またそのことが欠陥構造にどのような影響を持つものであるかといった点についても考慮がなされていない。今回紹介したYSZの熱容量測定および分子動力学計算では、いわゆる安定化がジルコニアの熱力学的特性にいかんにか影響を及ぼすかを明らかにし、上述の説明とは逆に、酸化物イオン空孔はZrイオンの周囲にあるとするEXAFSの報告を支持する結果となった。もともと陽イオンが7配位の単斜晶である ZrO_2 に、より多配位を取りうるイオンサイズの金属イオンを置換固溶させることでいわゆる安定化を生じさせていることから考えてもこの結果は妥当であると考えられる。

文 献

- 1) D. K. Smith and C. F. Cline, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 249 (1962).
- 2) G. Teufer, *Acta Cryst.* **15**, 1187 (1962).
- 3) J. D. McCullough and K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **12**, 507 (1959).

- 4) D. K. Smith and H. W. Newkirk, *Acta Cryst.* **18**, 983 (1965).
- 5) N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 563 (1993).
- 6) T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).
- 7) C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, and L. M. Moroney, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 272 (1986).
- 8) T. Uehara, K. Koto, S. Emura, and F. Kanamaru, *Solid State Ionics* **23**, 331 (1987).
- 9) P. Li, L.-W. Chen, and J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 118 (1994).
- 10) P. Li, L.-W. Chen, and J. E. Penner-Hahn, *Phys. Rev.* **B48**, 10063 (1993).
- 11) J. M. Dixon, L. D. LaGrange, U. Merten, C. F. Miller, and J. T. Porter II, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 276 (1963).
- 12) T. Y. Tien and E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.* **39**, 1041 (1963).
- 13) P. Abelard and J. F. Baumard, *Phys. Rev.* **B26**, 1005 (1982).
- 14) T. Tojo, T. Atake, T. Mori, and H. Yamamura, *J. Chem. Thermodyn.* **31**, 831 (1999).
- 15) T. Tojo, T. Atake, T. Mori, and H. Yamamura, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **54**, 447 (1999).
- 16) E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*, Plenum Press: New York, p.22 (1962).
- 17) T. Tojo, H. Kawaji, and T. Atake, *Solid State Ionics* **118**, 349 (1999).
- 18) K. K. Kelley, *Ind. Eng. Chem.* **36**, 377 (1944).
- 19) M. V. Nevitt, Y. Fang, and S.-K. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 2502 (1990).
- 20) W. N. Lawless, *Phys. Rev.* **B21**, 585 (1980).
- 21) W. N. Lawless, *Phys. Rev.* **B22**, 3122 (1980).
- 22) D. A. Ackerman, D. Moy, R. C. Potter, A. C. Anderson, and W. N. Lawless, *Phys. Rev.* **B23**, 3886 (1981).
- 23) W. N. Lawless and T. K. Gupta, *Phys. Rev.* **B28**, 5507 (1983).
- 24) F. J. Walker and A. C. Anderson, *Phys. Rev.* **B29**, 5881 (1984).
- 25) J. G. Collins, S. J. Collocott, and G. K. White, *Aust. J. Phys.* **38**, 617 (1985).
- 26) 堀 三郎, 『強靱ジルコニア』, 内田老鶴圃, p.11 (1990).
- 27) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- 28) C. J. Howard, R. J. Hill, and B. E. Reichert, *Acta Cryst.* **B44**, 116 (1998).
- 29) M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **86-88**, 1131 (1996).

- 30) V. S. Stubican, R. C. Hink, and S. P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 17 (1978).
- 31) D. Steele and B. E. F. Fender, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1 (1974).
- 32) J. Faber Jr., M. H. Mueller, and B. R. Cooper, *Phys. Rev.* **B17**, 4884 (1978).
- 33) M. Morinaga, J. B. Cohen, and J. Faber, Jr., *Acta Cryst.* **A35**, 789 (1979).
- 34) H. Horiuchi, A. J. Schultz, P. C. Leung, and J. M. Williams, *Acta Cryst.* **B40**, 367 (1984).
- 35) C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, and L. M. Moroney, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 272 (1986).
- 36) K. J. McClellan, S.-Q. Xiao, K. P. D. Lagerlof, and A. H. Heuer, *Philos. Mag.* **A70**, 185 (1994).
- 37) J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings, and K. N. Clausen, *Phys. Rev.* **B59**, 14202 (1999).
- 38) M. Morinaga, J. B. Cohen, and J. Faber Jr., *Acta Cryst.* **A36**, 520 (1980).
- 39) T. Atake, H. Kawaji, A. Hamano, and Y. Saito, *Rep. Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Tech.* **15**, 13 (1990).
- 40) M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, and M. Yoshimura, *Acta Cryst.* **B50**, 663 (1994).
- 41) K. S. Gavrichev, V. E. Gorbunov, L. N. Golushina, G. E. Totrova, and I. S. Shaplygin, *Russ. J. Phys. Chem.* **67**, 1731 (1993).
- 42) E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*, Plenum Press: New York, p.102 (1962).
- 43) E. F. Westrum Jr., *J. Chem. Thermodynamics* **15**, 305 (1983).
- 44) 平尾一之, 河村雄行, 『パソコンによる材料設計』, 裳華房 (1994); 日本化学プログラム交換機構 P029.
- 45) H. W. Brinkman, W. J. Briels, and H. Verweij, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 386 (1995).
- 46) A. Dwivedi and A. N. Cormak, *Philos. Mag.* **A61**, 1 (1990).

要 旨

安定化ジルコニアは2価または3価の金属酸化物 (CaO , Y_2O_3 , etc.) の固溶で生じる酸素欠陥により高い酸化物イオン伝導性を示すが, その機構の詳細は明らかになっていない。最近我々は安定化ジルコニアの熱力学的特性を調べ, 欠陥構造との関係に注目した。本解説では純粋ジルコニア

およびイットリア安定化ジルコニアの熱容量測定および分子動力学計算の結果について紹介した。純粋ジルコニアに比較して安定化ジルコニアには過剰な熱容量が見いだされ, 何らかのソフトモードが存在することが示唆された。過剰熱容量はイットリアの固溶量が増すと減少することから, このソフトモードの原因は立方相の安定化によると考えられる。安定化により, Zr イオンは8配位をとり, 単斜晶における7配位から配位数が増加している。このために生じたフォノンのソフト化がイットリアの固溶量の増加に伴うZr イオンの平均配位数の減少とともに抑制されたと考えられる。



東條 壮男 Takeo Tojo
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5343, FAX. 045-924-5339,
e-mail: ttojo1@rlem.titech.ac.jp
研究テーマ: 材料物性物理学
趣味: モーターサイクル



川路 均 Hitoshi Kawaji
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5313, FAX. 045-924-5339,
e-mail: kawaji@thermo.rlem.titech.ac.jp
研究テーマ: 無機固体化学
趣味: アマチュア無線



阿竹 徹 Tooru Atake
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5343, FAX. 045-924-5339,
e-mail: atake1@rlem.titech.ac.jp
研究テーマ: 材料科学
趣味: 読書