正方晶ジルコニア擬単結晶の強弾性ドメインスイッチングと酸素欠陥の関係

木口賢紀・佐伯 淳・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Relation between Oxygen Vacancy and Ferroelastic Domain Switching in Tetragonal Zirconia Pseudo-Single Crystals

Takanori KIGUCHI, Atsushi SAIKI, Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

Electrochemically reduced 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 crystals were unidirectionally compressed in the range of 100 to 1000 MPa at temperatures from 550 to 800°C to examine the effect of oxygen vacancy on ferroelastic domain switching. The switching amount of all the samples increased with increasing temperature. The switching amount of the cathode-side of reduced samples was less than that of the anode-side and as-grown samples compressed under the same stress. These results were interpreted using the model in which oxygen vacancy pins the domain wall. Domain switching occurred stepwise, and the critical stress was not influenced by the oxygen vacancy introduced by reduction.

[Received April 30, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words : Ferroelastic domain switching, Partially stabilized zirconia, Switching amount, Critical stress, Oxygen ion, Oxygen vacancy, Domain wall, Pinning

1. 緒 言

ジルコニアは立方晶から正方晶へ間接型強弾性相転移を起こし、正方晶ジルコニアは相津の種 $m3mF4/mmm$ に属する強弾性体になる^{1)~6)}。このため外部応力によって正方格子の a 軸と c 軸が入れ替わる強弾性ドメインスイッチングという現象を起こす。これは、応力誘起変態と並び、特に高温において部分安定化ジルコニアの重要な強化機構の一つとなっている。応力誘起変態の起こらない BaTiO_3 や PZT のような 90° ドメインの存在する強誘電-強弾性体においても強化機構として作用している^{7)~10)}。ところで正方晶 ZrO_2 の強弾性が取りざたされるようになったのはここ10年のことであり、応力誘起変態などと比較すると未知の部分が多い。研究されてきた内容としては破壊靱性向上への寄与、エージングへの影響などとの関係を調べたものがほとんどである^{8),10)~15)}。ドメインスイッチングはイオンの拡散とは異なり、ドメインウォール上のイオンの集団的な微小変位がその起源となっているのでこの現象の理解にはミクロなレベルでの知見を得る必要があると考えられる。ジルコニアのドメインスイッチングに伴う原子(イオン)の変位に対しては、安定化剤の陽イオンの種類や欠陥構造、格子歪みなどの影響を受けると考えられるが、ジルコニアのドメインスイッチングに関してこのような観点からの研究はほとんどない。

正方晶 ZrO_2 の構造は、理想的な螢石型構造におけるサイトから $[001]$ 方向への酸素イオン変位によって特徴付けられていること、また室温での原子座標と格子定数から正方晶 ZrO_2 におけるドメインスイッチングでは、ジルコニウムイオンが 0.005 nm 程度変位するのに対して、酸素イオンは 0.05 nm 程度変位すると予想されるため¹⁶⁾、酸素イオンの変位がドメインスイッチングに及ぼす影響が大きく、その挙動を知ることがジルコニアのドメインスイッチングの理解につながると考えられる。一つの酸素イオンの周囲のイオンのパッキングの疎密がその酸素イオン変位の起こりやすさに影響し、ひいてはドメインスイッチングの起こりやすさに影響を与えるのではないかと考えられる。そこで本報では酸素欠陥がドメインスイッチングに及ぼす影響を調べることを目的とした。ただし、 Y_2O_3 等の

安定化剤の濃度を変化させると酸素欠陥量のみならずドーパント陽イオンの量も変化してしまうので両者の効果を分離することが困難となる。したがって、本実験ではこれを避けるために 3 mol% Y_2O_3 の組成に固定したまま、直流通電によってジルコニウムイオンを還元して低価数にし、電荷バランスを保つための酸素欠陥を導入した^{17)~20)}。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

(1) 本研究で用いた 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 結晶は、Xe アークイメージ FZ 法による既報の方法で作製した²¹⁾。育成した結晶棒の径は約 3.0 mmφ であった。結晶方位は背面反射ラウエ法によって決定した。育成した結晶棒を約 3 mm ずつ切り出した。切断による歪みの影響を受けた切断面近傍を取り除き、表面を平滑にして応力印加時の応力集中を避け、上下の切断面を平行にするために切断面を #3000 のダイヤモンドディスクで鏡面研磨した。以下に述べる還元処理試料と区別するため、これを非還元試料と呼ぶことにする。

(2) 還元処理は、空气中、約 1000°C、電流密度 4 A/cm² の条件で電気化学的に行った^{17)~20)}。この試料を還元試料と呼ぶことにする。還元処理の際、陽極側・陰極側になった面をそれぞれ還元試料の陽極側及び陰極側と呼ぶことにする。試料の還元処理は図 1 に示した自作の通電装置を用いて行った。電極には #3000 のダイヤモンドディスクで鏡面研磨した ZrO_2 結晶(直径約 4 mmφ、厚さ約 0.5 mm、試料と同組成)と白金箔を用いた。ステンレスシャフト-白金電極-ジルコニア電極-試料-ジルコニア電極-白金電極-ステンレスシャフトの順で構成した。試料の温度は自作の電気炉の窓を通して放射温度計(チノー製, IR-AH1S)を用いて測定した。 ZrO_2 結晶の放射率は佐伯の結果から 0.43 とした²²⁾。還元処理は以下のようにして行った。自作の小型電気炉で約 1000°C まで加熱し、温度が安定したところで試料に電圧を印加した。試料に電流が流れ始めたら、1 min かけて電流密度 4 A/cm² にして 20 s 保持した後、電気炉の加熱を止めた。1000°C 付近から 700°C 付近まで通電し

Fig. 1. Apparatus for electrochemically reducing sample.

ながら約2 min かけて降温し、この温度で通電を止めて自然放冷した。

2.2 還元量の測定

還元試料を陰極側・中間部・陽極側の三つの部分に切断した。各部分の長さは約0.8 mm である。合計五つの還元試料を切断して、三つの各部分ごとに合計約0.2 g ずつ集めた。これらを空气中1000°Cで1h 保持して再酸化させ、冷却後重量を測定し、重量変化から還元量を推定した。

2.3 高温一軸圧縮

本実験では、応力印加のために万能試験機（島津製作所製、DSS-500型）を窒素雰囲気下での高温測定が行えるように図2に示したように改良した。試料の加熱は、自作の小型電気炉を用いた。還元試料中への空気中からの酸素の流入を防ぐため、窒素をオーバーフローして窒素雰囲気中で加熱できるようにした。試料は通電で用いた電極（還元されたZrO₂電極）で挟んでセットした。これは、還元試料において接触面からの酸素の流入を防ぐことや、高温、高応力下での治具の保護のためである。本実験では非還元試料と還元試料について、550, 600, 650, 700, 800°C（主に650, 700, 800°C）の各温度において一定の荷重速度 5×10^{-3} mm/min で100~1000 MPa の範囲で一軸圧縮応力を印加した。同温同圧で5 min 保持した後、冷却時の逆スイッチング²³⁾を防ぐため印加応力を保持しながら冷却した。

2.4 極点図形によるc軸配向度の測定

用いた装置及び方法は前報¹⁶⁾と同様にX線極点図形を用いた。試料に圧縮処理を施す前後で、試料の圧縮面に関して正方晶の(002)及び(200)ピーク強度 ($I(002)$ 及び $I(200)$)を測定した。スイッチング量を定量的に表すために、c軸配向度を表すF値、 $F = I(002) / [I(002) + I(200)]$ を定義する。

Fig. 2. Apparatus for applying stress to sample.

3. 結果と考察

3.1 試料の評価

育成試料が乳白色であるのに対し、還元処理を施したZrO₂は黒色を呈した。還元によって生成した酸素欠陥には電子がトラップされており、このような電子は幅の広い不純物準位を作り広い波長域の光を吸収するので還元試料は黒色化する²⁴⁾。陰極側表面にはその一部に黄金色の領域が見られた。これはZrN又はZrONであると報告されている¹⁷⁾。量的には非常に少なく、#3000の研磨板で軽く研磨するとなくなってしまう程度であった。還元試料から切り出した厚さ約0.8 mm 陰極側・中間部・陽極側をそれぞれ再酸化させたところ、陰極側で3 mol%, 中間部で2 mol%, 陽極側で1 mol%の酸素原子に相当する平均重量増加が認められた。結果を図3に示す。誤差バーはそれぞれ0.8 mm ずつの平均値であることを示す。1000°Cで再酸化した試料は元の乳白色に戻ったので、重量増加は酸素の吸収によるものであると考えられ、還元によって生じた酸素欠陥量と対応している。次に陰極側から陽極側にかけて酸素欠陥の濃度勾配が生じた理由を考える。白金電極とジルコニア電極の間及びジルコニア電極と試料の間では電極反応が起きている。陰極側では、空気中の酸素O₂が電子を受け取ってイオンとして結晶中に取り込まれ、 $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ の反応が起こる。一方陽極側では結晶中を移動してきた酸素イオンが電子を放出してO₂分子になる反応、 $O^{2-} \rightarrow 1/2O_2 + 2e^-$ が起こる。これら二つの電極反応の反応量が等しければ、結晶中の酸素濃度は一定濃度に保たれる。ところが、過大な電流が結晶中を流れると、陰極における電極反応 $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ が陽極における電極反応 $O^{2-} \rightarrow 1/2O_2 + 2e^-$ に追いつけず、結晶中の酸素が不足してくる。その不足分は結晶格子中の酸素が強制的に引き抜かれることによって補われ、 $O^{2-} \rightarrow 1/2O_2 + V_O + 2e^-$ に従って酸素欠陥が生成する。また電気的中性の条件から、四価のジルコニウムイオンZr⁴⁺が三価に還元され($Zr^{4+} + e^- \rightarrow Zr^{3+}$)Zr³⁺が生成する。このように、過大な直流電流密度（本実験では4A/cm²）による還元が行われると、酸素イオンは結晶格子中を陰極側から陽極側へ向かって移動する際、陽極側に近い格子ほど陰極側から移動してきた酸素イオンにより酸素欠陥が埋められるが、陰極側では大気中から格子に取り込まれる酸素イオンよりも多くの酸素イオンが格子から引き抜かれるので、陰極側に近い格子ほど酸素欠陥量が多くなり、陰極側から陽極側へ向かって酸素欠陥の濃度勾配が生じたと考えられる。

3.2 試料の初期配向度

(002)・(200)のX線回折ピークについて行った θ -2 θ 測定の結果から、測定に用いた試料の初期の配向状態はF値が主に0.9程度であった。アーカイメージFZ法で[100]方向に育成した部分安定化ZrO₂結晶はc軸が育成方向に配向しやすい傾向

Fig. 3. Oxygen vacancy concentration in the reduced sample.

にある。育成結晶は育成方向とは逆方向に圧縮空気が吹き付けられ、その表面が強制的に冷却されている。酸化物の中でもジルコニアの熱伝導率は低いので、融液から結晶化した後も、結晶の内部で温度が高く外周部で温度が低くなっており結晶の径方向には急な温度分布が生じている²²⁾。更に FZ 法では育成方向にも急な温度分布が生じている²²⁾。このような理由で結晶化した直後の結晶中では、温度勾配のために育成結晶の各部分は下部ほど冷却が進んでより収縮している。より収縮している外周及び下部に拘束され、径方向中心向きに圧縮応力を生じ、この結果立方→正方相転移のときに c 軸が育成方向を向きやすくなったと考えられる。このためランダムに配向したと考えられる粉末 X 線回折による回折強度測定から計算された 0.43 よりも高い F 値を示したと考えられる。

3.3 ドメインスイッチングに及ぼす酸素欠陥の影響

3.3.1 c 軸配向度と印加応力との関係

700°Cにおいて 0MPa (応力印加前)、300, 700, 1000 MPa で一軸圧縮した試料における (002)・(200) X 線ピーク強度の変化 (図 4) を見ると、還元試料の陽極側 (図 4 (a)) は、300 MPa の印加で (002)・(200) ピーク強度の逆転が起きている (非還元試料も同様の变化を示した)。これに対して、還元試料の陰極側 (図 4 (b)) では、300 MPa の印加ではまだ (002)・(200) ピーク強度の逆転が起きておらず、700 MPa 印加のときに逆転が起きている。このようなピーク強度変化の過程に差が現れた原因を定量的に考えるために前述した F 値

Fig. 4. Intensity change of (002) and (200) peak by unidirectional compression. (a) anode side of reduced sample, (b) cathode side of reduced sample.

を用いる。スイッチングの前後で (002) と (200) のピーク強度の合計は一定であったので、一軸圧縮応力印加による (002) ピークの減少、(200) ピークの増加はドメインスイッチングの発生に対応している。したがって F 値の減少でスイッチング量を評価した。応力印加前は、非還元試料、還元試料陽極側、還元試料陰極側のいずれも F 値が 0.9 前後であった。図 5 は前述の 3 種の試料を 650, 700, 800°C のそれぞれの温度で種々の応力を印加したときの F 値の変化を示す。700°C では、非還元試料及び還元試料の両極側ともに、 F 値の四つのステージの間に、200, 450, 750 MPa 付近の 3 個所にスイッチングの臨界応力が存在し、ここで F 値の減少が顕著に現れている。3 個所に見られた臨界応力は酸素欠陥量が異なる試料でもほぼ一定の値を示したので、臨界応力は酸素欠陥量にはほとんど依存しないと考えられる。800 MPa 以上ではいずれの F 値も 0.04 程度となりスイッチングはほぼ終了している。また臨界応力を超えるとスイッチングは急激に進むが、臨界応力より 100 MPa 程度高い応力まで続いて起こっており、 F 値が印加応力に対して緩和的に減少している。これは前報¹⁸⁾でも述べたようにスイッチングの進行に伴うドメインウォール同士の反発や衝突などによりスイッチングが制止されたためであると考えられる。650°C でも F 値の変化の様子は 700°C の場合と同様であるが、臨界応力が 230, 550, 780 MPa 付近の 3 個所に現れ、700°C の場合に比べていずれも高くなっている。800°C では 600 MPa 以上の応力を印加すると治具の変形が現れ始めたので、600 MPa 以上の測定は行えなかったが、 F 値は 650°C 及び 700°C の場合と同様の变化を示した。この場合臨界応力は 170, 400 MPa 付近に現れた。段階的にスイッチングが起こることについては別途報告する。

次にスイッチング量について述べる。図 6 は図 5 を用いて各温度における第 2、第 3 のステージの F 値をプロットした図である。加圧処理温度が高くなるにつれて非還元試料及び還元試料陽極側の第 2、第 3 ステージの高さが低下した。一方、第 2 ステージにおける還元試料の陰極側では温度の上昇に伴うスイッチング量の低下はわずかである。

3.3.2 スwitchング量とドメインウォールのピン止め効果

ここでは前節で述べたスイッチング量の低下と酸素欠陥の関係についてモデルを立てて考察する。ドメインスイッチングは、個々の原子が独立に変位するのではなく、ドメインウォール上にあるすべての原子が集団的に変位して配向性の変化が起こる現象である。一般的にドメインスイッチングの機構には、ドメインウォールの移動、新たなドメインの核生成・成長のプロセスなどが知られている²⁵⁾。一般的に、一種の界面であるドメインウォールを作って新たなドメインを生成するよりも、もともとドメイン間に存在していたドメインウォールが移動した方が、ドメインウォールの界面エネルギー分だけ低いエネルギーでドメインスイッチングが進行できると考えられてい

Fig. 5. F -value vs. applied stress. (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 800°C.

Fig. 6. Temperature dependence of F -value in (a) 2nd stage and (b) 3rd stage.

る²⁶⁾。本実験で用いたようなポリドメイン（多分域）の試料では既に多数のドメイン及びドメインウォールが存在しているので、ドメインウォールの移動がドメインスイッチングの主な機構であると考えられる。したがって、スイッチング量の低下は、欠陥の存在など何らかの理由でドメインウォールの移動が妨げられているためであると考えられる。そこで ZrO_2 におけるドメインウォールのピン止めについて定性的なモデルを用いて考察する。簡単のため図7のような二つのドメイン Domain 1(D1), Domain 2(D2) からなる一組の双晶を考え、ドメインの境界であるドメインウォールの厚さを考えないで議論する。ドメインウォール中では、スイッチングの活性化状態にあり、この活性化状態が結晶中を移動していくことがドメインスイッチングである。よってドメインウォール上でスイッチングしつつある複数の原子面を考える代わりに1枚の原子面に着目し、この原子面の構造をD1からD2へと変化させることによってドメインウォールの厚さを考慮しなくても一般性は失われなと考えられる。図7のドメインウォール上にある酸素イオン1に着目したのが図8である。ドメインウォール上にある酸素イオンは二つのドメインにまたがって、いずれのドメインに属する酸素位置からも変位している。よって、ドメインウォール上にある酸素イオンは、それぞれのドメイン中の酸素イオンサイトに引っ張り込もうとする復元力 f_{r1} , f_{r2} を受ける。すなわち、D2からは右向きに、D1からは下向きに引っ張られていると考えられる（図7のドメインウォール上にある酸素イオン2,3はD2から左向き、D1から上向きの復元力を受けていると考えればよい）。ここでD1の c 軸方向に一軸圧縮応力 F_{ext} を印加するとD1中の酸素イオンは弾性的に変位して、上向きに変位していた酸素イオンの列は下向きに変位して行き、下向きに変位していた酸素イオンの列は上向きに変位して行く。そして弾性変形が進むとあるところで立方対称の位置まで酸素イオンが変位する¹⁶⁾。このとき、D1の酸素イオンはD2の酸素イオンと同列上にある（同じ横の並び）。したがってドメインウォール上の酸素イオンには下向きに引っ張る復元力 f_{r1} が打ち消され、D2からの右向きの復元力 f_{r2} のみが作用することになるので、この酸素イオンはD2における酸素位置にまで変位する。このとき、この酸素イオンの変位に伴いD1中にある右隣の酸素イオンがドメインウォール上にくる。この

Fig. 7. Schematic model representing a set of twin containing two domains.

Fig. 8. Oxygen ions on the domain wall.

Fig. 9. Oxygen vacancy on the domain wall.

ような過程を、ドメインウォール上のすべての酸素イオンについて行ってドメインスイッチングが進行すると考える。次に図9のようなドメインウォール上に酸素欠陥が来た場合を考える。前述の説明において酸素イオンを酸素欠陥で置き換える。今度は欠陥であるため周囲から力を受ける媒体として作用しないので、一軸圧縮によるドメインウォール移動の駆動力は生じない。したがって、酸素欠陥の存在はドメインスイッチングの駆動力を減少させる。ドメインウォール上の酸素欠陥量の増加は、ドメインスイッチングの駆動力を更に低下させ、ドメインウォールがピン止めされると考えられる。ここで、どのようにして酸素欠陥がドメインウォール上に集まるかについて述べる。一般にドメインウォールは多結晶体の粒界と同様に結晶構造が歪んだ領域（一種の界面）であるため不純物や欠陥を吸い寄せる性質があることが知られている^{27)~34)}。ドメインウォール上の欠陥量は、このドメインウォールが欠陥を吸い寄せる性

質と欠陥の拡散により試料全体の欠陥濃度を均一化しようとする性質の相対する二つの作用の兼ね合いによって決まる^{27)~34)}。ドメインウォールが酸素欠陥上を通過すると、前述したようにドメインウォールが酸素欠陥を捕獲するが、温度が高いほど拡散が活発なので、欠陥がドメインウォールから離れていく確率が増加する。よってスイッチング時の温度が高いほど、図10のようにドメインウォール上に酸素欠陥が来ても有効なピン止め効果は減少すると考えられる。したがって高温になるほどピン止めされるまでのドメインウォールの移動距離が増加して行き、その結果全体のスイッチング量が増加すると考えられる。したがって加圧処理温度が高くなるにつれて図6のように非還元試料及び還元試料陽極側の第2、第3ステージの高さが低下するのは以上の理由によるためであると考えられる。

3.3.3 還元量に伴うスイッチング量の変化

電気化学的還元処理をした1個の結晶に高温で加圧処理をして、 F 値と結晶中の位置との関係を考える。試料はいずれも700°Cで応力印加したものである。測定方法は陰極側の試料面について、極点図形と $\theta-2\theta$ 測定から(002)・(200)ピーク強度比を測定した後、#600と#3000のダイヤモンドディスクを用いて陰極側表面を研磨した後、再び新しい面について極点図形と $\theta-2\theta$ 測定の操作を繰り返して行った。図11は700°Cで0、275、800 MPa印加したときの F 値の変化を示す。横軸に陽極側の試料面からの距離を、縦軸に F 値を示した。応力印加前(0 MPa)や800 MPa印加の試料の F 値は、位置によらずそれぞれ約0.90、0.04の値で、この値はそれぞれスイッチングしていないこと、ほぼスイッチングが完了していることを示していると考えられる。これに対して、図11の275 MPa印加の試料では、試料内部では陰極側から陽極側へ向かって F 値が減少

Fig. 10. Difference of domain wall migration distance with temperature evolution.

Fig. 11. Change of F -value with oxygen vacancy concentration introduced by reduction.

しており、これはスイッチング量に変化していることを表している。特に、 F 値は陰極側から試料の1/2付近にかけて大きく減少している。還元試料中の酸素欠陥量は陰極側から陽極側へ向かって減少しており(図3)、 F 値の変化と対応している。このことから、第2、第3ステージにおける陽極側・陰極側の F 値の差は還元によって導入された酸素欠陥量に依存していると考えられる。そこで図5を基にして両者の F 値の差を温度に対してプロットすると、図12のように550°C付近から700°C付近にかけて F 値の差が増加した。つまり温度によって両極側のピン止め効果に差が現れたことになる。前述したように、還元によって生成した酸素欠陥は電子をトラップして F 中心を形成する²⁴⁾。このような酸素欠陥は酸素イオンの移動を阻害するため、ジルコニアが還元されると酸素イオンによる伝導性をほとんど示さず、電子伝導性になることが知られている¹⁷⁾。したがって、電子をトラップした酸素欠陥がドメインウォールに捕えられた場合、 Y_2O_3 の固溶によって生成した通常の酸素欠陥に比べて酸素イオンが拡散しにくくなる。このように酸素イオンの拡散が起こりうる温度においても、電子をトラップした酸素欠陥は、ドメインウォールに集まる作用の方がドメインウォールから抜け出す作用よりも強く、その結果第2、第3ステージにおいて陰極側の方が陽極側よりも酸素欠陥によるピン止め効果が強く現れたものと考えられる(図13)。これによって両極間の F 値の差が昇温とともに増加したもの

Fig. 12. Difference of F -value between cathode (F_c) and anode (F_a) sides on the 2nd and 3rd stages.

Fig. 13. Difference of the pinning effect between (a) V_O and (b) $V_O^{\bullet}$.

と考えられる。つまり、550°C付近までは Y_2O_3 の固溶によって生成した酸素欠陥も還元によって生成した酸素欠陥も同様にピン止め効果を示すが、それ以上の温度になると前者による効果が次第に減少して両極間の F 値の差が増加したと考えられる。

3.3.4 ドメインスイッチングに及ぼす Zr^{3+} の影響

これまでは還元による酸素欠陥だけに着目してきた。緒言で述べたように、実際のスイッチングでは酸素イオンだけではなく、ジルコニウムイオンも室温で約0.005 nm 変位する。大きな異なる Zr^{3+} イオンと Zr^{4+} イオンとではそれ自身の変位や、酸素イオンの変位に与える影響が異なる可能性がある。還元によって酸素欠陥のほかには三価のジルコニウムイオンが生成する。 Zr^{3+} イオン半径の値は不明であるが、 Zr^{3+} イオンでは新たに電子が4d軌道に一つ入るため、 Zr^{4+} イオンよりもイオン半径が大きくなると考えられる。比較のためにZrと同じ4A族に属するTiを考えると六配位のTiについて Ti^{3+} イオンの半径は Ti^{4+} イオン約1.1倍である³⁵⁾。このことから推算すると、 Zr^{3+} イオンの半径は八配位で0.092 nm 程度となる。固溶により ZrO_2 の格子が膨張も収縮もしないような三価のドーパントのイオン半径(臨界半径)は0.0948 nm とされている³⁶⁾。 Zr^{3+} イオンはこれよりも小さいので Zr^{3+} イオンの増加に伴って格子は収縮すると考えられる。実際、これは還元された ZrO_2 の格子定数測定の結果と定性的に一致する¹⁷⁾。次に Zr^{3+} イオンと Y^{3+} イオンの大きさを比較する。 Y_2O_3 固溶量を増加すると格子体積は増加する。これは Y^{3+} のイオン半径0.1019 nm が臨界半径よりも大きいことと符合する。このように、 Zr^{3+} イオンがスイッチングにおけるイオン変位に与える影響は Y^{3+} イオンに比べて小さいと考えられる。したがって、本研究では Zr^{3+} がスイッチング挙動に及ぼす影響は考えず、還元試料の陰極側と陽極側とのスイッチング量の差が酸素欠陥によるものであると考えた。

4. 結 論

本研究では、直流通電によって還元処理を施した3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 結晶を、550~800°Cの温度に加熱しながら一軸圧縮応力を1000 MPa までの範囲で印加して、各温度におけるドメインスイッチング減少を調べ、以下の結論を得た。

(1) 同一応力下でのスイッチング量は温度の上昇に伴って増加した。酸素欠陥はドメインウォールをピン止めしてスイッチング量を低下させるが、温度の上昇に伴って酸素欠陥がドメインウォールから抜け出しやすくなって、高温ほど酸素欠陥によるドメインウォールのピン止め効果が減少したためであると考えられる。

(2) 還元試料の陰極側は陽極側と比較して同一応力下でのスイッチング量が低下した。還元処理によって導入された酸素欠陥は電子をトラップしており、酸素イオンの移動を阻害する。また、還元試料陰極側は陽極側と比べて還元量が多く、ドメインウォール中の酸素欠陥に酸素イオンが拡散しにくい。したがって、陰極側は陽極側と比較してより高温までドメインウォールをピン止めして、スイッチング量が低下したと考えら

れる。

(3) ドメインスイッチングは3段階にわたって起こり、臨界応力は還元による影響を受けず一定であった。

文 献

- 1) K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 387-96 (1969).
- 2) 相津敬一郎, 応用物理, **38**, 825-32 (1969).
- 3) K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 1287-301 (1972).
- 4) 相津敬一郎, 日本物理学会誌, **28**, 339-51 (1973).
- 5) K. Negita, *Acta Metall.*, **37**, 313-17 (1989).
- 6) D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez and Y. Jorba, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2618-28 (1983).
- 7) K. Mehta and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 567-74 (1990).
- 8) J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3650-57 (1990).
- 9) A. V. Virkar, J.-F. Jue, P. Smith, K. Mehta and K. Prettyman, *Phase Transitions*, **35**, 27-46 (1991).
- 10) Z. Zhang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3363-68 (1995).
- 11) C.-J. Chan, F. F. Lange, M. Rühle, J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 807-13 (1991).
- 12) K. M. Prettyman, J.-F. Jue, A. V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, **27**, 4167-74 (1992).
- 13) G. V. Srinivasan, J.-F. Jue, S.-Y. Kuo and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2098-103 (1989).
- 14) M. G. Cain and M. H. Lewis, *Mater. Lett.*, **9**, 309-12 (1990).
- 15) M. G. Cain, S. M. Bennington, M. H. Lewis and S. Hull, *Philosophical Magazine B*, **69**, 499-507 (1994).
- 16) 木口賢紀・漆原 亘・佐伯 淳・篠崎和夫・水谷惟恭・*J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 529-34 (1996).
- 17) 神田 肇, 東京工業大学博士論文 (1993).
- 18) 神田 肇, 佐伯 淳, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 83-88 (1991).
- 19) 神田 肇, 佐伯 淳, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 184-89 (1993).
- 20) 神田 肇, 佐伯 淳, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 354-58 (1993).
- 21) N. Ishizawa, A. Saiki, N. Mizutani and M. Kato, "Advances in Ceramics, Vol. 24", Ed. by S. Sömiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1988) pp. 479-84.
- 22) 佐伯 淳, 東京工業大学学位論文 (1989).
- 23) A. Saiki, N. Mizutani, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, Vol. 14A, 451-54 (1994).
- 24) 曾我直弘, "初級セラミック学", アグネ (1981) p. 184.
- 25) V. K. Wadhawan, *Phase Transitions*, **3**, 3-103 (1982).
- 26) J.-F. Jue, J. Chen and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1811-20 (1991).
- 27) B. N. Prasolov and I. A. Safonoba, *Ferroelectrics*, **154**, 99-104 (1994).
- 28) S. A. Gridnev, V. I. Kudryash, B. N. Prasolov, V. T. Dybov and R. M. Fedosyuk, *Ferroelectrics*, **111**, 233-36 (1990).
- 29) W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle and D. M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2753-57 (1994).
- 30) L. A. Shuvalov, S. A. Gridnev, B. N. Prasolov and V. V. Gorbatenko, *Ferroelectrics*, **111**, 243-45 (1990).
- 31) G. H. Jonker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 57-58 (1972).
- 32) L. N. Kamysheva, A. S. Sidorkin and S. D. Milovidova, *Phys. Status Solidi.*, **A84**, K115-20 (1984).
- 33) W. L. Warren, D. Dimos, *J. Non-Cryst. Solids.*, **187**, 448-52 (1995).
- 34) L. A. Shuvalov, S. A. Gridnev, V. I. Kudryash and B. N. Prasolov, *Phys. Status Solidi.*, **A83**, 131-37 (1983).
- 35) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-67 (1976).
- 36) D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1415-21 (1989).