低温熱容量から見た安定化ジルコニアの欠陥構造

東京工業大学応用セラミックス研究所 東條壮男, 川路 均, 阿竹 徹

Takeo TOJO, Hitoshi KAWAJI and Tooru ATAKE: Low-Temperature Heat Capacity and Defect Structure of Yttria Stabilized Zirconia

Low-temperature heat capacity of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ) was measured by adiabatic calorimetry. YSZ showed excess heat capacity compared with pure zirconia. The excess heat capacity, which should be attributed to the stabilization of cubic structure caused by yttria doping of several mol %, decreases with increasing yttria content. The vibrational property and defect structure are discussed in detail. The molecular dynamics simulation performed on the YSZ showed that the lattice relaxation around oxygen vacancy played an important role in vibrational property of YSZ.

1. はじめに

結晶における原子の熱振動は構造と原子の組み合わせ、つまり振動子の質量や相互の結合様式に依存する。このため、格子欠陥によって誘起される欠陥モードは、これを詳細に調べることで結晶中の欠陥構造を解明する手がかりとなることが期待される。そのような欠陥構造に起因した熱振動の変化を調べる上で、低温熱容量の測定は1つの有効な手段であると考えられる。格子振動による熱容量 $C(T)$ と格子振動スペクトル、いわゆるフォノン状態密度 $g(\omega)$ は調和振動モデルでは

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

の関係で結ばれている。ここで T は絶対温度、 N は粒子数、 ω はフォノン振動数、 $\hbar$, k はそれぞれ Planck および Boltzmann 定数である。つまり欠陥構造を含めた結晶構造は $g(\omega)$ を通じて熱容量の温度依存性に反映される。熱測定によって格子振動を調べることの利点として、Raman 散乱・赤外スペクトルによる分光学的手法とは異なり、選択・消滅則がなくブリュアンゾーン全域にわたるフォノンによる寄与を観測できるという点があげられる。また中性子散乱のような核種依存性も存在しない。一方で、熱容量は巨視的物性量であり個々の振動についての感度は低く、結晶構造との関連づけが明瞭ではない点が指摘される。しかし技術革新による測定精度・確度の向上、あるいは格子力学や分子動力学法による解析手法の進歩によって十分なレベルで結晶構造やその変化を熱容量と結

びつけることが可能となりつつある。

筆者らは欠陥構造が低温熱物性に影響を及ぼす興味ある系として安定化ジルコニアに着目している。安定化ジルコニアは二酸化ジルコニウム (ZrO_2) に希土類酸化物などを添加したもので、陽イオン置換と陰イオン空孔による格子欠陥構造を持つ。この物質は耐火性や酸化物イオン伝導性など優れた機能性を示すことから多くの研究が行われているが、いまだその欠陥構造の詳細は明らかになっていない。本稿では、数ある安定化ジルコニアの中でも最も多くの研究が報告されている Y_2O_3 を添加したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) について行った低温熱容量測定の結果と、そこに見出された興味深い振舞いを格子欠陥と関連づける分子動力学計算によるデータ解析について紹介する。

2. 安定化ジルコニア

MO_2 型酸化物は、一般に M^{4+} のイオン半径が比較的小さい場合には陽イオンに酸化物イオンが4配位となるルチル構造を、またイオン半径の大きいものは8配位となる螢石構造をとる。¹⁾ ZrO_2 は基本的には螢石型構造をとるが、温度・圧力変化による多形を示す。常圧下、2650 K 以上では立方晶 (空間群 $Fm\bar{3}m$) ²⁾ であるが、温度の低下につれて正方晶 ($P4_2/nmc$) ³⁾ さらに単斜晶 ($P2_1/c$) ^{4), 5)} の歪んだ構造へと相転移する。しかし ZrO_2 に希土類酸化物などの酸化物を適量 (数 mol % 以上) 添加すると、例えば Y_2O_3 の場合 Kröger-Vink 記号法を用いれば、

で示される置換型の固溶体を形成し、電荷補償のための酸化物イオン空孔を生じるものの、本来 ZrO_2 が正方晶や単斜晶に転移すべき温度域においても高温相の立方晶が保たれる。^{6,7)} この現象はジルコニアの安定化と呼ばれ、室温でも立方晶を保った結晶を安定化ジルコニアという。

純粋な ZrO_2 がなぜこのように一連の構造相転移を示すのか、また異種の酸化物の固溶がどのようにして相転移を抑制するのかについては現在までよくわかっていないが、1つの興味ある考えとして Zr イオンのイオン半径と螢石型構造の安定性との関係が指摘されている。^{8,9)} 螢石型 MO_2 酸化物では、金属イオンを中心とした立方体の頂点に8個の酸化物イオンが位置するが、この構造をとるために必要なイオン半径比 ($r_M/r_O = 0.732$) に比べ、Zr のイオン半径は小さい。実際の各構造における Zr イオンの配位環境に着目すると、高温域では立方晶8配位であるが、正方相では8配位の酸化物イオンのうちの4つが相対的に遠距離にあり他の4つが相対的に近距離にある歪んだ配位構造となり、さらに単斜相では配位数が7に減少した構造となる。このことは高温では激しい熱振動のためにかろうじて立方晶螢石型構造が出現するものの、熱振動が小さい低温では Zr イオン周りの配位数の小さな構造に歪むことを示唆している。一方、安定化剤として用いられる酸化物はいずれも陽イオン半径が Zr イオンに比べて大きく、そのことが安定化に寄与しているものと考えられる。また安定化された立方晶螢石型構造中の Zr イオンは多くが8配位になっていることになるが、そのような Zr イオン周りの酸化物イオンの配置はとくに低温ではポテンシャル的に不安定であると想像され、そのことはイオンの熱振動などに反映されるものと考えられる。

Zr イオンを置換するドーパント陽イオンおよび電荷補償のために生じる少数の酸化物イオン空孔はジルコニア結晶中にランダムに分布していると考えられているが、これらの間に短距離秩序が生じているかどうかについてはよくわかっていない。低価数のドーパント陽イオンは Zr イオンに対し相対的に負の電荷を持ち、酸化物イオン空孔も陰イオン副格子上では正の電荷を持つことからこれらが会合体を形成すると考えられている。その一方で、逆に空孔は Zr イオン周囲にあるとする報告¹⁰⁻¹³⁾ や、一部の空孔がベアクラスターを形成しているとの構造解析結果^{14,15)} もある。安定化ジルコニアの欠陥構造は非常に複雑であり、その理解も混乱しているといえる。

3. 低温熱容量とフォノン状態密度

熱容量測定を行った ZrO_2 および YSZ は $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と YCl_3 の加水分解により得られた前駆体から合成されたものである。^{16,17)} スプレー乾燥した試料粉末を 1120 K で仮焼した後、200 MPa でペレットに静水圧プレスし 1770 K で4時間の焼成を行った。粉末 X 線回折実験によ

り純粋な ZrO_2 が単斜晶、YSZ が立方晶の単相試料であることを確認した。熱容量の測定は試料約 20 ~ 40 g を用いて、断熱型熱量計¹⁸⁾ により行った。断熱法では、熱容量の定義のとおり断熱条件下において既知の熱入力 (ΔQ) に対する試料系の温度上昇 (ΔT) を測定することにより熱容量 ($C = \Delta Q/\Delta T$) を得る。一回の加熱による ΔT の大きさは 1 ~ 2 K 程度で、加熱後数分から数十分間試料容器に生じた温度勾配が消失する緩和過程を追跡して精密な温度測定を行う。長時間にわたる試料温度の計測は、一般に加熱後の試料内部の熱平衡到達に時間がかかるためである。断熱型熱量計による熱容量測定では比較的多量の試料を必要とするが、絶対値の測定精度が高く、格子振動スペクトルの解析に用いるデータを得るには最適の方法である。

ZrO_2 および 8 ~ 11 mol % YSZ について、化学組成 $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0, 0.08, 0.10, 0.11$) の式量 1 mol あたりの熱容量^{16,17)} を図1に示す。YSZ の熱容量は全体として Y_2O_3 固溶量の増加とともに増大している。いくつかの温度について熱容量を組成 x の関数として示したのが図2である。いずれの温度においても YSZ の熱容量は組成にほぼ比例して直線にのっており、 Y_2O_3 添加量に応じて YSZ の熱容量が変化したものと考えられる。しかし、図中に示したように YSZ の熱容量を組成に対して $x = 0$ に外挿してみると純粋 ZrO_2 の実測値より大きいことがわかった。これは結晶構造の違いに起因していると考えられる。純粋 ZrO_2 は単斜晶であるが、これに対して YSZ の熱容量の外挿から見積もられるのは立方晶 ZrO_2 の熱容量に相当するものと考えられ、これらの構造の違いによる格子振動スペクトルの差が反映されたものであろう。もちろん実際には安定化剤の添加量を減らしていくと、

図1 8-11 mol % YSZ および ZrO_2 の低温熱容量. (Low temperature heat capacity of 8-11 mol % YSZ and pure ZrO_2 .)

低温で立方晶にとどまらずに単斜晶に転移してしまい、残念ながら純粋 ZrO_2 については準安定相である立方晶を得ることはできていない。

上述のように、YSZ は Y_2O_3 の添加によって純粋 ZrO_2 に比べて熱容量が増加しているのに加え、立方晶を保持していることによって過剰熱容量（以下、過剰熱容量と呼ぶ）が生じていると考えられる。前者による YSZ の熱容量の増加は Y_2O_3 添加量に単純に比例していることから、単斜晶 ZrO_2 と Y_2O_3 の熱容量の加成性を仮定することで立方晶化による過剰熱容量 (ΔC_p) は次のように見積もられる。

$$\Delta C_p = C_p - \left\{ (1-x) C_p(\text{ZrO}_2) + x C_p(\text{Y}_2\text{O}_3) \right\} \quad (3)$$

ここで x は Y_2O_3 固溶量、 $C_p(\text{ZrO}_2)$ および $C_p(\text{Y}_2\text{O}_3)$ はそれぞれ純粋 ZrO_2 ¹⁶⁾ と Y_2O_3 ¹⁹⁾ の熱容量である。各組成について求めた過剰熱容量を図 3a に示す。組成の違いにもかかわらず温度依存性の非常に類似した過剰熱容量が分離された。興味深いことに、過剰熱容量の大きさは安定化剤の添加量の増加とともに急激に減少している。これは単純な加成性では説明できない Y_2O_3 の固溶による効果であり、立方相の安定化のメカニズムに深く関係していると考えられる。

筆者らはまずこの過剰熱容量の温度依存性がいわゆるショットキー型熱容量と非常に類似している点に着目した。例として 2 準位系ショットキー型熱容量によるフィッティングの結果を図 3b に示したが、これらはよい一致を示している。一般にはショットキー型熱容量はスピン系などの有限個の離散的量子準位をもつ物質などの低温熱容量に見られるが、異なる物質間の熱容量差をとった

ときにも両者のフォノン状態密度の違いにより現れることがある。異なる特性振動数 ω_L , ω_H ($\omega_L < \omega_H$) のアインシュタイン熱容量の差

$$\Delta C = A \{ C_E(\omega_L) - C_E(\omega_H) \} \quad (A: \text{定数}) \quad (4)$$

もショットキー型熱容量に非常に類似した熱容量を与える。²⁰⁾ 図 4 に示すように基準とする物質の状態密度に対してある高振動数のモード（振動数 ω_H ）が少なくかつ低振動数（振動数 ω_L ）のモードが多くなるとこのような過

図 3 (a) YSZ における立方晶化による過剰熱容量. (b) ショットキー熱容量との比較. ((a) Excess heat capacity of YSZ due to the stabilization in cubic phase. (b) Comparison with Schottky heat capacity model.)

図 2 YSZ の低温熱容量の組成依存性. (Dependence of heat capacity on chemical composition.)

図 4 ショットキー型の過剰熱容量を示す状態密度の例. (Example of phonon density of states which shows a Schottky-type excess heat capacity if its heat capacity was compared with Debye's heat capacity.)

剰熱容量が現れることになる。つまり YSZ では、純粋 ZrO_2 に比べ何らかのモードがソフト化したような変化が生じていると解釈できる。例えば、 $\omega_H = 2\omega_L$ のときには 2 準位のショットキー型熱容量が与えられ、過剰熱容量のピーク温度 (75 K) からこの時の ω_L を計算すると 15 meV と見積もられる。さらに興味深いことは、組成 x の増加とともに過剰熱容量の温度依存性は変化せずに、その大きさが減少することである。これは、YSZ に生じた低振動数モードが Y_2O_3 の固溶によって減少し、かつ元来の高振動数モードが再び増加することを意味している。過剰熱容量が出現するのは立方晶と単斜晶の構造の違いによるフォノン分散関係の相違のためと考えられる。式 (2) で示したように Y_2O_3 の固溶は Y イオンによる Zr イオンの置換と酸化物イオン空孔を生じる。これらの格子欠陥が何らかの形で作用することにより、立方晶である YSZ においても ZrO_2 の単斜晶におけるそれと近い振動状態が生じていると考えられる。

4. 分子動力学シミュレーションによるフォノン状態密度計算

熱容量の詳細な解析により YSZ のフォノン状態密度の特徴を知ることができたが、この特徴と構造との相関、とくに過剰熱容量が固溶量の増加とともに減少する理由は依然として謎である。そこで分子動力学シミュレーションを行い、組成による格子振動状態の変化および局所構造との関係を調べた。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 MXDORTO を使用した。形式電荷 (Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-}) による完全イオンモデルとし、原子間相互作用パラメーターは文献値を用いた。²¹⁾ 近年では第一原理計算によるシミュレーションも盛んに行われているが、今回の YSZ のように結晶格子に乱れを含む系では周期的境界条件による影響を小さくするためにある程度以上の大きさのスーパーセルを用いて計算を行う必要がある。そのため第一原理計算に比べ計算量の少ない経験的パラメーターによる分子動力学計算は依然として物性研究において有力な手法であり、物性の定性的な理解には十分な威力を発揮する。本計算では蛍石型構造の単位胞の $6 \times 6 \times 6$ 倍 ($\sim 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$) のスーパーセルを基本セルとして周期的境界条件を適用し、温度・圧力・粒子数一定の条件下で行った。フォノンスペクトルを計算するための欠陥構造は次のように作製した。蛍石型の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 イオンと置換するかあるいは取り除いて空孔としている。ただし Y イオン対によって酸化物イオン空孔はトラップされやすい傾向が知られているので、²²⁾ 陽イオン副格子上的 Y イオンの初期配置は Y-Y ペアの数ランダム分布の

期待値となるように行った。²³⁾ 高温で初期構造の緩和と酸化物イオン空孔の拡散をさせ、その後 300 K で 50,000 step (100 ps) 以上の計算を行い、フォノン状態密度を求めた。

まずイオン種ごとの部分速度相関関数

$$\phi_i(t) = \frac{1}{N_i} \sum_j \frac{\langle \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_j(0) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle} \quad (5)$$

を求めた。ここで t は時間、 i, j は粒子の種別とその番号、 N_i は i 種粒子の総数および $\mathbf{v}_j$ は j 番目粒子の速度である。次にこれをフーリエ変換して部分状態密度とし、最終的にそれらを組成に従って加算することで状態密度を得た。4 ~ 20 mol % YSZ の計算結果を図 5 に示す。比較のため各組成の全状態密度が等しくなるよう規格化して示してある。 Y_2O_3 固溶量の増加に伴い 7 THz 付近の状態密度が減少し、12 THz 付近で増加している。これはまさに前節で述べたショットキー型の過剰熱容量が減少する機構と一致する。この計算では周期的境界条件を用いているためにスーパーセルのサイズ以上の長波長モードは再現されず、この変化は欠陥構造に起因する局在モードの変化によるものと考えられる。またこの長波長モードの欠如のためにこの状態密度から計算される熱容量を実験値と比較することはできない。今回は単斜晶 ZrO_2 についての計算は行っていないため、状態密度の変化による熱容量の変化は次のように見積もった。過剰熱容量は組成 x の増加とともに急激に減少することから、高濃度組成の YSZ の各イオンの振動状態は ZrO_2 および Y_2O_3 でのそれに近いと考えられる。そこで 20 mol % YSZ の部分状態密度を用いて他の組成の YSZ の過剰熱容量を計算したものが図 6 である。図 5 の状態密度の差がショットキー型に類似した過剰熱容量を与え、固溶量の増加とともにそれが減少することがわかる。次にイオン種別ごとの部分格子振動スペクトルを示したものが図 7 である。部分格子振動スペクトルと図 5 の全体の格子振動スペクトルとの比較から、Zr イオンと酸化物イ

図5 YSZ の状態密度計算結果。(Phonon density of states of YSZ obtained by molecular dynamics (MD) simulation.)

図6 状態密度変化による熱容量の変化。(Changes in the heat capacity derived from the changes in phonon density of states.)

図7 部分状態密度。(Calculated partial phonon density of states.)

オンの振動状態の変化が全状態密度に反映されていることがわかる。このことは、 Y_2O_3 の固溶によって導入される酸素空孔によって振動状態の変化がもたらされていることを意味している。

5. 局所構造とフォノン状態密度

格子欠陥周りでの局所構造の変化は分子動力学シミュレーションで得られる各イオン間の二体相関関数から知ることができる。とくに今回の場合は酸化物イオンの振舞いが重要であると考えられるので、これに関する二体相関関数 $g_{A-O}(r)$ ($A = Zr, Y, O$) に注目した(図8)。それぞれの二体相関関数には次のような傾向が見られる。 Y_2O_3 固溶量の増加とともに最近接のO-O距離は増大し、それに対して、Zr-O距離は単調に減少するのに対し、Y-

図8 二体相関関数。(Calculated pair correlation functions.)

Oの二体相関関数には際だった傾向は見られず、ピーク形状がわずかにブロード化するだけである。Zr-O距離の減少は明らかにクーロン力による両者の結合を強めると考えられ、このことが両イオンからなる振動モードの高振動数化つまりは過剰熱容量減少の原因となっていることがわかる。またO-O距離の増大については、イオン半径の小さいZrイオンでは遮蔽が十分でないために酸化物イオン間に強く働く反撥作用によるものと考えられる。しかしこれらの構造的変化は全粒子の相対的距離を平均したものであり、すべてのイオンが同様に理想位置から変位しているとは考えられない。個々の酸化物イオンについて検討したところ、空孔の周囲の酸化物イオンだけが大きく変位していることが確認された。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の崩れによって空孔方向に酸化物イオンが変位しているためである。実際、このように酸化物イオンの一部が螢石構造の理想的な陰イオン位置から緩和した位置にあるということは中性子回折実験などにより報告されている。(24)-(28)

Zr-O距離に関しては空孔の増加とともに逆に平均としては減少する傾向が見られたが、格子定数は固溶量の増加とともに増大することが知られている。(29) 実際筆者らの計算結果でも固溶量の増加とともにスーパーセルサイズの増大が観測され、Zr-Zr距離が増大する傾向がみられた。このことは次のように解釈できる。MO₂の螢石型構造では+4価のMイオンからなるfcc格子の間隙(8cサイト)に2倍の数の酸化物イオンが位置して凝集体を形成している。この構造に酸化物イオン空孔が導入されることにより、酸化物イオンが価数の大きいカチオン同士

を結びつける力が平均として弱くなり、結果として格子定数の増大が生じるものと考えられる。

これまでに見てきたように、Zr イオンのサイズがYSZの欠陥構造に大きな影響を与えていると考えられる。そこで、イオン半径の大きいY イオンとの局所構造の差について配位数の観点から調べてみた。螢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24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の二体相関関数の積算により調べることができ、酸化物イオン空孔の分布に関する情報を与える。図9に陽イオンに対する最近接および第2近接の酸化物イオン数を示す。実線で示したのは空孔濃度から期待される平均の酸化物イオン数である。Zr イオン、Y イオンともに、 Y_2O_3 固溶量が増加して空孔濃度が高くなるとともに配位数は必然的に減少する。しかし、最近接の酸化物イオンの数を比較すると、図9aに示すように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していることを示している。また、図9bに示すように第2近接位置ではこの傾向が逆転し、空孔はY イオンの第2近接位置に多く存在し、構造の安定化のために必要なZr イオンの低配位化と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している。これまでは低価数のY イオンと空孔とは近接位置で会合体を形成していると想像されてきたが、EXAFSの実験からは逆に空孔はZr イオンの周囲にありY イオンは8配位をとっている可能性が示唆され、¹⁰⁾⁻¹³⁾ 分子動力学シミュレーションでも同様の傾向が報告されている。³⁰⁾ 今回の筆者らの計算で注目す

べき結果は、 Y_2O_3 固溶量の増加に対するZr イオンの配位数減少の勾配が空孔濃度から予想されるよりも大きい点である。これは多配位をとるY イオンによって酸化物イオン空孔が駆逐され、陽イオンがZr イオンからなる領域に集中する効果を生じていることを示しており、報告されている酸化物イオン空孔ペアの形成^{14),15)}につながるものと考えられる。これは陽イオンを取り囲んだ酸化物イオンからなる立方体の対角位置、螢石型構造における $\langle 111 \rangle$ 方向に対向して空孔が位置し中心の陽イオンは6配位となる欠陥クラスターが一部の空孔によって形成されるものである。Welberryら¹⁴⁾は散漫X線回折パターンの解析からこのような空孔ペアの存在を導いたが、加えて他の物質にみられる螢石型関連の欠陥構造、例えば M_7O_{13} や $CaZr_4O_9$ などの欠陥構造との関連性について述べ、それらがいずれもイオン半径の相対的に小さい陽イオンの周りに空孔が集まった構造である点に言及している。これまで別個に報告されていたこれらの内容が、今回の計算結果から実は深い関連性を持つものであることが明らかとなったことは興味深い。

6. おわりに

純粋 ZrO_2 および種々の組成のYSZの低温熱容量の精密測定の結果について報告した。詳細な解析の結果、YSZは低温における ZrO_2 の本来の安定構造である単斜晶でなく立方晶をとることで過剰熱容量を生じるが、それは多配位をとり得るイオン半径を持つドーパント陽イオンによる置換とZr イオンの配位数を減少させる酸化物イオン空孔の発生により抑制されることがわかった。このような効果が得られることがY イオンとZr イオンの配位数に差を生じさせる原因となり、主にZr イオン周りに空孔が存在することや空孔ペアが形成されることになると考えられる。ドーパント陽イオンと空孔との会合体は安定化ジルコニアの高温のイオン伝導率の低下の機構としてしばしば説明に用いられるが、ドーパント陽イオンが多配位をとる構造でも同様にこれを説明することが必要である。筆者らが行ったシミュレーションでは、高温での酸化物イオンの拡散率の低下が見られた。これは、多少の高温ではY イオンの多配位を保つためにY イオンに配位した酸化物イオンは空孔と交換しづらく、固溶量の増加とともにこの空孔の拡散に寄与しない酸化物イオン数が増大するためと考えられる。つまりこのような機構によっても伝導率の低下は説明できる。周囲とは異なった電荷を持つドーパント陽イオンと空孔の相互作用が安定化ジルコニアの欠陥構造を支配しているという考え方は、原子レベルの描像としては一見もっともらしく見えるがこれではマクロな事象であるジルコニアの立方晶安定化を説明することは難しい。筆者らは熱測定により、凝縮した原子集団が従うべきルールである熱力学に基づいて

図9 陽イオンに対する最近接および第2近接酸化物イオン数の変化。(Number of nearest neighbor (NN) and next nearest neighbor (NNN) oxide ions to cations in YSZ.)

解析を進め、同時に分子動力学計算により集団の振る舞いを十分に説明することができる格子欠陥モデルを得て安定化ジルコニアの局所構造について理解を深めた。今日では原子を目で見て、またそれを直接操作して新物質を創製することすら可能となってきたようにも見受けられるが、ミクロな原子間相互作用に関する知見と同様に集団の振る舞いを規定する熱力学の重要性もむしろ増やしていると言うべきであろう。

謝 辞

本研究を進めるに当たり YSZ の試料を提供して頂いた神奈川大学工学部の山村博教授並びに無機材質研究所の森利之博士、そして分子動力学計算のご指導をいただいた東京工業大学の河村雄行教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry 5th Ed.*, p.540, Clarendon Press, Oxford (1984).
- 2) D. K. Smith and C. F. Cline: *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 249 (1962).
- 3) G. Teufer: *Acta Cryst.* **15**, 1187 (1962).
- 4) J. D. McCullough and K. N. Trueblood: *Acta Cryst.* **12**, 507 (1959).
- 5) D. K. Smith and H. W. Newkirk: *Acta Cryst.* **18**, 983 (1965).
- 6) M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura: *Solid State Ionics* **86-88**, 1131 (1996).
- 7) V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray: *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 17 (1978).
- 8) T. H. Etsell and S. N. Flengas: *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).
- 9) 堀 三郎: 強靱ジルコニア, p.11, 内田老鶴圃 (1990).
- 10) C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves and L. M. Moroney: *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 272 (1986).
- 11) T. Uehara, K. Koto, S. Emura and F. Kanamaru: *Solid State Ionics* **23**, 331 (1987).
- 12) P. Li, I. -W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 118 (1994).
- 13) P. Li, I. -W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *Phys. Rev. B* **48**, 10063 (1993).
- 14) T. R. Welberry, B. D. Butler, J. G. Thompson and R. L. Withers: *J. Solid State Chem.* **106**, 461 (1993).
- 15) J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings and K. N. Clausen: *Phys. Rev B* **59**, 14202 (1999).
- 16) T. Tojo, T. Atake, T. Mori and H. Yamamura: *J. Chem. Thermodyn.* **31**, 831 (1999).
- 17) T. Tojo, T. Atake, T. Mori and H. Yamamura: *J. Therm. Anal. Calorimetry* **54**, 447 (1999).
- 18) T. Atake, H. Kawaji, A. Hamano and Y. Saito: *Rep. Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Tech.* **15**, 13 (1990).
- 19) K. S. Gavrichiev, V. E. Gorbunov, L. N. Golushina, G. E. Totrova and I. S. Shaplygin: *Russ. J. Phys. Chem.* **67**, 1731 (1993).
- 20) E. F. Westrum, Jr.: *J. Chem. Thermodynamics* **15**, 305 (1983).
- 21) H. W. Brinkman, W. J. Briels and H. Verweij: *Chem. Phys. Lett.* **247**, 386 (1995).
- 22) X. Li and B. Hafskjold: *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1255 (1995).

- 23) T. Tojo, H. Kawaji and T. Atake: *Solid State Ionics* **118**, 349 (1999).
- 24) D. Steele and B. E. F. Fender: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1 (1974).
- 25) J. Faber, Jr., M. H. Mueller and B. R. Cooper: *Phys. Rev. B* **17**, 4884 (1978).
- 26) M. Morinaga, J. B. Cohen and J. Faber, Jr.: *Acta Cryst. A* **35**, 789 (1979).
- 27) H. Horiuchi, A. J. Schultz, P. C. Leung and J. M. Williams: *Acta Cryst. B* **40**, 367 (1984).
- 28) D. N. Argyriou, M. M. Elcombe and A. C. Larson: *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 183 (1996).
- 29) R. P. Ingel and D. Lewis. III: *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 325 (1986).
- 30) F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayashi and H. Okazaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2848 (1992).

プロフィール

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
〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan
TEL. 045-924-5343, FAX. 045-924-5339
e-mail: ttojo1@rlem.titech.ac.jp
最終学歴：東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程中途退学，博士（理学）
専門分野：材料物性物理学

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
〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan
TEL. 045-924-5313, FAX. 045-924-5339
e-mail: kawaji@themo.rlem.titech.ac.jp
最終学歴：東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程，理学博士
専門分野：無機固体化学

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
〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan
TEL. 045-924-5343, FAX. 045-924-5339
e-mail: atake1@rlem-titech.ac.jp
最終学歴：大阪大学大学院理学研究科博士課程，理学博士
専門分野：物性物理化学