

エピタキシャル歪み下における ZrO_2 系薄膜の構造変化と
イオン伝導性に関する第一原理計算

(東大院理¹, JST-CREST², KAST³) ○岡 真悠子¹, 神坂 英幸^{1,2}, 福村 知昭^{1,2}, 長谷川 哲也^{1,2,3}

DFT calculation of structural change and ionic conduction in ZrO_2 systems under
epitaxial strain

(School of science, Univ. of Tokyo¹, JST-CREST², KAST³)

○Mayuko Oka¹, Hideyuki Kamisaka^{1,2}, Tomoteru Fukumura^{1,2}, Tetsuya Hasegawa^{1,2,3}

【序】酸素イオン伝導体は、固体酸化物形燃料電池の電解質材料として利用され、次世代のエネルギーデバイス開発に欠かせない材料である。しかし、現在主流のイットリア安定化ジルコニア ($(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, YSZ) は、高い動作温度が必要となる欠点を持ち、応用への障害となっている。近年、YSZ と SrTiO_3 のエピタキシャル多層薄膜界面において従来のバルク体を凌駕するイオン伝導性が観測され注目を集めている^[1]。この現象に対し、第一原理計算に基づく *ab initio* 分子動力学 (MD) 計算を含め^[2,3]、様々な理論的考察がなされてきた。しかし、過去の *ab initio* MD 計算^[2,3]では、母物質である ZrO_2 をモデル系としており、ドーパント、酸素欠損量及びエピタキシャル歪みとイオン伝導性との関係について、系統立った考察がなされていない。本研究ではこの現象に関し、 ZrO_2 系によるモデル化の是非、特にエピタキシャル歪みがもたらす効果の ZrO_2 系と YSZ 系の差異について第一原理計算による研究を行った。その結果、単純に ZrO_2 系としてモデル化を行った場合には、エピタキシャル歪みによって新たな酸素配置を持つ安定構造に変化する緩和過程しか得られず、歪みによる酸素の再配置とドーパント及び酸素欠損の導入が結びつくことで酸素イオン伝導性が増大することが明らかとなった。

【計算方法】本研究では、(1) 歪みの影響 (2) ドーパントの影響 (3) 酸素欠損の影響 の三つの観点から議論を行った。まず、歪み下での ZrO_2 の安定構造を密度汎関数摂動理論に基づくフォノン計算より決定した。これらの計算には、Quantum Espresso ソフトウェアパッケージを利用した。次に、上記の安定構造及び Cubic 構造を起点とし、*ab initio* MD 計算を行い酸素イオンの軌跡を観察した。MD 計算のモデル系として、 $3 \times 3 \times 2$ 単位格子の ZrO_2 に酸素欠損を 1 つ導入し ($\text{Zr}_{72}\text{O}_{143}\square$)、*ab* 面内には SrTiO_3 基板からのエピタキシャル歪みに対応する格子変形 (7%の膨張) を加えた。比較対象として、酸素欠損を持たない系 ($\text{Zr}_{72}\text{O}_{144}$)、及び面内に歪みを入れない系も扱った。これらに加え、ドーパを施した系として、 $\text{Zr}_{72}\text{O}_{144}$ の Zr

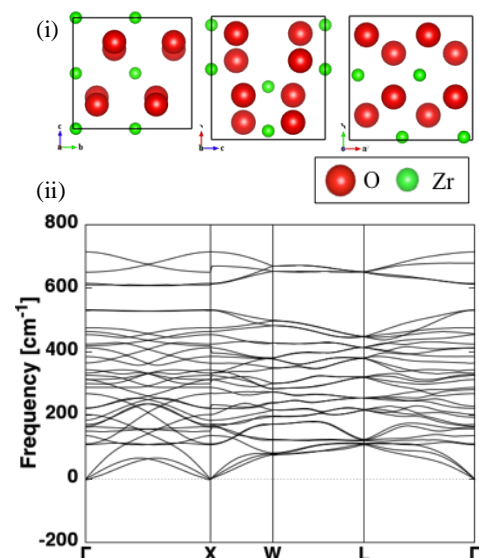


図 1. *ab* 面内 7% 引張応力下の ZrO_2 における (i) 最適化構造 及び (ii) 最適化構造におけるフォノン分散

サイトのうち 12 個を Y で置換し、電気的中性条件が満たされるよう酸素欠損数を調整した系 ($\text{Zr}_{60}\text{Y}_{12}\text{O}_{138}\square_6$ 、8% Y_2O_3 ドープ ZrO_2 (8YSZ) に対応)、さらに Y ドーピングの影響と酸素欠損の影響を分離するために、酸素欠損量を上記 8YSZ と同一にした系 ($\text{Zr}_{72}\text{O}_{138}\square_6$) を用意した。MD 計算は VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) を用い、汎関数には PBE 型 (Perdew–Burke–Ernzerhof) を使用した。シミュレーションは 2.0 fs の時間ステップで行い、系の温度は N ose–Hoover 法で $T = 2000$ K に制御した。最安定構造からの *ab initio* MD 計算においては、温度を緩やかに上昇させた後、N ose–Hoover 法に移った。酸素イオンの軌跡から平均二乗変位 (MSD) を算出し、MSD の傾きから導かれる拡散係数によって酸素イオン伝導度を比較した。

【結果と考察】 図 1 に、フォノン計算によって決定した歪み下における ZrO_2 の最安定構造と、その構造でのフォノン分散を示す。この結果より、歪みの導入によって新たな酸素副格子が得られることがわかる。図 2, 3 に、*ab initio* MD 計算で求めた MSD を示す。歪み下において Cubic 構造から開始したノンドープ ZrO_2 の MD 計算では (図 2 黄線)、約 6 ps 後に最安定構造と類似した酸素副格子の形成が観察された。同じ傾向は酸素欠損が存在しない場合にも見られ (図 2 赤線)、約 6 ps の間に観察された酸素イオンの変位は緩和過程であったと推察される。これに対し、初期構造に最安定構造を用いた場合には (図 3 赤線)、上記の緩和過程が排除されている。ノンドープ ZrO_2 ($\text{Zr}_{72}\text{O}_{143}\square$) の場合は酸素イオンの拡散がほとんど見られなかったが、 $\text{Zr}_{60}\text{Y}_{12}\text{O}_{138}\square_6$ 及び $\text{Zr}_{72}\text{O}_{138}\square_6$ においては、同条件下でも酸素イオンの拡散が生じている (図 3)。以上のことから、エピタキシャル歪みが YSZ 系にもたらす影響は ZrO_2 系として単純にモデル化できるものではなく、酸素配置の構造変化、ドーパントや酸素欠損の濃度などの複合的な要因が関わっていると推測される。当日は、上記に関する新たな可能性として、アニオンドーピングについても議論を行う。

【参考文献】 [1] J. Garcia *et al.*, *Science* **321**, 676 (2008). [2] T. J. Pennycook *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115901 (2010). [3] F. Li *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2692 (2013).

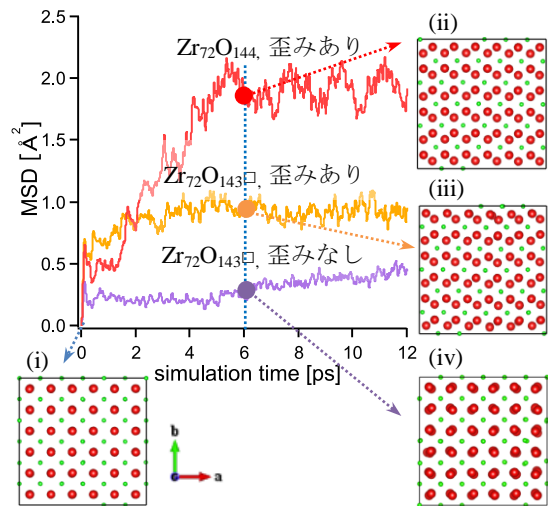


図 2. Cubic 構造を起点とした場合の酸素イオンの MSD と系の構造

(i) 初期構造 (Cubic)

(ii)-(iv) $t = 6$ ps における軌跡からの構造最適化

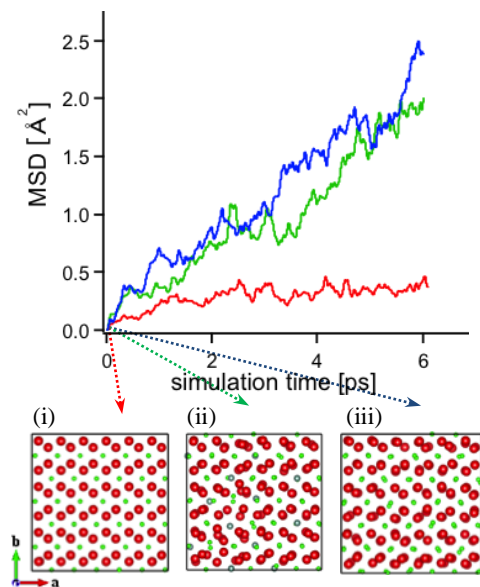


図 3. フォノンを考慮した安定構造 (i)-(iii) を起点とした場合の MSD

赤線: $\text{Zr}_{72}\text{O}_{143}\square$, 緑線: $\text{Zr}_{60}\text{Y}_{12}\text{O}_{138}\square_6$, 青線: $\text{Zr}_{72}\text{O}_{138}\square_6$, いずれも歪みあり