

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成27年3月27日現在

機関番号：24201
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2008~2010
課題番号：20360301
研究課題名(和文) 酸化・弗化物イオン結晶の非調和振動及び陰性度とイオン伝導及び弾性・擬弾性の関係
研究課題名(英文) Relationships among anharmonic oscillation, electronegativity, electrical conductivity, elasticity and pseudoelasticity in oxide and fluoride ion crystals
研究代表者
近藤 淳哉(KONDO, Junya)
滋賀県立大学・工学部・講師
研究者番号：30301211
交付決定額(研究期間全体)(直接経費)：15,300,000円

研究成果の概要(和文)：

本研究の目的はイオン結晶に見られる超イオン伝導現象の本質的な解明を応力場・電場下での超音波物性、光非弾性散乱(ブリルアン散乱およびラマン散乱)および発光(PL及び非輻射再結合)挙動を精密に測定することによって行うことである。

および12mol%スカンジウムをドーピングしたスカンジウム安定化ジルコニアを用い、フォトルミネッセンス(PL)測定を行った。He-Cdレーザー励起(3.81eV)による多重サブバンドの温度依存性を調べた結果、11mol%と12mol%の試料の間に明瞭なコントラストを見出した。その結果から、光励起の下で電子の基底と励起状態に対するそれぞれの酸素空孔からの発光によるモデルが構築された。

さらに純国産タンデム型3パスファブリペロー干渉分光計を溝尻光学工業所と共同開発を行った。この装置は超音波透過速度及びブリルアン散乱を引張、圧縮など各種応力を負荷した状態で、種々の酸素分圧と温度条件下で、高精度で測定することを可能にした。この装置によって試料に応力を負荷した状態で、試料系に超音波及びレーザーを透過させ、超音波透過速度とブリルアン散乱の応力依存性の高精度測定が可能になり、高次の弾性定数を精度よく決定できるようになった。

研究成果の概要(英文)：

The purpose of this study is to clarify the mechanism of super-ionic conduction behavior in ionic crystals accurately measuring the physical properties of ultrasonic, inelastic light scattering (Brillouin Scattering and Raman Scattering) and luminescence (photoluminescence and non-radiative recombination) under stress field or electric field. Photoluminescence properties were studied on scandia-stabilized zirconia for 8, 11 and 12mol%-scandia-doped samples. Temperature dependence of multiple sub-bands observed under irradiation of He-Cd laser light (3.81 eV) was investigated and showed a clear contrast between 11 and 12 mol%-doped samples. A model was presented, which explains by thermal properties for both ground and excited electronic states of oxygen vacancies under photo-excitation.

A tandem (3+3) multipath Fabry-Pérot interferometer was domestically made by a joint development with Mizojiri Optical Co. This apparatus made it possible to measure the ultrasonic transmission rate and Brillouin Scattering with a high degree of accuracy under the stresses of tension and compression, in various oxygen potential and at different temperatures. The high order elastic constants of samples were accurately determined from the stress dependence of ultrasonic transmission rate and Brillouin scattering under ultrasonic or irradiation of ultrasonic or laser.

研究分野：工学

キーワード：格子力学、イオン電導、有限歪論、格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

安定化ジルコニアは酸素センサーとして様々な分野において実用化されているが、燃料電池や種々のガスセンサーなどへの応用が試みられている。この安定化ジルコニアの物性と構造は他のすべてのイオン伝導体及びイオン結晶にはない、極めて興味深い卓越した特異性を示す。この特異な性質の解明はその特異な性質の解明はすべてのイオン結晶及びイオン伝導体の研究のブレークスルーとなる可能性が高く、大きな学術的意義と波及効果がある。安定化ジルコニアの高い酸素イオン伝導性は、多量の不純物イオンに起因する10%にも達する酸素イオン空孔量の多さにあり、このような高い酸素イオン空孔を持ちながら、結晶は超格子にもならず、格子が不安定になり相変態を起こすこともなく、酸素イオン空孔が高い易動度で動き回ることにある。

このような特異性は、安定化ジルコニアがセラミックス・イオン結晶の中で最強の強度と硬度を示し、さらには α ・ β ・中性子線の照射の条件下に対しても最も安定な物質であり、MOX 燃料の母格子材料であるとともに、次世代原子力発電、核融合発電システム材料として有望である。このように安定化ジルコニアの特異性を示す原因の解明は重要な意義を持つ。

2. 研究の目的

イオン結晶におけるイオン伝導とは、異方性が高く、相互に関係のある力学的なひずみ（非等方性応力場）と電気的なひずみ（電場・分極）を併せ持つ結晶格子中を電荷を持った点欠陥及びそれらの複合体が両場の相互作用を受け、構造緩和を行いながら移動する複雑な輸送現象であることを強く認識し、それぞれの関係する物質テンソル、特に高次の弾性テンソルの全指数及びそれらの関係、更には「Cauchy Violation」の挙動から結晶結合（結晶ポテンシャル）変化を調べ、「高い酸素イオン空孔を持ちながらも、結晶は超格子にもならず、相変態を起こすこともなく、酸素イオン空孔が高い易動度で動き回れる特異性」と「Cauchy Violation」の原因を解明し、超イオン伝導現象と、イオン結晶における電気陰性度と構造安定性及び高次弾性特性の関係の本質的解明を目指す。

3. 研究の方法

試料としてはジルコニアにスカンジウムやイットリアなどをドーブした単結晶を用いる。試料系に引張・圧縮・繰り返し引張圧縮応力・静水圧を負荷した下で、酸素分圧を制御し、温度を4～1373Kまで変化させられる試料系を作成する。そこに超音波及びレーザーを透過させ、超音波透過速度、ブリルアン散乱、および（共鳴）ラマン散乱、フォトルミネッセンス (PL) の測定できる装置を作製する。

特に、現在はスイスの企業一社しか供給していないブリルアン散乱測定が可能なタンドム型3パスファブリペロー分光干渉計 (TTP-FPI) を(株)溝尻光学工業と共同、純国産品として開発し、世界最高性能が出る装置にし、価格化と安定供給・安定動作に寄与することを目指す。

この装置において、実験は、精密な2次の弾性定数の温度依存性、特に「Cauchy Violation」の温度及び静水圧依存性を測定、圧縮応力下での弾性定数測定、つまりこれまで例のない C_{456} の精密測定を行い、精密な3次の弾性定数及び3次の「Cauchy Violation」の温度依存性の測定を行うことを可能にする。

4. 研究成果

平成20年度はまず、スカンジウムをドーブした安定化ジルコニアのフォトルミネッセンス特性を調べた。

スカンジウム安定化ジルコニア (Sc_2O_3 -stabilized ZrO_2 :ScSZ) は周体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質としてイットリア安定化ジルコニア (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ; YSZ) に代わる有力な候補として期待され、その構造・特性の検討が行われている。

本研究者はこれまで YSZ, Sc_2O_3 および In_2O_3 添加 YSZ (Sc-YSZ/In-YSZ) を対象として、バンドギャップ内の局在原子構造からフォトルミネッセンス (PL) を測定することにより、固体電解質における酸素イオン伝導を決定づける、酸素イオン空孔を中心とする複合的な局所構造の時効前後における変化の研究を行ってきた。そこで、8, 11, 12mol% Sc_2O_3 添加安定化ジルコニアを用い、He-Cd レーザー (325.0nm, 3.81eV) 励起による PL 測定を行い、特にスペクトル形状の試料温度依存性

(6.5~300K)に着目した。観測されたスペクトルに複数のバンドを仮定することによってフィッティングを行い、それぞれの発光強度の温度依存性を検討した。その結果、YSZ、Sc-YSZ、In-YSZの酸素空孔からの発光に含まれる 2.05, 2.22, 2.37, 2.53, 2.85eV および YSZ には含まれず Sc-YSZ に見いだされる 2.70eV にそれぞれピークを持つ計5つのバンドに分離することができた。

平成 21 年度と平成 22 年度は本格的に溝尻光学工業との共同開発による純国産タンデム型 3 パスファブリベロー干渉分光計の設計、製造に取り掛かった。しかし、国産初の高機能測定を目指した装置の製造作業は難航し、平成 21 年度末に、ようやく完成した。

この装置は光軸調整用ホルダーを作製することにより、3 次の弾性定数決定のために不可欠な、一軸での高応力負荷のため、透過ブリルアン散乱光の測定が非常に難しい 3mm 以上の厚さのある高屈折率を示す大型試料の測定を可能にした。これにより、定盤上での平面光学系のみならず、ブリルアンシフトの分散曲線及び結晶方位を測定するための回転光学系での測定が可能になった。

また、荷重として 10 トンまでの一軸引張・圧縮・繰り返し引張圧縮応力および静水圧を負荷した下で酸素分圧を $1 \sim 10^{-50}$ atm 程度まで変化させることができ、温度を室温~1373K 程度まで変化させられる試料系に、超音波及びレーザーを透過させ、精度よく超音波透過速度及び透過と反射ブリルアン散乱の測定できる装置となった。

データサンプリングについては高分解能高速リアルタイムサンプリングデジタルライザーによるデータサンプリングが可能となり、超音波パルス波形をデジタルデータとして高い分解能で得られるようになったことと数種類の長さの試験片を用い、第一波のレーザーへの到達時間を長さ 0 に外挿することによって、パルサーから試料表面への到達時間を求めることにより、これまでより高精度で試料中の音波速度が求められるようになった。

このような高分解能のタンデム型 3 パスファブリベロー干渉分光計の製造に取り組み、完成を見たが、このプロセスに多くの時間と労力を費やした。また、自身の病気のために申請時の最終目標を十分に達成できな

かったことをお詫びします。しかし、完成した装置で今後、高精度測定データが誕生することを願っています。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Kan Hachiya and Junya Kondoh,
Photoluminescence properties of
scandia-stabilized zirconia,
Transactions of the Material Research
Society of Japan, 査読有、Vol. 35, No. 1,
2010pp. 39-42

[学会発表] (計 3 件)

①塩谷裕久、近藤淳哉、超音波による三次弾性定数の精密測定、日本高圧学会、2010 年 9 月、仙台市

②蜂谷寛、近藤淳哉、スカンジウム安定化ジルコニアのフォトルミネッセンス特性、日本物理学会、2009 年 3 月 28 日、立教大学

③Kan Hachiya, Junya Kondoh,
Photoluminescence properties of
Scandia-stabilized zirconia,
Electrochemical Processing of Tailored
Materials 2008, 2008, 名古屋

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：平成 年 月 日
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：平成 年 月 日

取得年月日：平成 年 月 日

国内外の別：

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 淳哉 (KONDO, Junya)

滋賀県立大学・工学部・講師

研究者番号：30301211

(2) 研究分担者

蜂谷 寛 (HACHIYA, Kan)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・

助教

研究者番号：90314252

(3) 連携研究者

()

研究者番号：