

## YSZ 極薄膜の高温インピーダンス解析

## High-temperature impedance spectroscopy of ultra-thin YSZ film

東京大学<sup>1</sup>, 東北大学<sup>2</sup> ○西村 知紀<sup>1</sup>, 小島 俊哉<sup>2</sup>, 長汐 晃輔<sup>1</sup>, 丹羽 正昭<sup>2</sup>The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Tohoku Univ.<sup>2</sup>,○Tomonori Nishimura<sup>1</sup>, Toshiya Kojima<sup>2</sup>, Kosuke Nagashio<sup>1</sup>, Masaaki Niwa<sup>2</sup>

E-mail: nishimura@material.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】 Y-stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) は典型的な固体電解質として知られ, 固体燃料電池の高性能化にはそのイオン伝導性の理解が不可欠である. イオン伝導率を最大化する Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 (~8 mol%) 等は経験的に知られるものの, 一方でその比に応じてイオン伝導性を変える結晶構造も変わる為[1], ZrO<sub>2</sub> における酸素の不定比性とイオン伝導率の相関の本質は正確に理解されていないと考えている. 本研究では ZrO<sub>2</sub> が薄膜化により固体電解質に適した高対称相が安定化する点[2]に着目し, 極薄膜 YSZ 膜でのイオン伝導性評価の可能性について検討した.

【実験】 Step & terrace 面を持ち電極として機能する Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板上に YSZ (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.3mol%) をスパッタリングにより 6~15 nm 堆積した後, 窒素雰囲気中 500°C 30sec の熱処理により YSZ 膜を結晶化させた. ここでバルクでは単斜晶相が最安定の YSZ が, 薄膜化により高対称相が形成されていることが XRD により確認できる (Fig. 1). また YSZ 上に Au 電極を堆積し, Au/YSZ/SrTiO<sub>3</sub> キャパシタを作成した. これらの試料について, 10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup> Pa の真空中, 室温より 441°C の温度範囲において 100~1MHz, 50mV の交流電圧に対する応答を調べた.

【結果・考察】 Fig. 2 に膜厚, 電極面積で規格化した典型的なインピーダンス特性を示す. 室温では電子の応答に対応する典型的な RC 並列回路の特性が得られる一方, 温度の上昇によりイオン伝導の寄与と推測される kink が現れた. これらのインピーダンス特性は膜厚にほぼ依存しない. このことは 6 nm 程度の薄膜化においても伝導機構は主にバルク特性により描像されることを示唆する. また kink に対応するインピーダンスの温度依存性から見積もられる活性化エネルギー (Fig. 3) は YSZ グレイン内のイオン伝導抵抗に対応するものと推測され, 厚膜における値[3]ともよく一致する. 以上から極薄膜の評価により, 酸素の不定比性とイオン伝導性の理解に向けた応用が期待できる.

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 JP18H01467 の助成を受けたものです.

【参考文献】 [1] D.W. Strickler and W.G. Carlson, J. Am. Ceram. Soc. **47**, 122 (1964). [2] A. Navrotsky, J. Mater. Chem. **15**, 1883 (2005). [3] P. Mondal, et al., Solid State Ionics **118**, 331 (1999).

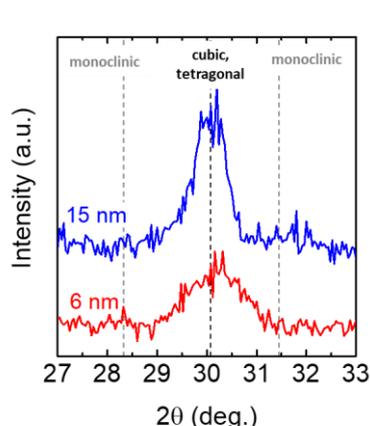


Fig. 1 XRD profiles of annealed YSZ films. Both of 15 and 6-nm thick YSZ films are crystallized into cubic/tetragonal structure.

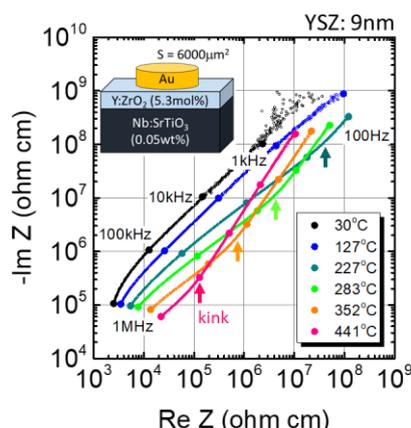


Fig. 2 Typical impedance profile of Au/YSZ/SrTiO<sub>3</sub> capacitor. Obvious kink is observable from the profiles measured at ≥223°C as shown in the arrows.

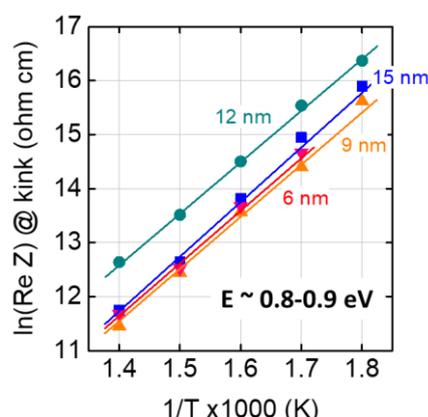


Fig. 3 Estimation of activation energy of impedance at the kink shown in Fig. 2. The energy is evaluated to be 0.8~0.9 eV which is comparable with the reported one.