

修士論文

SOFC 燃料極の劣化機構解明に向けた
Ni 拡散の原子シミュレーション

p.1～p.65 完

2013 年 2 月 7 日提出

指導教員 泉 聡志 准教授

116184 木村 浩明

目次

第 1 章	緒言	6
1.1	背景	6
1.1.1	固体酸化物型燃料電池	6
1.1.2	Ni-YSZ サーメット	6
1.1.3	実験による観察の現状	8
1.1.4	Ni の酸化過程	8
1.2	本研究に関連した従来の研究	10
1.2.1	NiO 粒界中の Ni 空孔拡散に関する研究	10
1.2.2	酸化過程における Ni/NiO 界面に関する研究	12
1.3	本研究の目的	16
1.4	本論文の構成	16
第 2 章	解析手法	17
2.1	分子動力学法	17
2.2	ポテンシャル関数	17
2.2.1	NiO 粒界を解析する際のポテンシャル関数	17
2.2.2	Ni/NiO 界面を解析する際のポテンシャル関数	18
2.2.3	Ewald 法	20
2.3	共役勾配法 (CG 法)	21
2.4	Nudged Elastic Band Method	22
2.5	Kinetic Monte Carlo Method	24
2.6	活性化エネルギーの導出	25
2.6.1	自己拡散係数	25
2.6.2	活性化エネルギー	25
2.7	解析プログラム	26
第 3 章	NiO 粒界中における空孔拡散	27
3.1	解析モデル	27

3.2	物性値の確認	28
3.3	粒界中における Ni 空孔拡散方向の異方性	28
3.3.1	NEB 法による移動エネルギーの導出	28
3.3.2	KMC 法による自己拡散係数の導出	29
3.3.3	活性化エネルギーの導出	31
3.3.4	各拡散パスにおける Ni 空孔の拡散頻度	32
3.4	析出不純物が Ni 空孔拡散に及ぼす影響	34
3.4.1	粒界中における不純物の安定性	34
3.4.2	析出不純物が Ni 空孔拡散に及ぼす影響	34
第 4 章	Ni/NiO 界面における空孔挙動	42
4.1	解析モデル	42
4.1.1	$(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面	42
4.1.2	界面上での Ni 原子の配位数	42
4.1.3	物性値の確認	45
4.1.4	電荷の変化	45
4.1.5	界面上での Ni 原子のエネルギー	47
4.2	界面上での空孔の安定性	49
4.3	界面の空孔吸収能力	51
4.3.1	解析手法	51
4.3.2	解析結果	51
4.4	界面近傍での空孔拡散	52
4.4.1	界面平行方向の空孔拡散	52
4.4.2	界面垂直方向の空孔拡散	54
4.5	考察	55
4.5.1	分子動力学法による検証	55
4.5.2	Coherent 界面との比較	56
4.5.3	酸化過程における原子挙動	58
4.5.4	実験との比較	59
第 5 章	結論	60
5.1	NiO 粒界中における空孔拡散に関する結論	60
5.2	Ni/NiO 界面近傍における空孔挙動に関する結論	60
	参考文献	61
	謝辞	64

目次

1.1	Schematics of SOFC	7
1.2	Schematics of anode	7
1.3	SEM image using secondary electron detector used for expansion measurements (half-cells after RedOx cycle)[3].	8
1.4	Schematics of Ni oxidation	9
1.5	Schematics for vacancy diffusion	9
1.6	Previous research about Grain-boundary diffusion[5]	10
1.7	The differences in the oxidation rate of Ni coated with different oxides[6]	11
1.8	SEM image of pores created during reoxidation[8].	12
1.9	In-Plane (a) and frontal (b) views of cation and metal atom positions for parallel epitaxial interfacial arrangement of NiO scale on {100} Ni[9].	13
1.10	Schematics of {100} Ni-NiO interface plane and underlying metal during scale growth[9].	14
1.11	Supercell of Ni(100)/NiO interface with 120 atoms [10]	14
1.12	The three different stages of oxidation[13].	15
1.13	Snapshot showing the effect of oxygen dosage pressure on the evolution of oxide domains on metal surfaces[14].	15
2.1	Minimum energy path	23
3.1	Computational model of NiO grain-boundary	27
3.2	Mean square displacement about Ni vacancy diffusion at 800K	29
3.3	Arrhenius plot of vacancy diffusion in NiO GB	31
3.4	Schematics of high frequent path in GB	32
3.5	The number of jumps about each paths	33
3.6	The model of vacancy diffusion with impurity in GB	35
3.7	Minimum energy path about vacancy diffusion with impurity in GB	35
3.8	The model of vacancy diffusion with impurity in GB	36

3.9	Arrhenius plot about vacancy diffusion with impurity in GB	41
4.1	Computational model of Ni/NiO grain-boundary	43
4.2	Coordination number of Ni/NiO grain-boundary	44
4.3	Computational model colored by charge amount	46
4.4	Average of charge in each layer	46
4.5	Potential energy in Ni/NiO GB	48
4.6	Ni vacancy stability in Ni/NiO GB	50
4.7	The relation between GB energy with vacancies	52
4.8	The path of parallel direction diffusion	53
4.9	Ni vacancy diffusion to the parallel direction of GB	53
4.10	Ni vacancy diffusion to vertical direction of GB	54
4.11	Computational model of Ni/NiO grain-boundary	56
4.12	Coherent model of Ni/NiO grain-boundary	57
4.13	Schematics of Ni oxidation	58
4.14	Bright-field images of Ni nanoparticles[28]	59

表目次

2.1	Buckingham potential parameters	18
3.1	Calculated and experimental properties of NiO oxide	28
3.2	Ni vacancy's migration energy about every GB site [eV]	28
3.3	Self diffusion coefficient	30
3.4	Ni vacancy's activation energy	31
3.5	Segregation energy of impurity to GB [eV]	34
3.6	Migration energy doped Ce	37
3.7	Migration energy doped Y	38
3.8	Migration energy doped La	39
3.9	Migration energy doped Ca	40
4.1	Calculated and experimental properties of NiO oxide and Ni metal	45

第 1 章 緒言

1.1 背景

1.1.1 固体酸化物型燃料電池

近年、環境問題やエネルギー問題への対策として、排出ガスがクリーンであり、電力への変換効率が高く、排熱をコージェネレーション等にも利用できる燃料電池が注目を集めている。なかでも固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell ; 以下, SOFC) は、高温で作動するため高い発電効率が期待でき、複合発電のトッピングサイクルとして用いることで発電効率を 60% 以上まで上げることが可能であると期待されている [1].

SOFC の構造の模式図を図 1.1 に示す。空気極側で O_2 が還元され、 O^{2-} となり、イオン導電性を示す電解質中を通り燃料極側へと移動する。燃料極側では移動してきた O^{2-} により水素が酸化される。これらの化学反応により生じる電子 e^- は電解質中を移動できないため、電極間に起電力が生じる。SOFC の実用化に向け、高温・長時間発電に向けた信頼性・耐久性の確保が必要とされており、現在改良が進められている。

1.1.2 Ni-YSZ サーマット

本研究では SOFC の燃料極について取り扱う。SOFC の燃料極には、改質反応やシフト反応に活性の高い Ni をベースとし、電解質材料として多く用いられる YSZ と混合することで作成する、Ni-YSZ サーマットが広く用いられている。燃料極の模式図を図 1.2 に示す。このように、Ni-YSZ サーマットを燃料極として用いた場合、電極反応は Ni, YSZ, 気相の三相界面で進行すると考えられており、この三相界面がどれだけ存在するかによって燃料極の性能は変化する。

Ni-YSZ サーマットは、燃料極としての性能や、定常状態での耐久性は十分高いが、起動・停止の際に Ni の酸化還元過程が繰り返されることにより、起電力の低下など性能の劣化が生じてしまうことが、課題となっている。そのため、劣化機構を解明し、SOFC の耐久性を向上させるために、Ni の酸化還元過程における機構の解明が必要とされている。

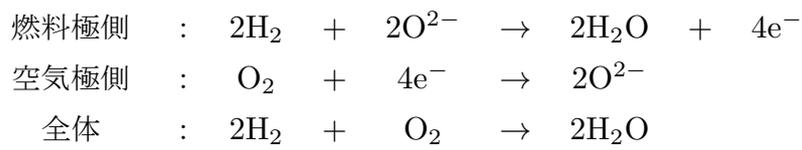
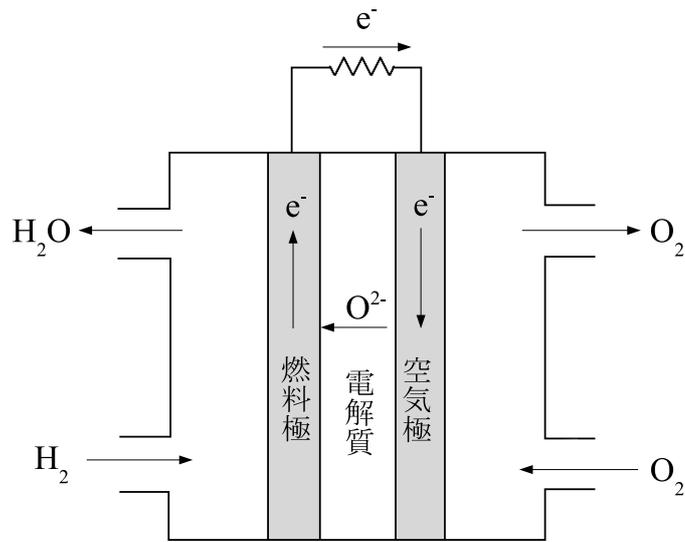


図 1.1 Schematics of SOFC

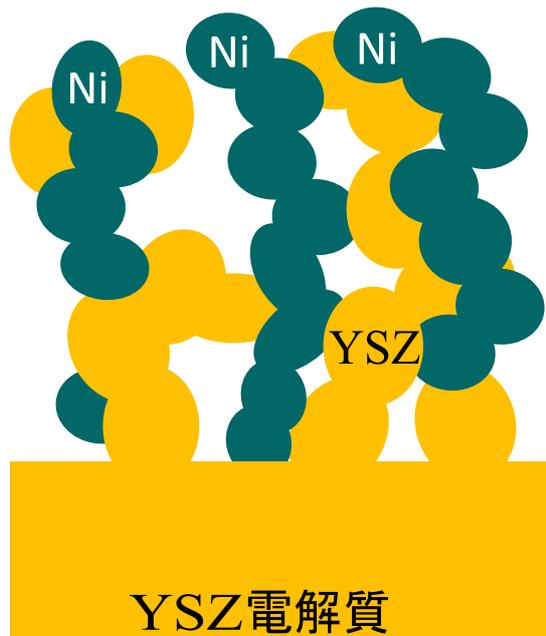


図 1.2 Schematics of anode

1.1.3 実験による観察の現状

走査型電子顕微鏡 (SEM) や、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、酸化還元過程前後の燃料極の観察が行われており、図 1.3 のように、酸化還元過程を経た後に、燃料極にクラックが生じている様子が観察されている [3]. このクラック生成は、酸化過程に伴う Ni の体積上昇により、YSZ の骨格構造の一部が破壊されてしまうことが原因であると考えられている [2].

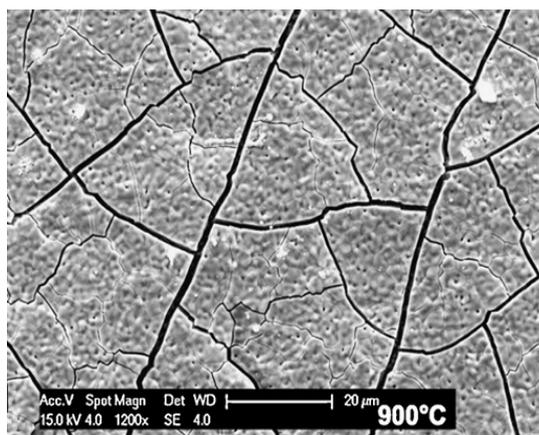


図 1.3 SEM image using secondary electron detector used for expansion measurements (half-cells after RedOx cycle)[3].

1.1.4 Ni の酸化過程

金属における酸化膜の成長過程としては、酸化膜中を金属イオンが金属側から大気側へ移動し、表面で酸素と反応するという過程と、酸素イオンが大気側から金属側へ移動し、界面で金属原子と反応するという過程の 2 通りが考えられ、どちらが主要な過程となるかは金属の種類によって異なる。Ni の酸化の場合は図 1.4 の様に、金属イオンが金属側から大気側へ移動する過程が主要な過程であり、表面で酸化膜が成長すると考えられている [4].

また、固体中での拡散過程としては、図 1.5 のように内部に存在する空孔を介して原子が移動することで拡散過程が進行するという過程が主流であると考えられている。このような拡散過程を考える際には、原子の拡散方向と逆の方向に空孔が拡散していることに注目し、空孔の拡散過程として現象を扱うことにより、現象の理解が容易になる。

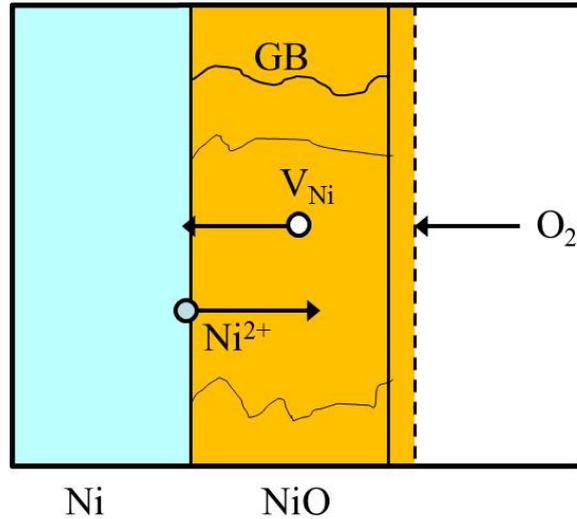


図 1.4 Schematics of Ni oxidation

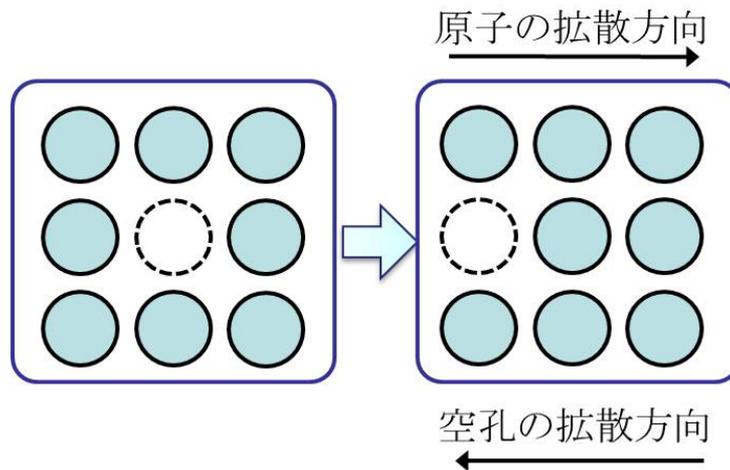


図 1.5 Schematics for vacancy diffusion

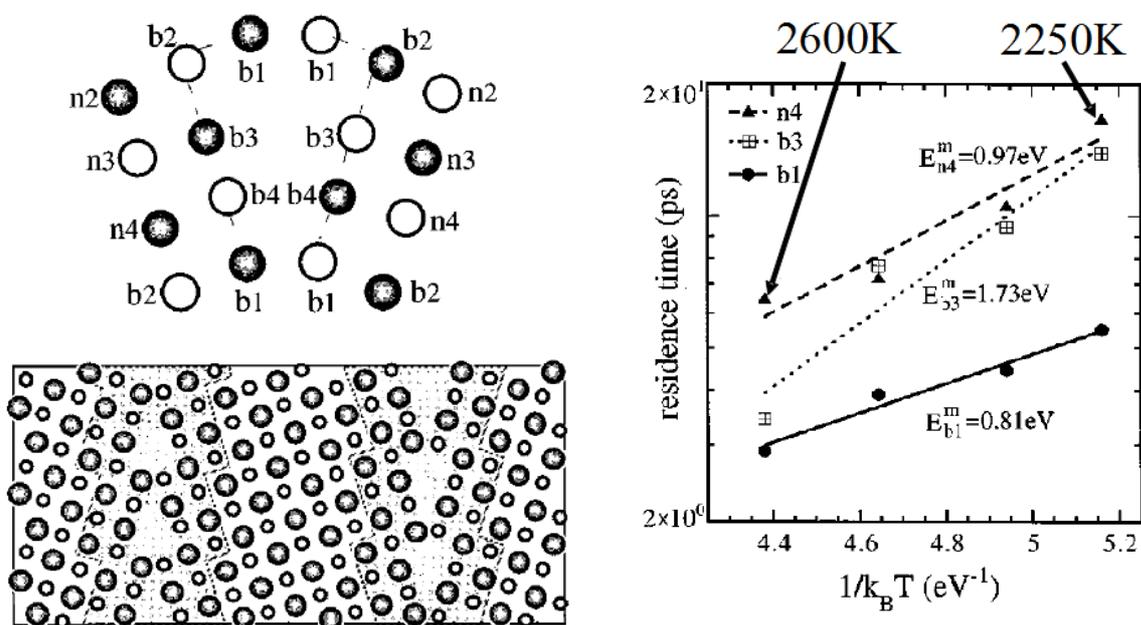
しかしながら、実際の Ni の酸化過程においては、NiO 酸化膜中に存在する粒界上における、Ni 空孔の拡散挙動や析出不純物の影響、Ni/NiO 界面近傍での空孔消滅機構など、不均質な構造の影響を強く受けるため、未解明な点が多い。しかし、実験による観察のみで酸化還元過程を詳細に解明することは、測定機器の空間・時間に対する分解能の問題や、酸化過程が高温で生じる現象であること等の問題から、困難である。このため、分子動力学法 (MD) 等の計算力学的手法を用いた解析が有効と考えられる。次節より、これらの影響に関する先行研究について説明する。

1.2 本研究に関連した従来の研究

1.2.1 NiO 粒界中の Ni 空孔拡散に関する研究

実験により，酸化膜中に存在する NiO 粒界を介して Ni 空孔が拡散することにより，酸化速度が向上していると考えられている [4].

これを検証するために，Karakasidis らは分子動力学法を用いて NiO 粒界中の Ni 空孔挙動について解析している [5]. この研究では，図 1.6 に示すように，粒界近傍のどのサイトに Ni 空孔が存在しているかによって，空孔が拡散するために必要なエネルギーが変化することが明らかにしている．しかし，NiO 中の Ni 拡散は活性化エネルギーが高く，実験の温度範囲で分子動力学法を行っても拡散現象がほとんど生じないという問題があり，Karakasidis らは，2250K 以上という高温条件下に限ってシミュレーションを行うことで拡散現象は生じやすくしている．しかしながら，高温では，拡散パスの違いによる拡散頻度の差が，実験の温度範囲とは異なってしまうため，拡散パスの変化が予想される．そのため，実験の温度範囲でのシミュレーションも必要と考えられる．



(a) Schematics of GB

(b) Arrhenius plot of the residence times of the cation vacancy on GB sites

図 1.6 Previous research about Grain-boundary diffusion[5]

また, Haugsrud らによる実験により, Ni を他の原子の酸化物でコーティングすることで, 図 1.7 のように酸化膜の成長速度が変化することが観察されている [6]. このように, 酸化膜中の不純物原子が酸化膜の成長を阻害する効果のことを Reactive element effect(REE) と呼ぶ. REE の機構として, 粒界中に不純物が析出することが原因ではないかとする説がある [7]. しかしながら, 実験では不純物原子がどのように Ni 空孔の挙動に影響しているかを詳細に観察することは困難であるため, シミュレーションによる解析が必要と考えられる.

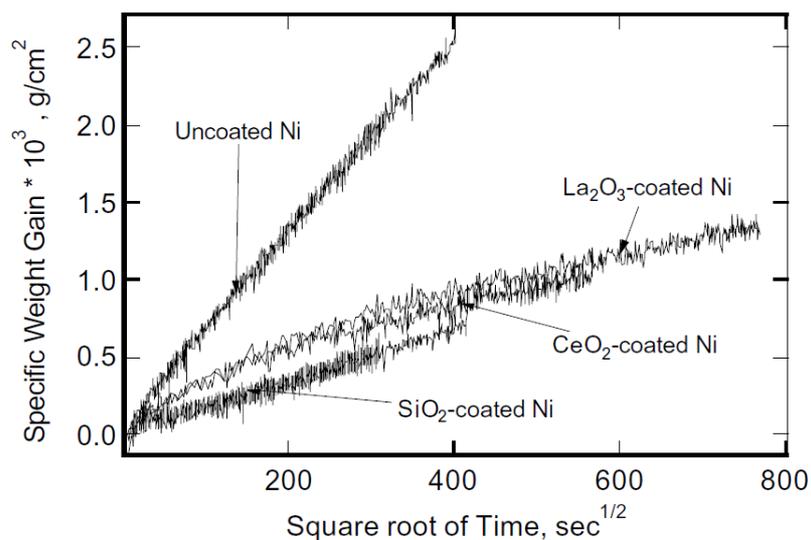


図 1.7 The differences in the oxidation rate of Ni coated with different oxides[6]

1.2.2 酸化過程における Ni/NiO 界面に関する研究

Jeangros らの実験により、図 1.8 の様に、酸化過程後にポイドが生成することが観察されている [8]。Jeangros らは、空孔生成の原因として、酸化膜が成長する際に、Ni 原子が Ni/NiO 界面上から酸化膜中へと移動していくため、Ni/NiO 界面に空孔が発生し、この空孔が集まることによりポイドとなると考えている。

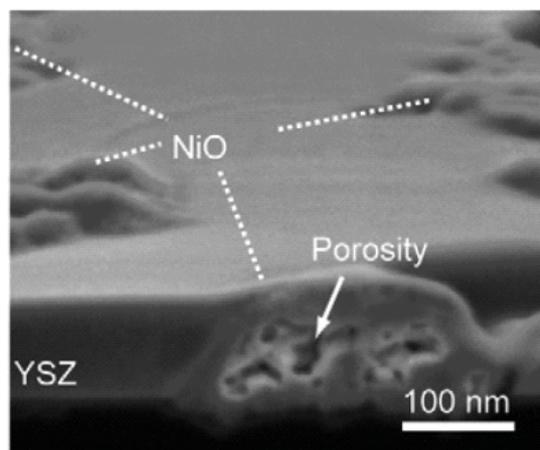


図 1.8 SEM image of pores created during reoxidation[8].

また、Pieraggi らによる実験により、Ni 金属の酸化過程において、図 1.9 に示すような $(001) \langle 100 \rangle_{\text{Ni}} \parallel (001) \langle 100 \rangle_{\text{NiO}}$ 界面が最も多く観察されることが分かっている [9]。この界面では、酸化物層と金属層が同じ結晶配向を持ち、酸化物と金属での格子定数の違いを調整するために、一定間隔ごとにミスフィット転位が存在している。そして、酸化膜の成長の際には、図 1.10 のようにこのミスフィット転位を起点として転位の生成などの反応が起き、その転位が移動する過程により界面上の空孔が消滅すると Pieraggi らは考察している。

このような界面近傍での反応過程の詳細なメカニズムを検証するためには、シミュレーションを用いた解析が必要と考えられる。しかし、Ni/NiO 界面近傍では NiO 酸化膜中では Ni 原子が電荷を持ち、Ni 金属中では電荷を持たないというように、界面前後で電荷が大きく変化する。そのため、Ni 金属側から NiO 酸化膜側へ原子が拡散するようなシミュレーションを行う場合には、あらかじめ電荷の値を決めておくという手法を用いることはできず、各原子が持つ電荷をどのようにして扱うかが、大きな問題となる。

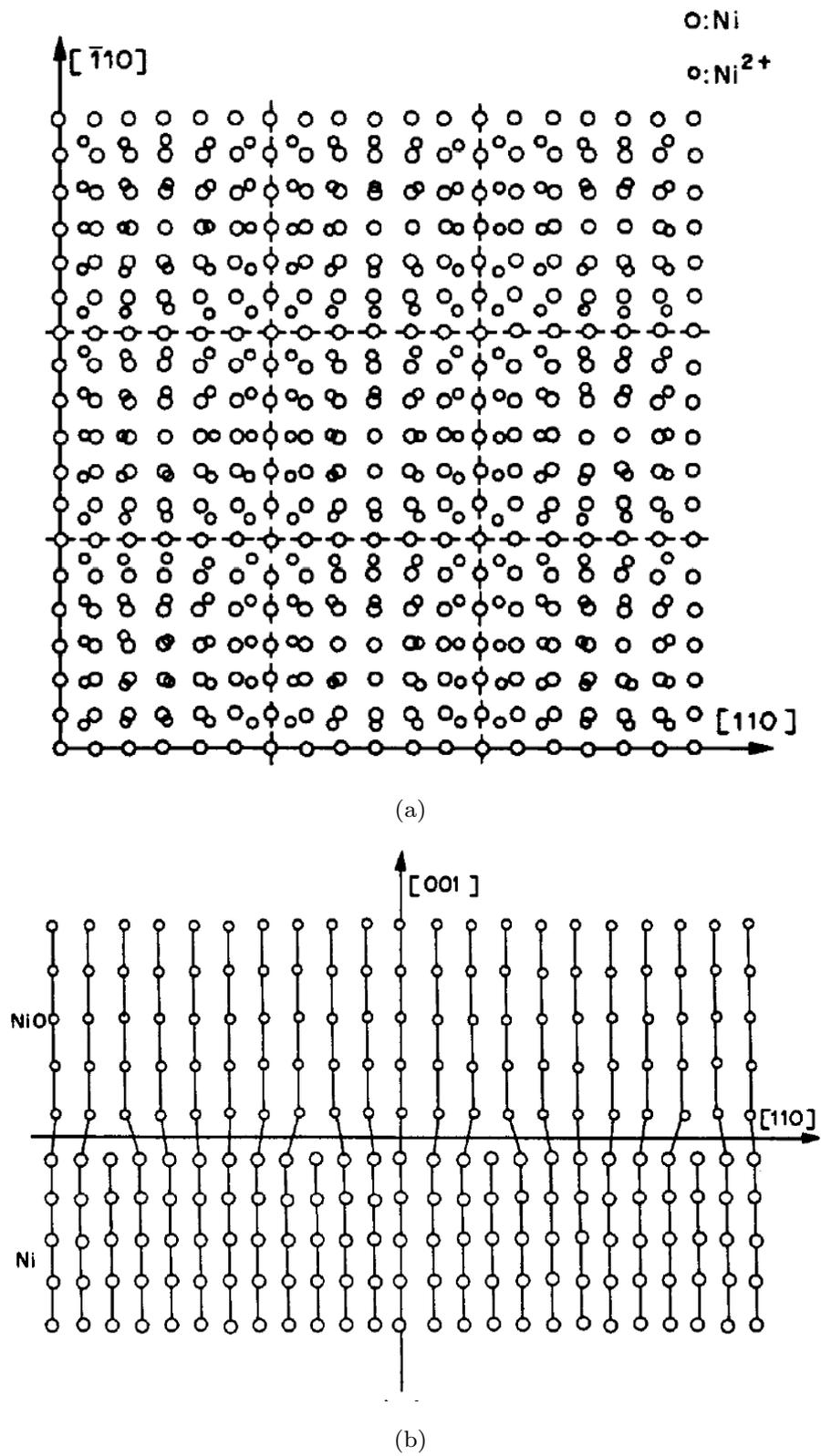


图 1.9 In-Plane (a) and frontal (b) views of cation and metal atom positions for parallel epitaxial interfacial arrangement of NiO scale on $\{100\}$ Ni[9].

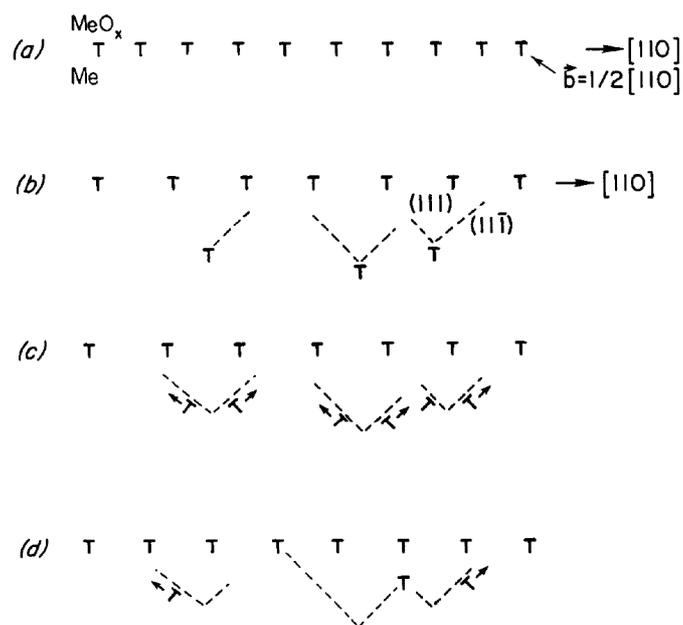


図 1.10 Schematics of $\{100\}$ Ni-NiO interface plane and underlying metal during scale growth[9].

この問題の解決策として、DFT を用いて電子状態を計算するという方法や、電荷移動型ポテンシャル関数を用いる方法がある。

Yu らの研究では、Ni/NiO 界面について、DFT を用いた解析を行っている [10]。しかし、DFT では扱える原子数が少ないため、図 1.11 に示すような、酸化物側と金属側で同じ格子定数であるという Coherent な系しか扱うことができない。そのため、ミスフィット転位の影響を解析する場合には DFT を使うことは困難であると考えられる。

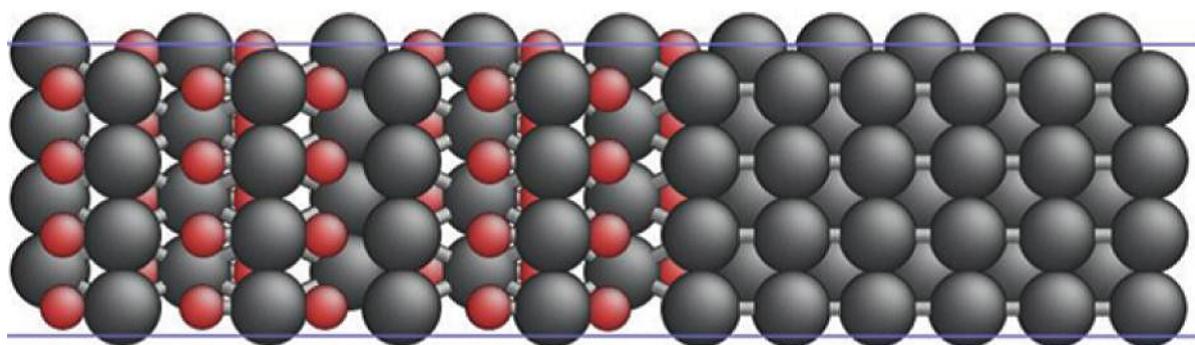


図 1.11 Supercell of Ni(100)/NiO interface with 120 atoms [10]

また、電荷移動型ポテンシャル関数としては、Zhou らによって開発された CTIP と呼ばれるポテンシャル関数 [11] が金属酸化物を扱う際に広く用いられてきている。CTIP を用いて Ni の酸化を扱っている先行研究には、Ni 金属中に酸素原子を 1 つ挿入し、その拡散過程を解

析したものや [12], 図 1.12, 図 1.13 のように, Ni 金属表面上に, O_2 を加えていくことで, 酸化の初期過程を再現し, NiO クラスタができることを確認したものなどがある [13][14]. このような Ni 酸化の初期過程については, 活性化エネルギーが低い現象であるため, 分子動力学を用いて解析を行うことができる. しかしながら, 酸化膜が形成された後の, 酸化過程における Ni/NiO 界面での原子挙動は, 高い活性化エネルギーの現象であり, 分子動力学法では現象を起こすことができないため, ほとんど取り扱われていない.

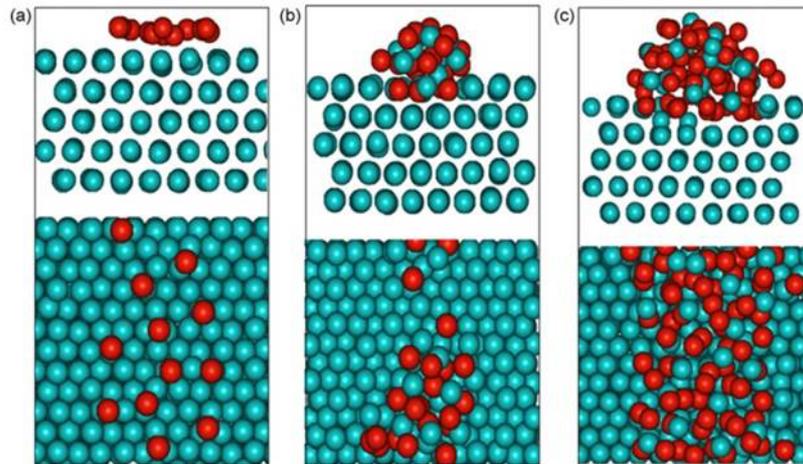


図 1.12 The three different stages of oxidation[13].

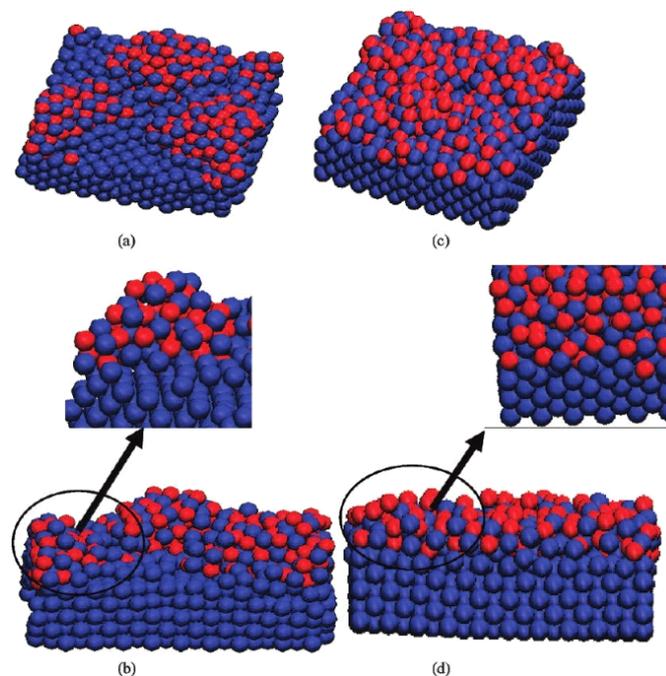


図 1.13 Snapshot showing the effect of oxygen dosage pressure on the evolution of oxide domains on metal surfaces[14].

1.3 本研究の目的

以上のことから、本研究では、NiO 粒界中での Ni 空孔の拡散過程・Ni/NiO 界面近傍での Ni 空孔挙動の 2 点に焦点を当て、研究を行う。

NiO 粒界中については、粒界中において Ni 空孔の拡散過程が NiO バルク中と比べどのように変化するかを解析すること、粒界中における Ni 空孔の拡散過程に対し、析出不純物が及ぼす影響を明らかにすることの 2 点を目的とする。

Ni/NiO 界面については、Ni/NiO 界面近傍での Ni 空孔の挙動を解析し、界面に存在するミスフィット転位が及ぼしている影響を明らかにすることを目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文は全 5 章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章 本研究の研究背景、関連する従来の研究、及び研究目的について述べた。

第 2 章 本研究で用いるシミュレーション手法である、MD 法、NEB 法、KMC 法についての説明、及びそれらを用いた解析手法について述べる。

第 3 章 NiO 粒界中における、Ni 空孔の拡散過程及び、析出不純物が及ぼす Ni 空孔拡散への影響を解析した結果について述べる。

第 4 章 Ni/NiO 界面における、Ni 原子の挙動を解析した結果について述べる。

第 5 章 本研究で得られた結論について述べる。

第 2 章 解析手法

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (Molecular Dynamics Method ; 以下, MD 法) では, 計算対象とする原子系を古典的力学法則に支配される多質点系としてモデル化し, 各原子に対して Newton の運動方程式を適用することで, 数値積分により各原子の速度, 位置を動的に解析することができる. 各原子に加わっている力や速度をもとに, 各時間ステップ毎に系の力学量の瞬間値が計算でき, さらに系の時間平均とアンサンブル平均が等しいというエルゴード性を仮定することにより, 圧力や温度といったマクロな物理量をも得ることが出来る.

2.2 ポテンシャル関数

MD 法において, 原子間力は, 原子間の相互作用を特徴付ける経験的なポテンシャル関数を定義することで計算する. 本研究ではポテンシャル関数として, NiO 粒界中のシミュレーションを行う際には, Buckingham ポテンシャルに Coulomb ポテンシャルを合わせた物を用い, Ni/NiO 粒界中のシミュレーションを行う際には Zhou らによって開発された, Charge transfer ionic potential(CTIP) を用いるという手法を用いた. 以下にそれぞれのポテンシャル関数の詳細を示す.

2.2.1 NiO 粒界を解析する際のポテンシャル関数

NiO 粒界中では, 粒界からの距離によって構造は多少変化するものの, 金属酸化物のみで構成される系を扱うため, 構造の変化に伴う電荷の変化は無視できるものと仮定し, Ni 原子は +2 の電荷を, O 原子は -2 の電荷をもつものとして, 解析を行った. Buckingham ポテンシャルにおいて, 距離 r_{ij} にある i 原子と j 原子間の二体間エネルギーを表現する関数形は (2.1) から (2.3) 式のように表される.

$$\phi(r_{ij}) = \phi_{\text{buckingham}}(r_{ij}) + \phi_{\text{coulomb}}(r_{ij}) \quad (2.1)$$

$$\phi_{\text{buckingham}}(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (2.2)$$

$$\phi_{\text{coulomb}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

ここで、 $\phi_{\text{buckingham}}$ 、 ϕ_{coulomb} はそれぞれ、Buckingham ポテンシャル、クーロン力による相互作用エネルギーを表す。 q_i は i 原子の電荷を表す。 ϵ_0 は誘電率であり、 A 、 ρ 、 C は原子の組み合わせによって異なる、経験的に決められたパラメータである。表 2.1 に本研究で用いたパラメータを示す [21][22][23][24][25].

表 2.1 Buckingham potential parameters

	A [eV]	ρ [Å]	C [eVÅ ⁶]
Ni ²⁺ -O ²⁻	754.92	0.3277	0.0
Ca ²⁺ -O ²⁻	784.38	0.36356	0.0
Y ³⁺ -O ²⁻	1325.6	0.3461	0.0
La ³⁺ -O ²⁻	1516.3	0.3525	0.0
Ce ⁴⁺ -O ²⁻	1809.68	0.3547	20.4
O ²⁻ -O ²⁻	22764.0	0.149	27.89

2.2.2 Ni/NiO 界面を解析する際のポテンシャル関数

Ni/NiO 界面では、NiO 側では酸化物のため原子が電荷をもつが、Ni 側では金属のため電荷を持たず、同じ原子であっても界面の前後で電荷が大きく変化する。その為、界面を原子が移動するような現象を解析する際には、各原子がもつ電荷をあらかじめ決めておくというような手法では解析を行うことができない。このような系の解析を行うために、電荷移動型のポテンシャル関数を使うという手法がある。この手法では、全ポテンシャルエネルギー E_{total} を、電荷によらないエネルギー $E_{\text{non-ionic}}$ と、電荷によるエネルギー E_{ionic} の和として、(2.4) 式のように表す。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{non-ionic}} + E_{\text{ionic}} \quad (2.4)$$

電荷移動型ポテンシャル関数を用いた際の分子動力学法のアルゴリズムは以下のようになる。

1. 初期配置を作成する
2. ポテンシャルエネルギーが最小となるように、緩和計算により電荷 q を更新する
3. ポテンシャル関数から原子間力を計算する

4. 運動方程式に従い、各原子の座標を更新する
5. 時刻 t を更新する
6. 2 から 5 を繰り返す

このように、電荷を更新するための緩和計算を行うことにより、計算時間は電荷を固定して行う分子動力学法に比べ飛躍的に増大してしまうが、金属と酸化物の混合物のような系であってもシミュレーションを行うことができる。本研究では、電荷の緩和計算の終了条件を $a = |dE_{\text{ionic}}/dq|$ を用いて判断し、計算精度と計算時間のバランスを考慮し、動的な計算を行う際には $a < 2.5 \times 10^{-1}$ 、静的な原子配置を求める時には $a < 2.5 \times 10^{-2}$ となった時に、緩和計算を打ち切るものとした。

本研究では電荷移動型ポテンシャルとして、Zhou らによって開発された Charge transfer ionic-embedded atom method potential (CTIP) を用いた [11]。以下にこのポテンシャルの概略を示す。

CTIP の電荷によらないエネルギー $E_{\text{non-ionic}}$ には EAM ポテンシャルが用いられており、(2.5) 式のように表される。

$$E_{\text{non-ionic}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{i_N} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) \quad (2.5)$$

ここで、 $\phi_{ij}(r_{ij})$ は距離 r_{ij} だけ離れている原子 i と j の間に働く 2 体間エネルギーを表しており、そのポテンシャル関数は (2.6) 式の様にあらわされる。

$$\phi(r) = \frac{A \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} + \frac{B \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.6)$$

また、 $F_i(\rho_i)$ は電子密度 ρ_i である場所に原子 i を埋め込むために必要な、埋め込みエネルギーであり、電子密度 ρ_i は (2.7) 式のように表される。

$$\rho_i = \sum_{j=i_1}^{i_N} f_j(r_{ij}) \quad (2.7)$$

(2.7) 式における、 $f_i(r_{ij})$ は原子 i があるサイトが、距離 r_{ij} にある原子 j から生じる電子密度であり、この関数は (2.8) 式のように表される。

$$f(r) = \frac{f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.8)$$

埋め込みエネルギーの関数である F の関数形は、広い範囲で電子密度を再現できるように選ばれる。そのために、スプライン関数を用いてのフィッティングが行なわれている。

電荷によるエネルギーについては、(2.9) 式で表される、modified CTIP と呼ばれる関数が用いられている。

$$\begin{aligned}
E_{\text{ionic}} = & E_0 + \sum_{i=1}^N q_i X_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j V_{ij} \\
& + \sum_{i=1}^N \omega S[-(q_i - q_{\min,i})] (q_i - q_{\min,i})^2 \\
& + \sum_{i=1}^N \omega S(q_i - q_{\max,i}) (q_i - q_{\max,i})^2
\end{aligned} \tag{2.9}$$

ここで、 $S(x)$ は、 $x \leq 0$ の時 $S(x) = 0$ 、 $x > 0$ の時 $S(x) = 1$ であるステップ関数である。また、 $q_{\min,i}$ 、 $q_{\max,i}$ は、原子 i の電荷が $q_{\min,i} < q_i < q_{\max,i}$ となるような境界値であり、 ω は、電荷が境界値を超えた時にポテンシャルに加えられるペナルティの大きさを表す定数である。

このポテンシャル関数は、格子定数、凝集エネルギー、空孔生成エネルギー、弾性定数について実験値とのフィッティングがされており、より詳細な関数形や、各定数のパラメータ、フィッティングの結果については、Zhou らによる参考文献 [11] に記されている。

2.2.3 Ewald 法

ポテンシャル関数からポテンシャルエネルギーや原子間力を計算する際、多くの原子間力は距離に対する収束性が高いため、原子間距離が長いときには計算を打ち切ることで計算時間を短縮できる。しかし、クーロン相互作用は、エネルギーが距離に反比例するため収束が遅く、値が収束し、打ち切り誤差が無視できる原子間距離まで計算を行おうとすると莫大な計算時間がかかってしまう。この問題を解決するための計算手法として、Ewald 法がある [15]。

Ewald 法では、クーロン力を実空間と逆格子空間に分解して考えることで直接計算するよりも効率よく計算を行うことが出来る。Ewald 法を用いてクーロン力を計算する式は (2.10) から (2.13) 式のようになる。

$$V_{\text{coulomb}} = V_{\text{real}} + V_{\text{wave}} + V_{\text{self}} \tag{2.10}$$

$$V_{\text{real}} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_i \sum_j' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{L}n|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{L}n|} \tag{2.11}$$

$$V_{\text{wave}} = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{K}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{K}|^2}{4\alpha^2}\right) \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cos(\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \tag{2.12}$$

$$V_{\text{self}} = - \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \tag{2.13}$$

ここで、基本セルは各辺がそれぞれ \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} の平行六面体としており、 V_{coulomb} は系全体のクーロン力によるポテンシャルエネルギー、 V_{real} 、 V_{wave} 、 V_{self} は Ewald 法を用いて式を分解し

た際の、実空間項、逆空間項、自己エネルギー項である。 \sum' は $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ のときに、和から $i = j$ の場合を除くことを意味している。 α は Ewald 法におけるパラメータであり、この値により実空間、逆空間での収束の速さが決定される。 \mathbf{L} は基本セルの形状テンソルであり、 $\mathbf{L} = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})$ と表され、 \mathbf{n} は整数で作られるベクトルである。 \mathbf{K} は逆格子ベクトルであり、(2.14) 式で表される

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \begin{pmatrix} |\mathbf{b} \times \mathbf{c}| h_x \\ |\mathbf{c} \times \mathbf{a}| h_y \\ |\mathbf{a} \times \mathbf{b}| h_z \end{pmatrix} \quad h_x, h_y, h_z: \text{任意の整数} \quad (2.14)$$

2.3 共役勾配法 (CG 法)

分子動力学法では運動方程式に従ってシミュレーションを行うことで、熱平衡状態を再現することができる手法であるが、常に運動エネルギーを持つため、ある系の安定な構造を探索する際に用いることは適切ではない。そのような構造探索をする際に有効な手法として共役勾配法 (CG 法) がある [16]。以下に共役勾配法のアルゴリズムについて説明する。

1. 探索したい構造に近いと考えられる初期配置を作成する
2. 初回の探索方向 \mathbf{d}_1 を最急降下法により式 (2.15) のように決定する。

$$\mathbf{d}_1 = -\nabla\Phi(\mathbf{x}) \quad (2.15)$$

3. 探索方向に対する直線探索により、 $\Phi(\mathbf{x}_k + \beta_k \mathbf{d}_k)$ を最小にする β_k を求める。 β_k の算出には、Armijo の基準を満たす値を二分法によって求めた。 Armijo の条件とは、 $0 < \nu < 1$ を満たす定数 ν に対して

$$\Phi(\mathbf{x}_k + \beta \mathbf{d}_k) < \Phi(\mathbf{x}_k) + \nu \beta \nabla\Phi(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d}_k \quad (2.16)$$

を満たす最大の β を β_k に選ぶという条件である。この条件を満たすまで β に $1/2$ を乗じる。

4. 式 (2.17) に従って原子位置の更新を行う。

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \beta_k \mathbf{d}_k \quad (2.17)$$

5. 式 (2.18) に従って探索方向の更新を行う。

$$\mathbf{d}_{k+1} = -\nabla\Phi(\mathbf{x}_{k+1}) + \gamma_k \mathbf{d}_k \quad (2.18)$$

6. 収束条件を満たすまで、 $k = k + 1$ として 3 へ戻り計算を繰り返す。

2.4 Nudged Elastic Band Method

空孔拡散による拡散過程を考える際に、拡散の素過程である、空孔があるサイトから隣接サイトへ拡散する過程が生じる際に必要なエネルギーの大きさが重要となる。しかし、MD 法によりある拡散過程に必要なエネルギーを計算することは、動的な計算であり、熱揺らぎの影響を受けてしまうため困難である。そこで、拡散過程のエネルギーを計算するために、ある拡散過程の反応経路とその過程にエネルギーの大きさを正確に求めることができる Nudged Elastic Band Method (以下 NEB 法) を採用した。

NEB 法では拡散前の状態を初期状態、拡散後の状態を最終状態として定義しておくことで、この 2 つの状態を結ぶエネルギー経路の中で最もエネルギーの低くなるもの、すなわち最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path ; 以下 MEP) を探索することができる。以下に NEB 法の計算手法を説明する。

まず初期状態と最終状態の間を線形補間によりいくつかのイメージに分割し、隣接するイメージを仮想的なバネで結び、各中間イメージに作用する力 \vec{F}_i^0 を以下の式 (2.19) のように経路に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配と経路に平行なばね力の和として表現する。

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)\Big|_{\perp} + (\vec{F}_i^S \cdot \hat{\pi}_{\parallel}) \hat{\pi}_{\parallel} \quad (2.19)$$

\vec{R}_i : i 番目の位相点の位置ベクトル V : ポテンシャルエネルギー

$\hat{\pi}_{\parallel}$: 経路の接線方向単位ベクトル

そして、この \vec{F}_i^0 を最小化するように位相点の位置を決定することにより、MEP を探し出す。図 2.1 に MEP の模式図と、本研究における MEP の各位置に対する解析モデルのスナップショットを示す。ただし、スナップショットでは転位の様子を確認しやすいよう、解析モデルの一部を拡大して表示してある。ここで、reaction coordinate は初期状態から最終状態へ原子が拡散する過程の進行度合いを表す 1 次元の座標であり、初期状態から最終状態の拡散経路長によって規格化を行っている。MEP 上のエネルギーの極大点 (鞍点) が、その拡散過程が生じるために必要なエネルギーの大きさとなり、本研究ではこれを移動エネルギー (Migration Energy) E_{mig} と定義する。

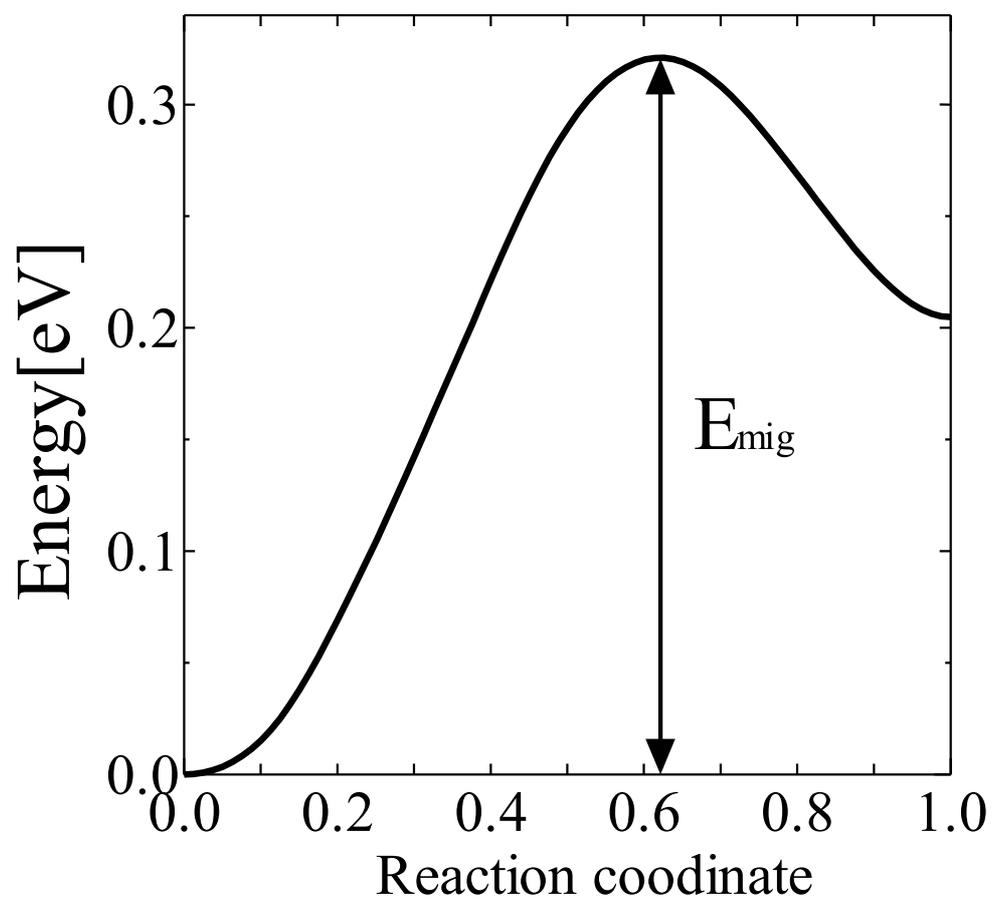


图 2.1 Minimum energy path

2.5 Kinetic Monte Carlo Method

NiO 中での Ni 拡散の活性化エネルギーは高いため、分子動力学法のタイムスケールで拡散現象を取り扱うことは困難である。そこで、本研究では Kinetic Monte Carlo Method(以下、KMC 法) を用いることで、解析を行った。KMC 法では、拡散の素過程がポワソン過程に従うと仮定し、NEB 法によって計算した拡散パス毎の移動エネルギーをもとに、拡散過程を確率的に取り扱うことで解析を行う。

単位時間あたりに事象 i が起きる確率は NEB 法により求めた移動エネルギー $E_{\text{mig } i}$ を用いて式 (2.20) で表される [17].

$$\begin{aligned} P_i &= \nu \exp\left(\frac{\Delta S_{mi}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{mig } i}}{kT}\right) \\ &= D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{mig } i}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

ここで、 P_i は事象 i が単位時間あたりに生じる確率、 $E_{\text{mig } i}$ は事象 i の移動エネルギーであり、 k はボルツマン定数、 T は系の絶対温度、 ν は粒子の振動数、 ΔS_{mi} はエントロピーである。本研究では ν 、 ΔS_{mi} について、温度やモデルの違いによる影響が小さいため、定数として扱えると仮定し、頻度因子 D_0 として表し、 $D_0 = 3.0 \times 10^{12}$ [1/s] として解析を行った。

本研究における KMC 法のアルゴリズムは以下ようになる。

1. 初期配置を作成する
2. 現在の配置で起きうる、全ての拡散過程について、その発生確率 P_i を計算し、疑似乱数 χ_1 を用いて発生する事象を選択する。
3. 疑似乱数 χ_2 を発生させ、式 (2.21) を用いて時間ステップ Δt を計算する。

$$\Delta t = -\frac{\ln(\chi_2)}{\sum_i P_i} \quad (2.21)$$

4. 選択された拡散過程に合わせて、配置を再作成する。
5. 2 から 4 を繰り返す

2.6 活性化エネルギーの導出

拡散パス毎に NEB 法によって移動エネルギーを計算することにより, Ni 空孔が隣接サイトへ拡散する過程の素過程についてはその現象の生じやすさを知ることができる. しかし, 粒界での拡散について考える場合, 粒界近傍の各サイトにおける空孔の安定性や, 拡散パスがどの向きへの拡散であるかなどを考慮し, 系全体での拡散の生じやすさを表すエネルギーを求める必要がある. 本研究では, これを活性化エネルギー E_{act} と定義する. 本節では活性化エネルギーの導出手法について述べる.

2.6.1 自己拡散係数

まず, KMC 法により, 拡散により粒子がどれだけの距離を動いたかを表す平均二乗変位 (Mean Square Displacement ; 以下, MSD) を計算する. MSD は, 時刻 t における空孔の移動距離の二乗のアンサンブル平均であり, 式 (2.22) と表される. 空孔がランダムウォークをする場合, MSD は時刻 t に比例することが知られている [15].

$$\text{MSD} = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2.22)$$

本研究では, 粒界近傍に一つの空孔がある際の挙動について解析している. そのため, KMC 法に用いる乱数を変えて複数回計算を行い, その際の平均値をとることで, アンサンブル平均を求めている.

このようにして求めた MSD の値から, 式 (2.23) に示すアインシュタインの式により各温度毎の自己拡散係数 D を計算する. 十分に t を大きくとった際の, 横軸が時間 t , 縦軸が MSD のグラフについて, その近似直線の傾きを最小二乗法により計算することで, 自己拡散係数 D を求めることができる [15].

$$D = \frac{\text{MSD}}{6t} \quad (2.23)$$

2.6.2 活性化エネルギー

自己拡散係数 D は, 式 (2.24) のように表すことができる [17].

$$\begin{aligned} D &= a^2 \nu N_v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right) \\ &= D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

ここで、 N_v は空孔の分率、 ΔS_m はエントロピー、 a は拡散における一回のジャンプによる移動距離の平均値である。 N_v 、 ΔS_m 、 a の温度による変化は小さく、定数として扱えるものと仮定し、これらの項のをまとめて頻度因子 $D_0 = a^2\nu N_v$ として表した。拡散係数がこの式に従うとき、温度毎の自己拡散係数を基にアレニウスプロットを作成すると、そのグラフは直線状にプロットされる。そして、その傾きを計算することにより、活性化エネルギー E_{act} を求めることができる。

2.7 解析プログラム

MD 法及び、NEB 法の解析プログラムとしては、当研究室で使用しているものを一部改良し、電荷移動型ポテンシャルを実装したものを採用し、KMC 法の解析プログラムとしては自作したものを採用した。

ビジュアライゼーションソフトウェアには、フリーウェアの原子配列可視化ソフトである Atom Eye を使用した [18]。

第 3 章 NiO 粒界中における空孔拡散

3.1 解析モデル

解析モデルとする NiO 粒界としては、周期性が高く解析が容易な界面であることから、 $\Sigma 5(310)[001]$ GB を選択した。図 3.1(a) に分子動力学法を行った際の解析モデルの構造を、図 3.1(b) に粒界近傍の各サイトにつけた名称を示す。境界条件は周期境界条件、セルサイズは $42.5 \times 26.6 \times 24.8[\text{\AA}^3]$ とし、粒子数は Ni:1440 個，O:1440 個とし、解析内容に応じて空孔や不純物原子を挿入した。ポテンシャル関数には 2.2.1 節で述べた物を用いた。

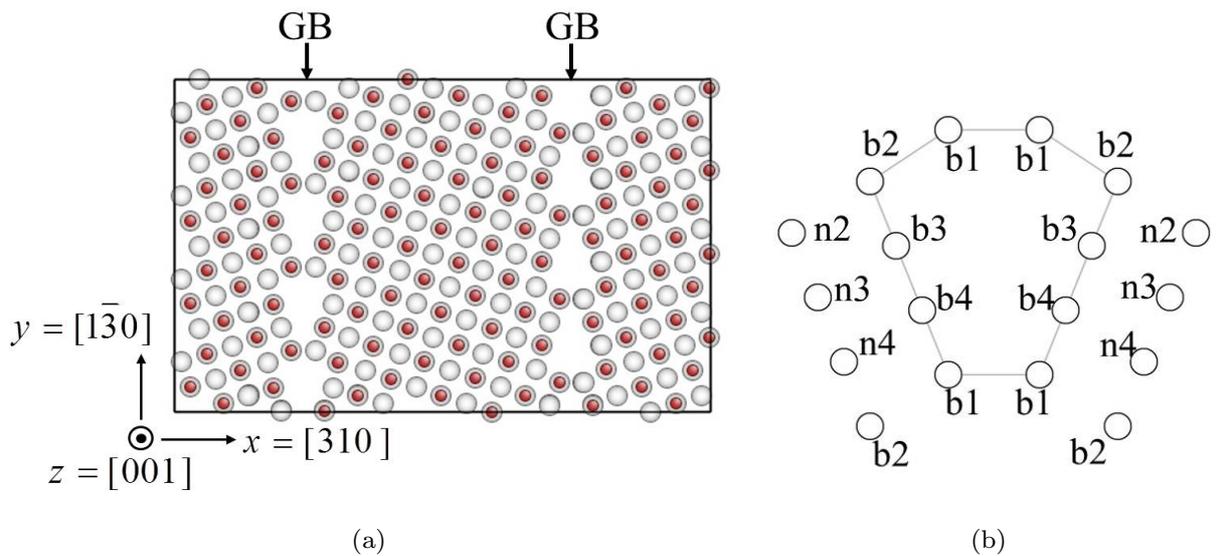


図 3.1 Computational model of NiO grain-boundary

3.2 物性値の確認

ポテンシャル関数の妥当性を検証するため、代表的な物性値を計算し、実験値と比較した。その結果を表 3.1 に示す。

表 3.1 Calculated and experimental properties of NiO oxide

	Lattice constants [\AA]	Lattice energy [eV]	Migration energy of Ni diffusion in NiO[eV]
Calc.	4.186	-40.7	1.60
Exp.	4.168[19]	-41.6 [20]	1.58[4]

3.3 粒界中における Ni 空孔拡散方向の異方性

3.3.1 NEB 法による移動エネルギーの導出

KMC 法による解析を行うために、粒界近傍の Ni 空孔が、その隣接サイトに拡散する時に必要な移動エネルギーを NEB 法によって導出した。その結果を表 3.2 に示す。また、b1 サイトに空孔が存在するときのエネルギーを基準として、各サイトに空孔が存在するときの安定性も示している。これらの結果から、粒界近傍では空孔の安定性・拡散の際の移動エネルギーが、位置によって変化することが分かった。また、NiO バルク中での移動エネルギーを同様に計算した結果 1.60[eV] であった。粒界近傍ではこれより小さい移動エネルギーの拡散パスが多く存在することから、粒界での拡散速度がバルク中より早いということが予想できる。

表 3.2 Ni vacancy's migration energy about every GB site [eV]

From \ To	b1	b2	b3	b4	n2	n3	n4	stability (reference site b1)
b1	0.74	1.90	-	1.34	-	-	1.11	0.00
b2	0.90	-	0.65	1.69	1.13	1.51	1.10	1.00
b3	-	1.76	-	0.90	1.49	1.84	1.57	-0.12
b4	1.17	2.52	0.62	-	-	1.75	1.41	0.17
n2	-	2.11	1.35	-	-	1.53	1.07	0.01
n3	-	2.15	1.36	1.56	1.19	-	1.15	0.35
n4	1.34	2.33	1.69	1.82	1.33	1.75	-	-0.24

3.3.2 KMC 法による自己拡散係数の導出

3.3.1 節で導出した移動エネルギーの値を用いて、KMC 法を行った、KMC 法のシミュレーションは、粒界中に Ni 空孔が 1 つ導入し、粒界近傍からはその空孔が離れないものと仮定して、拡散過程を取り扱った。計算ステップ数は 10^5 ステップとし、設定温度は、500K から 2500K まで 100K 刻みとした。そして、各温度について計算に用いる乱数を変化させて Ni 空孔の挙動を 1000 回計算し、その際の MSD の平均値を、 y 方向、 z 方向のそれぞれについて記録した。

一例として、図 3.2 に、800K でシミュレーションを行った際の y 方向の MSD の計算結果を示す。横軸は時間 [s]、縦軸は MSD [\AA^2] であり、最小二乗法により求めた近似直線も示している。この近似直線の傾きから、アインシュタインの式 (2.23 式) により、各温度における自己拡散係数を計算できる。表 3.3 に、各温度において、 y 方向・ z 方向について自己拡散係数 $D_y \cdot D_z$ を計算した結果を示す。

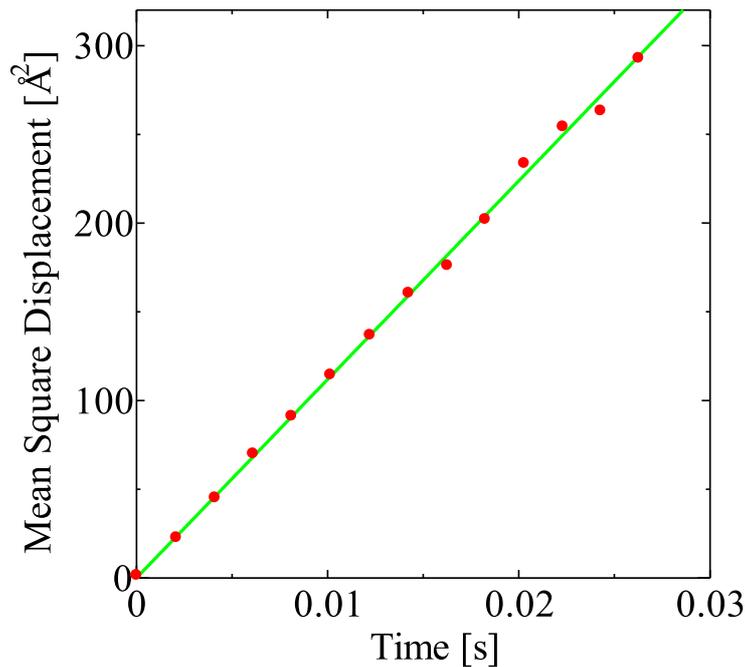


図 3.2 Mean square displacement about Ni vacancy diffusion at 800K

表 3.3 Self diffusion coefficient

Temperature [K]	500	600	700	800
D_y [cm^2/s]	1.71×10^{-17}	8.15×10^{-15}	6.39×10^{-13}	1.86×10^{-11}
D_z [cm^2/s]	5.55×10^{-12}	2.29×10^{-10}	3.57×10^{-9}	2.74×10^{-8}
	900	1000	1100	1200
	2.46×10^{-10}	1.90×10^{-9}	9.48×10^{-9}	3.70×10^{-9}
	1.28×10^{-7}	4.19×10^{-7}	1.10×10^{-6}	2.87×10^{-6}
	1300	1400	1500	1600
	1.16×10^{-7}	3.23×10^{-7}	7.68×10^{-7}	1.48×10^{-6}
	5.20×10^{-6}	1.00×10^{-5}	1.61×10^{-5}	2.60×10^{-5}
	1700	1800	1900	2000
	2.71×10^{-6}	5.55×10^{-6}	8.93×10^{-6}	1.35×10^{-5}
	3.98×10^{-5}	5.17×10^{-5}	7.50×10^{-5}	9.64×10^{-5}
	2100	2200	2300	2400
	2.05×10^{-5}	2.91×10^{-5}	4.03×10^{-5}	5.71×10^{-5}
	1.35×10^{-5}	1.43×10^{-5}	1.86×10^{-4}	2.19×10^{-4}
	2500			
	7.64×10^{-5}			
	2.78×10^{-4}			

3.3.3 活性化エネルギーの導出

温度毎の自己拡散係数の値からアレニウスプロットを作成した。そのアレニウスプロットを図 3.3 に示す。また、アレニウスプロットの傾きから導出した、 y 方向、 z 方向への拡散の活性化エネルギー E_y 、 E_z を表 3.4 に示す。高温 (1200[K] 以上) と低温 (1200[K] 未満) で分け、それぞれの範囲について最小二乗法を用いて近似直線を計算し、活性化エネルギーを計算した。図中の破線が高温での近似直線を、実線が低温での近似直線を表している。これらの結果から、粒界面上の空孔拡散には異方性があること、拡散しやすい方向については、活性化エネルギーがバルク中 (1.60[eV]) に比べ、40% 低下していること、高温域では低温域に比べ、どの方向についても活性化エネルギーが約 5% 低下していることが明らかとなった。

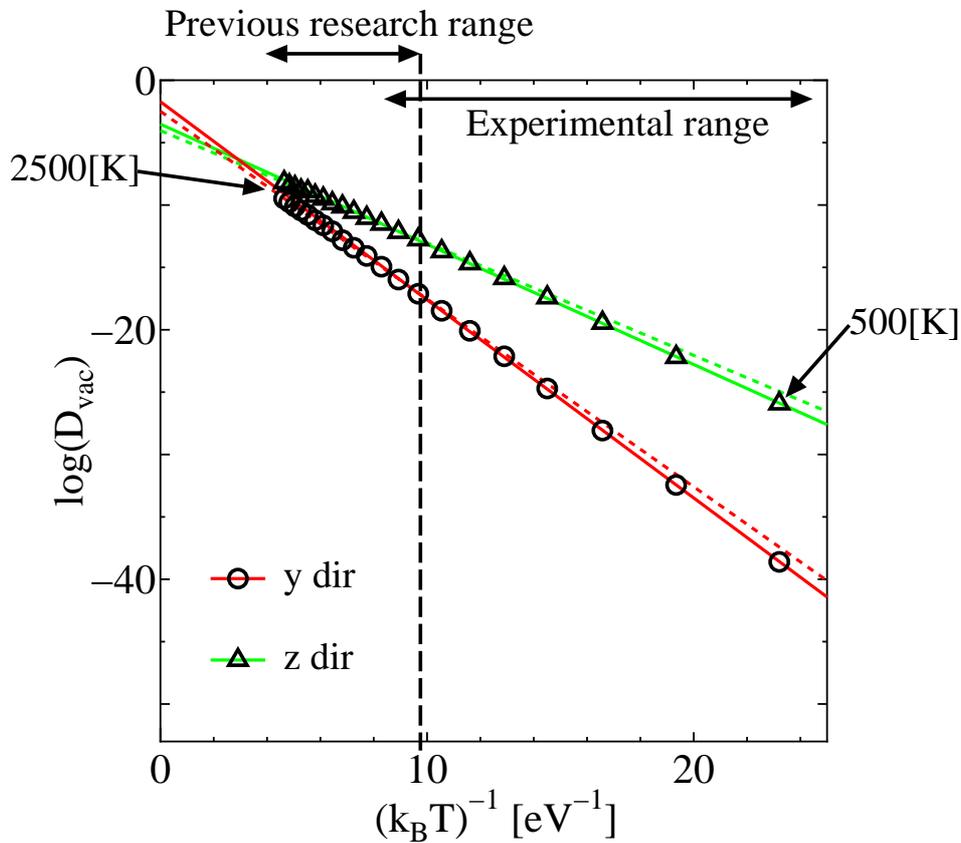


図 3.3 Arrhenius plot of vacancy diffusion in NiO GB

表 3.4 Ni vacancy's activation energy

	高温域	低温域
E_y [eV]	1.50	1.59
E_z [eV]	0.92	0.97

3.3.4 各拡散パスにおける Ni 空孔の拡散頻度

粒界中の拡散過程についてより詳細に知るため、KMC 法を行い、 10^8 回 Ni 空孔拡散を発生させ、拡散パス毎の拡散の発生頻度を調べた。

その結果、特定の拡散パスの拡散回数が多いことが分かった。拡散回数が多かったパスを、図 3.4 に示す。青い線と緑の線で示した拡散パスが、拡散頻度の高かったパスである。このように特定の方向へ拡散するパスの発生頻度が高いことが、拡散の異方性の原因となっていると考えられる。

また、温度の違いによる拡散回数の変化を調べるために横軸を温度、縦軸を拡散回数としたグラフを作成した。拡散回数の特に多かった 3 種類の拡散パスのグラフを図 3.5(a) に、その 3 種類に次いで拡散回数の多かった 6 種類の拡散パスのグラフを図 3.5(b) に示す。

この結果から、上位 3 種類のパスが、拡散全体に占める割合が、500[K] の場合には 99.95% とほぼ全てであるのに対し、温度が上がるにつれてそのほかのパスの割合が増えていき、2500[K] の場合では、上位 3 種類のパスが占める割合は 67% にまで低下している。このように、移動エネルギーが高い拡散パスが、高温になるにつれて多く発生するようになることが、高温域で活性化エネルギーが低下したことの原因であると考えられる。

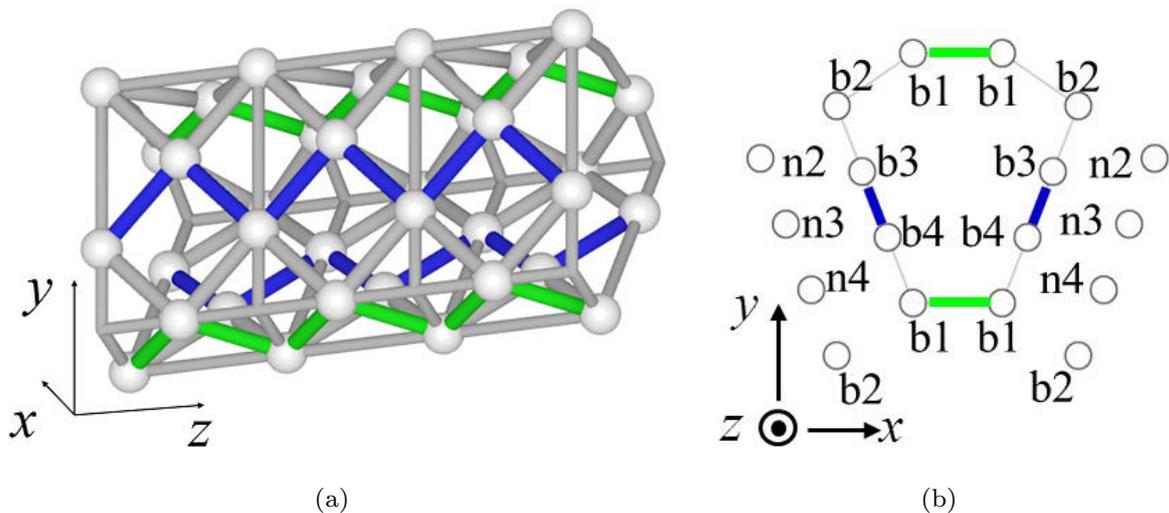
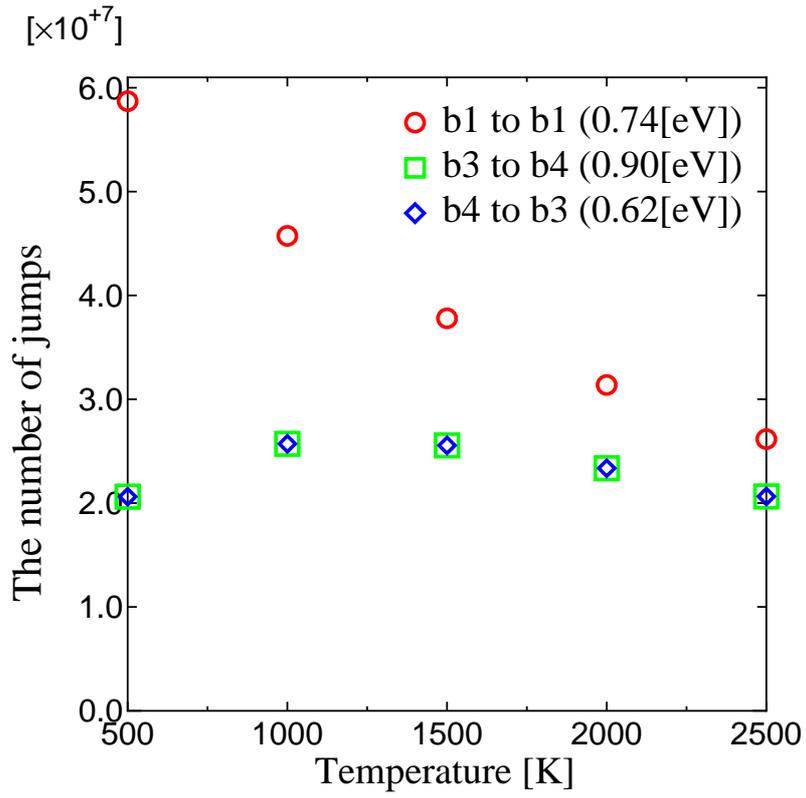
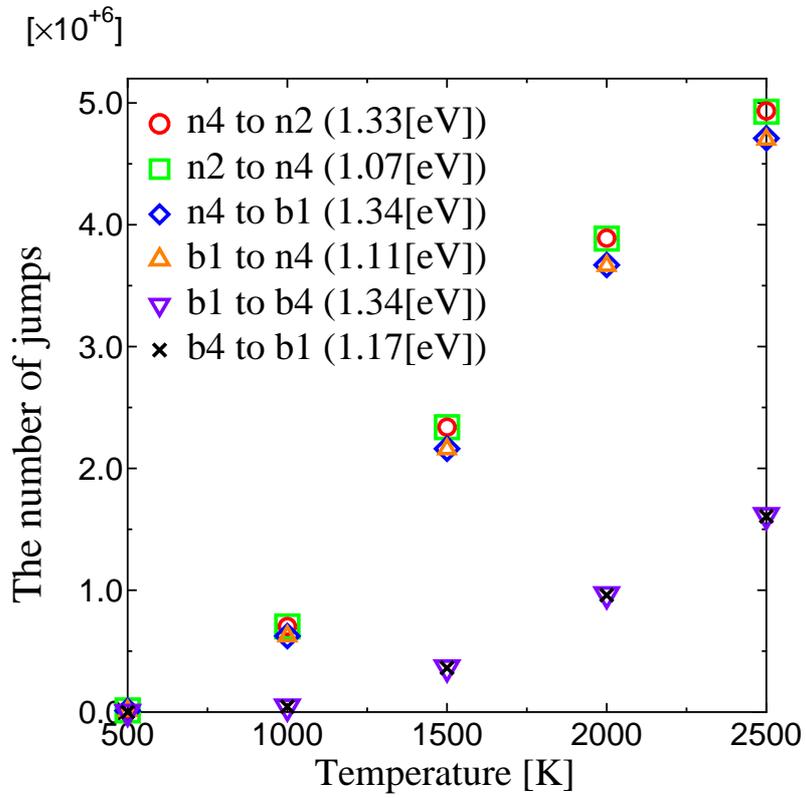


図 3.4 Schematics of high frequent path in GB



(a) High frequent path



(b) Low frequent path

图 3.5 The number of jumps about each paths

3.4 析出不純物が Ni 空孔拡散に及ぼす影響

次に、粒界拡散において不純物原子の存在が Ni 空孔拡散に及ぼす影響を調べた。本研究では不純物原子として、 Ce^{4+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ca^{2+} を用いることとした。

3.4.1 粒界中における不純物の安定性

まず、粒界近傍の全 Ni サイトについて Ni 原子を不純物原子と置換し、バルク中の Ni 原子と不純物原子を置換した際とのエネルギーの差である析出エネルギーを計算することで、粒界中における不純物の安定性を調査した。その結果を表 3.5 に示す。この結果から、バルク中に不純物が存在するよりも、粒界上に析出したときの方が安定となることが分かった。また、全原子において b4 サイトに不純物が存在する時が最も安定であることが明らかとなったため、以降は不純物が b4 サイトにあるものとして解析を行った。

表 3.5 Segregation energy of impurity to GB [eV]

	b1	b2	b3	b4	n2	n3	n4
Ce^{4+}	0.41	-1.01	0.14	-1.55	-0.19	0.08	-0.09
Y^{3+}	0.11	-0.64	-0.09	-0.74	-0.14	0.10	-0.08
La^{3+}	-0.32	-0.90	-0.85	-1.59	-0.35	0.12	-0.28
Ca^{2+}	-0.43	-0.43	-0.85	-0.94	-0.28	0.13	-0.25

3.4.2 析出不純物が Ni 空孔拡散に及ぼす影響

析出不純物が Ni 空孔拡散に及ぼす影響を類推するため、まず、析出不純物がない場合に最も拡散の頻度が高かった、b1 サイト同士を拡散するパスについて、不純物原子が近くにあることで生じる最小エネルギー経路の変化を NEB 法により計算した。図 3.6 に示した赤色の球が不純物のあるサイトを、緑色の線が空孔が移動するパスを表している。それぞれの不純物原子について最小エネルギー経路を計算した結果を、図 3.7 に示す。このエネルギー経路から、不純物原子に近いほど Ni 空孔は安定となることが分かった。このことから、析出不純物に Ni 空孔がトラップされ、そこから抜け出すことが空孔拡散の律速段階となっていると考えられる。

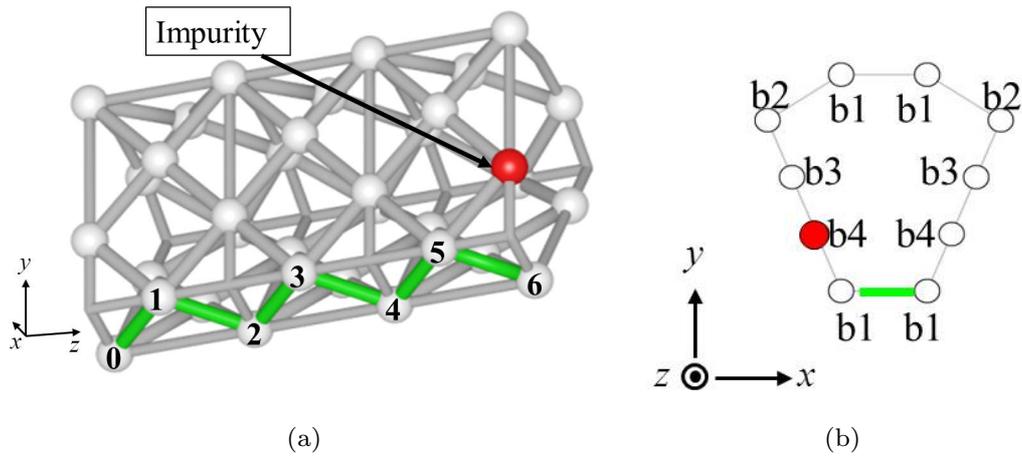


图 3.6 The model of vacancy diffusion with impurity in GB

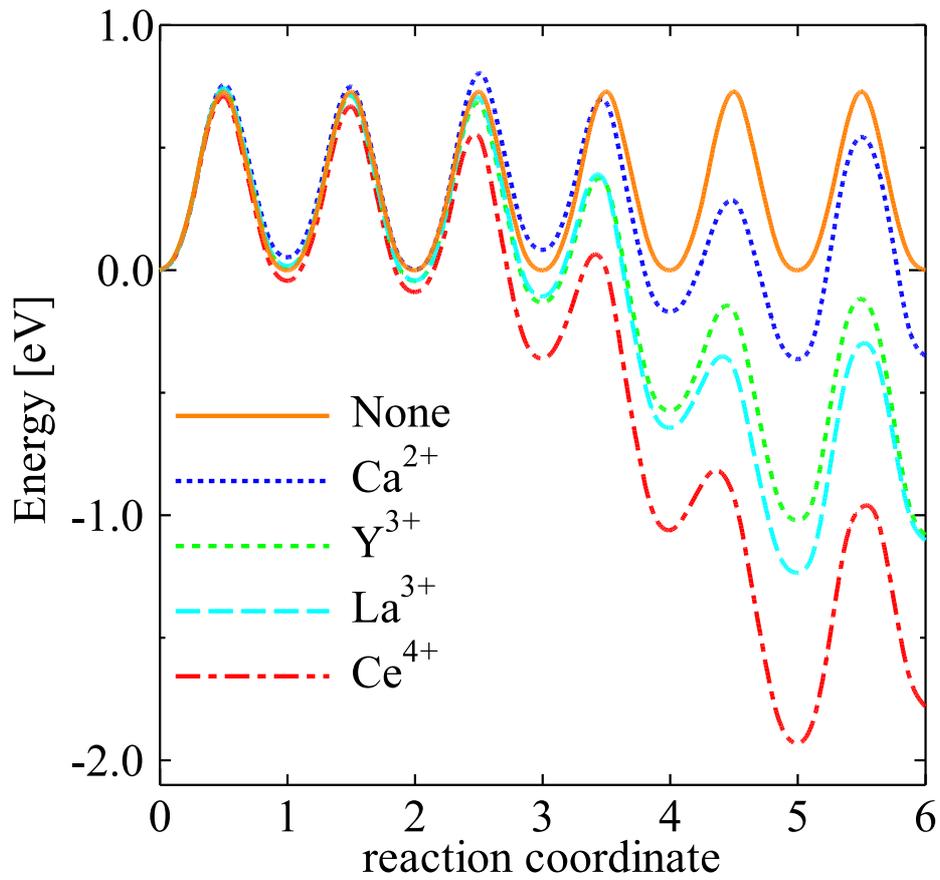


图 3.7 Minimum energy path about vacancy diffusion with impurity in GB

さらに詳しく析出不純物の影響を解析するために、NEB 法により、図 3.8 の赤枠の範囲に存在するパスについて、不純物原子が存在する時の空孔拡散の移動エネルギーを計算した。表 3.6, 表 3.7, 表 3.8, 表 3.9 に、それぞれの不純物原子の際の移動エネルギーを示す。本節では、解析モデルの各サイトを、図 3.8 に示したように z 方向の位置も含めて定義する。例えば、赤色の球で示している不純物が存在しているサイトは $z0b4L$ サイトとする。

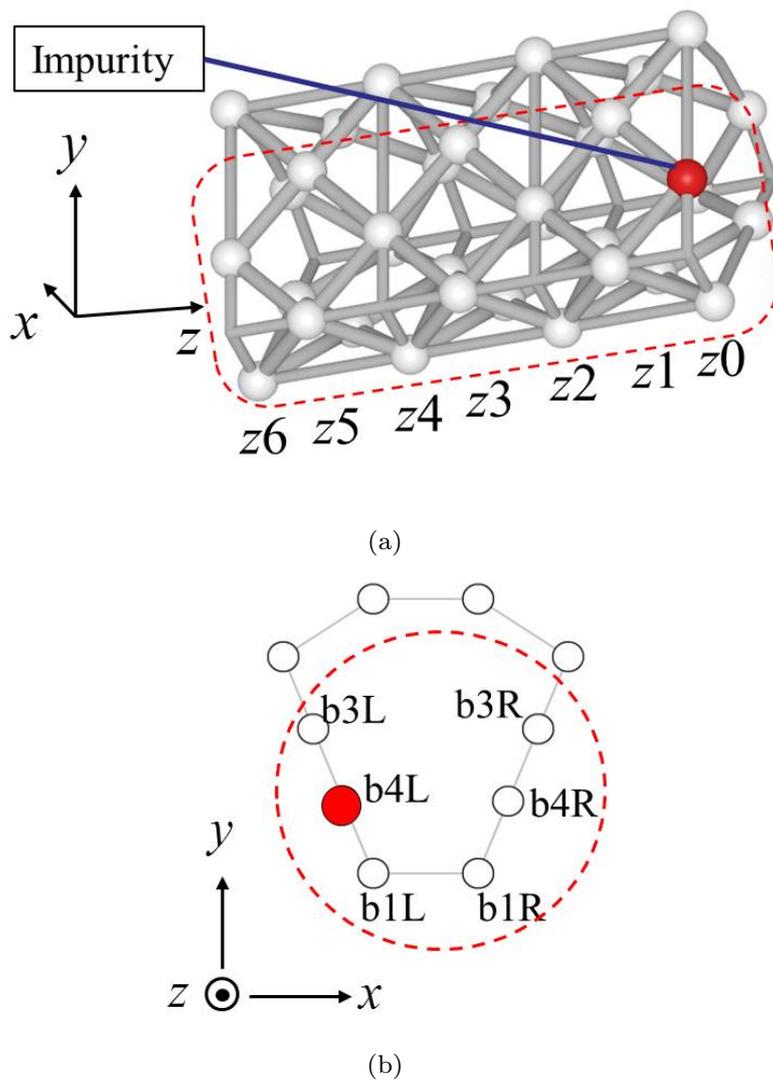


図 3.8 The model of vacancy diffusion with impurity in GB

表 3.6 Migration energy doped Ce

From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$	From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$
z0b1R	z1b1L	0.71	z3b4R	z2b3R	0.66
z0b1R	z1b4R	2.11	z3b4R	z4b1R	1.33
z0b3R	z1b4R	0.95	z3b4R	z4b3R	0.71
z1b1L	z0b1R	0.96	z4b1R	z3b1L	0.63
z1b1L	z2b1R	1.11	z4b1R	z3b4R	1.23
z1b1L	z2b4L	2.07	z4b1R	z5b1L	0.76
z1b3L	z2b4L	1.76	z4b1R	z5b4R	1.38
z1b4R	z0b1R	1.03	z4b3R	z3b4R	0.72
z1b4R	z0b3R	0.95	z4b3R	z5b4R	0.95
z1b4R	z2b1R	0.98	z4b4L	z3b1L	0.94
z1b4R	z2b3R	0.82	z4b4L	z3b3L	0.65
z2b1R	z1b1L	0.24	z4b4L	z5b1L	1.19
z2b1R	z1b4R	1.22	z4b4L	z5b3L	0.62
z2b1R	z3b1L	1.10	z5b1L	z4b1R	0.71
z2b1R	z3b4R	1.47	z5b1L	z4b4L	1.28
z2b3R	z1b4R	0.53	z5b1L	z6b1R	0.75
z2b3R	z3b4R	1.04	z5b1L	z6b4L	1.33
z2b4L	z1b1L	0.64	z5b3L	z4b4L	0.84
z2b4L	z1b3L	0.21	z5b3L	z6b4L	0.91
z2b4L	z3b1L	1.34	z5b4R	z4b1R	1.13
z2b4L	z3b3L	0.92	z5b4R	z4b3R	0.59
z3b1L	z2b1R	0.41	z5b4R	z6b1R	1.17
z3b1L	z2b4L	1.20	z5b4R	z6b3R	0.64
z3b1L	z4b1R	0.91	z6b1R	z5b1L	0.71
z3b1L	z4b4L	1.36	z6b1R	z5b4R	1.33
z3b3L	z2b4L	0.65	z6b3R	z5b4R	0.89
z3b3L	z4b4L	0.94	z6b4L	z5b1L	1.15
z3b4R	z2b1R	0.61	z6b4L	z5b3L	0.61

表 3.7 Migration energy doped Y

From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$	From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$
z0b1R	z1b1L	0.96	z3b4R	z2b3R	0.60
z0b1R	z1b4R	1.85	z3b4R	z4b1R	1.23
z0b3R	z1b4R	0.92	z3b4R	z4b3R	0.66
z1b1L	z0b1R	0.91	z4b1R	z3b1L	0.73
z1b1L	z2b1R	0.86	z4b1R	z3b4R	1.24
z1b1L	z2b4L	1.79	z4b1R	z5b1L	0.76
z1b3L	z2b4L	1.40	z4b1R	z5b4R	1.34
z1b4R	z0b1R	1.25	z4b3R	z3b4R	0.82
z1b4R	z0b3R	0.76	z4b3R	z5b4R	0.93
z1b4R	z2b1R	1.04	z4b4L	z3b1L	1.06
z1b4R	z2b3R	0.73	z4b4L	z3b3L	0.64
z2b1R	z1b1L	0.46	z4b4L	z5b1L	1.17
z2b1R	z1b4R	1.14	z4b4L	z5b3L	0.61
z2b1R	z3b1L	0.92	z5b1L	z4b1R	0.70
z2b1R	z3b4R	1.41	z5b1L	z4b4L	1.33
z2b3R	z1b4R	0.71	z5b1L	z6b1R	0.73
z2b3R	z3b4R	1.02	z5b1L	z6b4L	1.35
z2b4L	z1b1L	0.82	z5b3L	z4b4L	0.88
z2b4L	z1b3L	0.29	z5b3L	z6b4L	0.91
z2b4L	z3b1L	1.23	z5b4R	z4b1R	1.16
z2b4L	z3b3L	0.78	z5b4R	z4b3R	0.59
z3b1L	z2b1R	0.48	z5b4R	z6b1R	1.17
z3b1L	z2b4L	1.32	z5b4R	z6b3R	0.62
z3b1L	z4b1R	0.81	z6b1R	z5b1L	0.74
z3b1L	z4b4L	1.36	z6b1R	z5b4R	1.31
z3b3L	z2b4L	0.83	z6b3R	z5b4R	0.90
z3b3L	z4b4L	0.91	z6b4L	z5b1L	1.16
z3b4R	z2b1R	0.87	z6b4L	z5b3L	0.61

表 3.8 Migration energy doped La

From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$	From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$
z0b1R	z1b1L	0.80	z3b4R	z2b3R	0.62
z0b1R	z1b4R	1.90	z3b4R	z4b1R	1.24
z0b3R	z1b4R	1.03	z3b4R	z4b3R	0.66
z1b1L	z0b1R	0.93	z4b1R	z3b1L	0.75
z1b1L	z2b1R	0.87	z4b1R	z3b4R	1.22
z1b1L	z2b4L	2.03	z4b1R	z5b1L	0.76
z1b3L	z2b4L	1.70	z4b1R	z5b4R	1.34
z1b4R	z0b1R	1.29	z4b3R	z3b4R	0.81
z1b4R	z0b3R	0.87	z4b3R	z5b4R	0.93
z1b4R	z2b1R	1.02	z4b4L	z3b1L	1.06
z1b4R	z2b3R	0.75	z4b4L	z3b3L	0.65
z2b1R	z1b1L	0.28	z4b4L	z5b1L	1.17
z2b1R	z1b4R	1.18	z4b4L	z5b3L	0.60
z2b1R	z3b1L	1.00	z5b1L	z4b1R	0.70
z2b1R	z3b4R	1.37	z5b1L	z4b4L	1.34
z2b3R	z1b4R	0.71	z5b1L	z6b1R	0.73
z2b3R	z3b4R	1.01	z5b1L	z6b4L	1.35
z2b4L	z1b1L	0.72	z5b3L	z4b4L	0.88
z2b4L	z1b3L	0.20	z5b3L	z6b4L	0.91
z2b4L	z3b1L	1.23	z5b4R	z4b1R	1.16
z2b4L	z3b3L	0.79	z5b4R	z4b3R	0.59
z3b1L	z2b1R	0.47	z5b4R	z6b1R	1.17
z3b1L	z2b4L	1.41	z5b4R	z6b3R	0.62
z3b1L	z4b1R	0.81	z6b1R	z5b1L	0.74
z3b1L	z4b4L	1.36	z6b1R	z5b4R	1.30
z3b3L	z2b4L	0.91	z6b3R	z5b4R	0.90
z3b3L	z4b4L	0.90	z6b4L	z5b1L	1.16
z3b4R	z2b1R	0.79	z6b4L	z5b3L	0.61

表 3.9 Migration energy doped Ca

From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$	From	To	$E_{\text{mig}}[\text{eV}]$
z0b1R	z1b1L	0.89	z3b4R	z2b3R	0.59
z0b1R	z1b4R	1.69	z3b4R	z4b1R	1.18
z0b3R	z1b4R	1.08	z3b4R	z4b3R	0.62
z1b1L	z0b1R	0.91	z4b1R	z3b1L	0.80
z1b1L	z2b1R	0.65	z4b1R	z3b4R	1.25
z1b1L	z2b4L	1.85	z4b1R	z5b1L	0.75
z1b3L	z2b4L	1.42	z4b1R	z5b4R	1.31
z1b4R	z0b1R	1.44	z4b3R	z3b4R	0.90
z1b4R	z0b3R	0.74	z4b3R	z5b4R	0.92
z1b4R	z2b1R	1.06	z4b4L	z3b1L	1.17
z1b4R	z2b3R	0.64	z4b4L	z3b3L	0.65
z2b1R	z1b1L	0.85	z4b4L	z5b1L	1.15
z2b1R	z1b4R	1.13	z4b4L	z5b3L	0.59
z2b1R	z3b1L	1.10	z5b1L	z4b1R	0.70
z2b1R	z3b4R	1.28	z5b1L	z4b4L	1.38
z2b3R	z1b4R	0.85	z5b1L	z6b1R	0.71
z2b3R	z3b4R	0.98	z5b1L	z6b4L	1.36
z2b4L	z1b1L	0.95	z5b3L	z4b4L	0.91
z2b4L	z1b3L	0.31	z5b3L	z6b4L	0.90
z2b4L	z3b1L	1.11	z5b4R	z4b1R	1.19
z2b4L	z3b3L	0.62	z5b4R	z4b3R	0.60
z3b1L	z2b1R	0.60	z5b4R	z6b1R	1.17
z3b1L	z2b4L	1.57	z5b4R	z6b3R	0.61
z3b1L	z4b1R	0.72	z6b1R	z5b1L	0.75
z3b1L	z4b4L	1.36	z6b1R	z5b4R	1.29
z3b3L	z2b4L	1.11	z6b3R	z5b4R	0.92
z3b3L	z4b4L	0.87	z6b4L	z5b1L	1.17
z3b4R	z2b1R	1.04	z6b4L	z5b3L	0.62

そして、その値を基に、赤枠の範囲内でのみ拡散が生じると仮定した KMC 法を行い、図 3.8 の右端のサイトから、左端のサイトまで Ni 空孔が拡散する際にかかる平均時間 t を計算した。析出不純物にトラップされた状態から、Ni 空孔が抜け出すために必要なエネルギーを $E_{\text{escape}}[\text{eV}]$ とすると、アレニウスの式より、

$$\frac{1}{t} = R \exp\left(-\frac{E_{\text{escape}}}{kT}\right) \quad (3.1)$$

と計算できるため、アレニウスプロットの傾きから $E_{\text{escape}}[\text{eV}]$ を求めることができる。図 3.9 に、それぞれの不純物原子についてのアレニウスプロットを示す。この結果から、どの不純物原子の場合であっても、不純物原子が存在しない場合と比べ $E[\text{eV}]$ が上昇していることが分かる。このことから、析出不純物が Ni 空孔をトラップすることによって、Ni 空孔拡散を阻害していることが明らかとなった。また、この拡散を阻害する効果は、不純物原子の種類によって変化し、不純物原子の電荷が大きいほど阻害効果が強くなっている。この傾向は、Haugsrud らの、不純物をコーティングすることにより Ni の酸化速度が低下するという実験結果と傾向が一致している [6]。

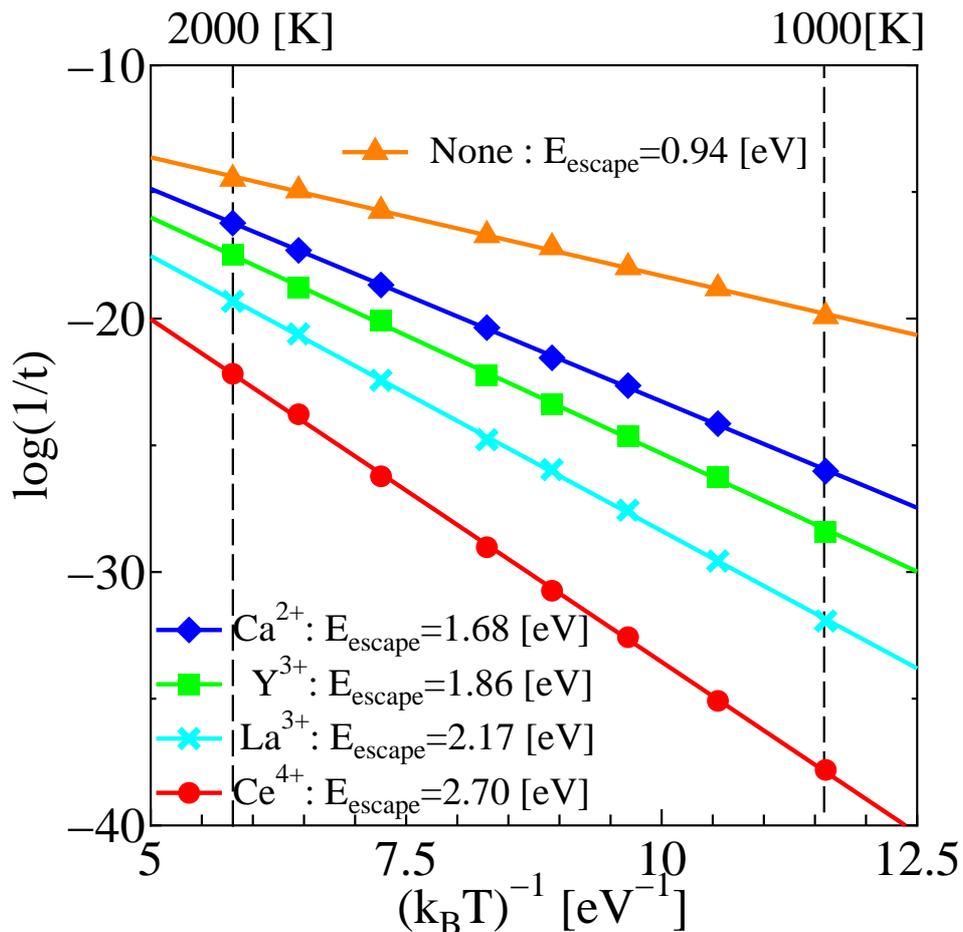


図 3.9 Arrhenius plot about vacancy diffusion with impurity in GB

第 4 章 Ni/NiO 界面における空孔挙動

4.1 解析モデル

4.1.1 $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面

解析モデルとする Ni/NiO 界面には, Pieraggi らの TEM を用いた実験において, 最も多く観察された界面である, $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面を選択した [9]. 境界条件は周期境界条件, セルサイズは $71.9 \times 31.8 \times 31.8[\text{\AA}^3]$ とし, x 方向についてセルを長くすることで, 系の前後に真空部分を加えた [13][14]. 粒子数は NiO 側の原子数を, Ni 原子: $8 \times 11 \times 11$ 個, O 原子: $8 \times 11 \times 11$ 個とし, Ni 側の原子数を, Ni 原子: $8 \times 13 \times 13$ 個とし, 解析内容に応じて空孔を挿入した. ポテンシャル関数には 2.2.2 節で述べた物を用いた.

図 4.1 に解析モデルの構造を示す. 図中の灰色の球が Ni 原子を, 赤色の球が O 原子を表している. NiO と Ni の格子定数の違いから, この界面上には周期的にミスフィット転位が存在している.

4.1.2 界面上での Ni 原子の配位数

図 4.2(a) に, 配位数で色分けした, 界面 Ni 側の層を示す. 図の赤色の球が配位数 9 の原子を, 緑色の球が配位数 10 の原子を, 青色の球が配位数 11 の原子を, 白色の球が配位数 12 の原子を表している (cf. 12 in Ni bulk). 図 4.2(b), 図 4.2(c) は, 界面前後の原子構造の拡大図である. 図 4.2(b) は, ミスフィット転位の交点上での構造を, 図 4.2(c) はミスフィット転位から離れた部分での構造を示している. オレンジ色の球が NiO 側の原子を, 水色の球が Ni 側の原子を表している. このように, ミスフィット転位の交点では, 配位数が減少する.

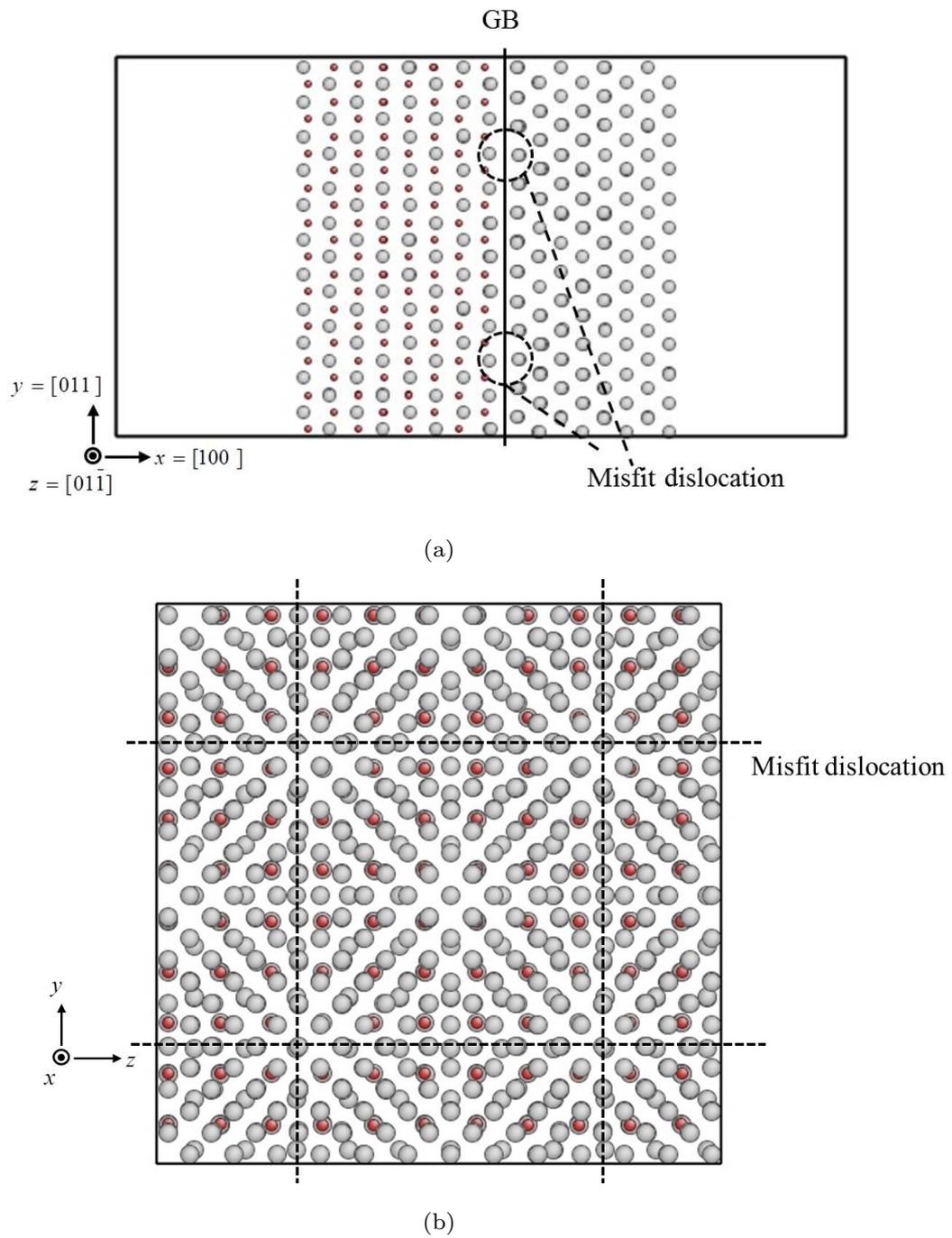
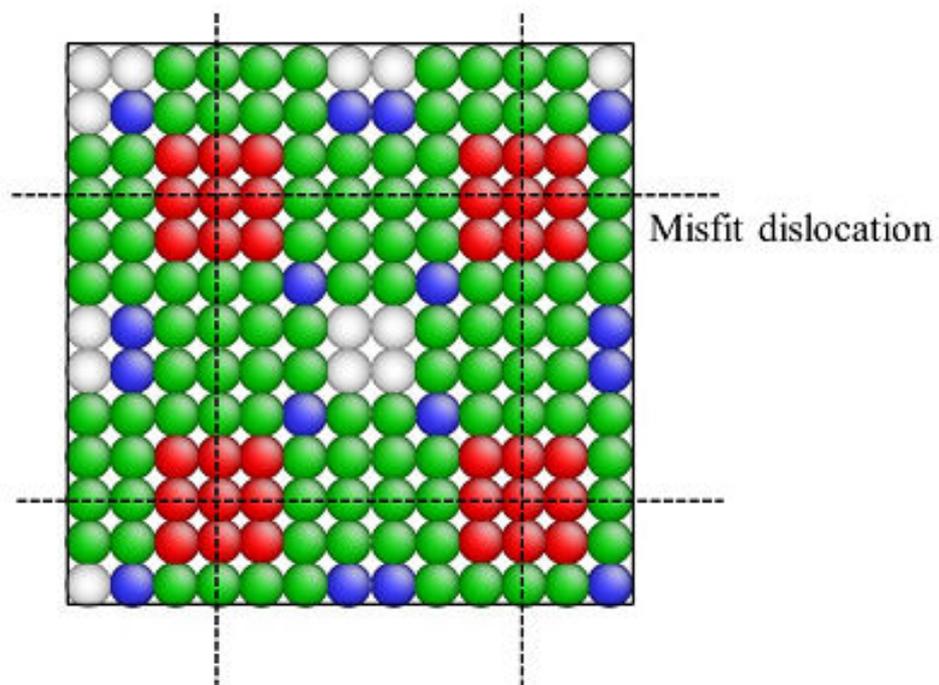
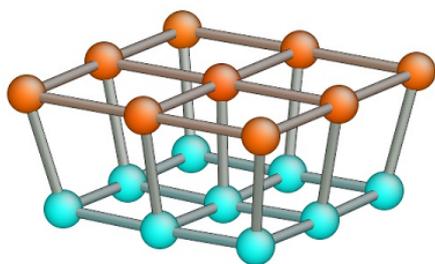


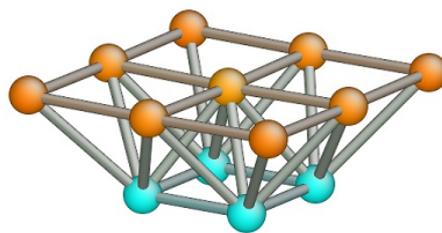
图 4.1 Computational model of Ni/NiO grain-boundary



(a)



(b)



(c)

图 4.2 Coordination number of Ni/NiO grain-boundary

4.1.3 物性値の確認

ポテンシャル関数の妥当性を検証するため、代表的な物性値を計算し、実験値と比較した。その結果を表 4.1 に示す。単位面積当たりの界面エネルギー E_{GB} は、(4.1) 式を用いて計算した。ここで、 $E_{Ni/NiO}$ は Ni/NiO 界面が存在する系のポテンシャルエネルギーを、 E_{Ni} 、 E_{NiO} はそれぞれ、NiO と Ni がバルク中に存在すると仮定した場合の系のポテンシャルエネルギーを表しており、 A は系の断面積である。界面エネルギーを計算する際には、 x 方向のセルサイズを延長しないことで、界面-NiO 層-界面-Ni 層というように、界面が系に 2 つ存在するモデルを作成して解析を行った。

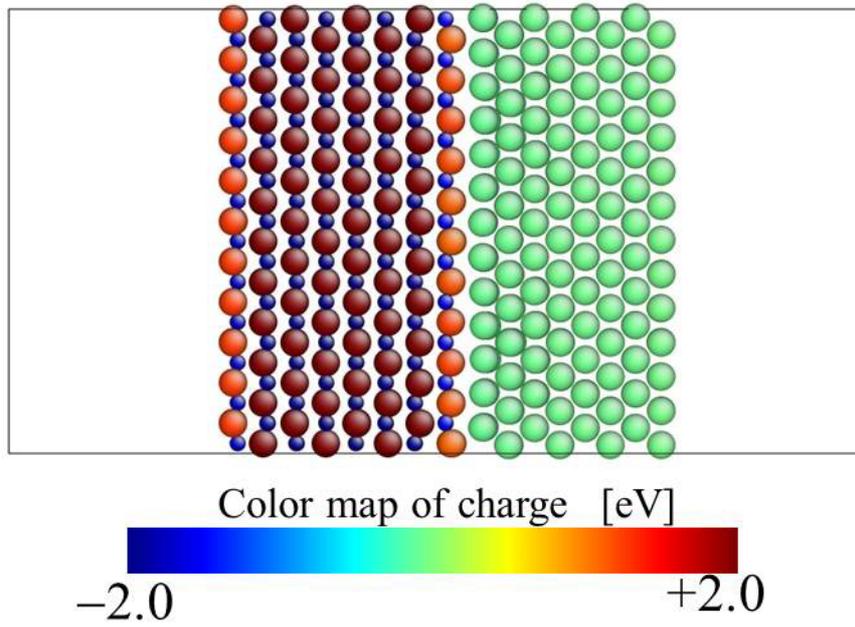
$$E_{GB} = \frac{E_{Ni/NiO} - (E_{Ni} + E_{NiO})}{2A} \quad (4.1)$$

表 4.1 Calculated and experimental properties of NiO oxide and Ni metal

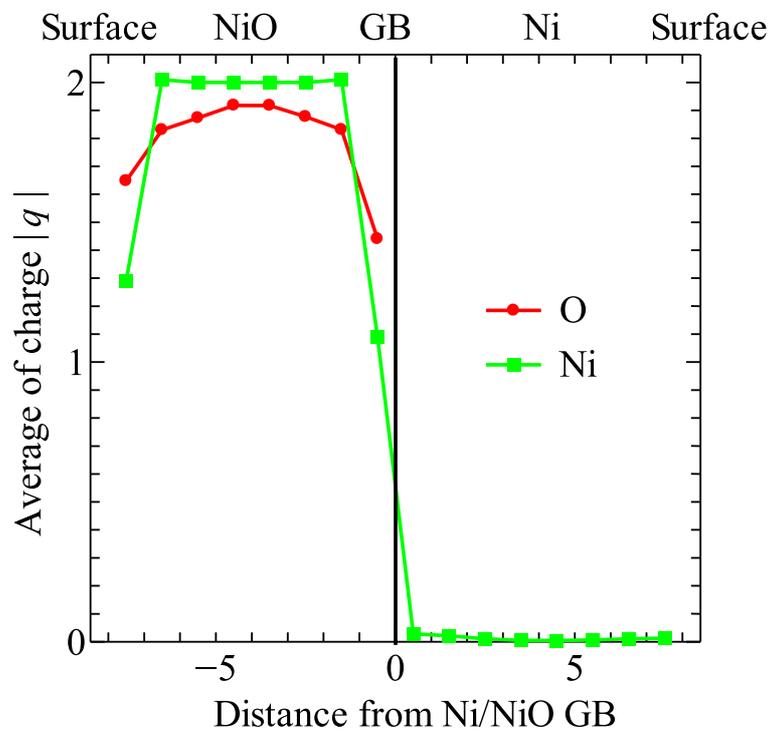
		Ni	NiO
Structure		fcc	B1
Lattice constants [\AA]	Cal.	3.52	4.172
	Exp.	3.52	4.168
Cohesive energy [eV]	Cal.	-4.45	-4.759
	Exp.	-4.45	-4.762
Grain boundary energy [J/m^2]	Cal.		1.73
	Exp.[26]		about 1.0
Migration energy of Ni diffusion in NiO[eV]	Cal.		1.26
	Exp.[4]		1.58

4.1.4 電荷の変化

CTIP を用いることで生じる電荷の変化を確認するために、各原子がもつ電荷の大きさに合わせて原子を色分けしたものを図 4.3 に示す。また、界面からの距離に応じた変化を示すために、界面に平行な各層について、各原子がもつ電荷の平均値を計算した。その結果を図 4.4 に示す。横軸が原子の層と界面との距離を、縦軸が各層の原子がもつ電荷の平均値を表している。この結果から、表面・界面に近いところでは電荷の大きさが変化していることが分かった。原子配置による電荷の変化を CTIP を用いることで再現できていることが確認できた。



⊠ 4.3 Computational model colored by charge amount



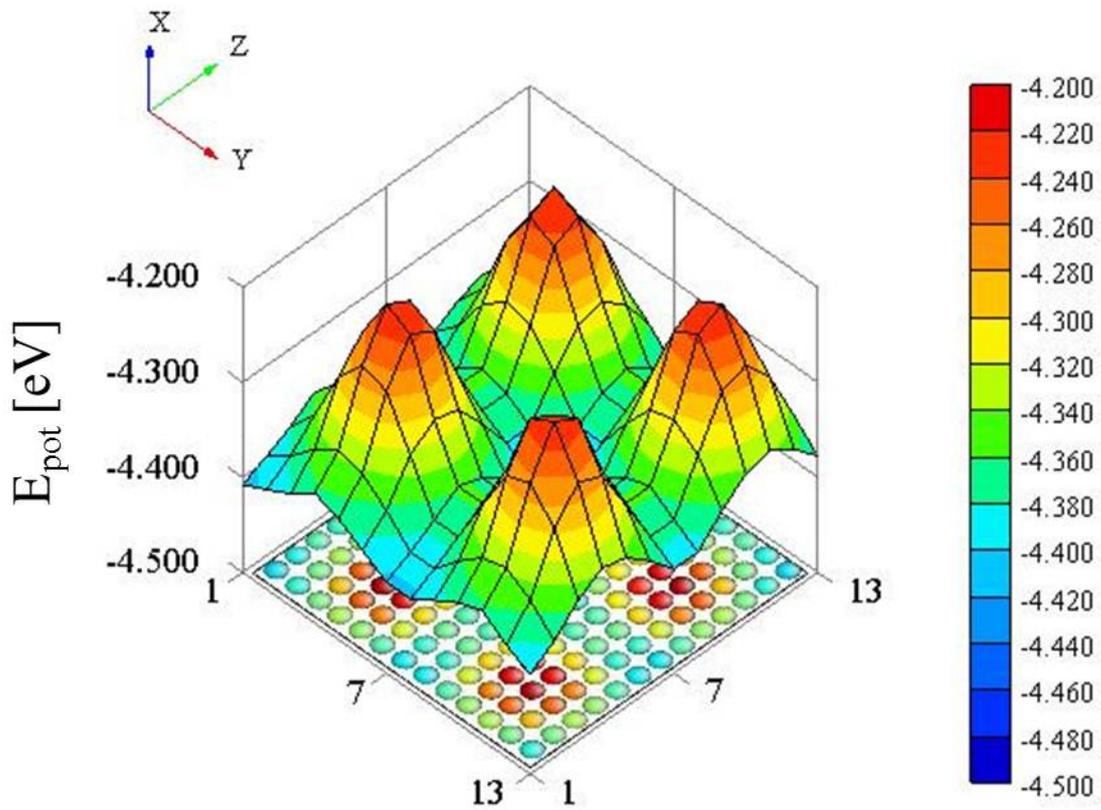
⊠ 4.4 Average of charge in each layer

4.1.5 界面上での Ni 原子のエネルギー

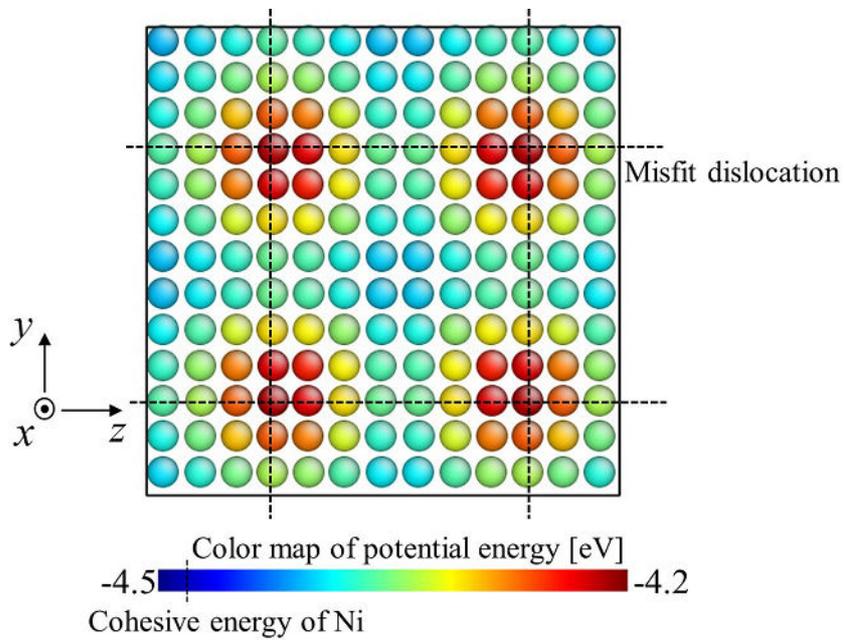
界面上でのミスフィット転位による，ポテンシャルエネルギーへの影響を調べるため，界面最近接の Ni 層について，各原子あたりのポテンシャルエネルギー $E_{\text{pot}}[\text{eV}]$ を計算した。

図 4.5(a) に，界面上でのポテンシャルエネルギーの変化を示す。グラフの x 軸がエネルギー変化を， y 軸・ z 軸はそれぞれ，取り除いた Ni 原子が y 方向・ z 方向に関して Ni 層の何個目の原子であったかを表している。

また，ポテンシャルエネルギーの値を基に色分けした Ni 層を図 4.5(b) に示す。この結果から，界面上のどの原子も，Ni の凝集エネルギーより高いエネルギーを持っていること，ミスフィット転位近傍，特にミスフィット転位が交わる点に存在する原子が，界面上の他の原子に比べて高いエネルギーを持つことが分かった。



(a)



(b)

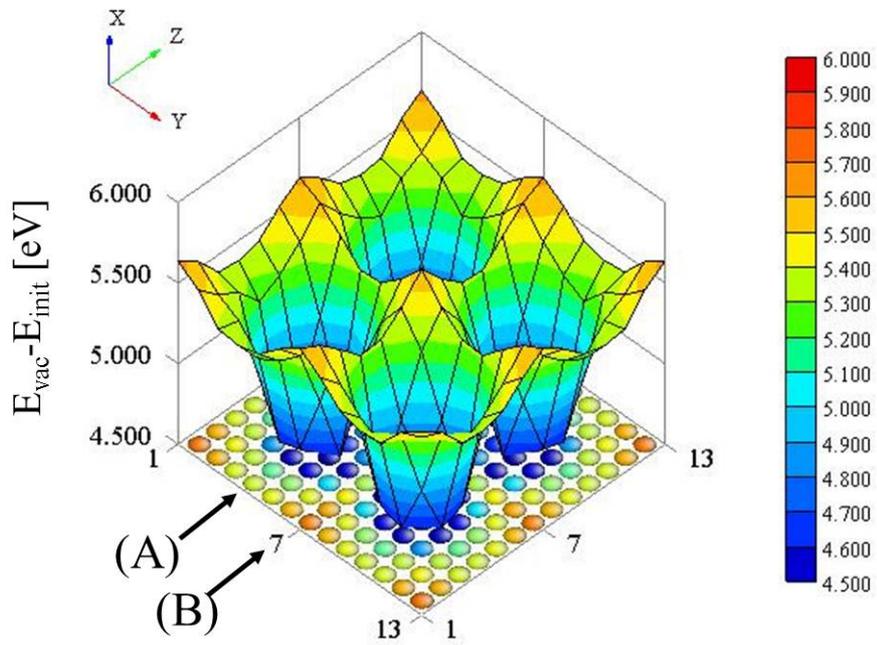
图 4.5 Potential energy in Ni/NiO GB

4.2 界面上での空孔の安定性

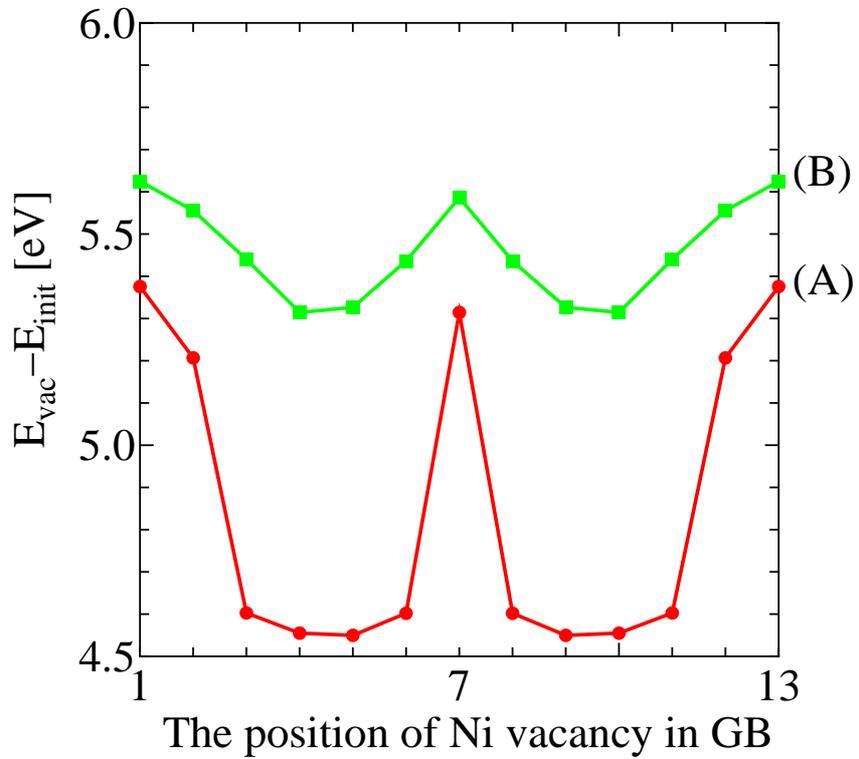
界面上での空孔の安定性を調べるために，界面最近接の Ni 層に存在する Ni 原子を一つ Ni 空孔と置換する際のポテンシャルエネルギーの変化 $E_{\text{vac}} - E_{\text{init}}[\text{eV}]$ を計算した．その結果を図 4.6 に示す．図 4.6(a) が，界面上全体のエネルギーの様子を表しており，グラフの x 軸がエネルギー変化を， y 軸・ z 軸はそれぞれ，取り除いた Ni 原子が y 方向・ z 方向に関して Ni 層の何個目の原子であったかを表している．

また，図 4.6(a) 中で指し示している，ミスフィット転位上 (A) と，エネルギーが常に高い直線上 (B) についてのエネルギー変化を図 4.6(b) に表している．

計算の結果，エネルギーの変化量が最も大きいサイトでは， $E_{\text{vac}} - E_{\text{init}} = 5.6[\text{eV}]$ であった．一方，Ni 空孔がエネルギーの変化量が最も小さいサイトは，ミスフィット転位の交点上のサイトであり， $E_{\text{vac}} - E_{\text{init}} = 4.5[\text{eV}]$ であった．このように界面上の位置によって安定性が異なるため，界面上の Ni 空孔は，ランダムに存在するのではなく，ミスフィット転位の交点の近傍に存在しやすいと考えられる．



(a)



(b)

图 4.6 Ni vacancy stability in Ni/NiO GB

4.3 界面の空孔吸収能力

4.2 節では、界面上に一つ空孔がある際の安定性について計算したが、実際には複数個の空孔が存在し、互いに影響を及ぼしあっていると考えられる。そのため、界面上での空孔挙動を考える際には、界面上での空孔吸収能力の高さを知ることが必要となる。そのため、本節では、界面の実効空孔生成エネルギーを計算することで、界面における空孔吸収能力の高さをバルク中と比較した。

4.3.1 解析手法

界面の空孔吸収能力を知るためには、界面上に複数個空孔を配置したモデルを作成し、空孔数の変化に伴うエネルギーの変化を調べることが必要である。しかし、界面上に空孔をランダムに配置するだけでは、界面上の安定性が異なることから生じる、界面上での空孔の不均一性が再現できないため、不適當であると考えられる。そのため、本研究では以下の手順を用いた。

1. 4.1.3 節で界面エネルギーを導出する際に用いた計算モデルにおける、界面最近接の Ni 層上に、空孔を n 個ランダムに配置する。
2. $T = 300[\text{K}]$, $1[\text{step}] = 1.08[\text{fs}]$ の計算条件で、 $10,000[\text{step}]$ 分子動力学計算を行う。
3. 分子動力学計算後の構造について緩和計算を行い、熱揺らぎが除かれた安定な構造を導出する。

このような手順を用いることで、ランダムに配置した際に不安定な位置にあった空孔が安定な位置へと移動し、界面上での空孔の不均一性を再現することができる。

作成した構造から、式 (4.2) を用いて n 個空孔が存在する際の系内の界面エネルギー $E_{\text{GB}}[\text{eV}]$ を求め、式 (4.3) から、界面の実効空孔生成エネルギー $E_{\text{eff}}[\text{eV}/\text{atoms}]$ [27] を計算した。

$$E_{\text{GB}} = E_{\text{Ni}/\text{NiO}} - (E_{\text{Ni}} + E_{\text{NiO}}) \quad (4.2)$$

$$E_{\text{eff}} = \frac{\Delta E_{\text{GB}}}{\Delta n} \quad (4.3)$$

4.3.2 解析結果

図 4.7 に、界面上の空孔密度の変化に伴う界面エネルギーの変化を示す。グラフの傾きから、 $E_{\text{eff}} = 0.52[\text{eV}/\text{atoms}]$ と計算できる。Ni バルク中の空孔生成エネルギー ($1.68[\text{eV}/\text{atoms}]$) と比べ、約 70% 小さい値であることから、界面の空孔濃度はバルク中と比べ高く、界面の空孔吸収能力が高いことが明らかとなった。

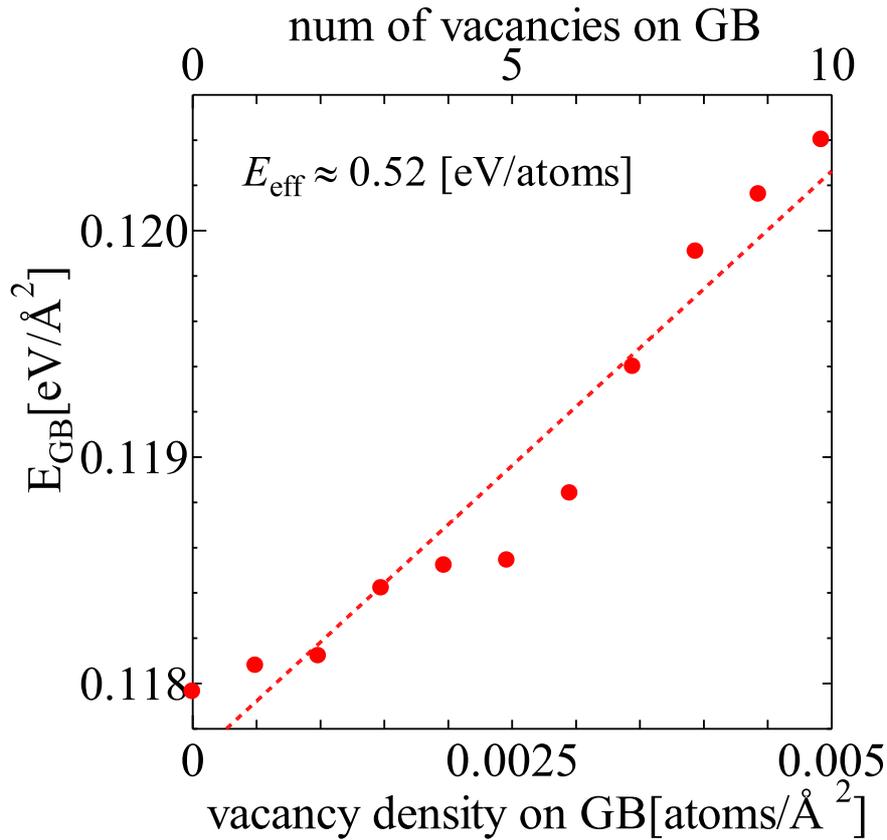


図 4.7 The relation between GB energy with vacancies

4.4 界面近傍での空孔拡散

界面近傍での空孔拡散の生じやすさについて調べるために、界面平行方向への拡散と、界面垂直方向への拡散のそれぞれについて Ni 空孔が 1 つ拡散する際の最小エネルギー経路を、NEB 法によって計算した。

4.4.1 界面平行方向の空孔拡散

4.2 節における計算によれば、ミスフィット転位の交点において Ni 空孔が最も安定となるため、最小エネルギー経路を計算するパスとしては、図 4.8 に示すように、ミスフィット転位上の直線を選んだ。このパスについて NEB 法を行った結果を図 4.9 に示す。この結果から、界面平行方向の拡散は、ミスフィット転位近傍で空孔拡散が生じる際には、その移動エネルギーが 0.1[eV] 以下と小さい値となることが分かった。

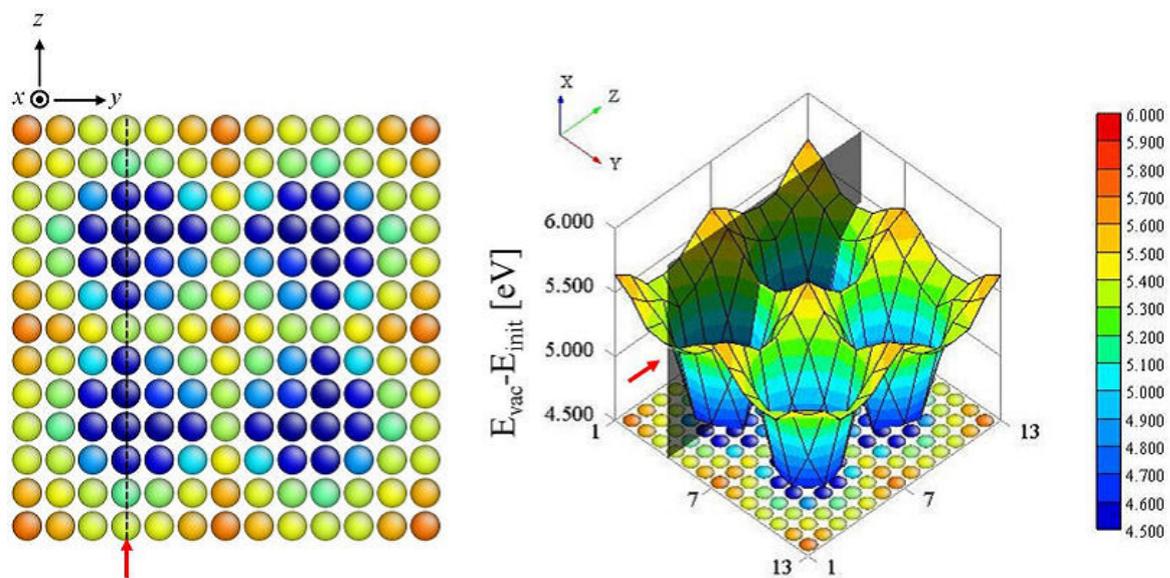


图 4.8 The path of parallel direction diffusion

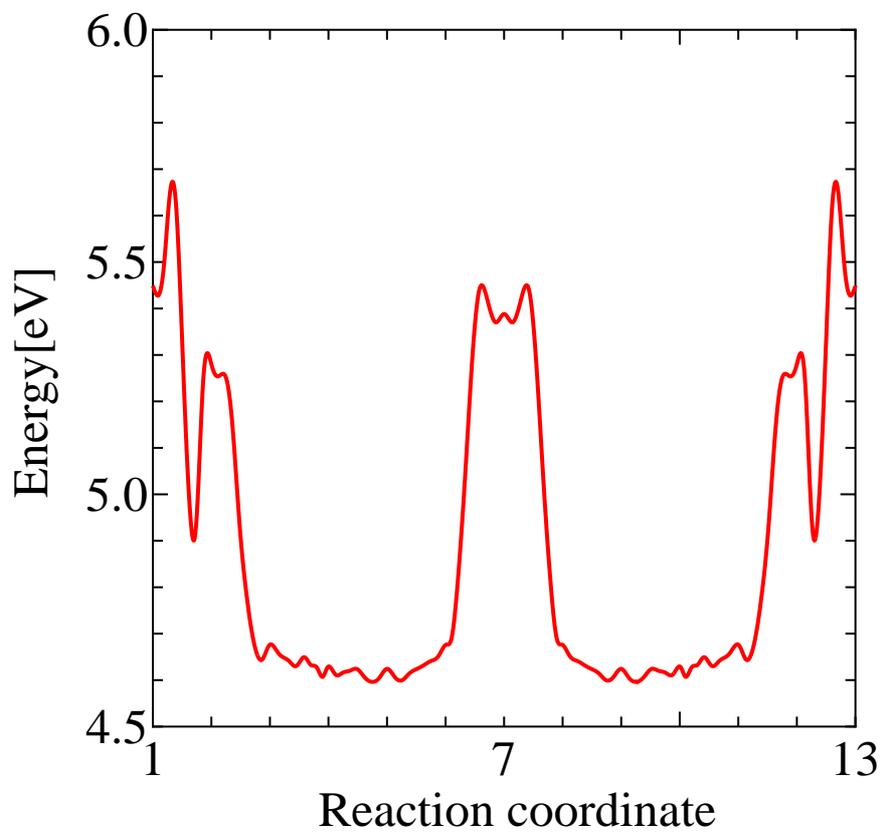


图 4.9 Ni vacancy diffusion to the parallel direction of GB

4.4.2 界面垂直方向の空孔拡散

界面垂直方向についても同様に、界面上のミスフィット転位の交点を通るパスを Ni 空孔が拡散する際の最小エネルギー経路を計算した。その結果を図 4.10 に示す。この結果から、界面最近接の Ni 層から、界面最近接の NiO 層へ Ni 空孔が拡散する際の移動エネルギーは 0.80[eV]、界面から 2 層目の Ni 層へと拡散する際の移動エネルギーは 1.61[eV] と、平行方向への拡散に比べどちらも高いエネルギーが必要であることが分かった。

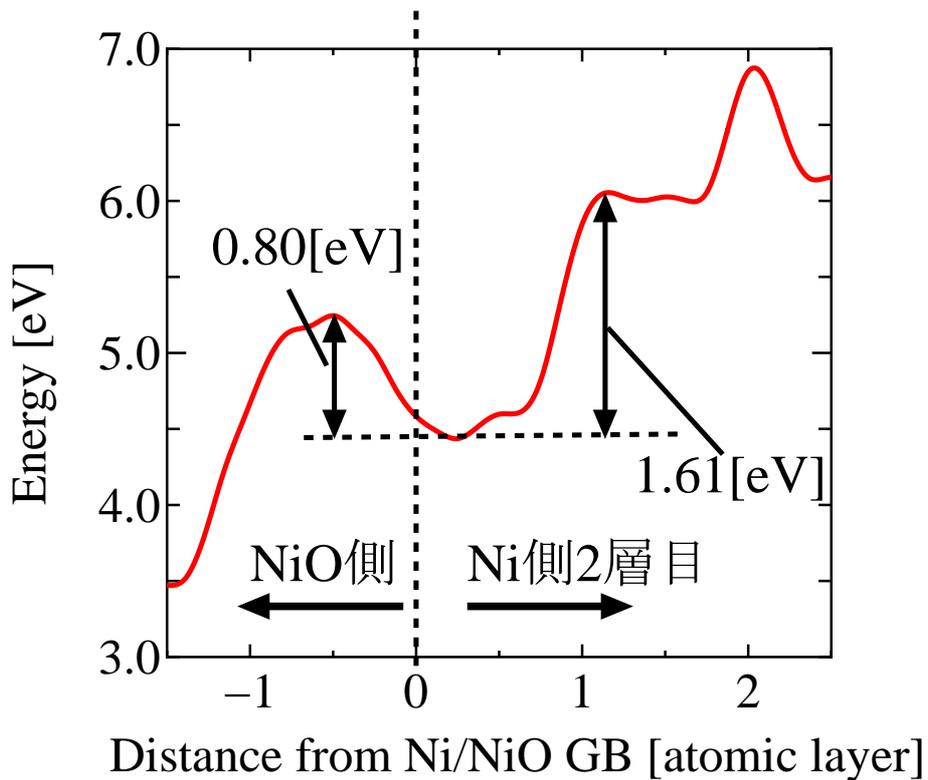


図 4.10 Ni vacancy diffusion to vertical direction of GB

以上の結果から、界面平行方向への拡散過程は、界面垂直方向に比べはるかに生じやすいことが分かる。この事から、NiO 側から空孔が界面まで拡散してきた場合、その空孔は界面から離れるのではなく、界面平行方向で拡散し、界面上で安定な配置へと再配置すると考えられる。

4.5 考察

4.5.1 分子動力学法による検証

以上の結果から，界面上では複数の空孔が安定な位置に集まっていると予想できる．この結果の妥当性を検証するため，動的な計算を用いて空孔挙動のシミュレーションを行った．以下にその際の計算手順を示す．

1. 4.1 節で示した，計算モデルの界面最近接の Ni 層上に，空孔を 15 個ランダムに配置する．
2. $T = 500[\text{K}]$ ， $1[\text{step}] = 1.08[\text{fs}]$ の計算条件で， $100,000[\text{step}]$ 分子動力学計算を行う．
3. 分子動力学計算後の構造について緩和計算を行い，熱揺らぎが除かれた安定な構造を導出する．

図 4.11(a) に計算前の界面最近接の Ni 層の構造を，図 4.11(b) に計算後の界面最近接の Ni 層の構造を示す．計算前は無秩序に配置されていた Ni 空孔が，安定箇所を集まっている様子が観察でき，解析結果が妥当であることを確認できた．

また，計算後の界面について，Ni 空孔が集まった個所に注目すると，図 4.11(b) の赤い円で囲んだ部分では，空孔が挿入されることにより原子の位置が格子点からずれていることが観察でき，青い円で囲んだ部分については，図 4.11(c) に示したように，2 層目の原子が 1 層目へと移動していることが観察できる．これらの結果から，空孔がミスフィット転位に集中することにより，安定な構造へと近隣の原子の再配置が生じるものと考えられる．

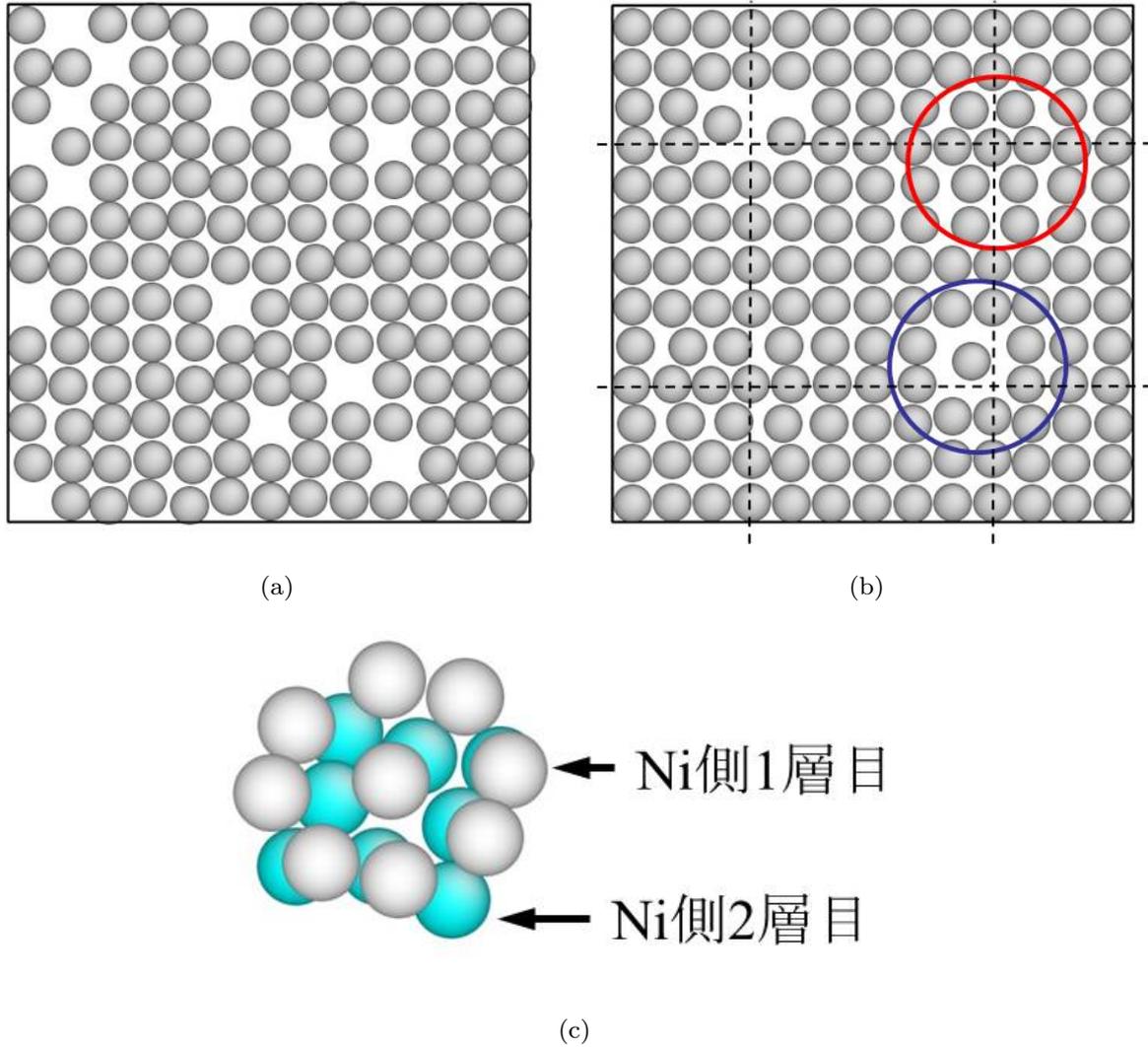


図 4.11 Computational model of Ni/NiO grain-boundary

4.5.2 Coherent 界面との比較

空孔が特定の箇所に集まるという効果は，界面上に存在するミスフィット転位の影響によるものと予想できる．それを検証するため，NiO 側と Ni 側の格子定数が等しい系である，Coherent モデルとの比較を行った．

解析モデル

Coherent モデルでは，NiO, Ni それぞれの単体の際の原子間距離の違いを無視するために，内部応力が高くなり，ひずみが生じてしまう．このため， $(001)\langle 100 \rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100 \rangle_{\text{NiO}}$ 界面の時と同様に真空部分を作成すると，ひずみの影響により大きく構造が変化してしまう．そこで，ひずみの影響を軽減するために，Coherent モデルについては真空部分を作成せず，界面-NiO-界面-Ni と，界面が 2 つ存在する系を用いて解析を行った．図 4.12 に Coherent モデ

ルを示す．境界条件は周期境界条件，セルサイズは $29.1 \times 31.7 \times 31.7[\text{\AA}^3]$ とし，Coherent モデルにおける，粒子数は NiO 側の原子数を，Ni 原子： $8 \times 11 \times 11$ 個，O 原子： $8 \times 11 \times 11$ 個とし，Ni 側の原子数を，Ni 原子： $8 \times 11 \times 11$ 個とし，解析内容に応じて空孔を挿入した．ポテンシャル関数には 2.2.2 節で述べた物を用いた．

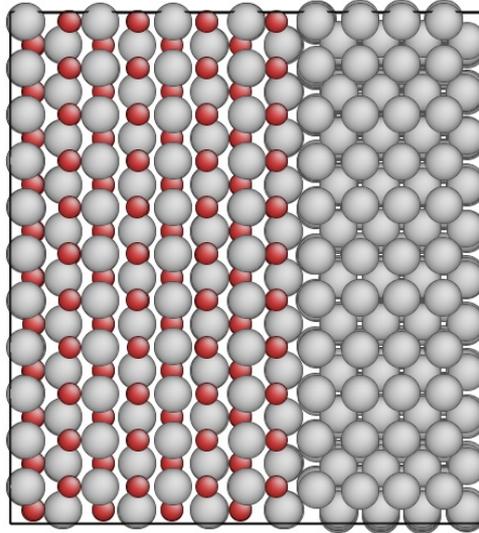


図 4.12 Coherent model of Ni/NiO grain-boundary

空孔安定性の比較

4.2 節と同様に，界面上に Ni 空孔を一つ挿入する際のポテンシャルエネルギーの変化 $E_{\text{vac}} - E_{\text{init}}[\text{eV}]$ を計算したところ，そのエネルギーは界面上で均一であり， $5.3[\text{eV}]$ であった． $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面では，界面上で最もエネルギーが高くなるサイトでも $E_{\text{vac}} - E_{\text{init}} = 5.6[\text{eV}]$ であったことから，Coherent モデルでは， $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面に比べ，空孔が不安定であるといえる．

空孔吸収能力の比較

Coherent モデルにおいて，界面での実効空孔生成エネルギー E_{eff} を計算したところ， $E_{\text{eff}} = 0.86[\text{eV}/\text{atoms}]$ であった． $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面では， $E_{\text{eff}} = 0.52[\text{eV}/\text{atoms}]$ であり，Coherent モデルの方に比べ，約 40% 小さいことから，ミスフィット転位の影響により，空孔吸収能力が高くなっていると考えられる．

界面平行方向への移動エネルギーの比較

界面上での Ni 空孔の凝集が生じやすいかどうかを比較するため，界面平行方向への Ni 空孔の移動エネルギーを計算した．その結果，Coherent モデルでは移動エネルギーが $1.5[\text{eV}]$ であり， $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面では，ミスフィット転位近傍での移動エネルギーが $0.1[\text{eV}]$

以下であることと比較して、はるかに高い値であった。このことから、Coherent モデルでは界面上での拡散は生じずらいことが分かった。

以上 3 点の比較から、界面上にミスフィット転位が存在することにより、界面の空孔吸収能力が上昇し、さらに界面上での空孔が集まりやすくなっていることが裏付けられた。

4.5.3 酸化過程における原子挙動

以上の結果から、Ni の酸化過程は以下のように進行していると考えられる。

まず、NiO 酸化膜を通して Ni/NiO 界面上に来た Ni 空孔が、界面上における拡散過程によりミスフィット転位近傍へと集まり、ミスフィット転位の部分的な上昇が生じることで空孔が吸収される (図 4.13(a))。

その後、界面から Ni 内部へと空孔が拡散していくことで、ミスフィット転位が元に戻る挙動と、酸化膜からさらに Ni 空孔が拡散してくる挙動で、Ni 空孔の移動量が釣り合う場合は、酸化が進行し続けても稠密な界面を維持し続けることができる (図 4.13(b))。

一方、酸化膜から供給される Ni 空孔量が、金属内部へと拡散していく空孔量よりも多くなった場合は、ミスフィット転位を起点とした界面上のボイドが生成される。ボイドが生成されると、内部へボイドが拡散する現象は生じずらいと考えられるため、界面から消えることはなく、酸化が進行するにつれて大きなボイドへと成長していく (図 4.13(c))

このように、金属内部への拡散速度と、酸化膜から界面への供給速度のバランスによって、Ni/NiO 界面の挙動は変化する。

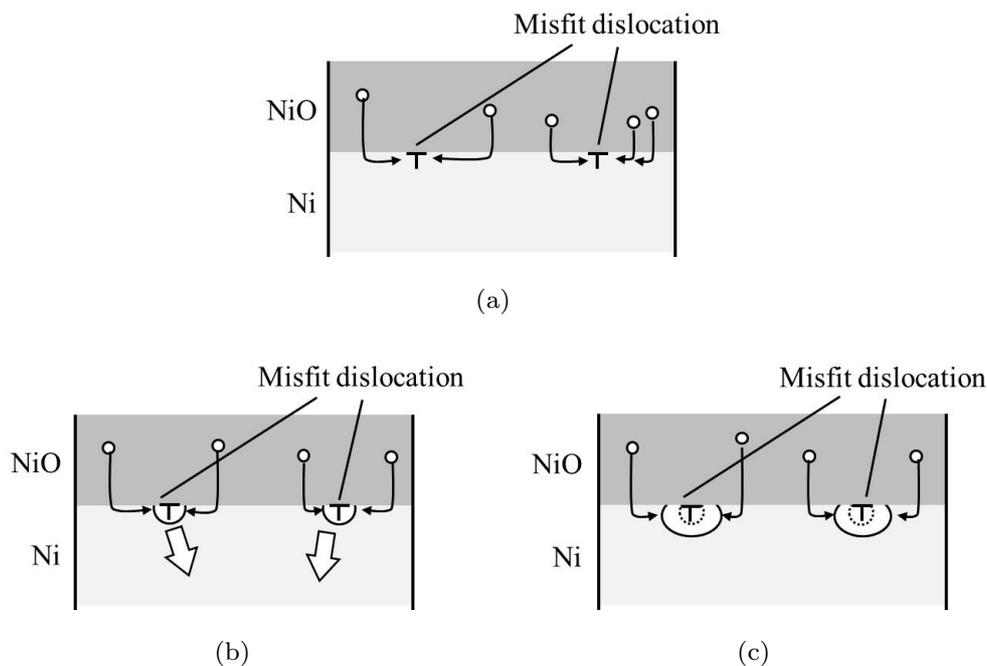


図 4.13 Schematics of Ni oxidation

4.5.4 実験との比較

一例としてナノスケールでの Ni 粒子の酸化過程における挙動について考察する. Nakamura らの研究において, ナノスケールの Ni 粒子を酸化させた場合, 図 4.14 のように一か所にボイドができることが観察されている [28]. この現象は, 以下のように考えられる.

ナノスケールでは, 酸化膜中に粒界が少なく, 酸化膜中から界面への Ni 空孔の移動速度が小さいと考えられるため, 空孔は金属中へと移動していく. しかし, ナノスケールの粒子では, 表面積に比べ体積の割合が小さいことから, 金属内部での空孔吸収能力は酸化膜からの空孔供給量に比べ低くなる. そのため, ナノスケールでは金属中へ拡散した Ni 空孔が, 拡散していくうちに再び界面へと Ni 空孔が析出するという過程を繰り返し, 最終的には, 一か所に Ni 空孔が集まり巨大なボイドを形成することで, エネルギー的に安定な構造になるものと考えられる.

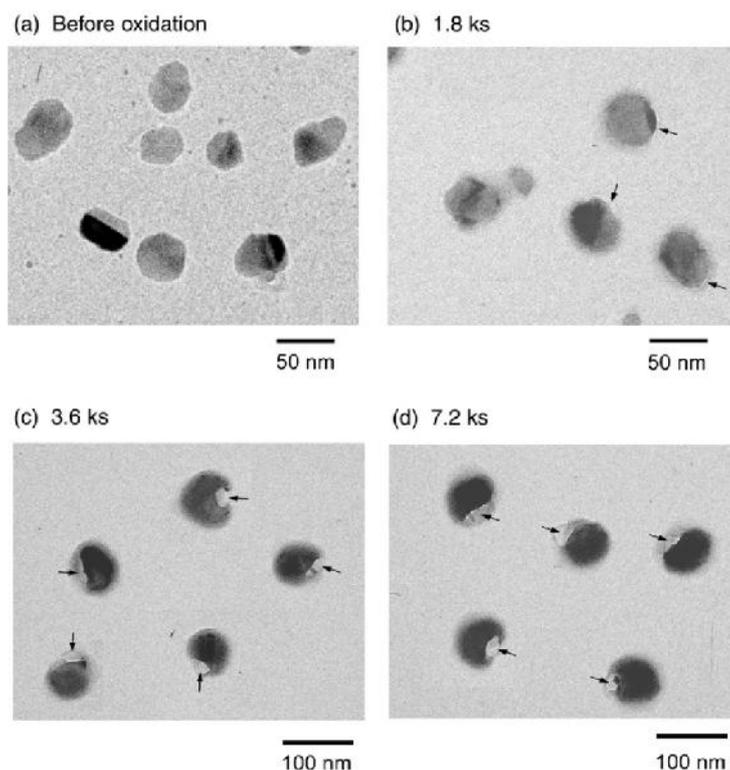


図 4.14 Bright-field images of Ni nanoparticles[28]

第 5 章 結論

5.1 NiO 粒界中における空孔拡散に関する結論

NEB 法・KMC 法を用いたシミュレーションを行うことにより，酸化の実験温度での解析を可能とした．その結果， $\Sigma 5(310)[001]$ 粒界中における Ni 空孔拡散には異方性が存在し，活性化エネルギーが NiO バルク中に比べ，約 40% 低下することを明らかにした．また，NiO 粒界面上に不純物原子が析出している際には，Ni 空孔が析出不純物にトラップされ，そこから抜け出すことが拡散の律速段階となるため，Ni 拡散が阻害されることを明らかにした．

5.2 Ni/NiO 界面近傍における空孔挙動に関する結論

電荷移動型ポテンシャル関数を用いることにより，周期的にミスフィット転位が存在する $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面における，Ni 空孔挙動に関する解析を行った．その結果，Ni バルク中に比べ， $(001)\langle 100\rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100\rangle_{\text{NiO}}$ 界面上では，空孔生成エネルギーが約 70% 低く，空孔吸収能力が高いことが明らかとなった．また，Coherent 界面には見られない，ミスフィット転位の影響により生じている特徴として，界面平行方向への拡散が垂直方向に比べて生じやすいため，界面上で Ni 空孔は界面平行方向へと拡散し，ミスフィット転位近傍で安定な構造へと再配置するということが明らかとなった．

参考文献

- [1] 小野 仁意, 野田 賢, 長谷部 伸治: “固体酸化物型燃料電池複合発電システムの最適設計”, 化学工学論文集, 33, 453-462, 2007.
- [2] (社) 日本セラミックス協会編. “環境調和型新材料シリーズ 燃料電池材料”. 日刊工業新聞社, 2007.
- [3] Antonin Faes, Arata Nakajo, Aïcha Hessler-Wyser, David Dubois, Annabelle Brisse, Stefano Modena and Jan Van herle : “RedOx study of anode-supported solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources* 193,55-64,2009.
- [4] A. Atkinson: “Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature.”, *Reviews of Modern Physics*, 57, no. 2, 437-469, 1985.
- [5] Theodoros Karakasidis and Madeleine Meyer : “Grain-boundary diffusion of cation vacancies in nickel oxide: A molecular-dynamics study”, *Physical Review B*, 55, no. 20, 13853-13864, 1997.
- [6] Reidar Haugrud: “On the effects of surface coatings on the high-temperature oxidation of nickel”, *Corrosion Science* 45, 1289-1311, 2003.
- [7] R. W. Jackson, J. P. Leonard, L. Niewolak, W. J. Quadackers, R. Murray, S. Romani, G. J. Tatlock, F. S. Pettit and G. H. Meier: “Analysis of the Reactive Element Effect on the Oxidation of Ceria Doped Nickel”, *Oxidation of Metals*, 78, 197-210, 2012.
- [8] Q. Jeangros, A. Faes, J.B. Wagner, T.W. Hansen, U.Aschauer, J. Van herle, A. Hessler-Wyser and R.E. Dunin-Borkowski : “In *situ* redox cycle of a nickel-YSZ fuel cell anode in an environmental transmission electron microscope”, *Acta Materialia*, 58,4578-4589,2010.
- [9] B. Pieraggi and R. A. Rapp: “Stress generation and vacancy annihilation during scale growth limited by cation-vacancy diffusion”, *Acta Metallurgica*, 36, no. 5, 1281-1289, 1988.
- [10] J. Yu, K. M. Rosso and S. M. Bruemmer: “Charge and Ion Transport in NiO and Aspects of Ni Oxidation from First Principles”, *The Journal of Physical Chemistry C* 116, no. 2, 1948-1954, 2012.

- [11] X. W. Zhou and H. N. G. Wadley: “A charge transfer ionic-embedded atom method potential for the O-Al-Ni-Co-Fe system”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, no. 23, 3619-3635, 2005.
- [12] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux and V. Vignal: “Diffusion of oxygen in nickel: A variable charge molecular dynamics study”, *Solid State Communications* 150, 439-442, 2010.
- [13] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux and V. Vignal: “A variable charge molecular dynamics study of the initial stage of nickel oxidation”, *Applied Surface Science* 256, 5968-5972, 2010.
- [14] S. K. R. S. Sankaranarayanan and S. Ramanathan: “Electric Field Control of Surface Oxygen Dynamics and its Effect on the Atomic Scale Structure and Morphology of a Growing Ultrathin Oxide Film”, *The Journal of Physical Chemistry C* 114, no. 14, 6631-6639, 2010.
- [15] 岡崎進: コンピュータシミュレーションの基礎. 化学同人, 2000.
- [16] M. R. Hestenes and E. Stiefel: “Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 49, no. 6, 1952.
- [17] 幾原雄一: “セラミック材料の物理—結晶と界面—”. 日刊工業新聞社, 1999.
- [18] Ju Li: “Atomeye: an efficient atomistic configuration viewer”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 11, no. 2, 173-177, 2003.
- [19] R. W. G. Wyckoff ”Crystal Structures. Vol. 1” *New York* (1963).
- [20] D. R. Lide: “CRC handbook of chemistry and physics”. *CRC press*, 2000.
- [21] C. A. J. Fisher and H. Matsubara: “Molecular dynamics simulations of interfaces between NiO and cubic ZrO₂”, *Philosophical Magazine* 85, no. 10, 1067-1088, 2005.
- [22] M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt and R. A. Jackson “Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia - experimental results and molecular dynamics calculations”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5, no. 11, 2219-2224, 2003.
- [23] H. B. Lee, F. B. Prinz and W Cai: “Atomistic simulations of surface segregation of defects in solid oxide electrolytes”, *Acta Materialia* 58, 2197-2206, 2010.
- [24] A. Chronessa and G. Buskerb: “Solution Mechanisms for Li₂O in Sc₂O₃, Y₂O₃ and La₂O₃”, *Acta Chim. Slov.* 52, 417-421, 2005.
- [25] M. S. Islam, M. Cherry and C. R. A. Catlow: “Oxygen Diffusion in LaMnO₃ and LaCoO₃ Perovskite-Type Oxides: A Molecular Dynamics Study”, *Journal of Solid State Chemistry* 124, no. 2, 230-237, 1996.
- [26] H. T. Sawhill and L. W. Hobbs: “Structure and energy of Ni/NiO interfaces”, *Le Journal de Physique Colloques*, 46, no. C4, 117-122, 1985.

- [27] M. J. Demkowicz, R. G. Hoagland and J. P. Hirth: "Interface Structure and Radiation Damage Resistance in Cu-Nb multilayer Nanocomposites", *Physical Review Letters*, 100, no. 13, 136102, 2008
- [28] R. Nakamura, J. -G. Lee, H. Mori and H. Nakajima: "Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO", *Philosophical magazine*, 88, no. 2, 257-264, 2008.

謝辞

本研究は、筆者が東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻修士課程在学中、泉聡志准教授のご指導のもと行ったものです。本研究を進めるにあたって、多くの方にご指導、ご協力を頂きました。指導教員である、泉聡志准教授には終始あたたかくご指導ご鞭撻を頂きました。心より感謝いたします。また、酒井信介教授には研究会などで様々なご意見を頂き、研究の参考とさせて頂きました。心より感謝いたします..

原祥太郎特任講師には研究方針についての相談に乗って頂き、また研究の詳細に関する議論をして頂くなど、様々な点で助けて頂きました。心より感謝いたします。

田中展助教には計算機の管理など、研究を進めるうえでの環境の整備をしていただき、ありがとうございました。お陰様で滞りなく研究を行うことができました。

最後になりますが、研究を進める際に、共に相談しあい、助け合ってきた研究室の同期の皆様、研究の手伝いをしてくれた後輩に心より感謝いたします。ありがとうございました。

簡単ではありますが、以上を謝辞とさせていただきます。

以上

修士論文

p.1～p.65 完

2013年2月7日提出

116184 木村 浩明