

カチオン欠損型ペロブスカイトの構造解析

ファインセラミックスセンター 松平恒昭

1. Introduction

航空機エンジンや発電用ガスタービン等の高温部材として用いられている Ni 基超合金の適用温度を高めるためには、部材表面に付与する遮熱コーティング (Thermal barrier coating, TBC) のさらなる低熱伝導化が不可欠である。我々は、結晶内において大きなフォノン散乱が期待できる氧化物群として、結晶学的に多くの欠損サイトを有するカチオン欠損型ペロブスカイト酸化物 (RTa_3O_9) を対象とした研究を推進中である。その結果、 $LaTa_3O_9$ に比して R のイオン半径が小さくかつ熱伝導率が大幅に低い $YbTa_3O_9$ においては、STEM により 2~3 nm の周期で濃淡が観察された[1]。この RTa_3O_9 (R :希土類元素) においては、イオン半径の異なる R 種を選択することにより、格子変形の度合いが変化するだけでなく、さらなるフォノン散乱効果が期待されるナノサイズの周期構造を形成する可能性がある。

そこで、中性子線による小角散乱データからナノサイズの周期構造の面間隔に相当する回折線を分析し、 R 種を選択による周期構造形成の支配因子を明らかにすることを目的とした。

2. Experiment

$LaTa_3O_9$ 、 $YbTa_3O_9$ 、 YTa_3O_9 、 Hf -doped YTa_3O_9 、 $GdTa_3O_9$ 、 $NdTa_3O_9$ を対象として、 $R(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ と Ta_2O_5 粉末とを所定の組成に配合の上、尿素加水分解法により RTa_3O_9 粉末を調製した。

BL20 (iMATERIA) において、小角および低角のバンクにて、照射時間を 30min に統一の上、中性子線回折データを取得した。小角散乱データで得られた回折図形から、ナノサイズの周期構造の面間隔に相当する回折線を評価・検討した。

3. Results

図 1(a)に、小角(SA)および低角(LA)のバンクから得られた RTa_3O_9 粉末の回折強度と波数との関係を両対数にて示す。全試料に共通して、小角(SA)の取得範囲($q = 0.07 \sim 6 \text{ nm}^{-1}$)においては、 q 値の増加と共に単調に減少する傾向が見られた。また、 $q = 0.07 \sim 0.8 \text{ nm}^{-1}$ 、即ち $d = 10 \sim 100 \text{ nm}$ オーダーにて、いずれの試料においても傾きが-4 に近く、Porod 則に従っていることが確認できた。ちなみに、今回の測定に用いた粉末試料の結晶子径は、全般的に $100 \sim 200 \text{ nm}$ のオーダーである。

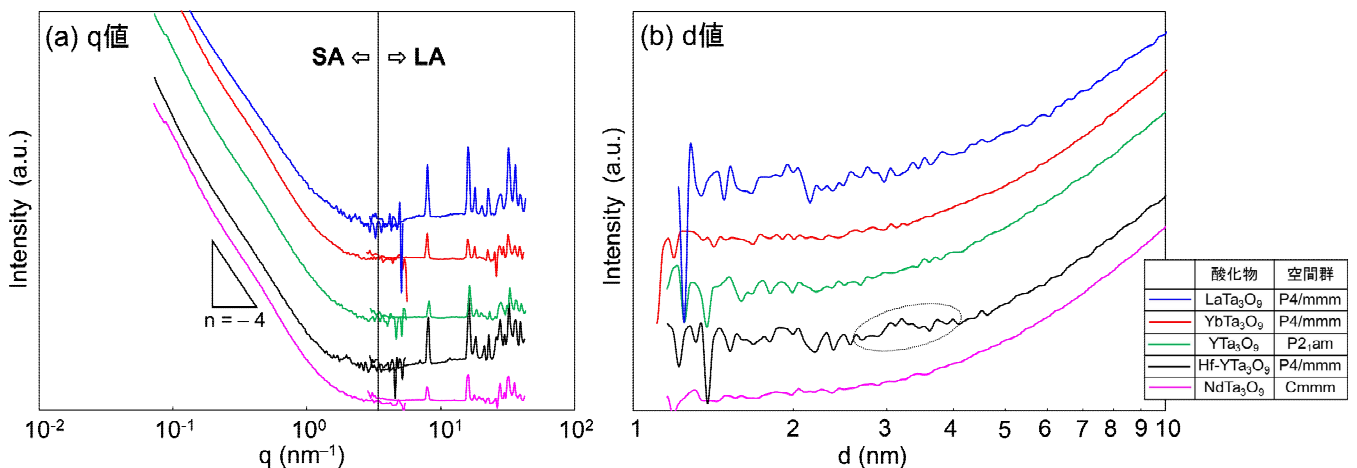


図 1 小角(SA)および低角(LA)のバンクから得られた RTa_3O_9 粉末の回折図形

中性子線による小角散乱データから、ナノサイズの周期構造の面間隔に相当する回折線を評価した。図 1(b)に、小角(SA)のバンクから得られた RTa_3O_9 粉末の回折強度と d 値との関係を示す。中でも Hf-YTa₃O₉ の場合は、3~4 nm 付近において微弱なピークが認められた。今回評価した 5 種類の RTa_3O_9 粉末の中で、TEM によりナノサイズ界面の存在が確認されたのは、YbTa₃O₉ および Hf-YTa₃O₉ の 2 種類である。Hf-YTa₃O₉ の 3~4 nm 付近のピークはそれを反映したものと思われるが、YbTa₃O₉ の回折図形からは、明確なピークは認められなかった。

一方、2019 年度に大型放射光施設 (あいち SR) の小角 X 線散乱装置 (8.2keV) で 20 min 照射の条件で RTa_3O_9 粉末の回折像を取得している (図 2)。Hf-YTa₃O₉ において 3nm 付近で中性子線よりも明確なピークが検出された他、YbTa₃O₉ においても 4 nm 付近に微弱ながらピークが認められた。中性子線回折では酸化物イオン副格子、X 線回折の場合はカチオン副格子における散乱を主に反映していることから、 RTa_3O_9 におけるナノサイズの界面においては、酸化物イオン副格子と比べて、カチオン副格子の方が周期性が高い構造を有することが予測される。

なお、今回の中性子線小角散乱実験で得た回折図形は、特に $q = 1 \sim 6 \text{ nm}^{-1}$ の範囲、即ち $d = 1 \sim 6 \text{ nm}$ の範囲で細かなピークが多数発生している。上記予測を明確にするために、ナノドメイン界面検出に適した中性子線照射条件を再検討した上で、再度測定を試みる必要がある。

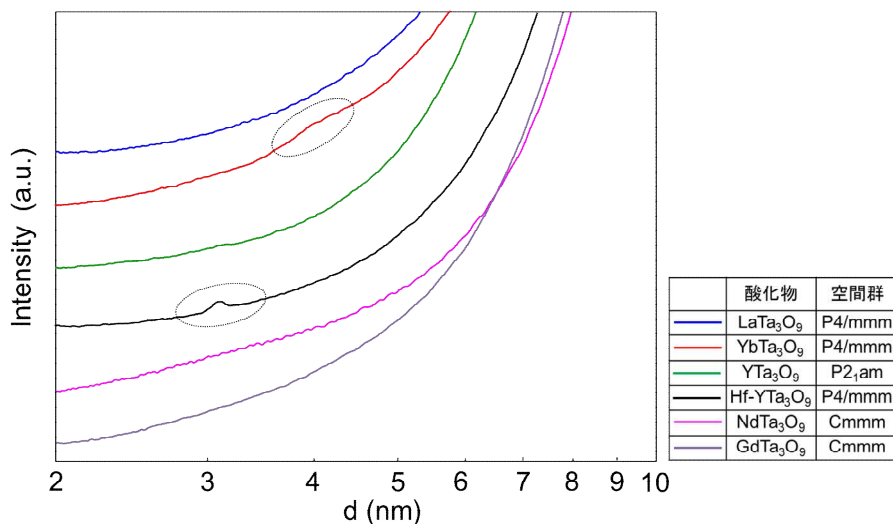


図 2 (参考) 放射光施設 (あいち SR) の小角 X 線散乱装置で取得した RTa_3O_9 粉末の回折図形 (d 値)

4. Conclusion

RTa_3O_9 の中性子線小角散乱結果を X 線回折と照合することにより、 RTa_3O_9 におけるナノサイズの界面においては、酸化物イオンと比べてカチオン副格子の方が周期性が高い構造を有することが示唆された。今後、 RTa_3O_9 のナノドメイン界面検出に適した中性子線照射条件を再検討・測定すると共に、BL01 にて取得した RTa_3O_9 の非弾性中性子散乱結果とも照合することにより、 RTa_3O_9 におけるナノドメイン構造と低熱伝導性発現機構の解明を進める。

5. References

- [1] T. Ogawa, T. Matsudaira, D. Yokoe, E. Kawai, N. Kawashima, C. A. J. Fisher, Y. Habu, T. Kato, S. Kitaoka, Spontaneously formed nanostructures in double perovskite rare-earth tantalates for thermal barrier coatings, Acta Mater., 216, 117152 (2021).