

小角散乱によるカチオン欠損型ペロブスカイトの構造解析(その2)

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 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。なお、 $YbTa_3O_9$ および Hf-doped YTa_3O_9 は、合成後の熱処理において、通常の徐冷 ($5^\circ C/min$ で降温)により正方晶構造 ($P4/mmm$) となるが [1, 2]、急冷処理 ($1300^\circ C$ から水冷)を行った場合は、共に直方晶構造 ($P2_1am$)となることがわかっており、これらの急冷処理試料も評価対象とした。

BL20 (iMATERIA) において、小角および低角のバンクにて、照射時間を 2h に統一の上、中性子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ピークの存在を評価した。

3. Results

中性子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ピークを評価した。図 1 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。

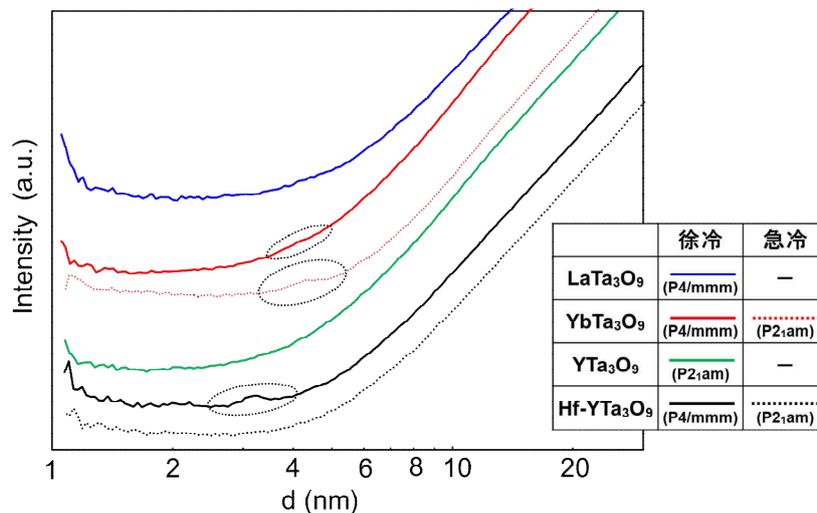


図 1 BL20 (iMATERIA) の小角(SA)バンクから得られた RTa_3O_9 粉末の回折図形

YbTa₃O₉ (徐冷、P4/mmm)、YbTa₃O₉ (急冷、P2₁am)、Hf-doped YTa₃O₉ (徐冷、P4/mmm)において、図中楕円マークで示す位置において、曲率が変化している部分が認められた。

一方、今回評価した試料の中で、TEMによりナノサイズ界面が確認されたのもこの3試料のみであることから、小角散乱実験により RTa₃O₉ におけるナノドメインの存在が検出可能であることが検証された。この中性子小角散乱によるナノドメイン界面の検出ピークの大きさは、Hf-doped YTa₃O₉ (徐冷) > YbTa₃O₉ (急冷) > YbTa₃O₉ (徐冷) の順になっていることが明らかとなった。

この小角散乱実験はXRDでも実施している。図2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照射の条件で測定した結果を示す。XRDでも、中性子で検出された3種類の試料において、ナノドメイン界面に相当する回折ピークが検出された。さらに、YbTa₃O₉において、(徐冷)および(急冷)の回折ピークの大小関係が、中性子とXRDとで逆転していることが明らかとなった。

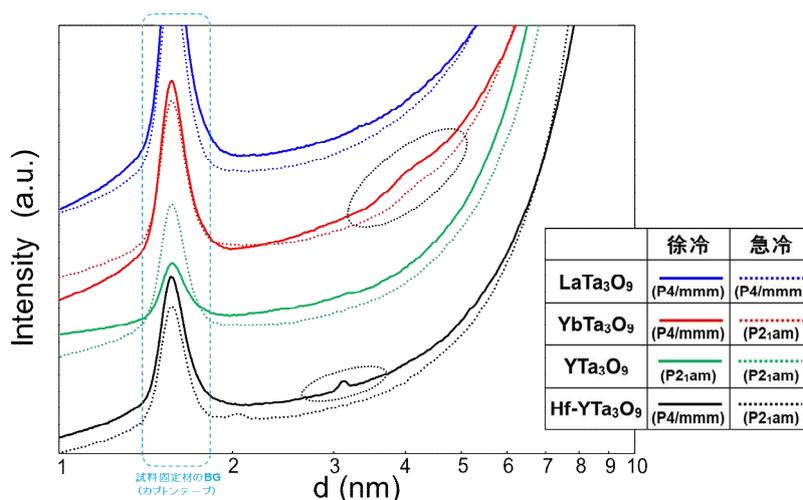


図2 (参考) 放射光施設(あいちSR)の小角散乱装置で取得した RTa₃O₉ 粉末の回折図形

以上の知見から、徐冷処理で得られた正方晶構造(P4/mmm)のYbTa₃O₉およびHf-doped YTa₃O₉はカチオン副格子の変調構造を反映しているのに対して、急冷処理で得られた直方晶構造(P2₁am)のYbTa₃O₉は、アニオン副格子の変調構造が支配的なナノサイズのドメイン界面が形成されていることが予測される。

4. Conclusion

RTa₃O₉の中性子小角散乱結果を放射光XRDと照合することにより、RTa₃O₉におけるナノサイズの界面においては、カチオン副格子、あるいは酸化物イオン副格子のそれぞれの変調構造を反映した構造を有する可能性がある可能性が示唆された。今後、BL01によるRTa₃O₉の中性子非弾性散乱実験も継続して小角散乱実験結果と照合・検討することにより、RTa₃O₉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 et al., Spontaneously formed nanostructures in double perovskite rare-earth tantalates for thermal barrier coatings, Acta Mater., 216, 117152 (2021).
- [2] E. Kawai et al, Controlling the nanostructure and thermal properties of double-perovskite rare-earth tantalates by elemental doping, Scripta Mater. 210, 114408 (2022).