

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酸化物群として、結晶学的に多くの欠損サイトを有するカチオンサイト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-ABF により 2~3 nm の周期で濃淡が観察された[1]。これは軽元素である酸化物イオン配列が周期的に変化することを示唆するものであるが、これがフォノン散乱にどう作用しているかは明らかではない。そこで、中性子線回折実験により酸化物イオンに着目した構造データを取得し、結晶格子内におけるフォノン散乱や熱伝導特性に及ぼす影響について検討した。

2. Experiment

RTa_3O_9 ($R=La, Yb$) 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、背面、 90° 、低角(LA15、25、35)の5種類のバンクにて中性子線回折データを取得の上、Z-code を用いたマルチバンクリートベルト解析により構造解析を実施した。

3. Results

図1に、背面バンクにて取得した $LaTa_3O_9$ および $YbTa_3O_9$ の中性子線回折図形を示す。 $LaTa_3O_9$ では、シャープな $LaTa_3O_9$ 単一相の回折パターンが得られ、マルチバンクリートベルト解析の結果、空間群 $P4/mmm$ に帰属する正方晶構造であることが検証された。得られた格子定数 ($a=3.91685(1)$ Å、 $c=7.91298(3)$ Å) も文献値 ($a=3.91858(2)$ Å、 $c=7.91320(5)$ Å、[2]) とほぼ合っていることを確認した。

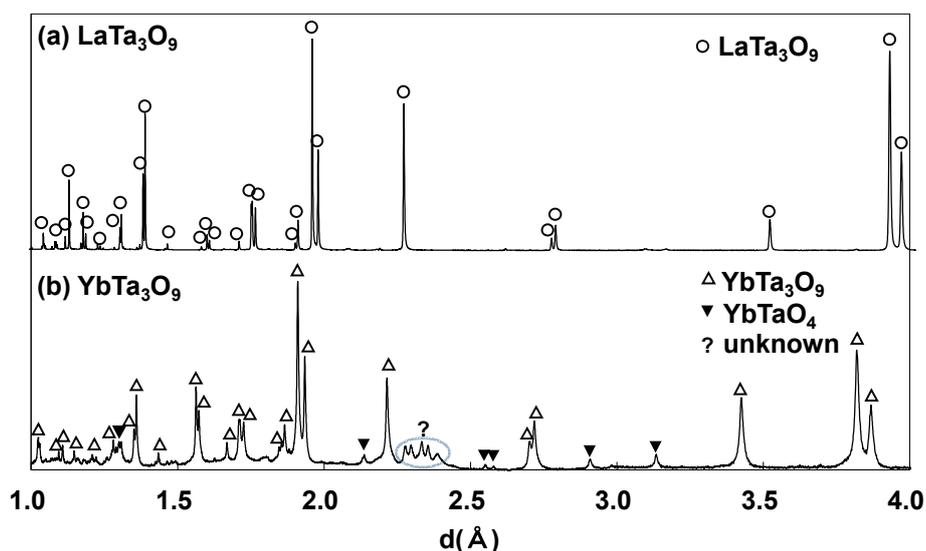


図1 $LaTa_3O_9$ および $YbTa_3O_9$ の中性子線回折図形 (背面バンクデータ)

表1に、 $LaTa_3O_9$ のリートベルト解析で得たその他のパラメータを示す。解析品質 (表1(a)) については、いずれのバンクにおいても良好な指標値が得られた。また、 $LaTa_3O_9$ の非等方性原子変位パラメータ (表1(b)) は比較的小さく、酸化物イオンの格子位置のずれも少ないことが明らかとなった。我々

の第一原理計算によれば、ナノドメインが形成かつ R のイオン半径が小さい YbTa_3O_9 では、格子を構成する TaO_6 八面体の傾斜が大きいのに対して、ドメインが形成されず R のイオン半径が大きい LaTa_3O_9 では八面体傾斜が小さいことが予測されており [1]、 LaTa_3O_9 について、この予測を裏付ける結果を得た。

表 1 LaTa_3O_9 の中性子線マルチバンクリートベルト解析結果

(a) Goodness-of-fit indicator, Reliability factors							(b) Anisotropic displacement parameters (U_{ii})			
Bank	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)	U_{11} (\AA^2)	U_{22} (\AA^2)	U_{33} (\AA^2)	
BS	6.1501	7.8552	6.7286	1.2773	7.6425	5.7985	La (1c)	0.0046 (3)	0.0046 (3)	0.0060 (5)
LA15	5.8973	8.8755	10.3618	1.5050	7.9146	11.5224	Ta (2g)	0.0032 (1)	0.0032 (1)	0.0062 (3)
LA25	5.6588	6.1895	5.1335	1.0938	3.5144	5.9873	O1 (1a)	0.0199 (5)	0.0199 (5)	0.0010 (4)
LA35	8.8870	6.7072	4.7753	0.7547	3.8335	4.5348	O2 (1b)	0.0192 (4)	0.0192 (4)	0.0010 (4)
90°	9.9831	8.7063	6.6133	0.8721	4.3729	4.4829	O3 (4f)	0.0146 (3)	0.0008 (2)	0.0154 (3)

一方、 YbTa_3O_9 は単一相粉末の合成が困難であることが報告されており [2]、本研究でも若干量の未反応 YbTaO_4 が共存している (図 1(b))。さらに、 $d=2.3$ \AA 付近に数個連なった回折線が検出された。これらは通常の XRD では検出されず相同定も不可能であり、 YbTa_3O_9 の変調構造等の特異性を反映している可能性がある。 YbTa_3O_9 以外の回折線を含む場合、多相解析を行う必要があり、種々条件にて試行したが、良好な解析結果を得るには至らなかった。そこで、低角バンク (LA15) による回折図形に注目した。図 2 に示すように、 YbTa_3O_9 の場合のみ 40 \AA 付近に軽微ながらピークが存在し、酸化物イオン配列がナノオーダーで周期的に変化する面間隔を反映していると考えられる。しかし、低角バンクでは LA15 でも測定上限が 46 \AA であるので、ピーク全体の解析には中性子線小角散乱実験が有効と期待される。

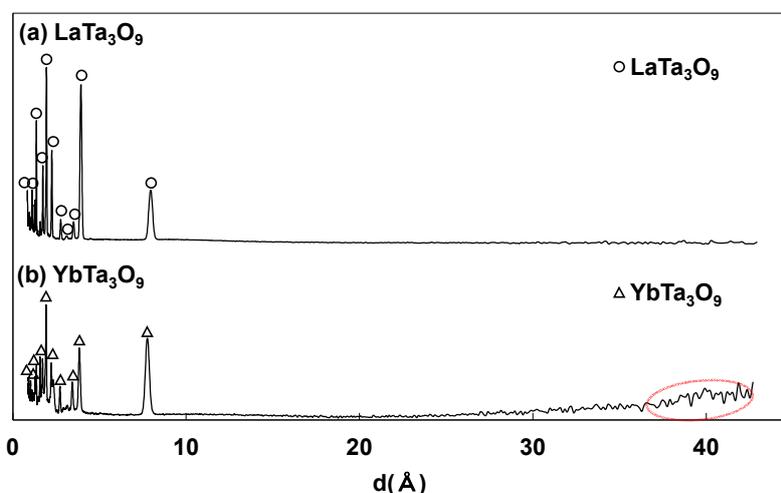


図 2 LaTa_3O_9 および YbTa_3O_9 の中性子線回折図形 (低角(LA15)バンクデータ)

4. Conclusion

LaTa_3O_9 および YbTa_3O_9 粉末の中性子線回折データを取得の上、マルチバンクリートベルト解析を実施した。 LaTa_3O_9 では格子位置のずれが小さく、 TaO_6 八面体の傾斜が小さい正方晶構造 ($P4/mmm$) を有することを裏付ける結果であった。一方、 YbTa_3O_9 は異相等が共存し、構造解析は困難であったが、低角バンクデータより約 40 \AA の周期で酸化物イオン配列が変化することを示唆する結果を得た。

今後、中性子線による小角散乱実験を実施することにより、 $R\text{Ta}_3\text{O}_9$ におけるナノサイズの周期構造形成の支配因子を明らかにすることが重要であると考えられる。

Reference [1] 北岡ら, FC Report, 38 (2020) 60-65., [2] Q. Zhou, et al., Chem. Mater., 20 (2008) 6666–6676.