



Yb₂TiO₅の構造解析データの取得

田中誠，松本潮，小川貴史，松平恒昭，河合江美，川島直樹，北岡諭
一般財団法人 ファインセラミックスセンター

キーワード：Yb₂TiO₅，欠陥蛍石型構造，パイロクロア構造

1. 背景と研究目的

SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料 (SiC/SiC) は軽量かつ耐熱性に優れるため次世代航空機エンジンの高温部材として期待されているが，高温の酸素や水蒸気を含む燃焼ガスに対する耐食性に劣る．したがって，SiC/SiC を適用するには，燃焼ガスとの反応を妨げる環境遮熱保護膜を用いる必要がある．蛍石型構造を有する希土類酸化物は，低熱伝導かつ水蒸気腐食耐性に優れていることから，環境保護膜の候補材料として注目されている．中でも，不規則構造の Yb₂TiO₅ は結晶内に多くの空孔が存在するため，パイロクロア構造よりも低熱伝導になることが知られている．近年，Shlyakhtina らは，Yb₂TiO₅ 焼結体の冷却速度を低下させると，未知の超格子ピークが観測されることを報告した.[1] 超格子ピークの存在は低温構造の存在を示唆する．しかしながら，それ以上の解析には成功しておらず，未知構造の特定には至っていない．低温構造の存在は，大きな温度変化を伴う熱サイクルにおいて，膜構造の不安定化を引き起こす原因となる可能性があるため，その構造を特定し，発現温度域を明確にすることが必要である．本研究では，高温アニールの後，比較的遅い速度で徐冷することで，低温構造を有する Yb₂TiO₅ 粉末を作製し，粉末 X 線回折を取得し，構造解析を行った．

2. 実験内容

噴霧熱分解法により Yb/Ti = 2.05 組成の Yb₂TiO₅ 粉末を合成後，1673 K から 1 K/h で徐冷して得られたサンプルを用いて，放射光 X 線回折を実施し，急冷サンプルの X 線回折と比較した．

3. 結果および考察

取得した X 線回折結果を図 1(Quench, Slow cooling)に示す．取得した X 線回折ピークは全て鋭く，結晶性の高い粉末が得られていることが確認できる．急冷サンプルの X 線回折ピークは全て蛍石型に由来しており，長周期構造として不規則構造であることが分かる．一方で，徐冷サンプルにおいては，パイロクロア型構造の存在を示すピークに加え，3 本の未知ピークが認められる．これら未知のピークは Yb₂TiO₅ 低温構造の特徴と考えられる．この結果から，サンプルの冷却速度を低速化することにより，Yb₂TiO₅ は不規則構造から規則構造へと転移したものと推測できる．これは先行研究の報告とも合致する．低温構造の構造的特徴を調べるため，第一原理計算や遺伝的アルゴリズムを用いて低エネルギー構造を探索した．得られた 4 個の構造 (No.1-No.4)について，X 線回折シミュレーションを実施した結果を図 1 に示す．No. 1, No. 2 および No. 3 の構造は複数の低角ピークの存在が認められるものの，3 本のピーク強度比は観測値には対応していない．一方で，No. 4 は 3 本の未知ピークを再現する結果が得られており，No. 4 の構造が低温構造の候補構造と考えられる．

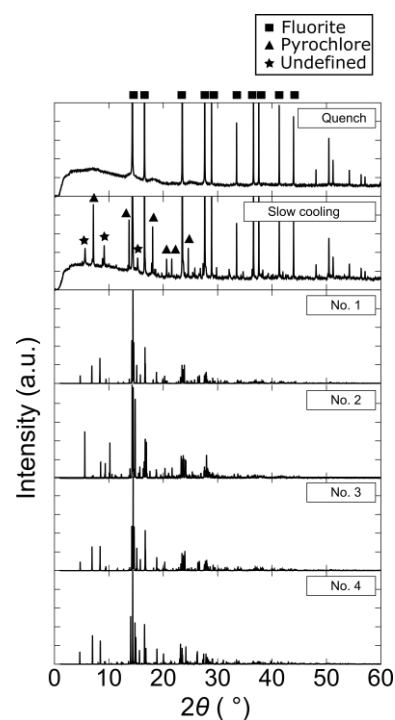


図 1. (Quench) 急冷したサンプル，(Slow cooling)徐冷したサンプル，(No. 1) 6 カチオン単位胞における低エネルギー構造，(No. 2) 9 カチオン単位胞における低エネルギー構造，(No. 3) 12 カチオン単位胞における低エネルギー構造，(No. 4) 18 カチオン単位胞における低エネルギー構造の X 線回折図．

4. 参考文献

1. A. V. Shlyakhtina, D. A. Belov, S. Yu. Stefanovich, and L. G. Shcherbakova, Russ. J. Electrochem. 47, 661 (2011).