



小角散乱による RTa_3O_9 の構造解析

松平恒昭、小川貴史、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：遮熱コーティング、カチオン欠損型ペロブスカイト、ナノドメイン界面、熱伝導率

1. 背景と研究目的

航空機エンジン等の高温部材として使用されている Ni 基超合金の適用温度を高めるには、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、結晶内で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欠損型ペロブスカイト酸化物 (RTa_3O_9 , R : 希土類元素) 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 種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 2~4 nm の周期で濃淡が観察された^[1]。また、 R 種を変化させて評価した結果、 R 種のイオン半径が小さく、かつ正方晶構造 ($P4/mmm$) を有する場合にナノドメイン界面が形成される傾向が得られつつある。しかし、TEM 等にて多種試料の調製・評価を行うには膨大な時間と労力を要する。

そこで、比較的簡便な小角散乱実験により、ナノサイズ周期構造の面間隔に相当する回折ピークの分析を試み、 R 種や結晶構造等の、 RTa_3O_9 周期構造形成に及ぼす支配因子を明らかにすることとした。

2. 実験内容

$LaTa_3O_9$ 、 $YbTa_3O_9$ 、 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、合成後の熱処理において、通常の徐冷 ($5^\circ C/min$ で降温) の他に、急冷処理 ($1300^\circ C$ から水冷) で得られる高温相についても評価した。

8S3 ビームラインを用いて 20min 照射の条件で小角散乱データを取得し、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を評価・検討した。

3. 結果および考察

R 種のイオン半径が小さく、かつ徐冷により正方晶構造 ($P4/mmm$) となる $YbTa_3O_9$ と Hf-doped YTa_3O_9 のみ、3~4nm 付近にナノドメイン界面に相当する回折ピークが認められた。特に Hf-doped YTa_3O_9 の回折ピークは明瞭で、規則性の高いナノドメイン界面が形成されると考えられる。

一方、 $YbTa_3O_9$ と Hf-doped YTa_3O_9 を急冷した場合、共に直方晶構造 ($P2_1am$) の高温相が得られる。両者の nm オーダーの回折ピークを比べると、共通して急冷により微弱になる傾向であった。また、Hf-doped YTa_3O_9 の場合は、急冷により d 値が低い値にシフトした。高温で消失したナノドメイン界面の、急冷に伴う再形成過程が $YbTa_3O_9$ と Hf-doped YTa_3O_9 とで異なる可能性があり、今後、TEM 観察等により原因の解明を進める。

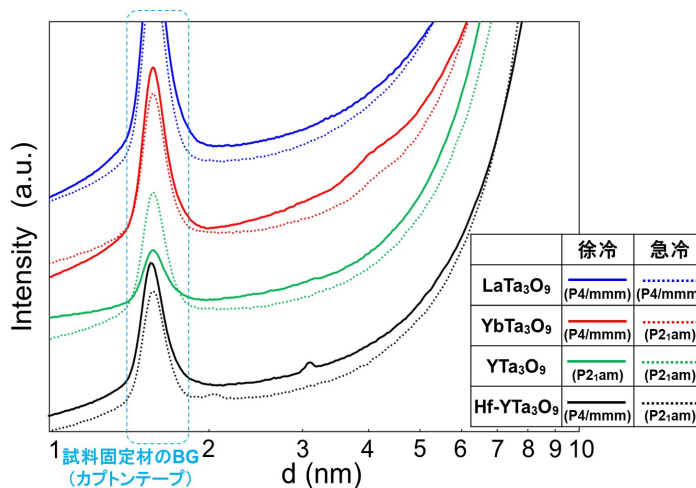


Fig. 1 RTa_3O_9 の回折強度と d 値との関係
(8S3 ビームライン、8.2 keV)

4. 参考文献

- [1] T. Ogawa et al, Spontaneously formed nanostructures in double perovskite rare-earth tantalates for thermal barrier coatings, Acta Mater., 216, 117152 (2021).