

高速重イオン照射が誘起するパイロクロア相の 不規則化とイオン伝導

大阪公立大学 工学研究科 吉岡 聰

Order-Disorder Transition in Pyrochlore Induced by Swift Heavy Ion Irradiation and its
Effect on Ionic Conductivity

Satoru Yoshioka

Faculty of Engineering, Osaka Metropolitan University

Zr系パイロクロア化合物の不規則度を高速重イオン照射によって制御し、イオン伝導性の向上を試みた。希土類イオンによって不規則度が異なることに注目し、組成、イオン照射量をパラメータとして試料を作製した。微細構造観察にはX線吸収分光(XAFS)法を用いた。イオン照射によって、 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ではZr L_3 -edge 吸収端微細構造(XANES)のスペクトルが明瞭に変化した。これらの変化は、Zr配位環境が6配位から8配位へ変化することを示すものであり、これまでXRD等で報告されている変化を支持する結果である。Zr L_3 -edge XANESは、希土類 L_3 -edge XANESと比較しても局所構造変化に非常に敏感であり、構造解析手段として有効である。

To improve ionic conductivity, we conducted modification and structural analysis of pyrochlore compounds with the formula $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. The order-disorder transitions in these pyrochlores were induced by swift heavy ion irradiation. The local structures of samples were investigated using X-ray absorption near edge structure. Zr L_3 -edge XANES spectra of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ showed clear change after irradiation. The spectral changes indicated that coordination number of Zr partially change from 6 to 8, which is consistent to the order-disorder change from pyrochlore to defect fluorite structures.

1. はじめに

二種のカチオン(A: +3価, B: +4価)及び酸素から構成されるパイロクロア構造化合物 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ は、高イオン伝導性や低熱伝導性等を示し、機能材料への展開が期待されている。また、組成式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ には、このパイロクロア構造の他に欠損型蛍石構造がある。2種の構造は密接に関係し、カチオンA及びBが規則的に配列したパイロクロア構造と、A及びBが不規則化した蛍石構造と捉えることができる。アニオンの酸素についても、蛍石構造では欠損(格子点の12.5%)が不規則的であるのに対し、パイロクロア構造中では、規則化した空位とみなされる。すなわちカチオン及び酸素空孔の規則-不規則変化である。さらに近年、この不規則構造の中にも中距離秩序を有したウェーバーライト構造が報告され、局所構造の観点でも非常に注目される物質群である^[1,2]。

パイロクロア化合物のうち希土類(La~Gd)-ジルコニウム(Zr)系では、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に比べ、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ や $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が高いイオン伝導性を示す。それらの構造解析では、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で

の不規則度が低く、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ や $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の不規則度が高い。これらの微細構造とイオン伝導物性の結果は、カチオン及び酸素空孔の規則-不規則化状態がイオン伝導性に密接に関与していることを示唆している^[3]。すなわち、不規則度の制御によってイオン伝導度の向上が期待される。固体酸化物燃料電池への搭載に向け、パイロクロア構造の酸化物イオン伝導性の向上が望まれている。この要請に微細構造の観点で応えるには、カチオン、酸素欠損の不規則度のプロセス制御が重要である。

大型の加速器を用いて、数 MeV から数 GeV という高エネルギーを有す高速重イオンをセラミックスに照射すると、電子励起によってイオンからセラミックに対してその膨大なエネルギーが付与され、電子-格子のカップリングにより局所的な温度が数千度に上昇する。イオンはセラミックス中を $\sim 10\mu\text{m}$ 程度の深さまで進行し、セラミックスは、鉛直面内に数~数十 nm 半径を熔融し、その後急冷凝固する。このような高温からのクエンチプロセスは、準安定的な結晶の合成ツールとして活用できる。

X線吸収分光(XAFS)法は、配位環境などに敏感な局所構造観察手法であり、元素選択性に優れることから、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ のように複数のカチオン元素を含む物質の構造解析には有用である。申請者はこれまでに MgAl_2O_4 や ZnAl_2O_4 などの複合酸化物に高速重イオンを照射し、それによるカチオンの不規則化を XAFS により観察している^[4,5]。

本研究では、パイロクロア化合物の不規則度を高速重イオン照射によって制御し、イオン伝導性の向上を目指した。不規則度が低いパイロクロア化合物に注目し、高速重イオンを照射することで不規則度の増加を試みた。さらに、微細構造観察とイオン伝導度の計測を行い、両者の相関の抽出を計画した。本報告書では、特に、組成による規則・不規則構造の違い、イオン照射による局所構造の変化の解析について報告する。

2. 実験方法

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 化合物は、出発原料 Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) と ZrO_2 を秤量・混合し、100 MPa の静水圧で成型した。電気炉を用いて 1500°C 、12 時間、大気中で焼結し、ペレット形状の $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 試料を得た。イオン照射および分析実験のため、焼結試料を $5\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ のサイズに切り出した。

高速重イオン照射実験は、図 1 に示すように日本原子力研究開発機構のタンデム加速器、ビームライン H1 で行い、イオン種は Xe とし、エネルギーは 100 MeV 及び 200 MeV とした。照射線量は $3 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ から $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ までの比較的照射量から高照射量までの場合を選択した。照射実験は、室温・真空下で行った。

結晶相の同定は、粉末 X 線回折(XRD)測定により行った。Cu $K\alpha$ 線を X 線源とする X 線回折装置(Smart Lab)を用いた。カチオンの局所構造分析には、X 線吸収分光法(XAFS)を用いた。XRD 及び XAFS 実験は常温・常圧で行った。



Fig.1 Photograph of beamline H1 at the JAEA tandem accelerator facility.

3. 結果及び考察

100 MeV Xe イオンを照射した $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の XRD パターンを図 2 に示す. イオン未照射試料の XRD パターンでは, 3 種の組成の全てのピークがパイロクロア構造に帰属された. パイロクロア構造に特徴的なピークである (331) ピークの強度は Sm, Eu, Gd の試料の順番に高くなっている. この結果は, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の順番にカチオン規則度が高いことを示し, これまでの報告と一致する [6].

高速重イオンを照射した試料では, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ いずれの場合でも, 照射量の増加に伴ってパイロクロア構造の規則性を示す (331) などの奇数指数の回折ピークの強度が減少した. すなわちイオン照射によるカチオン不規則化の進行が示唆される. さらに, (222) ピーク付近を拡大した図 3 では, 3 種の組成いずれの試料でも, 照射量が $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の場合に (222) ピークが高角度方向にシフトしている. この変化は結晶格子の収縮を示し, さらにピークの強度減少や半価幅増大がみられるため, 結晶格子に乱れが生じていることが示唆される.

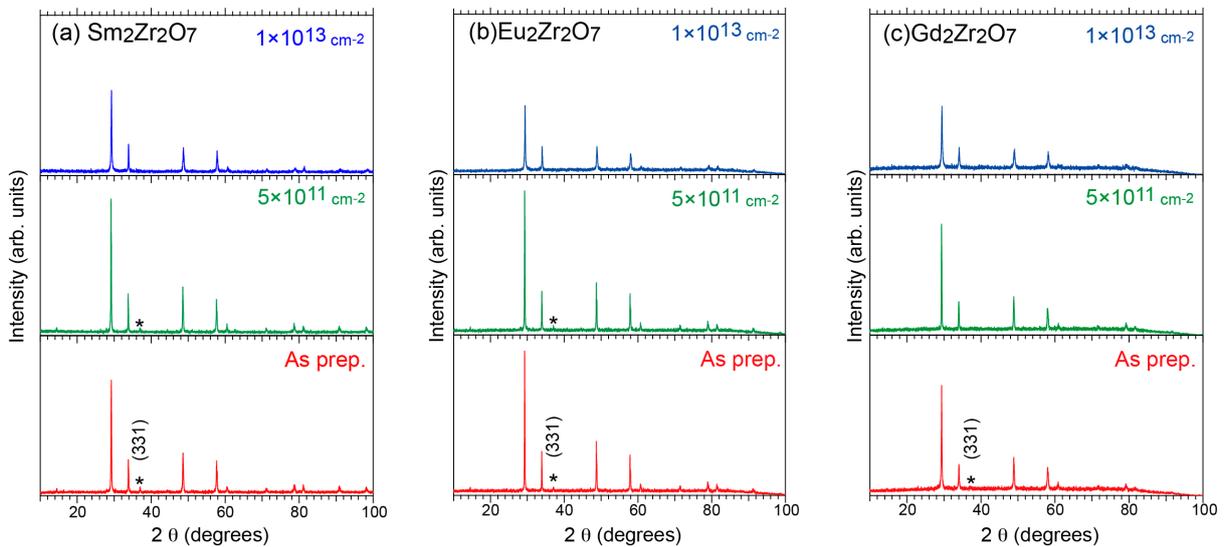


Fig. 2 Powder XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ before and after irradiation with 100 MeV Xe at the indicated fluences.

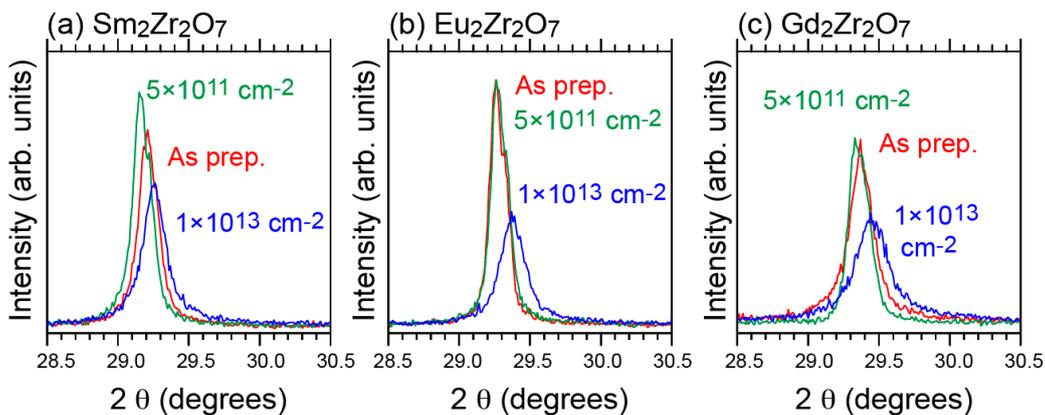


Fig. 3 The enlarged view of the 2θ range of 28.5-30.5 degrees from Figure 2

図4に100MeV Xe イオン照射前後の $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のZr L_3 -edge XANESを示す. いずれの L_3 スペクトルも2本のピークで構成され, これらは t_{2g} と e_g に帰属される. イオン照射前の試料のスペクトルについて, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ では2本のピーク強度は同じであるが, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ では高エネルギー側のピーク強度が高い. Zr配位数と t_{2g} と e_g の2本のピーク強度の関係はこれまでも注目され, Zr配位数が既知の標準試料とそのスペクトルから定性的な解釈が行われている^[7]. Zrが6配位の場合, 第一, 第二ピークがほぼ同じ強度を示す一方で, 8配位では第二ピーク強度が増加する. パイロクロア構造ではZrは6配位に位置するため, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ でのZr L_3 -edgeスペクトルの第一, 第二ピーク強度比もその局所構造の報告を指示する結果である.

イオン照射を実施した試料のZr L_3 -edgeスペクトルは, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の組成でも第二ピークの強度の増加が明らかである. このようなスペクトル変化は, パイロクロ

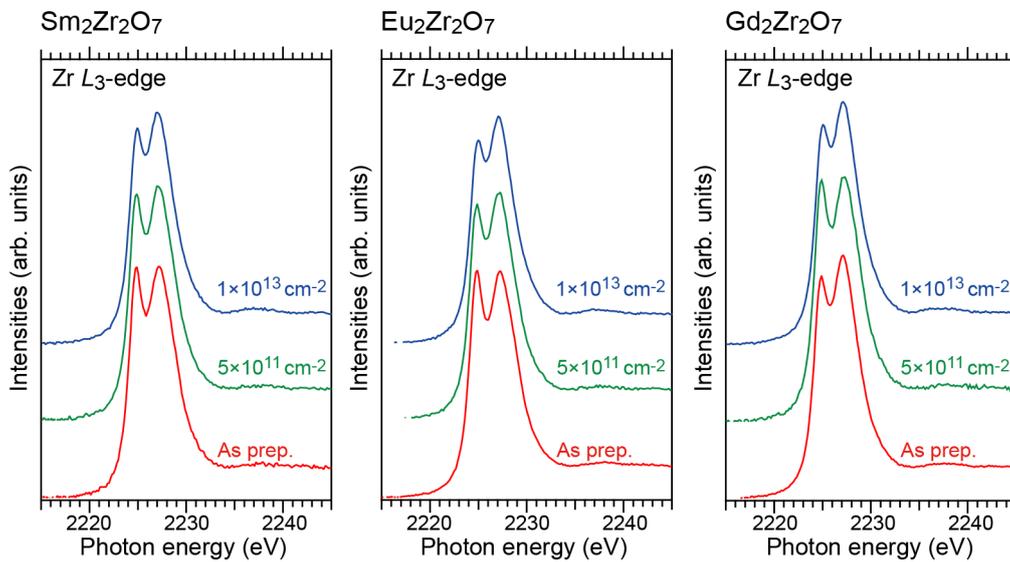


Fig. 4 Zr L_3 -edge XANES spectra of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ before and after irradiation with 100 MeV Xe at the indicated fluences.

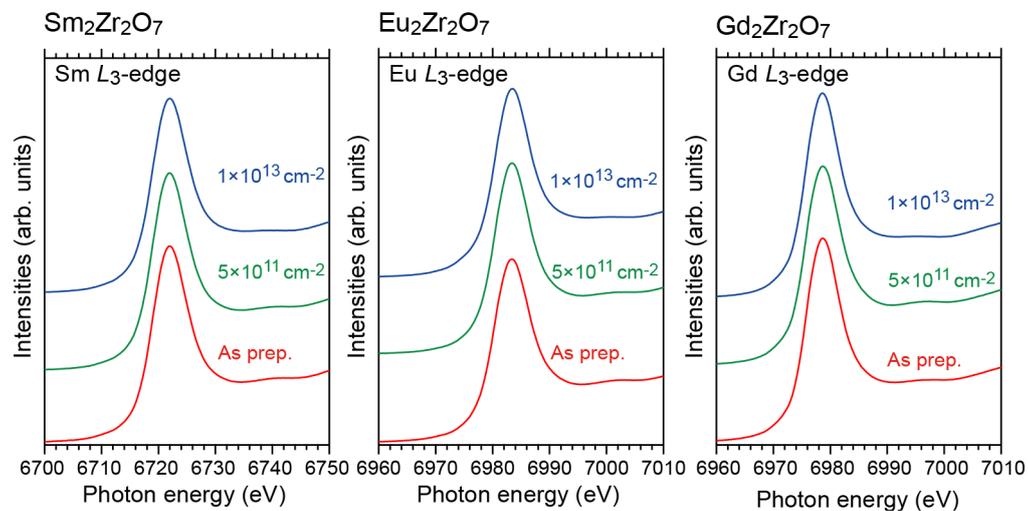


Fig. 5 Ln L_3 -edge XANES spectra of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ before and after irradiation with 100 MeV Xe at the indicated fluences.

ア構造で6配位を占めるZrの一部が8配位を占めるSmやEuとの間でサイト交換を生じ、配位数が増加した結果と示唆される。この局所構造変化は、カチオンの不規則化でのパイロクロア構造から欠陥蛍石構造への変化であり、XRD測定においてイオン照射後にパイロクロアに特徴的ピークである(331)ピークなどが消失したことで良い一致を示している。

一方、Ln L_3 -edge XANES (Ln=Sm, Eu, Gd)では、イオン照射前後でスペクトルに大きな変化が見られなかった。これは、Lnの配位環境がパイロクロア構造及び欠陥蛍石構造のどちらでも8配位であり、結晶相変化に際して局所構造が大きくは変化しなかったことに起因すると考えられる。

ウェーバーライト構造を検討するには、今後はモデル構造のXANES理論スペクトルによる解析を行うなどの必要があり、研究を継続している。

4. 結論

$A_2B_2O_7$ 型化合物(A=Sm, Eu, Gd, B=Zr)の局所構造をXANES法及びXRD法を用いて評価した。Zr L_3 -edge XANESでは希土類元素Aの違いやイオン照射によって、スペクトルが変化した。それらの変化は、Zrの配位環境変化を示すものであり、パイロクロア構造-欠陥蛍石構造間のカチオン規則不規則転移での局所構造変化を捉えている。一方、希土類元素Aでの L_3 -edge XANESはイオン照射によるスペクトル変化は見られなかった。Zr L_3 -edgeが局所構造変化に非常に敏感であり、観察手法として有効であることが示された。

5. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] J. Shamblin, M. Feygenson, J. Neufeind, C. L. Tracy, F. Zhang, S. Finkeldei, D. Bosbach, H. Zhou, R. C. Ewing, M. Lang, *Nature Mat.*, 15, 507 (2016)
- [2] U. Matsumoto, T. Ogawa, S. Kitaoka, H. Moriwake, I. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 124, 20555 (2020)
- [3] H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, K. Nomura, *Solid State Ionics* 158, 359 (2003)
- [4] S. Yoshioka, K. Tsuruta, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, S. Takeharau, Y. Oba, N. Ishikawa, E. Kobayashi, K. Okudaira, *J. Am. Ceram. Soc.*, 103 (8), 4654 (2020)
- [5] S. Yoshioka, K. Tsuruta, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, N. Ishikawa, E. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (7), 4962 (2018)
- [6] G. Sattonnay, C. Grygiel, I. Monnet, C. Legros, M. Herbst-Ghysel, L. Thome, *Acta Mater.* 60, 22 (2012)
- [7] P. E. R. Blanchard, R. Clements, B. J. Kennedy, C. D. Ling, E. Reynolds, M. Avdeev, A. P. J. Stampfl, Z. Zhang, L. Y. Jang, *Inorg. Chem.* 51, 13237 (2012)