

16H-SiAlON の不規則構造モデルと電子密度分布

(名工大院) ○鈴木 裕麻・坂野 広樹・浅香 透・福田 功一郎

【緒言】サイアロンポリタイポイド化合物は、化学組成が一般式 $(\text{Si}, \text{Al})_m(\text{O}, \text{N})_{m+1}$ で表される一連の化合物群である (m は整数) [1]。各相は Ramsdell 表記に従い、六方格子の c 軸方向への多面体層の積層数とブラベー格子の種類から $2mH$ または $3mR$ と表される [2]。本研究グループでは $8H$ と $15R$ 、 $12H$ 、 $27R$ の結晶構造を報告した。さらにアロンポリタイポイド ($\text{Al}_m\text{O}_3\text{N}_{m+1}$) では、 $21R$ と $20H$ 、 $27R$ の結晶構造を決定している。本研究では、未だに詳細な結晶構造が不明な $16H$ -SiAlON の合成に成功し、X 線粉末回折法 (XRPD) および透過型電子顕微鏡法 (TEM) を併用して結晶構造を解明した。

【実験方法】出発原料として Si_3N_4 と Al_2O_3 、 AlN 、 Eu_2O_3 の試薬を所定比で混合し、窒素雰囲気中で焼成した。得られた焼結体は $16H$ と $21R$ 、 $27R$ -SiAlON から成る多結晶体で、これらの結晶粒子間に Eu_2O_3 に富む非晶質相が存在した。焼結体の一部を粉砕し、XRPD パターンを収集した。さらにエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) を装備した走査型電子顕微鏡 (SEM) で試料表面の微細組織を観察した。TEM で制限視野電子回折 (SAED) パターンと、これに対応する格子像を取得し、EDX で化学組成 (Si と Al のモル比) を決定した。

【結果と考察】 $16H$ -SiAlON の SAED パターンは六方格子 ($a = 0.31 \text{ nm}$ 、 $c = 4.3 \text{ nm}$) で指数付けが可能であった。化学組成は $\text{Si}_{0.39(2)}\text{Al}_{7.61(2)}\text{O}_{2.61(2)}\text{N}_{6.39(2)}$ と決定した。空間群を $P6_3/mmc$ と仮定し、チャージフリップング法で初期構造モデルを導出した。(Si, Al)4 席と (Si, Al)5 席には位置不規則性が認められ、分割原子モデルを採用した。最大エントロピー法 (MEM) と MEM に基づくパターンフィッティング法を用いて、3 次元電子密度分布を決定した。電子密度の極値が構造モデルの原子位置と良い一致を示すことから (Fig. 1)、構造モデルの妥当性が確認できた。

一連のサイアロンポリタイポイド化合物は、「規則構造を有し、擬対称要素で関係づけられる複数の分域」から構成されると考えられる。 $16H$ -SiAlON の不規則構造モデルでは、(Si, Al)4B 席と (Si, Al)5 席間の距離が、他の (Si, Al) 席間の原子間距離に比べて異常に短い。分割した (Si, Al) 席の席占有率を手掛かりに、合理的な原子間距離を示す 4 種類の規則構造モデルを構築した (Fig. 2)。不規則構造モデルの空間群は対称中心をもつ $P6_3/mmc$ であるが、分域の原子配列は対称中心をもたない空間群 $P6_3mc$ に属する。そのため、二組の分域 (Fig. 2 の Model I と II、または Model III と IV) は擬対称要素の対称中心によって互いの原子配列が同位する。

【参考文献】 [1] K. H. Jack, *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 1135. [2] E. Parthé, in: *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach Science Publishers (1964) p. 109.

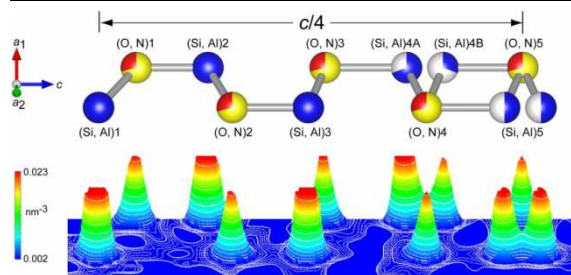


Fig. 1 A bird's eye view of electron densities up to 22.8% of the maximum (0.023 nm^{-3}) on the plane parallel to (110) (lower part) with the corresponding atomic arrangements (upper part).

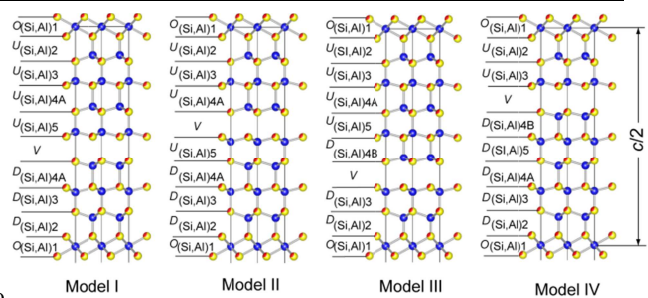


Fig. 2 Four distinct types of substructures (I, II, III and IV) with ordered atom arrangements viewed along [110].