

X線粉末回折データからの結晶構造と微細組織の解析を  
基軸とする無機材料設計

Inorganic materials design based on crystal-structure and  
microtexture analyses from X-ray powder diffraction data

平成 29 年 12 月

坂野広樹

## 目次（開始ページ番号）

第1章 緒言 (p. 1)

第2章  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の相転移挙動と 298K と 573 K での構造モデルの解析 (p. 4)

第3章  $[\text{GeO}+1/2\text{O}_2]$ 混合ガスと  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  無配向多結晶体間での反応拡散による高配向アパタイト型ゲルマン酸ランタン多結晶体生成の速度論 (p. 34)

第4章 20H-AlON ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) の合成と不規則構造の解析 (p. 52)

第5章 15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) の不規則構造と電子密度分布の解析 (p. 73)

第6章 27R-SiAlON ( $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{10-x}$ ,  $x\sim 1.9$ ) の不規則構造と電子密度分布の解析 (p. 88)

第7章 8H-SiAlON ( $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{5-x}$ ,  $x\sim 2.2$ ) の不規則構造と電子密度分布の解析 (p. 108)

第8章 12H-SiAlON ( $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ ) の不規則構造と電子密度分布の解析 (p. 126)

第9章 総括 (p. 142)

謝辞 (p. 145)

## 第1章 緒言

### 1.1. 結晶性セラミックス材料の不規則構造

セラミックス材料の開発において、結晶構造を正確に表現した構造モデル（結晶系や格子定数、理論密度、配位多面体における原子間距離や結合角などを含む）は、結晶性セラミックスが有する特性の起源を説明するために非常に有益な情報をもたらす。さらに一部の化合物の結晶構造では、席占有率や原子変位パラメータの値から、原子の占有や位置に不規則性が示唆される場合がある。結晶構造の不規則性の解明は、複数の化学種が一つの席を占有する場合やイオンの拡散経路と密接に関係するため、機能性セラミックスの特性発現や性能向上を目的とする際に極めて重要である。

不規則構造モデルは2種類に大別できる。結晶成長過程や構造相転移で生じる分域を空間的に平均化した“静的な不規則性”を含む構造モデルと、熱振動やイオンの拡散を表現した“動的な不規則性”を含む構造モデルである。一般には、これら2種類の不規則性は分割原子モデルで表現される。このモデルでは単一の原子が複数の位置を統計的に占有し、各位置での原子の存在確率が席占有率で表現される。セラミックス材料の結晶構造解析で広く使用されるX線回折法では、空間的・時間的に平均化された結晶構造の情報が得られるので、2種類の不規則性を識別することは困難である。不規則性の起源に迫るには、高温ラマン分光法や顕微鏡法での組織観察などの、X線回折法と相補的な評価方法が有効である。

### 1.2. X線粉末回折法による不規則構造解析

不規則構造解析では、初期構造モデルを適切に改良して、新たな原子位置を正確に設定する必要がある。従来用いられているフーリエ合成法では、観測構造因子  $F_o$  から計算された電子密度分布を用いて、新たな原子位置を設定し、その修正モデルを用いて構造精密化を行うことになる。一方、X線粉末回折 (XRPD) データからの不規則構造解析では、高次反射の切り捨てや重畳反射での  $F_o$  が厳密には求められないことから、修正モデルの構築は極めて困難である。

近年、Izumi らが開発した XRPD データの新たな解析手法であるところの、“最大エントロピー法 [1]に基づくパターンフィッティング (MPF) 法” [2]では、初期構造モデルのバイアスが最小化された三次元電子密度分布 (3D EDDs) を決定できる [3]。得られた 3D EDDs と初期構造モデルとを比較することで、初期モデルでは見落としていた原子位置を示唆する電子密度のピークを容易に発見できるため、正しい不規則構造モデルを直ちに構築できる。

セラミックス科学で研究対象となる化合物には、単結晶試料の合成が困難である場合や、焼結体や粉体など多結晶体での特性発現を期待される場合がある。そのような試料の XRPD データに MPF 法を適用し、正確な構造モデルを構築することで、多種多様なセラミックス材料の不規則構造や、それを機能発現の場として利用した新たな材料開発が期待される。

### 1.3. X 線粉末回折法への結晶方位の影響

不規則構造解析用の XRPD データには、回折強度に選択配向の影響が現れないよう留意すべきである。選択配向は、特定方位の回折強度を系統的に変化させ、MPF 法による 3D EDDs の決定を困難にする。本論文で XRPD データの収集にブラッグ-ブレンターノ光学系を使用する場合には、選択配向の影響が現れないよう、試料粉末をセルロース系樹脂でコーティングした（第 4 章、第 6 章）。一部の試料の XRPD データの収集には、実験室系デバイ-シェラー光学系を使用した（第 5 章、第 7 章、第 8 章）。一方、ブラッグ-ブレンターノ光学系を用いて配向多結晶表面からの XRPD パターンを収集することで、結晶方位と配向度を決定し [4, 5]、結晶粒子の集合組織を解析した（第 3 章）。

### 1.4. 本論文の目的と構成

本論文では XRPD 法から得られる情報だけでなく、ラマン分光法や顕微鏡法などの相補的な手法を併用することで、機能性セラミックスとして注目されている化合物の結晶構造と組織を解析し、その結果を基にした材料設計の指針を結晶学的見地から議論することを目的とする。

第 2 章では、カルシウムサルフォアルミネートと類似した性質を示すストロンチウムサルフォアルミネート化合物 ( $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ ) の結晶構造と相転移挙動を明らかにした。573 K で収集した XRPD パターンを詳細に解析し、不規則構造モデルを構築した。高温ラマン分光法を併用し、構造モデルにおける不規則性の原因を調査した [6]。第 3 章では、比較的高い酸化物イオン伝導度を示すことが知られているアパタイト型ゲルマン酸ランタン化合物の配向多結晶を作製し、その生成速度を調査した。配向多結晶の作製には、 $[\text{GeO}+1/2\text{O}_2]$  ガスと  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  無配向多結晶間での気相-固相間反応拡散を利用し、XRPD 法で結晶方位と配向度を決定した [7]。第 4 章から第 8 章では、高温構造材料や蛍光体母材としての応用が期待されるアロン・サイアロンポリタイポイド化合物である 20H-AlON ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) と 15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ )、27R-SiAlON ( $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$ )、8H-SiAlON ( $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$ )、12H-SiAlON ( $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ ) の結晶構造を調査した。



詳細な解析の結果、カチオン席が分割原子モデルで表される不規則構造モデルを構築した。透過型電子顕微鏡法を併用し、構造モデルにおける不規則性の原因が、原子配列の位置規則性にあることを明らかにした [8-12]。

なお、本論文では図表番号と参考文献などが各章で独立している。図表及び参考文献は各章の最終部に記載した。また参考文献は [ ] で表記し、第 2 章から第 8 章の冒頭には各章の概略を記載した。

参考文献：

1. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, **216**, 71-86 (2001).
2. F. Izumi, *Solid State Ionics*, **172**, 1-6 (2004).
3. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, **378–381**, 59-64 (2001).
4. F. K. J. Lotgering, *Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113-123 (1959).
5. K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, and P. Thomas, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 3435-3441 (2015).
6. H. Banno, S. Ichikawa, S. Takeda, T. Asaka, M. Colas, P. Thomas, and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **125**, 364-370 (2017)
7. H. Banno, R. Kato, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, P. Thomas, and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **125**, 524-527 (2017)
8. H. Banno, S. Funahashi, T. Asaka, N. Hirosaki and, K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **230**, 149–154 (2015).
9. H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **211**, 124–129 (2014).
10. H. Banno, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **122**, 281–287 (2014).
11. H. Banno, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **213**, 169–175 (2014).
12. H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, H. Nakano, and K. Fukuda, *Powder Diffr.* **29**, 318–324 (2014).

## 第2章 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ の相転移挙動と、298 と 573 K での結晶構造の解析

### 概要

$\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の相転移と、低温相と高温相の結晶構造を高温 X 線粉末回折法 ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) と示差熱分析、高温ラマン分光法で調査した。298 K での構造モデルは  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  (空間群  $Pcc2$ ,  $Z=4$ ) と同型であった。573 K での構造モデル (空間群  $I23$ ,  $Z=2$ ) の特徴は、 $[\text{SO}_4]$ 四面体を形成する O 原子が位置不規則性を示す点である。最大エントロピー法に基づくパターンフィッティング法を用いることで、重畳反射の強度分離における構造モデルのバイアスを最小化し、構造モデルの妥当性を確認した。昇温過程での直方晶系から立方晶系への相転移の開始温度 ( $=519\text{ K}$ ) と、降温過程での逆転移の開始温度 ( $=524\text{ K}$ ) を決定したところ、熱ヒステリシスが負 ( $=-5\text{ K}$ ) であり、本相転移が熱弾性的であることが明らかになった。ラマン活性な  $[\text{SO}_4]$ 四面体の内部伸縮モードに対応する振動スペクトルを調査した結果、昇温過程における相転移開始温度近傍でスペクトルの半値幅が連続的に拡大した。これは S 原子に配位する O 原子の位置が昇温に伴って不規則化し、 $[\text{SO}_4]$ 四面体の動的な再配列が起きていないことを示唆している。

### 1. はじめに

ソーダライト型構造をもつカルシウムサルフォアルミネート化合物  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  は、サルフォアルミネートセメントの主要構成物の一つである [1]。1994 年には Andac と Glasser らが  $743\pm5\text{ K}$  での相転移を報告している [2]。高温相の構造モデルは Kurokawa らが  $1073\text{ K}$  で調査し、空間群が  $I\bar{4}3m$  (立方晶系)、格子定数が  $a = 0.92426(2)\text{ nm}$ 、 $V = 0.78955\text{ nm}^3$ 、化学式数が  $Z=2$  と報告している [3]。本構造の特筆すべき点は、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体を形成する O 原子の位置不規則性である。低温相の構造モデルは Cuesta らが調査し、空間群が  $Pcc2$  (直方晶系)、 $Z=4$  で、高温相の単位胞を元にした超構造 ( $\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times a_c$ ) で報告している [4]。降温過程での立方晶系から直方晶系への相転移の開始温度 ( $=742\text{ K}$ ) は、昇温過程での逆転移の開始温度 ( $=711\text{ K}$ ) よりも高く、熱ヒステリシスが負 ( $=-31\text{ K}$ ) となる熱弾性的転移であった [3]。従って、逆転移の駆動力には、順転移で蓄積された弾性エネルギーが寄与すると考えられる [5]。

一般に結晶構造は原子を球、結合を棒に見立てた球棒モデルで表現される。三次元空間における原子位置が不規則化している場合、原子位置の不規則性は分割原子モデルで表現される場合が多い。一方で、従来の X 線粉末回折法 (XRPD)

では、妥当な分割原子モデルの構築が非常に困難であった。 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相の不規則構造の解析では、近年著しく進歩しつつある XRPD データからの構造解析手法（リートベルト法 [6]と最大エントロピー法（MEM）[7]、MEM に基づくパターンフィッティング（MPF）法 [8]の連携）を用いて、分割原子モデルの構築に成功した。MEM と MPF 法を交互に実行するリメディサイクルを信頼度因子が最小化するまで繰り返すことで、結晶構造をより明確に表現する三次元電子密度分布（EDDs）が得られる [9]。 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相では、空間群  $I\bar{4}3m$  の 3 回回転軸の周囲に、酸素原子に対応する EDDs の極値が分布していた（図 1）。EDDs から、初期構造モデルで  $8c$ （点対称  $3m$ ）であった O 席の対称性が、分割原子モデルでは  $24g$  ( $m$ ) へ低下したことが明確に示された。

高温 X 線回折法は結晶構造を決定する強力な手法の 1 つであり、MPF 法で得た EDDs は、結晶格子中の平均原子位置周辺からの原子の時間的・空間的平均分布に完全に対応する。一方、高温ラマン分光法を用いることで、原子の動的挙動が解析できる。例えば、 $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$  の $[\text{SO}_4]$ 内部伸縮モード ( $\nu_1$ ) に対応する  $993\text{ cm}^{-1}$ でのラマンバンドの線幅は、 $[\text{SO}_4]$ 四面体の回転角の自由度が上昇する  $833\text{ K}$  から  $838\text{ K}$  にかけて、 $23\text{ cm}^{-1}$  から  $31\text{ cm}^{-1}$  まで急激に拡大する [10]。 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  での直方晶系から立方晶系への相転移では $[\text{SO}_4]$ 四面体の動的な再配列を伴わず、O 原子位置の不規則化が起きていると考えられる [3]。

セメント中での、カルシウムサルフォアルミネート化合物は  $\text{Na}^+$  イオンや  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを含み [2]、固溶体が形成されることで相転移温度が変化すると考えられる。本研究ではカルシウムサルフォアルミネート固溶体と類似の性質を示す化合物として、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の相転移挙動や結晶構造を調査した。得られた構造モデルの妥当性は、MPF 法で決定した EDDs で確認した。高温相の構造モデルでは、 $[\text{SO}_4]$ 四面体の O 原子が位置不規則性を示した。 $\nu_1$  モードに対応するラマンバンドの変化は、O 原子位置の統計的不規則性によるものと考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料

試薬の  $\text{SrCO}_3$  (99.5%, Kishida Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%, Kishida Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan)、及び  $\text{SrSO}_4$  (98%, Kishida Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan) を $[\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SrSO}_4] = [3 : 3 : 1]$ のモル比で混合した。 $\text{SrCO}_3$  を脱炭酸した後の仕込み組成は $[\text{Sr} : \text{Al} : \text{S} : \text{O}] = [4 : 6 : 1 : 16]$ に対応した。混合後の原料を  $1573\text{ K}$  で 2 時間加熱した後、電気炉の出力をカットし、室温まで冷却した。反応生成物の主相は  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  で、第二相として微量の  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$

が存在した。第二相は試薬秤量時の誤差により生成したと考えられる。焼結体を十分に粉砕し、粉末試料を得た。

## 2.2. 特性評価

$\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の相転移温度を決定するため、示差熱分析 (DTA, Model TG8120, Rigaku Co., Tokyo, Japan) で 1173 K までの温度範囲を、降温・昇温スピードを共に  $10 \text{ K min}^{-1}$  として調査した。入射光を Ge(111)ヨハンソンモノクロメーターで  $\text{CuK}\alpha_1$  線に単色化した回折装置 (X'Pert PRO Alpha-1, PANalytical B.V., Almelo, the Netherlands) と加熱ステージ (HTK-1200N, Anton Paar Co., Virginia, U.S.A.) を使用し、298 K と 573 K にて XRPD 強度を測定した。X 線発生装置の管電圧は 45 kV、電流は 40 mA とした。2 $\theta$  範囲は、298 K では  $5.01^\circ$  から  $148.89^\circ$  (データ点数 : 8611 点)、573 K では  $10.01^\circ$  から  $148.91^\circ$  (データ点数 : 8312 点) として、連続測定を行った。可変発散スリットで試料表面における照射幅を 5 mm となるように制御した。コンピュータプログラム VESTA [11]で、構造モデルと EDDs の等値曲面、二次元電子密度マップを可視化した。Parthé と Gelato らの手法 [12] をコンピュータプログラム STRUCTURE TIDY [13]で適用し、構造パラメータを標準化した。

後方散乱光学系と 1 つの回折格子 (600 gr/mm)、液体窒素冷却型の CCD 検出器を装備した T6400 分光光度計 (HORIBA, Jobin Yvon SAS, Longjumeau, France) で、粉末試料のラマンスペクトルを収集した。励起光として、 $\text{Ar}^+/\text{Kr}^+$  レーザーの緑色光 (514.532 nm) を 20 mW の出力で使用した。スペクトル分解能は励起線上で約  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  であった。ラマン光のプロブ径は、試料上で約  $2 \mu\text{m}$  であった。リンカム社製の炉 (THMS/1500, Surrey, U.K.) で、試料温度を 298 K から 733 K の範囲で制御した。各スペクトルからベースラインを差し引き、平均で除すことで、各スペクトルを厳密に比較できるようにした。温度の影響を考慮するため、ボーズ-アインシュタイン補正を各スペクトルに適用した [14]。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 高温相の初期構造モデル

順転移と逆転移が開始する温度を DTA で決定した。昇温過程では、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の低温相から高温相への相転移に由来する吸熱反応が 519 K (=  $T_H$ ) で開始した (図 2(a))。降温過程では、高温相から低温相への相転移に由来する発熱反応が 524 K (=  $T_C$ ) で開始した (図 2(b))。

$T_H$  より高温の 573 K で測定した XRPD パターンには、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  に由来する、わ

ずかな回折強度が存在した。他の全ての回折線は、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相の立方格子 ( $a \approx 0.943 \text{ nm}$ ) で指数付けできた。ルベール法 [15]での格子定数と積分強度の精密化には、コンピュータプログラム RIETAN-FP [16]を使用した。回折線の強度を検討した結果、 $h+k+l \neq 2n$  を満たす  $hkl$  反射が系統的に消滅し、可能な空間群は  $I23$  及び  $I2_13$ 、 $Im$ 、 $I432$ 、 $I\bar{4}3m$ 、 $Im\bar{3}m$  に絞り込まれた。

EXPO2014 パッケージ [17]を使用し、可能な全ての空間群で構造モデルを検討した結果、最も確からしい構造モデルが空間群  $I23$  (対称中心なし) で得られ、信頼度因子  $R_F$  [18]は 30.0%であった。単位格子には 5 個の独立な席が存在し、Sr 席がワイコフ位置  $8c$ 、Al 席が  $12d$ 、S 席が  $2a$ 、2 個の O 席が  $24g$  (O1) と  $8c$  (O2) に存在した。コンピュータプログラム RIETAN-FP を使用し、リートベルト法で全ての原子の構造パラメータを精密化した。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の構造モデル (空間群  $P2_1$ 、 $Z=4$ ) [19]を共存相として含めた。バックグラウンド強度は 12 個の可変パラメータを使用するルジャンドル多項式でフィッティングした。ピーク形状を分割擬ヴォイト関数 [20]でフィッティングした。精密化された等方性原子変位パラメータ ( $U_{\text{iso}}$ ) は Sr 席 ( $= 6.0(6) \times 10^{-4} \text{ nm}^2$ ) と O2 席 ( $= 67(4) \times 10^{-4} \text{ nm}^2$ ) となり、信頼度因子 ( $R$ ) [18]の値も  $R_{\text{wp}} = 17.04\%$  と  $S (= R_{\text{wp}}/R_e) = 2.06$ 、 $R_p = 12.83\%$ 、 $R_B = 15.98\%$ 、 $R_F = 11.34\%$  と十分小さい値ではなかった。さらに、精密化後の S-O2 結合距離は  $0.121(5) \text{ nm}$  であり、予想される  $0.150 \text{ nm}$  と  $0.1443 \text{ nm}$  よりも顕著に短かった。前者の結合距離は 4 配位の  $\text{S}^{6+}$  のイオン半径 [ $r(\text{S}^{6+}(4)) = 0.012 \text{ nm}$ 、 $r(\text{O}^{2-}(4)) = 0.138 \text{ nm}$ ] [21]から、後者は無機化合物での  $\text{S}^{6+}$ - $\text{O}^{2-}$ 間の平均距離 [22]に対応した。

### 3.2. 高温相の分割原子モデル

Sr 席と O2 席での  $U_{\text{iso}}$  値が比較的大きいため、分割原子モデルを構築した。一般的に、分割原子モデルの構築には 2 通りの方法がある。1 つ目は関連する席を複数の席に分割する方法で、2 つ目は席対称を下げる方法である。リートベルト法で精密化した結果に MPF 法を適用し、EDDs の可視化と初期構造モデルの修正を行った。コンピュータプログラム RIETAN-FP と Dynomia [23]を使用し、単位格子を  $184 \times 184 \times 184$  のボクセル数で分割した EDDs (解像限界は約  $0.005 \text{ nm}$ ) を得た。3 回のリメディサイクルの後、 $R_B$  と  $R_F$  はそれぞれ  $9.80\%$  と  $7.44\%$  まで低下した ( $R_{\text{wp}} = 13.46\%$  と  $S = 1.62$ 、 $R_p = 10.32\%$ )。MPF 法による EDDs の変化は  $R_B$  と  $R_F$  の値を低下させたと考えられ、EDDs は構造モデルよりも結晶構造を明確に表現できたことが示唆される。Sr 席に対応する EDDs の等値曲面は広く分布しており、Sr 席の  $U_{\text{iso}}$  値が比較的大きな値を示す原因と考えられる。従っ

て、修正後の構造モデルでは Sr 席を二つの席 (SrA 席と SrB 席) に分割した。一方、O2 席に対応する EDDs は分割されていた。(111)面において O2 席付近の一部の EDDs を鳥瞰図で表示すると、空間群  $I23$  の 3 回回転軸の周囲で 3 つに分割されており、元の O2 席の位置にも EDDs の極値が存在した (図 3)。そこで、O2 席を 2 つに分割した (O2A 席と O2B 席)。O2B 席の席対称は  $8c$  (点対称  $3m$ ) から  $24g$  (点対称  $m$ ) へ低下したが、O2A 席では変化していなかった。

分割した席での Sr 原子の席占有率 ( $g$ ) は、線形制約条件 ( $g(\text{SrA})+g(\text{SrB})=1$ ) を課して精密化した。O2A 席と O2B 席の  $g$  値には、 $g(\text{O2A})+3\times g(\text{O2B})=1$  の線形制約条件を課して精密化した。分割原子モデルをリートベルト法で精密化した結果、 $R$  因子 ( $R_{\text{wp}}=11.23\%$  と  $S=1.36$ 、 $R_p=8.57\%$ 、 $R_B=6.13\%$ 、 $R_F=4.22\%$ )、並びに  $U_{\text{iso}}(\text{Sr})$  値と  $U_{\text{iso}}(\text{O2})$  値は初期構造モデルでの結果に比べて顕著に低下した。結晶学的データを表 1 に、最終的な原子座標と  $U_{\text{iso}}$  値を表 2 に示した。一部の原子間距離と標準偏差を表 3 に示した。図 4(a) は精密化された  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相の、573 K での構造モデルである。SrA 席と SrB 席は共に 3 回回転軸上で、原子間距離は 0.056 nm である。O2A-S-O2A 角は、O2A 席も 3 回回転軸上にあるため、 $[\text{SO}_4]$  四面体が正四面体であるとき満たす  $109.47^\circ$  である。O2A 席と S 席を通過する 3 回回転軸の周りに、O2B 席における 3 箇所の新しい原子位置がある。S-O2B 方向は、その軸から  $44.9(10)^\circ$  傾いていた。O2B-S-O2B 角の平均値は  $108.54^\circ$  で、 $109.47^\circ$  に近い角度である。S 席と O2B 席から成る歪んだ四面体での平均 S-O 結合距離は 0.148 nm で、前述の値とよく一致する。 $[\text{AlO}_4]$  四面体から成る  $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$  六員環は、頂点の O1 席で結合した籠状構造を形成した。不規則化した  $[\text{SO}_4]$  四面体は、籠状構造の中心を占有した。

MPF 法を適用し、詳細な構造の調査と、EDDs の改善に取り組んだ。1 回のリメディサイクル後、 $R_{\text{wp}}$  と  $S$ 、 $R_p$ 、 $R_B$ 、 $R_F$  はそれぞれ、11.00% と 1.33、8.16%、2.37%、1.51% まで低下した。この  $R$  因子の低下は表 2 に示した構造パラメータよりも、EDDs がより正確に結晶構造を表現できることを示している。MPF 法で最終的に得られた、観測 XRPD 強度と計算強度、残差曲線を図 5 に示した。MPF 法で決定した EDDs (図 4(b)) は、原子配列 (図 4(a)) とよく一致した。例として、O2A と O2B に対応する EDDs の等値曲面は、原子配列と良く一致している (図 4(a))。O2A 席の高さにおける (111) 面で、EDDs を鳥瞰図状に表示すると、3 回回転軸上に一個のピークだけが存在する (図 6(b))。一方、O2B の高さにおいては、3 回回転軸の周囲に三個の鋭いピークが存在した (図 6(c))。EDDs の三次元ボクセルデータにおけるピーク位置を、リートベルト法で決定した原子座標と比較した結果、両者の差は全ての原子位置で 0.004 nm 未満であった。

EDDs のピーク位置と、構造モデルの原子位置の座標の距離は EDDs の解像限界よりも小さかった。電荷分布法 [24],[25]ではカチオンの形式酸化数 ( $q$ ) と計算電荷 ( $Q$ ) の比  $[= (q/Q)_{\text{cation}}]$ から、構造モデルの妥当性を検証できる。本構造モデルでは $(q/Q)_{\text{Sr}}$ 値と $(q/Q)_{\text{Al}}$ 値、 $(q/Q)_{\text{S}}$ 値の全てが、ほぼ 1 に近い値となった (表 4)。よって、球棒モデルで結晶構造を表現する限りにおいて、最終的に得られた構造モデルは十分に確からしいと結論付けた。

RIETAN-FP を使用し、Brindley が提唱した方法 [26]で、吸収補正を適用した結晶相の定量分析を行った。各相の有効粒子半径を  $5.00 \mu\text{m}$  と仮定した際の試料の相組成は、94.0 mol% の  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  と 6.0 mol% の  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  であった。平均化学組成に対応する原子比は、 $[\text{Sr} : \text{Al} : \text{S} : \text{O}] = [4 : 6.03 : 0.98 : 16.00]$ である。第二相は試薬の計量誤差により生成したと考えられる。すなわち、秤量した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試薬は  $\text{SrCO}_3$  と  $\text{SrSO}_4$  試薬よりも相対的に多かったと考えられる。

$\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相の空間群は、 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相の空間群 ( $I\bar{4}3m$ ) とは異なる。 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相の空間群を  $I\bar{4}3m$  として、リートベルト法と MPF 法を試行した結果、 $[\text{SO}_4]$ 四面体を構成する O 原子に対応する EDDs の極値が原子配列と一致しなかった。さらに、4 回のリメディサイクル後の  $R$  因子は十分に小さな値ではなく、 $R_{\text{wp}} = 12.92\%$  と  $S = 1.56$ 、 $R_p = 10.01\%$ 、 $R_B = 5.88\%$ 、 $R_F = 4.09\%$  であった。

### 3.3. 低温相の構造モデル

$T_c$  より低温の 298 K で収集した XRPD パターンでも、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  に由来する、わずかな回折強度が存在した (図 7)。他の全ての回折線は、直方格子 ( $a \approx 1.3323 \text{ nm}$ 、 $b \approx 1.3324 \text{ nm}$ 、 $c \approx 0.9379 \text{ nm}$ ) で指数付けできた。 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  低温相のルベール法での格子定数と積分強度の精密化には、コンピュータプログラム RIETAN-FP を使用した。回折線の強度を検討した結果、 $l \neq 2n$  を満たす  $0kl$  反射と  $l \neq 2n$  を満たす  $h0l$  反射が系統的に消滅し、可能な空間群は  $Pcc2$  及び  $Pccm$  に絞り込まれた。EXPO2014 パッケージを使用し、可能な全ての空間群で構造モデルを検討した結果、最も確からしい構造モデルが空間群  $Pcc2$  (対称中心なし) で得られ、信頼度因子  $R_F$  は 15.0% であった。

単位格子には 29 個の独立な席が存在し、4 個の Sr 席がワイコフ位置  $4e$ 、8 個の Al 席が  $2c$  ( $\text{Al}1$ )、 $2d$  ( $\text{Al}2$ )、 $2b$  ( $\text{Al}3$ )、 $2a$  ( $\text{Al}4$ )、 $4e$  ( $\text{Al}5$  と  $\text{Al}6$ 、 $\text{Al}7$ 、 $\text{Al}8$ )、1 個の S 席が  $4e$ 、16 個の O 席が  $4e$  ( $\text{O}1$ ) に存在した。解析過程は高温相と非常に類似していた。 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  低温相は  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  低温相 [3]と同型の構造であることが明らかになった (図 8(a))。精密化の結果、 $R$  因子は十分に低く

なり、 $R_{wp} = 10.87\%$ と $S = 1.39$ 、 $R_p = 8.26\%$ 、 $R_B = 4.84\%$ 、 $R_F = 2.85\%$ であった。結晶学的データは表 5、最終的な分率座標と  $U_{iso}$  パラメータを表 6 に示した。一部の原子間距離と標準偏差を表 7 に示した。Sr と Al、S での各( $q/Q$ )値は、ほぼ 1 に近い値となり (表 8)、最終的な構造モデルが十分に確からしいと結論付けた。MPF 法で決定した EDDs (図 8(b)) は、原子配列とよく一致し (図 8(a))、EDDs から構造モデルの妥当性を検証できた。

### 3.4. 相転移と構造比較

相転移温度は、 $-5\text{ K}$  ( $= T_H - T_C$ ) の負のヒステリシスを示した。従って、本相転移は熱弾性型マルテンサイト変態であり、順転移で蓄積された弾性エネルギーが昇温過程での逆転移 (直方晶系から立方晶系) で駆動力に寄与すると考えられる。Kurokawa らは負の熱ヒステリシス ( $= -31\text{ K}$ ) に基づき、 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の相転移での熱弾性的性質を報告している [3]。

各温度でのラマンスペクトル (図 9) には、約  $976\text{ cm}^{-1}$  に  $[\text{SO}_4]^{2-}$  内部伸縮モード ( $\nu_1$ ) に対応する強いバンドが存在する [28]。室温から  $773\text{ K}$  まで昇温していくに従い、スペクトルのプロファイルが連続的に変化した。 $\nu_1$  伸縮モードに対応する半値幅は  $298\text{ K}$  では約  $10.6\text{ cm}^{-1}$  であり、 $773\text{ K}$  では約  $19.8\text{ cm}^{-1}$  まで徐々に増加した (図 10)。直方晶系から立方晶系への相転移温度付近で、半値幅やピーク高さに急激な変化はみられず、 $[\text{SO}_4]$  四面体の動的な再配列を伴わないと考えられる。従って、相転移は  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  で示唆されているのと同様の、O 原子位置の不規則化を伴うと考えられる [3]。

直方晶系の  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  低温相と  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  低温相の構造モデルは同型であった。室温での格子定数は、前者の方が後者より大きかった ( $a$  は  $2.2\%$ 、 $b$  は  $2.2\%$ 、 $c$  は  $2.3\%$ 、 $V$  は  $6.9\%$ )。2 個の構造モデル間で、対応する結合距離を比較すると、最も顕著な差は Sr-O (表 7) と Ca-O (表 9) である。実際に Sr-O 間の平均距離 ( $= 0.270\text{ nm}$ ) は、Ca-O 間の平均距離 ( $= 0.249\text{ nm}$ ) よりも約  $8.4\%$  長い (表 9)。しかし、結合距離の増加だけが単位胞が膨張した原因ではないと考えられる。Al-O-Al 角 (表 10 と 11) の増加により、三次元的な  $[\text{AlO}_4]$  骨格が膨張することで、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の格子定数が  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  よりも大きくなったと推測される。

高温相の構造モデルで最も大きな差は空間群で、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  は  $I23$ 、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  は  $\bar{I}43m$  であった。原子配列を比較した場合、 $[\text{SO}_4]^{2-}$  四面体の O 原子における位置不規則性に顕著な特徴がある。 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  には結晶学的に明確な 2 個の O 席 (ワイコフ位置  $8c$  ( $g = 0.263$ ) と  $24f$  ( $g = 0.246$ )) がある (図



6(a))。一方、 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  には対応する O 原子が、一つの席 ( $24g$  ( $g = 1/3$ )) を占有する (図 1)。アルカリ土類金属の席を分割していることも、前者の構造モデルの特徴である。

#### 4. 結論

$\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の低温相と高温相の結晶構造を、それぞれ 298 K と 573 K での XRPD データから決定した。低温相は  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  (空間群  $Pcc2$ ) の構造モデルと同型であった。高温相の結晶構造の特徴は、 $[\text{SO}_4]$  四面体を形成する O 原子の位置不規則性である。構造モデルは空間群  $I23$  の分割原子モデルで表現され、MPF 法で決定した EDDs で妥当性を検証した。降温過程での立方晶系から直方晶系への相転移温度 ( $= 524 \text{ K}$ ) は、昇温過程での逆転移温度 (直方晶系から立方晶系) ( $= 519 \text{ K}$ ) より、わずかに高い。この負の熱ヒステリシス ( $= -5 \text{ K}$ ) は相転移が熱弾性的であることを示唆している。 $[\text{SO}_4]$  四面体の  $\nu_1$  伸縮モードに対応するラマンバンドは、室温から 773 K までの昇温に伴い、徐々に拡大した。従って、直方晶系から立方晶系への相転移は、O 原子位置の不規則化を伴うことが示唆された。

## 参考文献

1. N. Fukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 138-139 (1961).
2. O. Andac and F. P. Glasser, *Adv. Cement Res.*, **6**, 57-60 (1994).
3. D. Kurokawa, S. Takeda, M. Colas, T. Asaka, P. Thomas, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **215**, 265-270 (2014).
4. A. Cuesta, A. G. De la Torre, E. R. Losilla, V. K. Peterson, P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, and M. A. G. Aranda, *Chem. Mater.*, **25**, 1680-1687 (2013).
5. C. M. Wayman, "Physical Metallurgy: Phase Transformations, Nondiffusive", Ed. by R. W. Cahn, and P. Hassen, Elsevier Science Publishers, New York (1983) pp. 1031-1074.
6. H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151-152 (1967).
7. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, **216**, 71-86 (2001).
8. F. Izumi, *Solid State Ionics*, **172**, 1-6 (2004).
9. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, **378-381**, 59-64 (2001).
10. G. K. Pradhan, D. Swain, T. N. G. Row, and C. Narayana, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 1505-1507 (2009).
11. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **44**, 1272-1276 (2011).
12. E. Parthé and L. M. Gelato, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **40**, 169-183 (1984).
13. L. M. Gelato and E. Parthé, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 139-143 (1987).
14. W. W. Rudolph and G. Irmer, *Appl. Spectrosc.*, **61**, 1312-1327 (2007).
15. A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447-452 (1988).
16. F. Izumi and K. Momma, *Diffus. Defect Data Solid State Data Pt. B Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
17. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, *J. Appl. Cryst.*, **46**, 1231-1235 (2013).
18. R. A. Young, in: R. A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, U.K (1993) pp. 1-38.
19. A. R. Schulze and H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 205-210 (1981).
20. H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 485-491 (1990).
21. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, **32**, 751-767 (1976).

22. International Tables for Crystallography (2006). Vol. C, ch. 9.4, pp. 778-789.
23. K. Momma and F. Izumi, *Z. Kristallogr. Proc.*, **1**, 195-200 (2011).
24. R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, and K. Bernet, *J. Less-Common Met.*, **156**, 105-122 (1989).
25. M. Nespolo, G. Ferraris, and H. Ohashi, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **55**, 902-916 (1999).
26. G. W. Brindley, *Philos. Mag.*, **36**, 347-369 (1945).
27. C. M. Wayman, Physical Metallurgy: Phase Transformations, Nondiffusive, in: R. W. Cahn, P. Hassen (Eds.), Elsevier Science Publishers, New York (1983) pp. 1031-1074.
28. D. Gastaldi, E. Boccaleri, F. Canonico, and M. Bianchi, *J. Mater. Sci.*, **42**, 8426-8432 (2007).

表 1. 573 K における  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の結晶学的データ

Chemical formula	$\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$
Space group	$I23$ (No. 197)
$a/\text{nm}$	0.942561(3)
$V/\text{nm}^3$	0.837391(5)
$Z$	2
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	3.175

表 2. 573 K における  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の構造パラメータと原子変位パラメータ ( $10^4 \times U/\text{nm}^2$ )

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
SrA	$8c$	0.560(5)	0.2046(2)	$x$	$x$	2.72(3)
SrB	$8c$	0.440	0.2389(3)	$x$	$x$	2.72
S	$2a$	1	0	0	0	6.6(2)
Al	$12e$	1	0.2422(7)	1/2	0	1.74(5)
O1	$24f$	1	0.153(2)	0.4736(4)	0.159(2)	2.61(10)
O2A	$8c$	0.263(7)	0.091(3)	$x$	$x$	8.1(10)
O2B	$24f$	0.246	0.368(2)	0.417(3)	0.478(3)	8.1

表 3. 573 K における立方晶  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の  
一部の原子間距離 (nm)

SrA–O1	$0.2617(4) \times 3$
SrA–O1 <sup>i</sup>	$0.2861(4) \times 3$
SrA–O2A	0.186(5)
SrA–O2B	0.252(2)
<SrA–O>	0.260
SrB–O1	$0.2472(4) \times 3$
SrB–O1 <sup>i</sup>	$0.2865(4) \times 3$
SrB–O2A	0.242(2)
SrB–O2B	0.303(3)
SrB–O2B <sup>ii</sup>	0.306(2)
<SrB–O>	0.272
S–O2A	$0.148(5) \times 4 \times g(\text{O2A})$
S–O2B	$0.149(2) \times 4 \times g(\text{O2B}) \times 3$
<S–O>	0.148
Al1–O1	0.173(3)

Symmetry code: (i)  $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$ , (ii)  $x-1/2, y-1/2, -z-1/2$ .  
Occupancy factors (g) of O2A and O2B sites given in Table 2.

表 4. 573 K における立方晶  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の電荷分布

Atom	$q$	$Q$	$q/Q$
SrA	1.120	1.073	1.044
SrB	0.880	0.886	0.993
S	6	5.247	1.144
Al	3	3.153	0.951

表 5. 298 K における  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の結晶学的データ

Chemical formula	$\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$
Space group	$Pcc2$ (No. 27)
$a/\text{nm}$	1.33231(2)
$b/\text{nm}$	1.33242(2)
$c/\text{nm}$	0.937918(6)
$V/\text{nm}^3$	1.66499(3)
$Z$	4
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	3.193

表 6. 298 K における  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の構造パラメータと原子変位パラメータ ( $10^4 \times U/\text{nm}^2$ )

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
Sr1	4e	1	0.0270(3)	0.2485(5)	0.523(3)	2.12(12)
Sr2	4e	1	0.2489(5)	0.5501(3)	0.441(3)	0.95(11)
Sr3	4e	1	0.2491(7)	0.0065(3)	0.001(3)	1.80(10)
Sr4	4e	1	0.5488(4)	0.2493(5)	0.054(3)	2.3(2)
S	4e	1	0.244(2)	0.2338(9)	0.753(3)	2.4(2)
Al1	2c	1	1/2	0	0.009(5)	0.23(7)
Al2	2d	1	1/2	1/2	0.497(3)	0.23
Al3	2b	1	0	1/2	0.492(5)	0.23
Al4	2a	1	0	0	0	0.23
Al5	4e	1	0.377(2)	0.377(2)	0.246(4)	0.23
Al6	4e	1	0.126(2)	0.127(2)	0.249(4)	0.23
Al7	4e	1	0.376(2)	0.127(2)	0.258(4)	0.23
Al8	4e	1	0.127(2)	0.377(2)	0.237(4)	0.23
O1	4e	1	0.269(2)	0.188(2)	0.615(4)	1.19(11)
O2	4e	1	0.142(2)	0.725(2)	0.250(4)	1.19
O3	4e	1	0.750(3)	0.1557(13)	0.364(4)	1.19
O4	4e	1	0.683(2)	0.313(2)	0.288(4)	1.19
O5	4e	1	0.406(3)	0.253(4)	0.290(5)	1.19
O6	4e	1	0.439(3)	0.095(4)	0.103(6)	1.19
O7	4e	1	0.442(3)	0.404(4)	0.090(6)	1.19
O8	4e	1	0.251(5)	0.093(3)	0.235(5)	1.19
O9	4e	1	0.413(3)	0.072(4)	0.416(6)	1.19
O10	4e	1	0.085(3)	0.073(4)	0.406(5)	1.19
O11	4e	1	0.252(5)	0.409(3)	0.205(4)	1.19
O12	4e	1	0.091(3)	0.438(4)	0.395(5)	1.19
O13	4e	1	0.404(3)	0.445(3)	0.401(5)	1.19
O14	4e	1	0.095(3)	0.252(4)	0.266(5)	1.19
O15	4e	1	0.058(3)	0.403(3)	0.085(6)	1.19
O16	4e	1	0.069(3)	0.088(4)	0.093(6)	1.19

表 7. 298 K における直方晶  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の  
一部の原子間距離 (nm)

Sr1–O2	0.265(3)
Sr1–O10	0.269(5)
Sr1–O12	0.292(5)
Sr1–O14	0.257(4)
Sr1–O14 <sup>i</sup>	0.280(4)
Sr1–O15	0.242(4)
Sr1–O16	0.258(5)
<Sr1–O>	0.285
Sr2–O4	0.249(3)
Sr2–O7	0.299(4)
Sr2–O11	0.254(3)
Sr2–O11 <sup>ii</sup>	0.291(3)
Sr2–O12	0.261(5)
Sr2–O13	0.252(4)
Sr2–O15	0.295(4)
<Sr2–O>	0.279
Sr3–O1	0.281(2)
Sr3–O3	0.237(2)
Sr3–O6	0.295(4)
Sr3–O8	0.248(3)
Sr3–O8 <sup>ii</sup>	0.282(3)
Sr3–O9	0.255(4)
Sr3–O10	0.259(5)
Sr3–O16	0.277(4)
<Sr3–O>	0.267
Sr4–O1	0.263(2)
Sr4–O4	0.295(3)
Sr4–O5	0.255(4)
Sr4–O5 <sup>iii</sup>	0.292(4)
Sr4–O6	0.256(5)
Sr4–O7	0.253(5)



Sr4–O9	0.275(5)
Sr4–O13	0.304(4)
<Sr4–O>	0.274
S–O1	0.147(3)
S–O2	0.148(3)
S–O3	0.148(2)
S–O4	0.148(2)
<S–O>	0.148
Al1–O6	$0.174(5) \times 2$
Al1–O9	$0.174(5) \times 2$
<Al1–O>	0.174
Al2–O7	$0.173(5) \times 2$
Al2–O13	$0.173(5) \times 2$
<Al2–O>	0.173
Al3–O12	$0.173(5) \times 2$
Al3–O15	$0.175(5) \times 2$
<Al3–O>	0.174
Al4–O10	$0.174(5) \times 2$
Al4–O16	$0.173(5) \times 2$
<Al4–O>	0.174
Al5–O5	0.175(6)
Al5–O7	0.174(5)
Al5–O11	0.175(6)
Al5–O13	0.175(5)
<Al5–O>	0.175
Al6–O8	0.173(7)
Al6–O10	0.173(5)
Al6–O14	0.173(6)
Al6–O16	0.173(5)

<Al6-O>	0.173
Al7-O5	0.175(6)
Al7-O6	0.173(5)
Al7-O8	0.173(7)
Al7-O9	0.173(5)
<Al7-O>	0.174
Al8-O11	0.176(6)
Al8-O12	0.175(5)
Al8-O14	0.173(5)
Al8-O15	0.173(5)
<Al8-O>	0.174

---

Symmetry code: (i)  $x, -y, -z-1/2$ , (ii)  $-x, y, -z-1/2$ ,  
 (iii)  $x, -y, -z-1/2$

表 8. 298K における直方晶  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の電荷分布

Atom	$q$	$Q$	$q/Q$
Sr1	2	1.991	1.005
Sr2	2	1.985	1.008
Sr3	2	1.990	1.005
Sr4	2	2.007	0.997
S	6	6.175	0.972
Al1	3	2.970	1.010
Al2	3	2.990	1.003
Al3	3	2.974	1.009
Al4	3	2.956	1.015
Al5	3	2.998	1.001
Al6	3	2.959	1.014
Al7	3	2.992	1.003
Al8	3	2.959	1.014

表 9. 直方晶  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の一部の  
原子間距離 (nm)

Ca1–O2	0.2334(20)
Ca1–O10	0.2916(20)
Ca1–O14	0.2334(18)
Ca1–O14 <sup>i</sup>	0.3187(18)
Ca1–O15	0.2279(19)
Ca1–O16	0.2396(18)
<Ca1–O>	0.2574
Ca2–O2	0.2678(22)
Ca2–O4	0.2530(23)
Ca2–O7	0.2999(21)
Ca2–O11	0.2284(19)
Ca2–O12	0.2286(19)
Ca2–O13	0.2250(19)
<Ca2–O>	0.2505
Ca3–O3	0.2054(20)
Ca3–O6	0.2704(22)
Ca3–O8	0.2339(17)
Ca3–O8 <sup>ii</sup>	0.2870(18)
Ca3–O9	0.2337(21)
Ca3–O10	0.2370(21)
<Ca3–O>	0.2446
Ca4–O1	0.2432(16)
Ca4–O4	0.2532(15)
Ca4–O5	0.2310(16)
Ca4–O6	0.2289(18)
Ca4–O7	0.2208(18)
Ca4–O9	0.2792(18)
<Ca4–O>	0.2427

Symmetry code: (i)  $x, -y, -z-1/2$ , (ii)  $-x, y, -z-1/2$ .

1) A. Cuesta, A. G. De la Torre, E. R. Losilla, V. K. Peterson,  
P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, M. A. G. Aranda, *Chem. Mater.*,  
**25**, 1680–1687 (2013).

表 10. 298K における直方晶  
 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の Al–O–Al 角度 (度)

Al5–O5–Al7	144(3)
Al1–O6–Al7	146(3)
Al2–O7–Al5	143(3)
Al6–O8–Al7	148(2)
Al1–O9–Al7	149(3)
Al4–O10–Al6	151(3)
Al5–O11–Al8	143(2)
Al3–O12–Al8	149(3)
Al2–O13–Al5	143(3)
Al6–O14–Al8	148(3)
Al3–O15–Al8	143(3)
Al4–O16–Al6	150(3)
<Al–O–Al>	146

表 11. 直方晶  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の  
 Al–O–Al 角度 (度) <sup>1)</sup>

Al5–O5–Al7	140.3
Al1–O6–Al7	145.2
Al2–O7–Al5	136.4
Al6–O8–Al7	136.1
Al1–O9–Al7	147.0
Al4–O10–Al6	139.9
Al5–O11–Al8	135.7
Al3–O12–Al8	131.4
Al2–O13–Al5	135.0
Al6–O14–Al8	138.3
Al3–O15–Al8	132.1
Al4–O16–Al6	137.8
<Al–O–Al>	137.9

1) A. Cuesta, A. G. De la Torre, E. R. Losilla, V. K. Peterson, P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, M. A. G. Aranda, *Chem. Mater.*, **25**, 1680–1687 (2013).

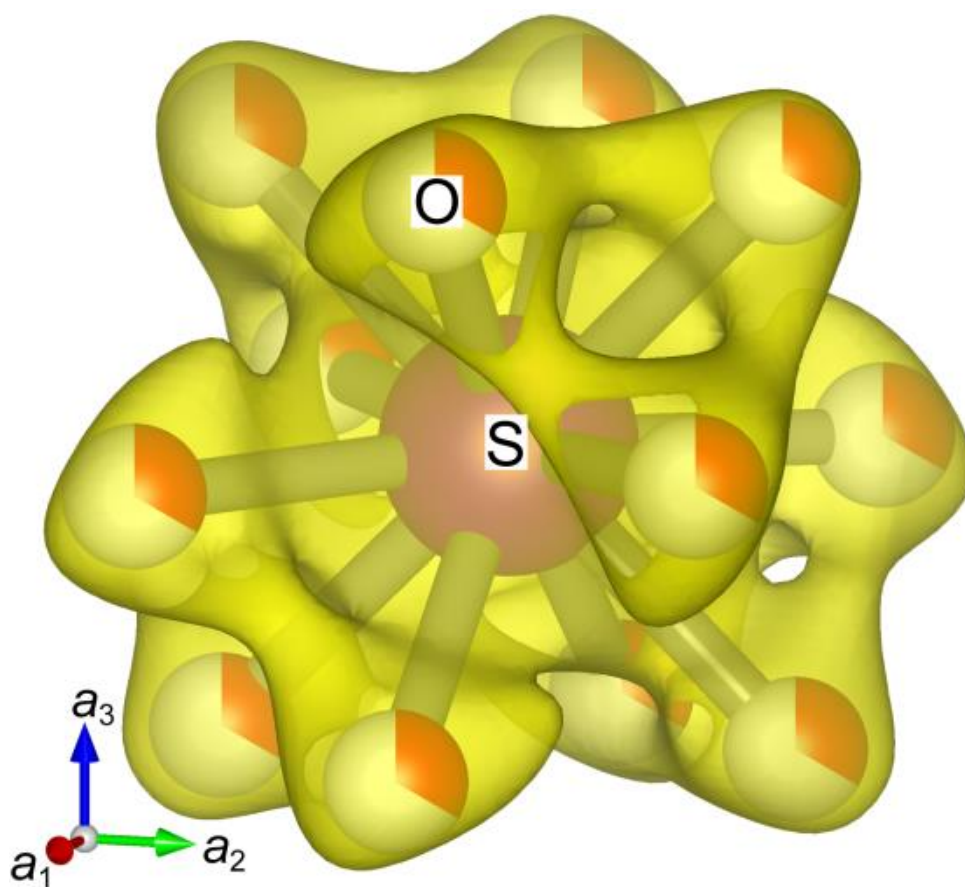


図 1. 1073 K での  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  における、分割原子モデルで表現した  $\text{SO}_4$  四面体と、MPF 法で決定した 3 次元電子密度分布の一部 [3]。等値曲面は  $1400 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで表示した。酸素席の占有率が 1 未満であるため、占有率を赤い円グラフで表示した。

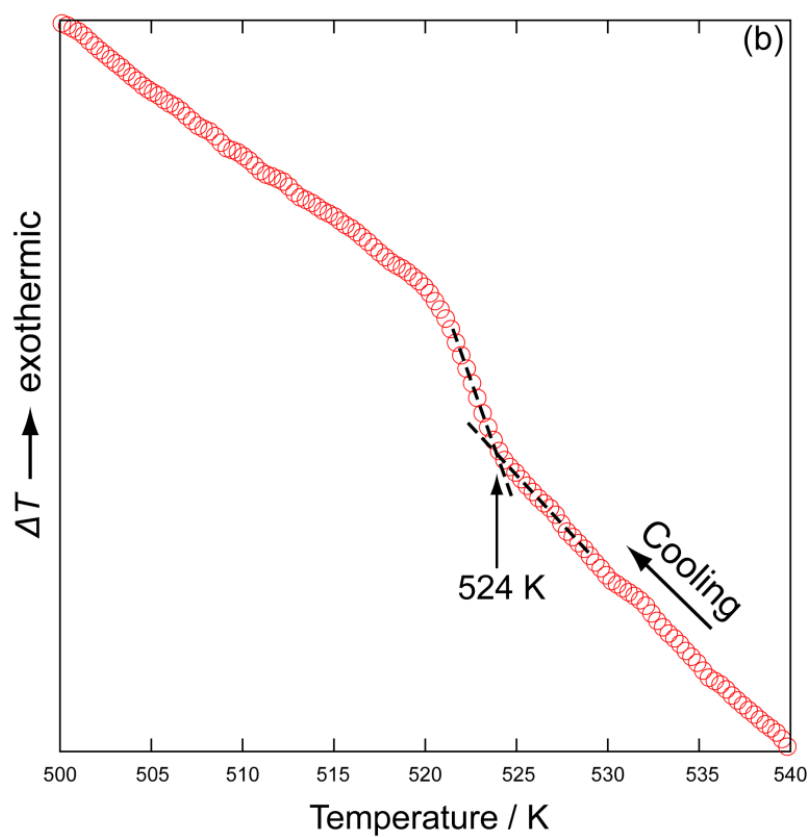
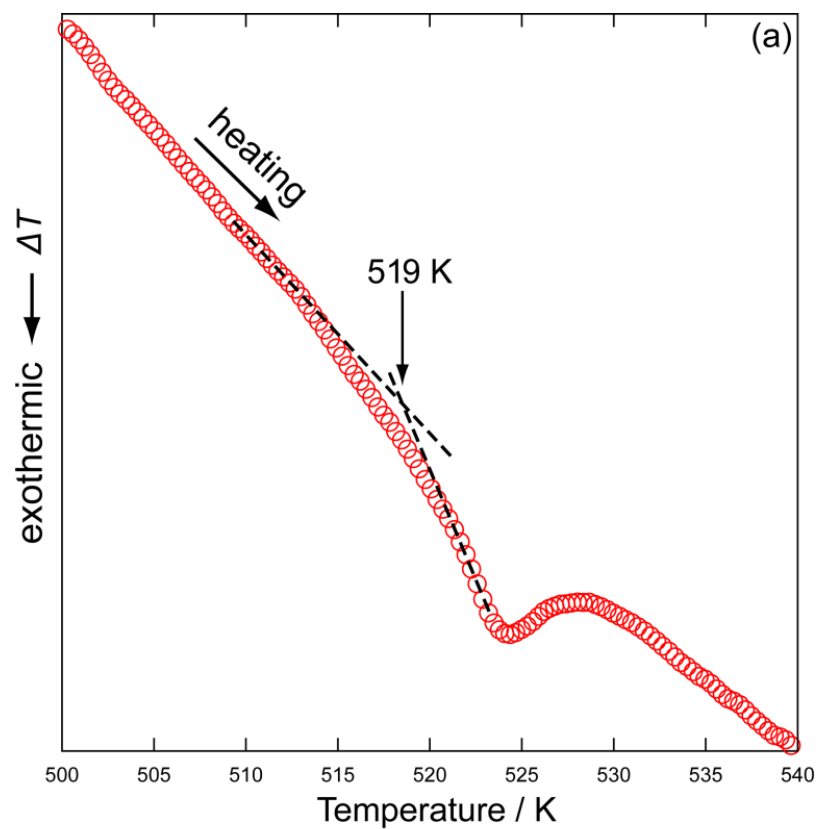


図 2. 昇温及び降温過程での示差熱分析曲線。(a)に示した、519 K ( $= T_H$ ) で開始した吸熱反応は低温相から高温相への相転移に対応する。(b)に示した、524 K ( $= T_C$ ) で開始した吸熱反応は高温相から低温相への相転移に対応する。

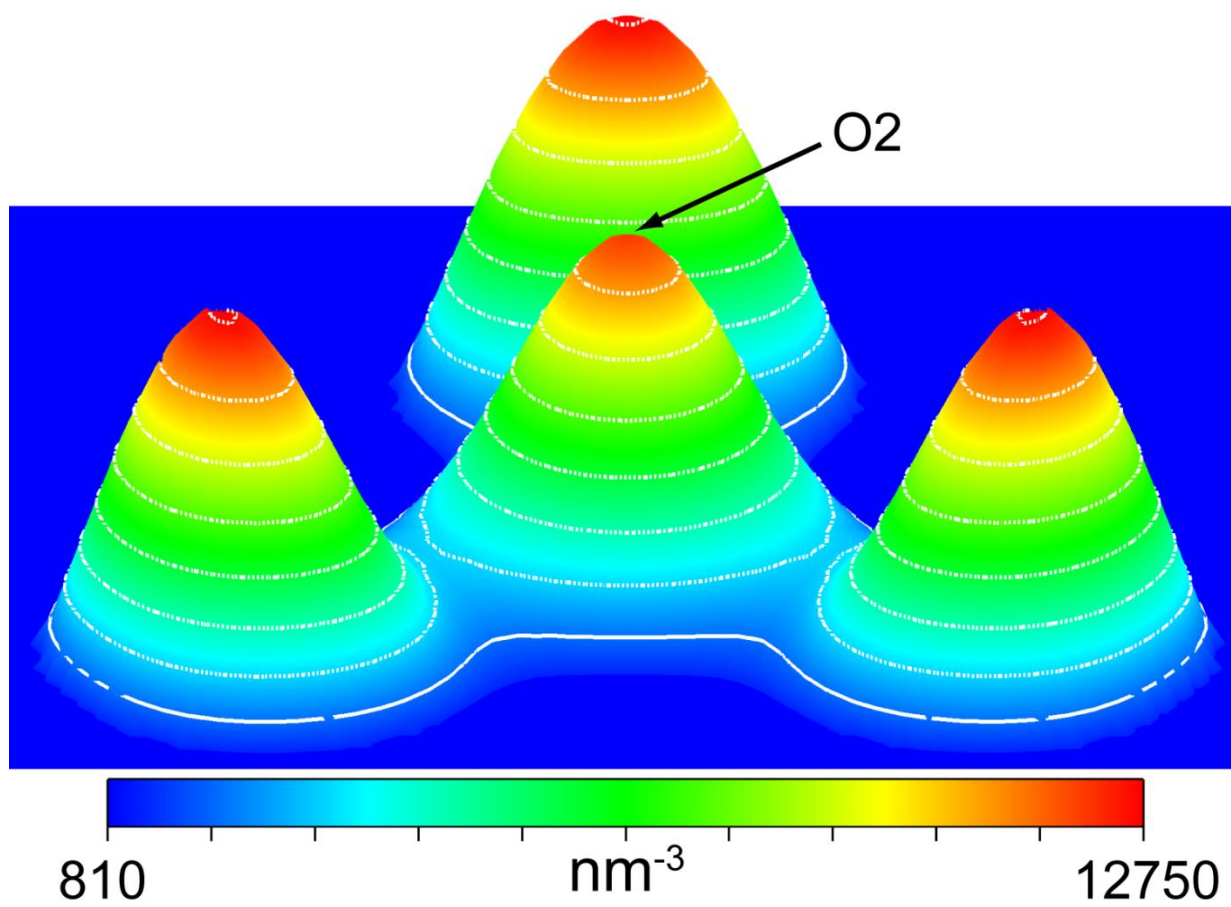


図 3. S 原子から 0.131 nm の距離での、(111) に平行な面における O2 原子の電子密度の鳥瞰図。電子密度の最大値の 1.22% ( $12750 \text{ nm}^{-3}$ ) までを描画した。



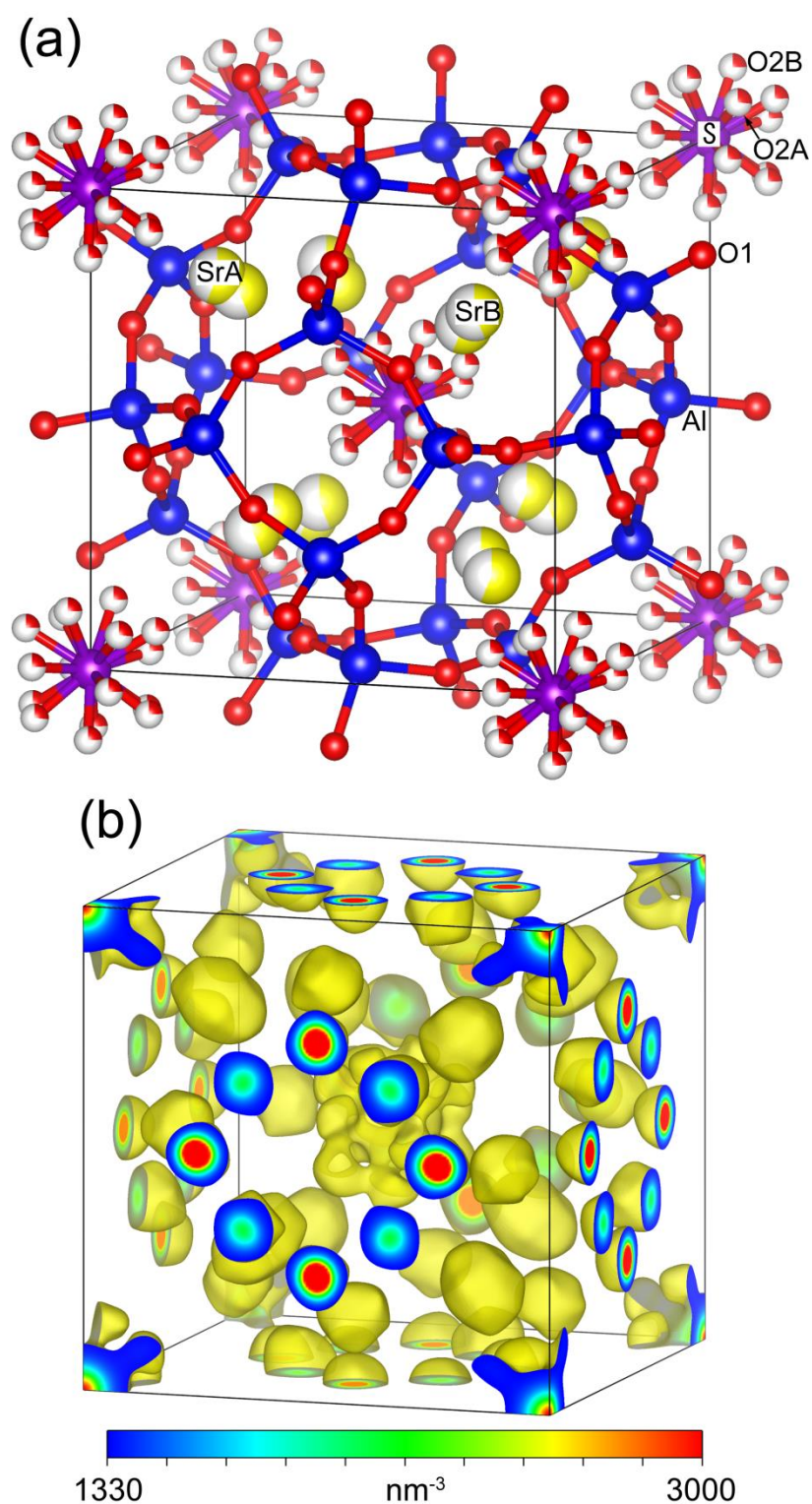


図 4. (a) 573 K で決定した、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  高温相の結晶構造。Sr 席と O2 席の占有率が 1 未満であるため、黄色 (Sr) と赤色 (O) の円グラフは占有率を示す。席名は表 2 に対応する。(b) MPF 法で決定した 3 次元電子密度分布。等値曲面は、 $1330 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。

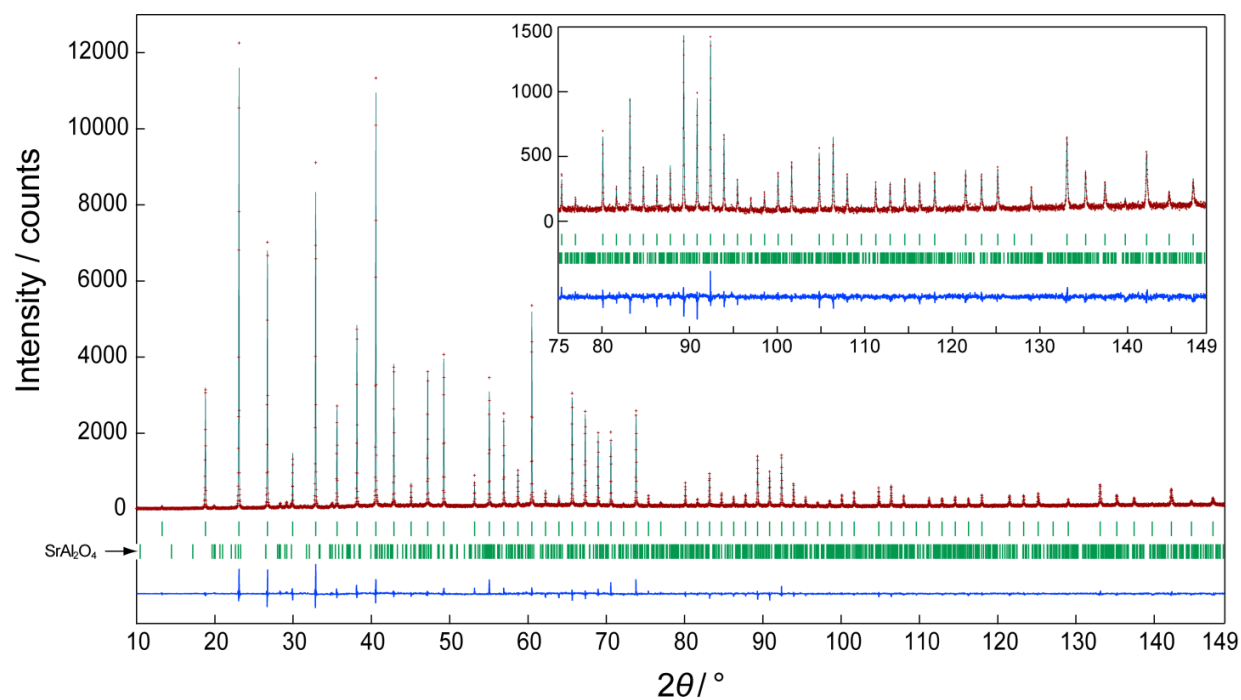


図 5. 573 K での  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  と  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の実測回折パターン（記号：+）と、計算パターン（上部の実線）との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。

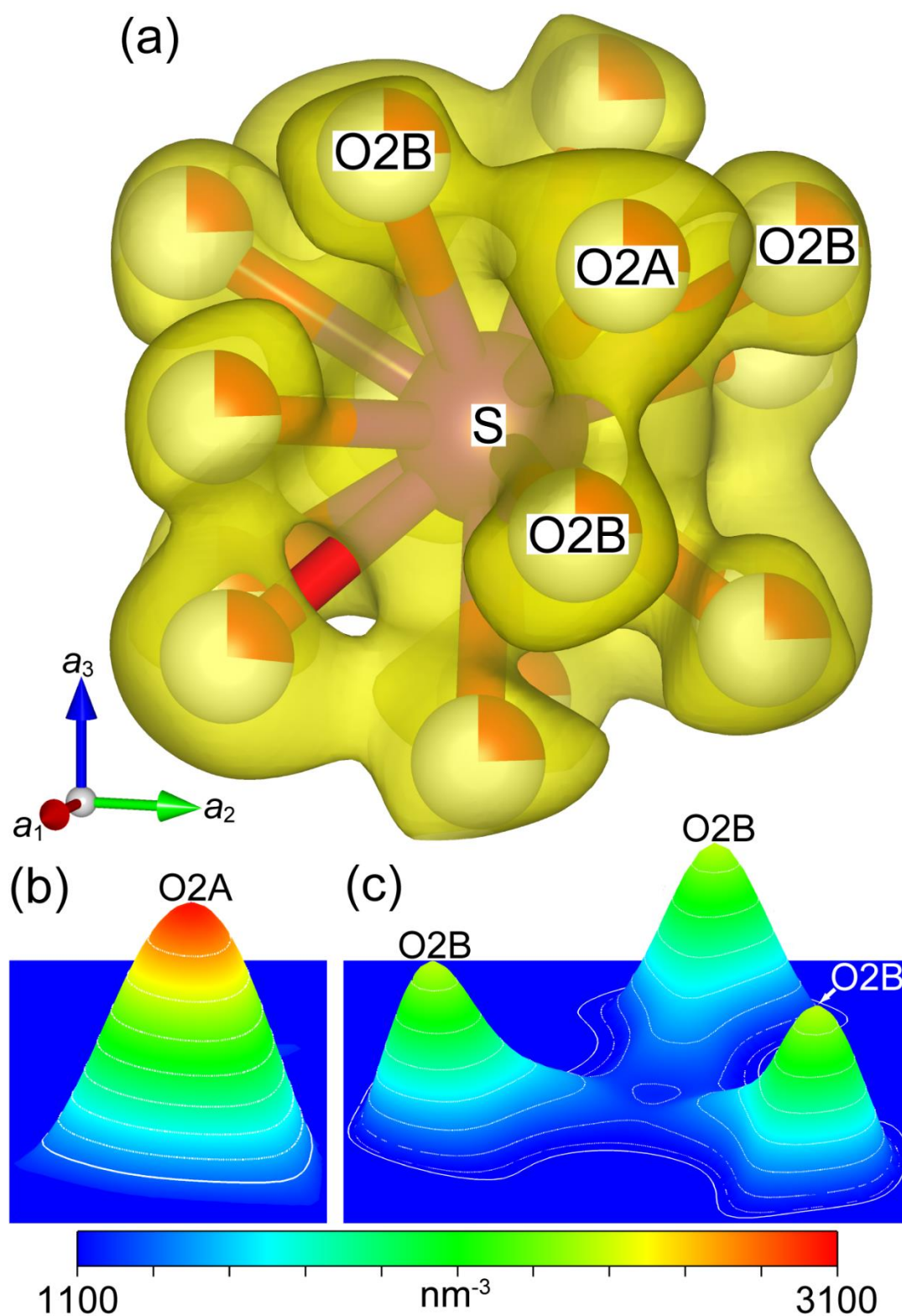


図 6. (a) MPF 法で決定した、分割原子モデルで表現した  $\text{SO}_4$  四面体での 3 次元電子密度分布。等値曲面は、 $1100 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。(b) S 原子から  $0.154 \text{ nm}$  の距離での、(111) に平行な面における電子密度の鳥瞰図。電子密度の最大値の  $2.39\%$  ( $3100 \text{ nm}^{-3}$ ) までを描画した。(c) S 原子から  $0.105 \text{ nm}$  の距離での、(111) に平行な面における電子密度の鳥瞰図。電子密度の最大値の  $2.39\%$  ( $3100 \text{ nm}^{-3}$ ) までを描画した。O2 席の占有率が 1 未満であるため、占有率を赤い円グラフで表示した。

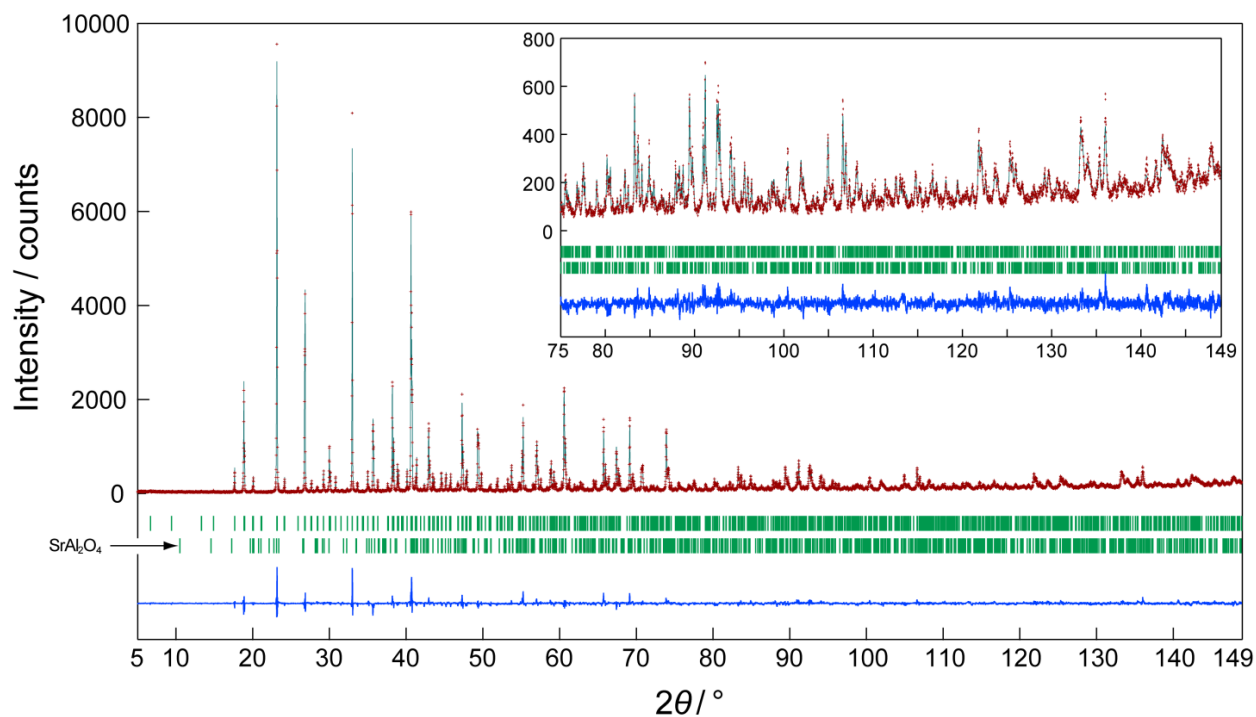


図 7. 298 K での  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  と  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の実測回折パターン（記号：+）と、計算パターン（上部の実線）との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。



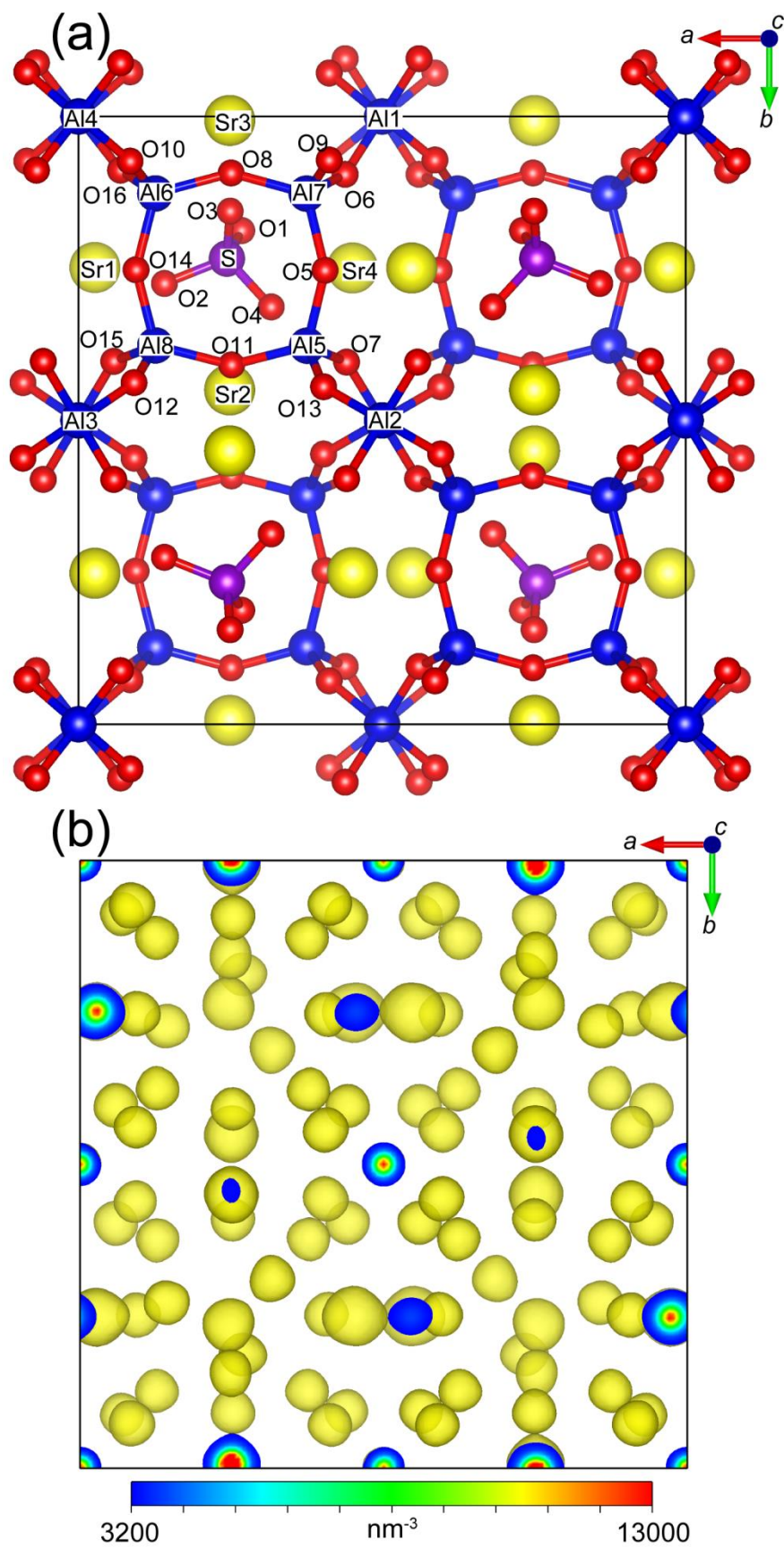


図 8. (a)  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  低温相の結晶構造。席名は表 6 に対応する。(b) MPF 法で決定した 3 次元電子密度分布。等値曲面は、 $3200 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。

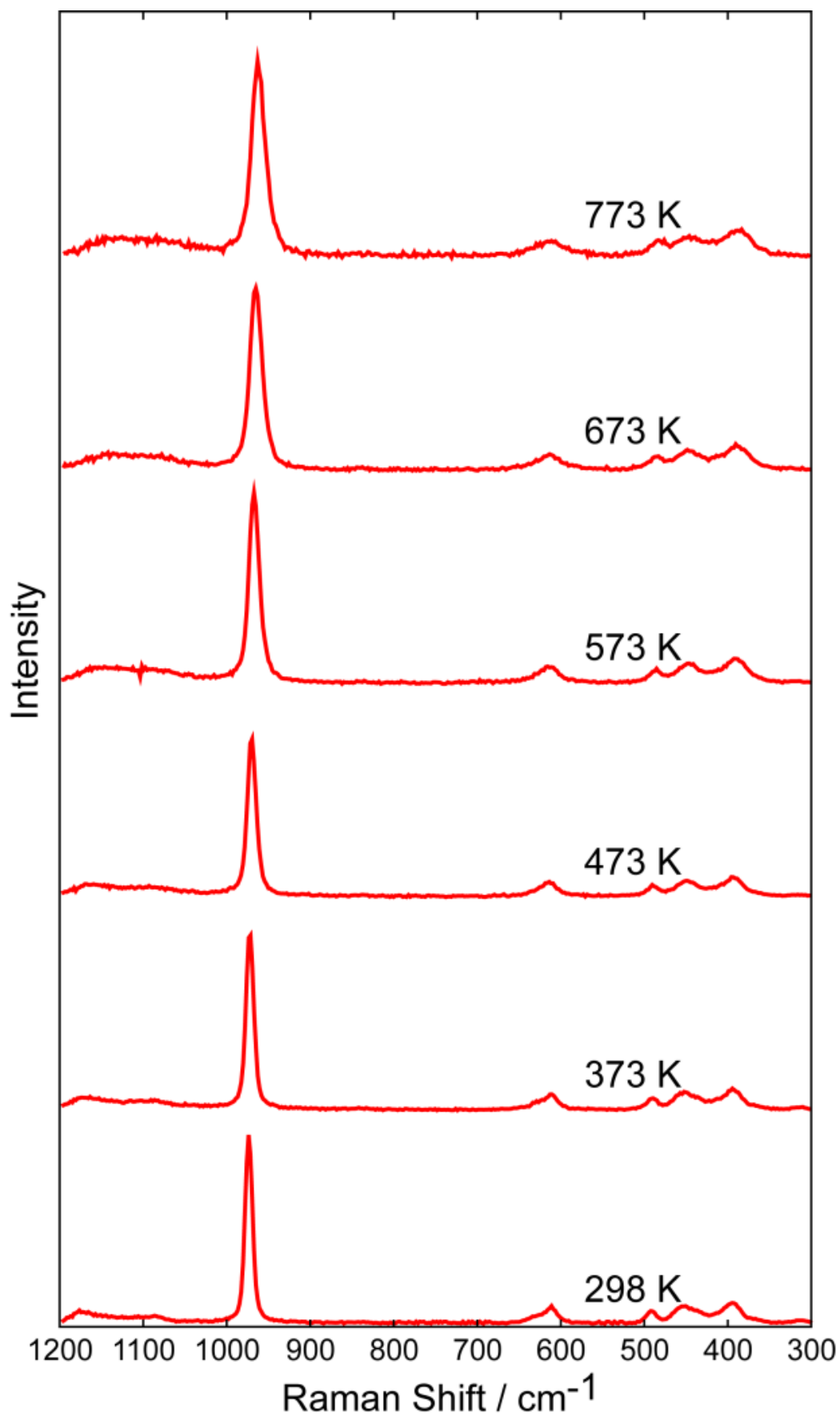


図 9. 298 K から 773 K での  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  のラマンスペクトルの温度依存性。

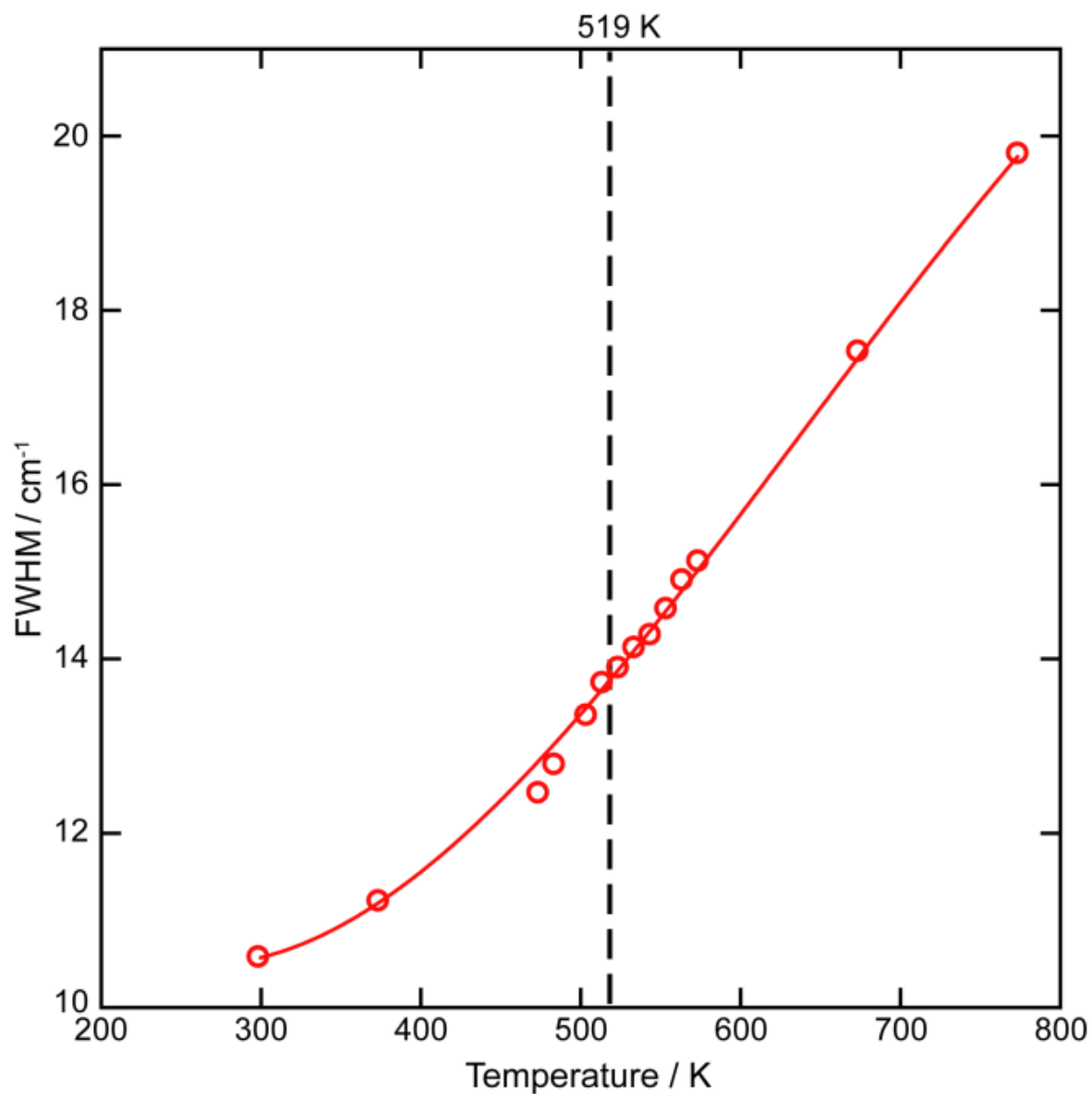


図 10. 298 K から 773 K での  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の  $\text{SO}_4$  四面体の伸縮モード ( $\nu_1$ ) に対応するラマンバンドの半値幅 (FWHM) の温度依存性。

### 第3章 [GeO+1/2O<sub>2</sub>]混合ガスと La<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> 無配向多結晶体間での反応拡散による高配向アパタイト型ゲルマン酸ランタン多結晶体生成の速度論

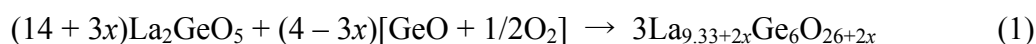
#### 概要

La<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> 固体と[GeO+1/2O<sub>2</sub>]ガス間での反応拡散で、アパタイト型ゲルマン酸ランタン (LGO) 多結晶体の作製に成功した。加熱温度は 1573–1723 K、保持時間は 2–50 時間の条件であった。得られた生成物の微細組織を偏光顕微鏡法で評価し、結晶相をラマン分光法で同定した。 $\{00l\}_{\text{LGO}}$  に配向した組織を X 線回折法で評価した。LGO 多結晶体は  $c^*$  軸方向に高配向し、ロットゲーリングファクター  $f_{00l}$  は、加熱温度に依らず 0.94 から 0.99 の範囲に分布した。LGO 相の厚み ( $l/m$ ) は加熱時間 ( $t/s$ ) の増加に伴い、 $l = [\exp(-1.502 \times 10^4/T - 5.233)] \times t^{1/2}$  という関係式の放物線則に従って増加した。LGO 相の成長では GeO<sub>2</sub> 成分の体積拡散が律速であり、その活性化エネルギーは 125 kJ mol<sup>-1</sup> であった。

#### 1. はじめに

結晶配向セラミックスは無配向セラミックスよりも非常に高い性能を示す場合があり、大きな注目を集めている。その製造方法には、反応性テンプレート粒子成長法やホットフォージ法が含まれる [1]-[3]。我々は、従来の手法の欠点を克服する新しい組織制御法として、反応拡散法を考案した。この手法により、高配向多結晶体が作製可能となった。我々は既に、アパタイト型ゲルマン酸ランタン (LGO) とアパタイト型ケイ酸ランタン (LSO) において高配向多結晶体の作製に成功している [4, 5]。

高配向 LGO 多結晶体 ( $c^*$  軸配向) は、La<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> 固体と[GeO+1/2O<sub>2</sub>]ガス間での反応拡散 [4]で作製できた。得られた LGO 結晶子は角柱状で(001)<sub>LGO</sub> に垂直な方向に伸長していた。単結晶 X 線回折法とラマン分光法で、結晶構造中の格子間における酸化物イオンの存在が証明された [4]。1723 K での生成反応は次の反応式で表される。

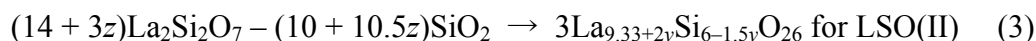
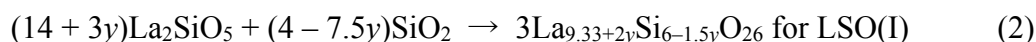


$x$  は過剰な La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量を示す。配向多結晶体から採取した LGO 結晶の化学組成は  $x \approx 0.17$  (La<sub>9.68</sub>Ge<sub>6</sub>O<sub>26.52</sub>) で、結晶系は三斜晶系 (空間群  $P1$ 、 $Z = 1$ )、格子定数は  $a = 0.9895$  nm、 $b = 0.9906$  nm、 $c = 0.7287$  nm、 $\alpha = 89.5^\circ$ 、 $\beta = 89.94^\circ$ 、 $\gamma = 60.1^\circ$  であった [4]。

$c$  軸に高配向した LSO 多結晶体は、La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の拡散対を加熱した際に、二相の界面で生成された [5]。得られた LSO 層はサブレイヤー I と II の 2 層に分



けられ、サブレイヤーIでのLSO結晶 (LSO(I)) は  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  と、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  から供給された  $\text{SiO}_2$  成分が反応する単純な反応で核生成し、成長する。一方、LSO(II)結晶は、原理的には  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  から  $\text{SiO}_2$  成分が失われることで形成される。LSO(I)とLSO(II)の成長過程では、LSOにおける $\text{SiO}_2$ 成分の拡散が重要な役割を果たしている。化学反応式は次のように記述される。



$y$  と  $z$  はそれぞれ  $\text{La}_2\text{O}_3$  の過剰量と Si の欠損量を示す。Si が欠損した LSO は、未反応の  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  が残った  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  /  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  /  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  のサンドイッチ型拡散から採取した結晶子で発見された。加熱温度が 1773–1873 K で、保持時間が 5–100 時間の条件で等温保持した結果、各 LSO 層の厚みは保持時間の指数関数に比例して増加し、指数は 0.51 から 0.53 の範囲で分布した [5]。

Yato と Kajihara らは Au–Ni–Sn 系での固溶反応拡散の速度論を、Sn / (Au–Ni) / Sn のサンドイッチ型拡散を 433–473 K で等温加熱することで調査した [7]。加熱後、 $\text{AuNi}_2\text{Sn}_4$  の層が界面に生成していた。層の厚さは、保持時間の指数関数に比例して増加した。指数関数の指数  $n$  は、453 から 473 K で 0.5 に近かったが、433 K では 0.7 に近かった。従って、高温での層の成長は主に、成分の体積拡散律速 ( $n = 1/2$ ) であるが、低温ではある程度、界面反応 ( $n = 1$ ) が律速段階となることが考えられる。

本研究では、1573–1723 K での固相-気相反応拡散で、LGO 配向多結晶体の作製に成功した。LGO 結晶の生成では、LGO 層での  $\text{GeO}_2$  成分の体積拡散が律速となると明らかになった。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料

試薬の  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd., Osaka, Japan) と  $\text{GeO}_2$  (99.999%, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd., Osaka, Japan) を  $[\text{La}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2] = [1 : 1]$  のモル比で混合した。混合後の原料を 1473 K で 2 時間加熱し、室温まで冷却した。反応生成物はわずかに焼結した  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  であり、十分に粉砕して粉末試料を得た。常圧で  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  粉末が焼結しにくかったため、放電プラズマ焼結法 (Model SPS-515S, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Tokyo, Japan) を使用し、密に焼結した多結晶体を得た。 $\phi 19 \text{ mm}$  の黒鉛ダイに充填した約 5 g の粉末を 40 MPa で加圧しつつ、パルス電流により 1773 K で、15 分間加熱し、室温まで冷却した。得られた柱状の焼結体 ( $\phi 19 \text{ mm} \times$  厚さ約 3 mm) は、無配向  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  多結晶体

単相であった。結晶径は約  $5\text{ }\mu\text{m}$  で、相対密度（測定密度 / 理論密度）は約 98% であった。ダイヤモンドソーを取り付けた回転切断機で、柱状試料を複数のディスク状試料（ $\phi 19\text{ mm} \times$  厚さ約  $1.5\text{--}2.7\text{ mm}$ ）へと切り出した。さらに  $1\text{ }\mu\text{m}$  ダイヤモンドペーストで研磨し、 $\phi 19\text{ mm} \times$  厚さ約  $1\text{--}2.5\text{ mm}$  の薄い円盤状試料を作成した。

我々の過去の研究では、白金坩堝の底面に配置した  $\text{GeO}_2$  融液を大気中、 $1723\text{ K}$  で等温加熱することで、 $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガスを発生させた [4]。白金坩堝の底面と開口部の間に、白金線で円盤状の  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  試料を懸架した。本研究では、この白金坩堝全体（図 1）を 4 つの異なる温度（ $1573$  と  $1623$ 、 $1673$ 、 $1723\text{ K}$ ）と、5 つの異なる保持時間（2 と 5、10、25、50 時間）で加熱し、20 種類の試料を作製した。 $1573\text{--}1723\text{ K}$  で  $\text{GeO}_2$  粉末は容易に熔融し、 $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガスを発生させる。 $\text{GeO(g)}$  の蒸気圧は  $P(\text{O}_2) = 0.021\text{ MPa}$  となる大気圧において、 $1573\text{ K}$  での  $5.36 \times 10^{-5}\text{ MPa}$  から  $1723\text{ K}$  での  $1.29 \times 10^{-3}\text{ MPa}$  の範囲にある（図 2） [8]。

## 2.2. 特性評価

固相－気相反応拡散を行う前の試料と、行った後の円盤状試料の外観を比較したが、ほぼ変化はなかった。回折装置（X’Pert PRO Alpha-1, PANalytical B.V., Almelo, the Netherlands）を使用して、各温度で 50 時間加熱した試料の平滑面での X 線回折（XRD）データを収集した。測定  $2\theta$ （ $\text{CuK}\alpha_1$ ）範囲は  $20.0^\circ$  から  $62.0^\circ$  までで、データ点数は 1258 点であった。可変発散スリットで試料平滑面における照射幅を  $10\text{ mm}$  となるように制御した。 $\{00l\}_{\text{LGO}}$  への配向度はロットゲーリングファクター  $f_{00l}$  で決定した。ロットゲーリングファクター  $f_{00l}$  は、我々の過去の研究で定義している [4]。

円盤状試料を拡散方向に沿って（平滑面に垂直に）、ダイヤモンドソーで切断し、断面を露出させた。断面を  $1\text{ }\mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストで研磨し、エポキシ樹脂でスライドガラスに接着した。試料の不要な部分を取り除き、薄片試料を作製した。偏光顕微鏡をクロスニコルの条件に設定し、微細組織を観察した。

薄片試料表面の反応生成物から、顕微ラマン分光スペクトルを  $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で収集した（分解能は  $1\text{ cm}^{-1}$  とした）。励起光として YAG レーザーの緑色光（ $532.1\text{ nm}$ ）を使用した（Model NRS-3300, JASCO Co., Tokyo, Japan）。レーザー光（出力を  $6\text{ mW}$  とした）のスポットサイズは  $\phi 5\text{ }\mu\text{m}$  で、対物レンズの倍率を 100 倍とした。結晶相の同定には、 $\text{La}_{9.68}\text{Ge}_6\text{O}_{26.52}$  から取得したスペクトルを参照した [4]。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. LGO 層の微細組織の評価

ラマンスペクトルから、全ての試料での反応生成物が LGO であることが確認された [4], [10]。各スペクトルで、690 から  $800\text{ cm}^{-1}$  の範囲でバンドが重なりあい、 $648\text{ cm}^{-1}$  に弱いバンドが存在した (図 3 と表 1)。後者は  $[\text{GeO}_5]^{6-}$  多面体に特有のバンドであるため、得られた LGO 多結晶の化学組成は  $\text{La}_{9.33+2x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+3x}$  であることが示された [4]。3x は格子間酸素の量を示す。

1573 K (図 4) と 1623 K (図 5)、1673 K (図 6)、1723 K (図 7) の加熱温度での微細組織の薄片試料から、加熱温度の上昇に伴い LGO 多結晶層の厚みが増加することが示された。各試料表面で収集した XRD パターンから、002 と 004 の反射強度が顕著に観察された。従って、LGO 結晶子の配向方向は  $c^*$  軸に沿った方向と確認できた。異なる加熱温度の試料間で配向度に顕著な差はなく、50 時間加熱した試料での  $f_{00l}$  値は 0.94 から 0.99 の範囲に分布した (図 8)。本化合物の単位胞は、三斜格子の  $\alpha$  角と  $\beta$  角がほぼ  $90^\circ$  に等しいため、クロスニコル下で角柱状の LGO 結晶がほぼ直消光する。偏光子または検光子の一つの振動方向が、円盤状試料の平滑面に垂直な方向に近い時の LGO 結晶子は、図 4(f) から 7(f) に示すように最も消光位に近い位置にある。

#### 3.2. LGO 層の成長挙動

$\text{La}_2\text{GeO}_5/\text{LGO}$  の界面は、全試料で平面であった。従って、LGO 層の平均厚み ( $l/\text{m}$ ) は、次の方程式で評価できる。

$$l = A/w$$

ここで  $A$  値は LGO 層の総面積で、 $w$  値は LGO 層の界面に平行な総距離である。例として、図 6(e) に示した試料 (1673 K で、50 時間加熱) での LGO 層の厚さは、約  $2.80 \times 10^{-4}\text{ m}$  であった。 $[\log l]$  を  $[\log t]$  に対して、プロットした結果、図 9 に示すように直線的な傾向を示し、 $l$  値は加熱時間 ( $t/\text{s}$ ) に対して、次の指数関数で表される。

$$l = K(t/t_0)^n$$

$t_0$  は単位時間 ( $= 1\text{ s}$ ) で、 $K$  は比例係数である [11]。最小二乗法で  $K$  値と指数  $n$  値を、加熱温度の関数として決定し、表 2 にまとめた。4 つの異なる温度で、各  $n$  値は  $1/2$  に近い値であり、LGO 層の厚みは加熱時間に対して放物線則に従いながら増加していくことが示唆された。この結果から、LGO 層の成長では、体積拡散が支配的であると考えられる [4],[11],[12]。  $K$  値の対数を  $1/T$  に対してプロットした結果 (図 10)、 $K$  の温度依存性は次の方程式でよく表現された。

$$K = K^0 \exp(-Q/kT)$$

$Q$  は LGO 配向多結晶層の成長における活性化エネルギーで、 $K_0$  は頻度因子、 $k$  はボルツマン定数である。 $Q$  値と  $K_0$  値は最小二乗法で  $Q = 125 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $K_0 = 5.3 \times 10^{-3} \text{ m}$  となった。

我々が過去に行った、LSO での固相-固相間反応拡散についての研究 [5]での議論に基づき、本研究で行った固相-気相間反応も 2 つの反応速度に依存すると考えられる。1 つ目は  $\text{GeO}_2$  成分が成長界面で拡散する過程（体積拡散過程）で、2 つ目は  $\text{GeO}_2$  成分が LGO 層表面に侵入する過程（界面での反応過程）である。全反応速度は一般に最も遅い反応が律速段階となり、実験的にはその活性化エネルギーを決定できる [13]。LGO 層の成長は体積拡散律速であるため、 $Q$  値は、LGO での  $c^*$  軸方向への  $\text{GeO}_2$  成分の拡散における活性化エネルギーである。図 10 から求めた  $Q$  値と  $K^0$  値を元に、層の厚さ ( $l_{\text{LGO}} / \text{m}$ ) は加熱温度 ( $T / \text{K}$ ) と保持時間 ( $t / \text{s}$ ) の関数として次の方程式で表される。

$$l_{\text{LGO}} = [\exp(-1.502 \times 10^4/T - 5.233)] \times t^{1/2} \quad (4)$$

方程式(4)に基づき、任意の加熱温度 ( $1573 \leq T/\text{K} \leq 1723$ ) と保持時間 ( $2 \leq t/\text{h} \leq 50$ ) において LGO 配向多結晶の厚みを推定できる。

### 3.3. LGO 層と LSO 層の成長速度の比較

Fukuda らは  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  と  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  間での固相-固相反応拡散において、加熱温度を 1773–1873 K、保持時間を 5–100 時間とした LSO(I)と LSO(II)の成長挙動を定量的に解明し、 $Q$  値を決定した ( $Q_{\text{I}} = 198 \pm 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $Q_{\text{II}} = 198 \pm 27 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [4]。これらの  $Q$  値は、 $Q_{\text{LGO}}$  値よりも約 1.6 倍大きな値であった。その結果、 $K^0$  値 ( $K_{\text{I}}^0 = 1.9 \times 10^{-1} \text{ m}$  と  $K_{\text{II}}^0 = 1.4 \times 10^{-1} \text{ m}$ ) は、LGO での  $K^0$  値の 25 倍より大きな値であった。全ての温度範囲で  $n$  値は 1/2 よりわずかに大きな値で、LSO 層の成長は体積拡散 ( $n = 1/2$ ) と、ある程度の界面反応 ( $n = 1$ ) が支配的であると考えられる。従って、各層の厚みは次の方程式で表される。

$$l_{\text{LSO(I)}} = [\exp(-2.378 \times 10^4/T - 1.657)] \times t^n \quad (5)$$

$$l_{\text{LSO(II)}} = [\exp(-2.378 \times 10^4/T - 1.946)] \times t^n \quad (6)$$

方程式(5)では  $n = 0.52$  (1773 K と 1823 K) と  $n = 0.51$  (1873 K)、方程式(6)では  $n = 0.51$  (1773 K と 1873 K) と  $n = 0.53$  (1823 K) である [5]。同じ加熱温度と保持時間で方程式(5)と(6)を比較すると、 $l_{\text{LSO(I)}} / l_{\text{LSO(II)}}$  比は 1.2 (1823 K) と 1.5 (1773 K) の間に分布した。従って、LSO の生成速度では、LSO(I)は LSO(II)の 1.2 倍早かった。

反応式(1)–(3)で表される生成反応に着目すると、LGO 層には  $\text{GeO}_2$  成分が侵

入し、LSO(I)層には  $\text{SiO}_2$  成分がするという点で、この2層には関連が深い。しかしながら、方程式(4)と(5)では適用可能な温度域が異なるため（方程式(4)は  $1573 \leq T/\text{K} \leq 1723$ 、方程式(5)は  $1773 \leq T/\text{K} \leq 1873$ ）、単純に比較できない。両式を比較するための仮定として、適用範囲の中間温度である 1748 K で、保持時間を  $2 \leq t/\text{h} \leq 5$  とした場合の  $l_{\text{LGO}}$  値と  $l_{\text{LSO(I)}}$  値を算出した。LSO(I)を  $n = 0.52$  として、算出した  $l_{\text{LGO}}/l_{\text{LGO}}$  比は 3.5 ( $t = 2$ ) から 3.3 ( $t = 50$ ) の範囲に分布した。加熱温度を 1748 K と仮定した層形成の速度を比較した結果、LSO(I)よりも LGO の方が速いということが分かった。

反応拡散による配向多結晶体層形成のメカニズムと同様に、成長過程は未だ未解明であり、今後のさらなる研究が期待される。例えば電子線後方散乱回折法 [14]で、生成された組織を詳細に調査することで、アパタイト結晶子の一次的な成長挙動への理解が深まると期待される。

#### 4. 結論

加熱温度を 1573–1723 K、保持温度を 2–50 時間とした等温加熱で、 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  固体と  $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガス間で反応拡散を行い、 $c^*$  軸に高配向したアパタイト型ゲルマン型ランタン (LGO) 多結晶体の作製に成功した。50 時間保持した試料での  $\{00l\}_{\text{LGO}}$  面への配向度 ( $f_{00l}$  値) は、0.94 から 0.99 の範囲に分布した。LGO の生成では、 $\text{GeO}_2$  成分の体積拡散が反応速度の律速段階で、活性化エネルギーは  $125 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。層の厚さ ( $l/\text{m}$ ) は、加熱温度 ( $T/\text{K}$ ) と保持時間 ( $t/\text{s}$ ) の関数で、 $l_{\text{LGO}} = [\exp(-1.502 \times 10^4/T - 5.233)] \times t^{1/2}$  と表された。

参考文献：

1. T. Kimura, T. Yoshimoto, N. Iida, Y. Fujita, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 85-89 (1989).
2. I. Santacruz, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, and M. A. G. Aranda, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 1573-1580 (2011).
3. T. Kimura, M. H. Holmes, and R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 223-226 (1982).
4. K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, and P. Thomas, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 3435-3441 (2015).
5. K. Fukuda, T. Asaka, R. Hamaguchi, T. Suzuki, H. Oka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, and P. Thomas, *Chem. Mater.*, **23**, 5474-5483 (2011).
6. K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, M. Oyabu, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P. Thomas, *Chem. Mater.*, **25**, 2154-2162 (2013).
7. Y. Yato and M. Kajihara, *Mater. Sci. Eng., A*, **428**, 276-283 (2006).
8. M. W. Chase, Jr. (Ed.) NIST-JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph No. 9, 4th ed., American Chemical Society and American Institute of Physics, Woodbury, NY (1998).
9. F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113-123 (1959).
10. A. Orera, M. L. Sanjuán, E. Kendrick, V. M. Orera, and P. R. Slater, *J. Mater. Chem.*, **20**, 2170-2175 (2010).
11. S. Tanaka and M. Kajihara, *J. Alloys Compd.*, **484**, 273-279 (2009).
12. M. Kajihara, *Acta Mater.*, **52**, 1193-1200 (2004).
13. A. Putnis, Introduction to Mineral Sciences; Cambridge University Press: Cambridge (1992).
14. K. Fukuda, M. Okabe, and T. Asaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 2816-2822 (2016).

表 1. 加熱温度に対する  $K$  値と  $n$  値

Temperature/K	$K/\text{m}$	$n$
1573	$3.8(3) \times 10^{-7}$	0.489(6)
1623	$5.1(3) \times 10^{-7}$	0.494(5)
1673	$6.7(3) \times 10^{-7}$	0.498(5)
1723	$8.7(4) \times 10^{-7}$	0.501(4)

表 2.  $\text{La}_2\text{GeO}_5(\text{s})$  と  $[\text{GeO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})]$  を 1723 K、50 時間の条件で反応拡散し、得られた結晶配向試料から取得したラマンスペクトルを、 $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  の範囲でピーク分離したフィッティングパラメータ。

Band wavenumber / $\text{cm}^{-1}$	Normalized Intensity	Full-width at half-maximum / $\text{cm}^{-1}$	Gaussian/Lorentzian ratio
648	1	32.9	0.66
705	1.09	44.5	1
729	3.52	43.5	0.46
746	4.26	32.1	0.21
782	13.76	38.2	0.60
820	1.06	34.1	1

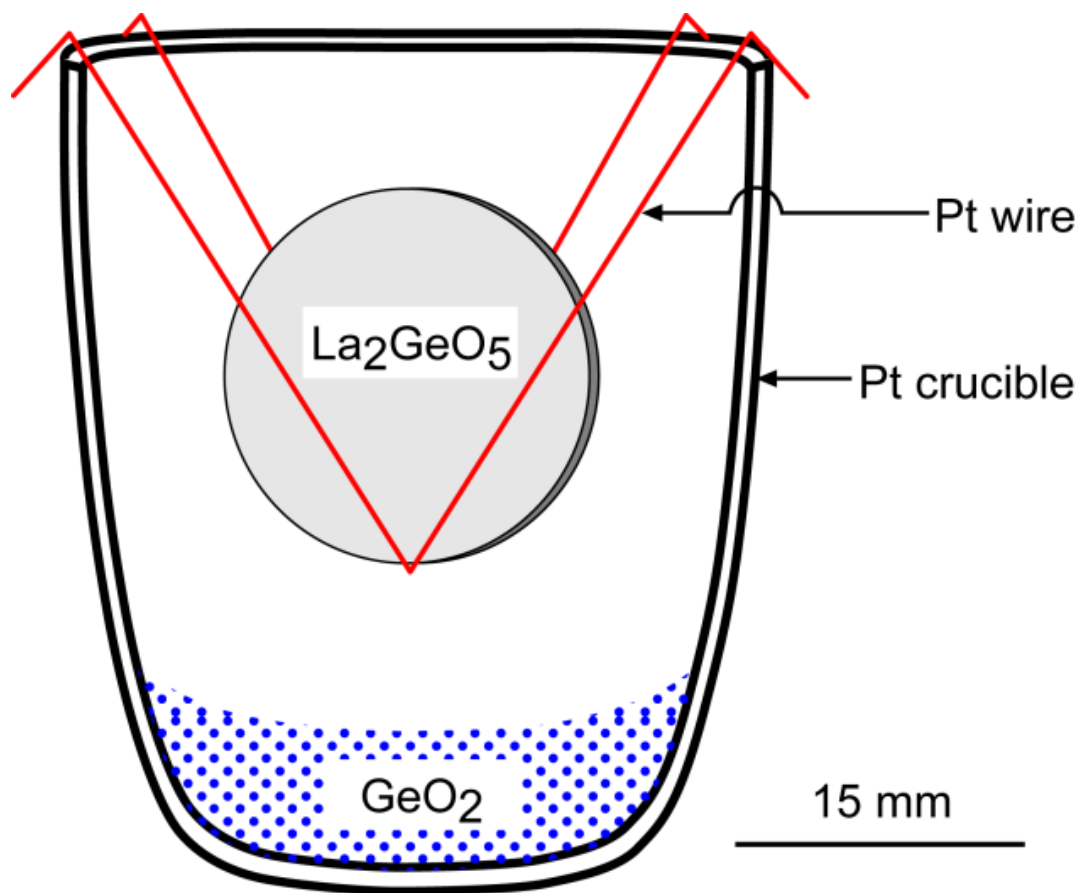


図 1. 白金坩堝と  $\text{GeO}_2$  粉末、白金線、 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  の円盤状試料の配置を示した模式図。



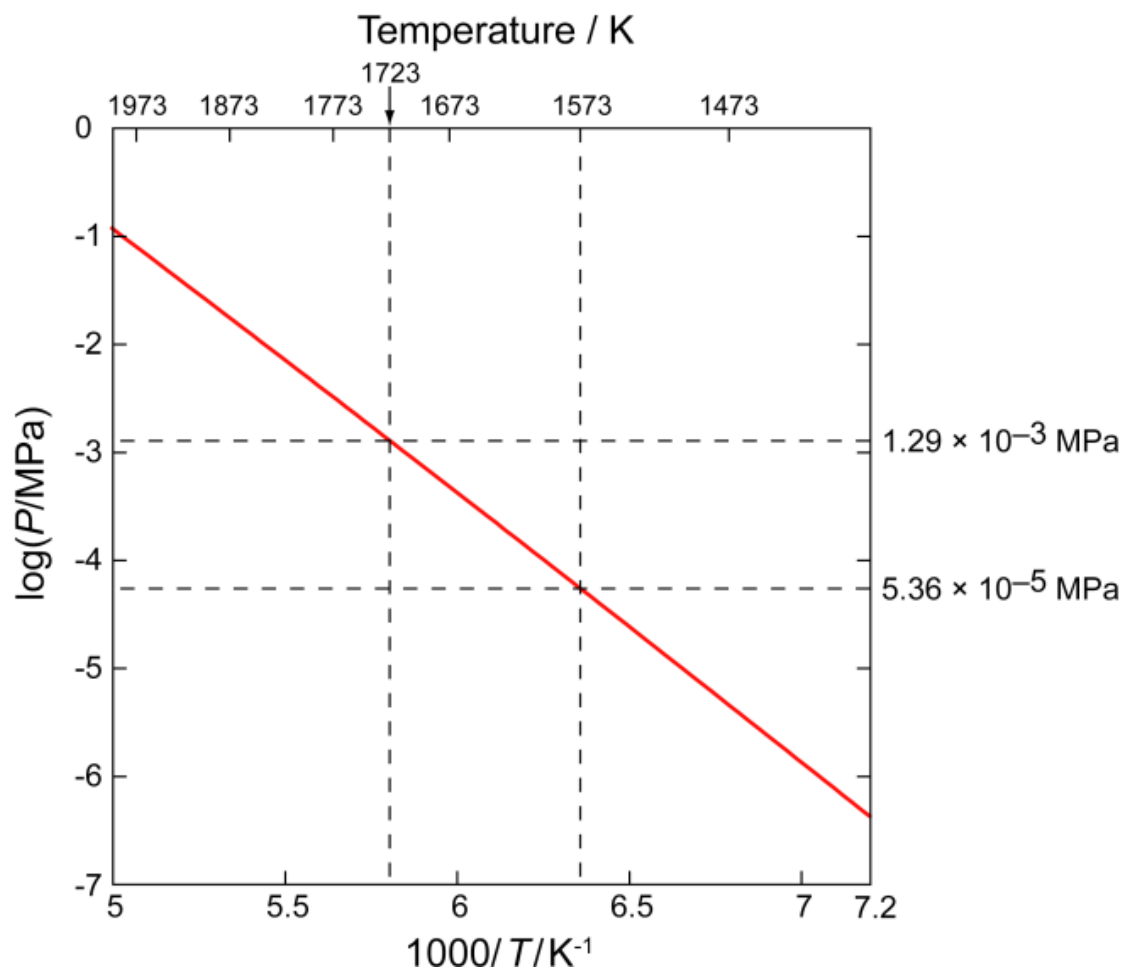


図 2. NIST-JANAF Thermochemical Tables [8]のデータから計算した、酸化雰囲気 ( $P(\text{O}_2) = 0.021 \text{ MPa}$ ) で、 $\text{GeO}_2$  融液から発生する  $\text{GeO}$  ガスの蒸気圧 ( $P$ )。1573 K での  $P$  値は、 $5.36 \times 10^{-5} \text{ MPa}$  ( $\log(P/\text{MPa}) = -4.271$ ) で、1723 K では  $1.29 \times 10^{-3} \text{ MPa}$  ( $\log(P/\text{MPa}) = -2.891$ ) である。

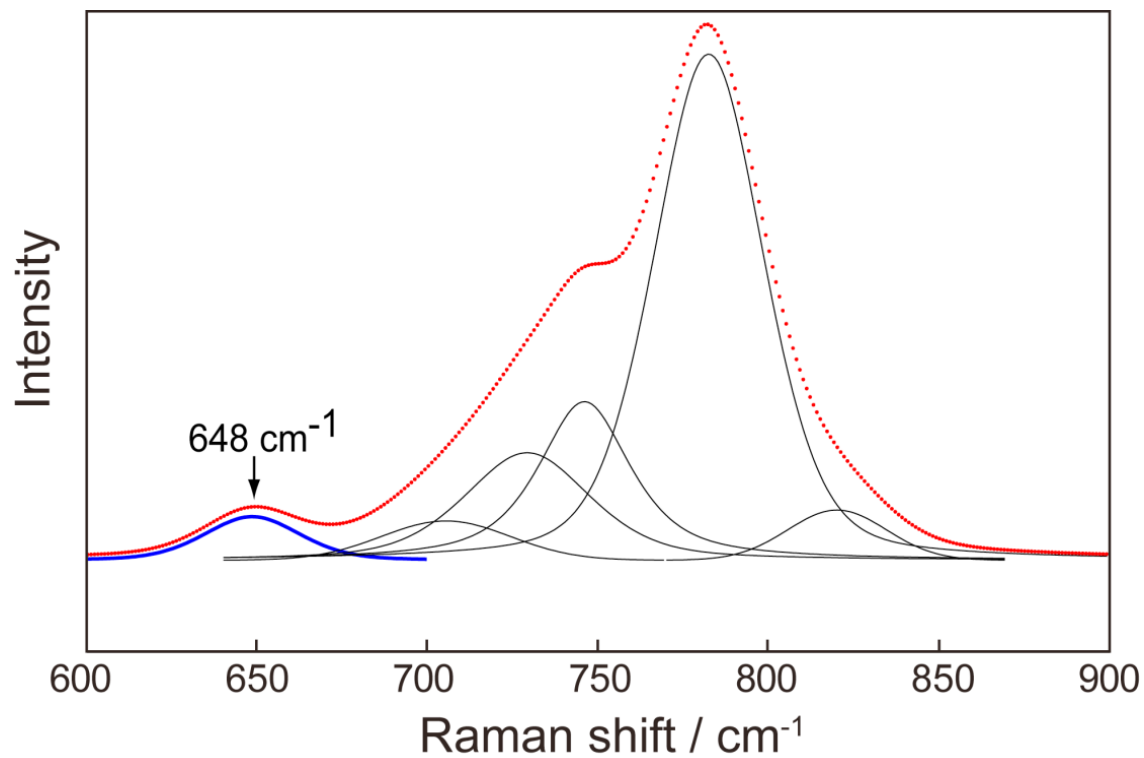


図 3.  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  固体と  $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガスでの反応拡散で生成したアパタイト型ゲルマン酸ランタンの顕微ラマン分光スペクトル。1723 K で 50 時間加熱した試料からスペクトルを取得した。

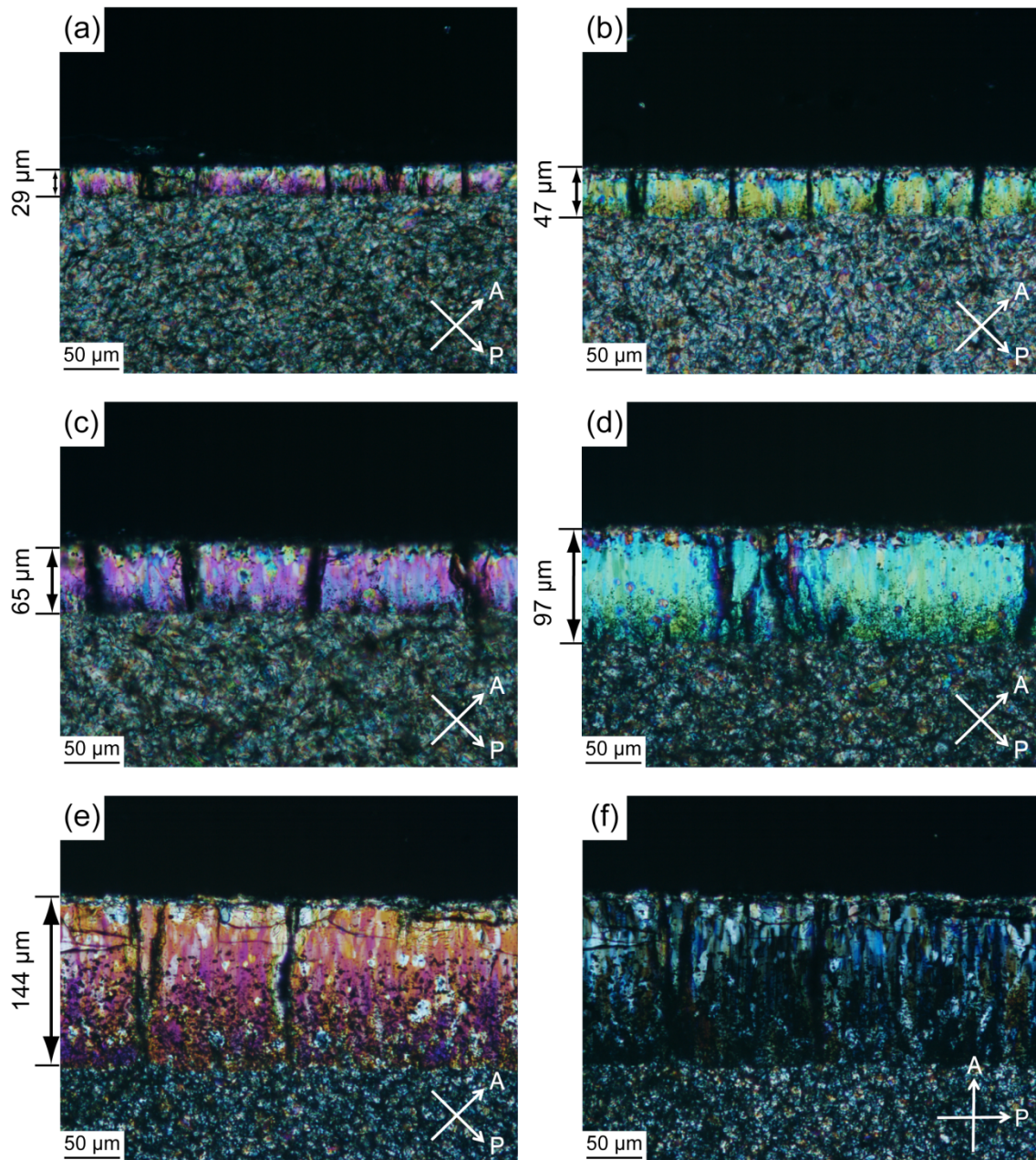


図 4. 加熱温度を 1573 K、保持時間を(a) 2 時間と(b) 5 時間、(c) 10 時間、(d) 25 時間、(e と f) 50 時間として、 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  固体と  $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガスでの反応拡散で得た結晶配向試料（薄片）の偏光顕微鏡写真。白色の矢印 P と A は、それぞれ偏光子と検光子の振動方向を示している。ほとんどの結晶子が、(a) から (e) では対角位にあり、(f) では消光位にある。



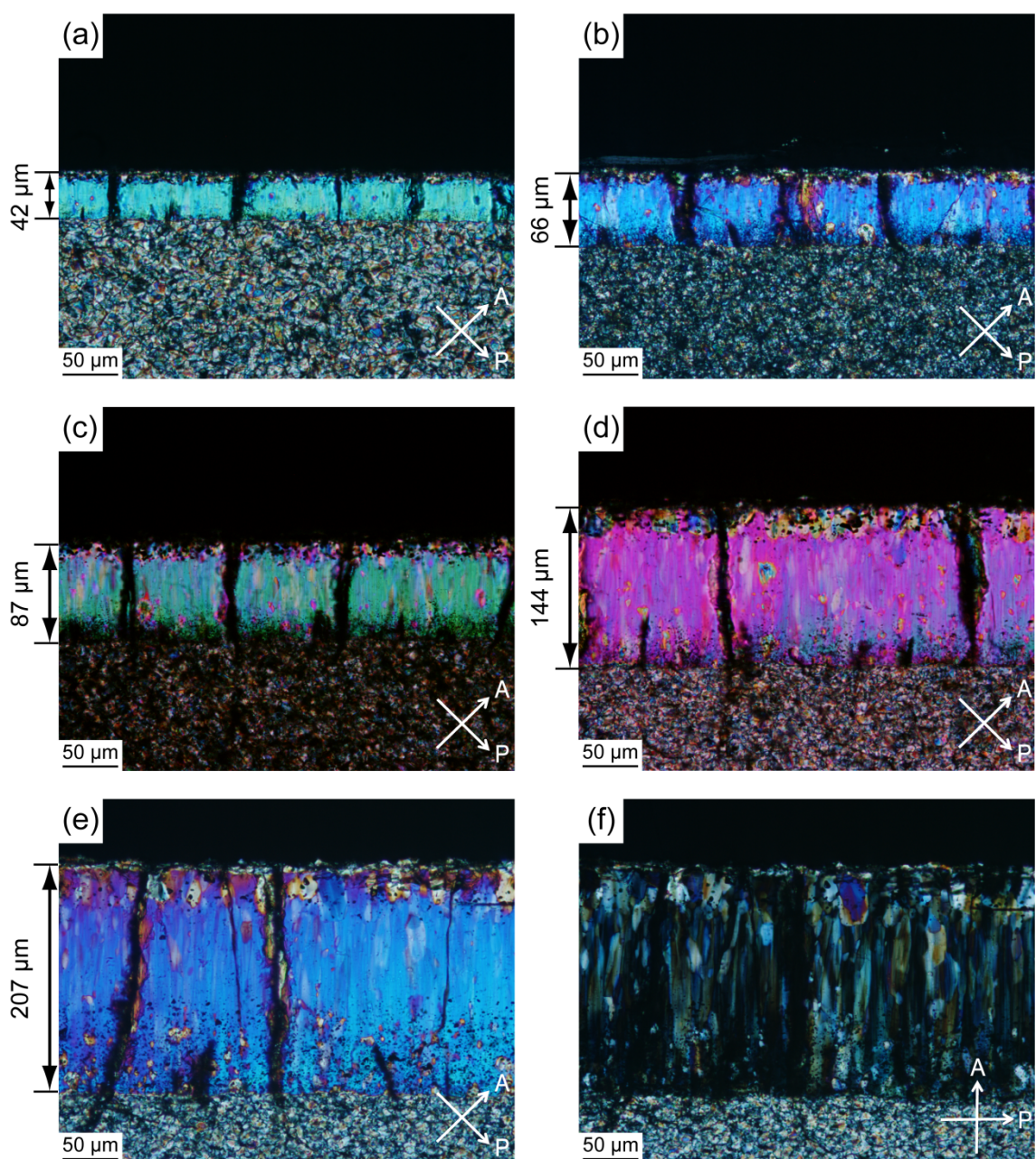


図 5. 加熱温度を 1623 K、保持時間を(a) 2 時間と(b) 5 時間、(c) 10 時間、(d) 25 時間、(e と f) 50 時間として、 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  固体と  $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガスでの反応拡散で得た結晶配向試料（薄片）の偏光顕微鏡写真。白色の矢印 P と A は、それぞれ偏光子と検光子の振動方向を示している。ほとんどの結晶子が、(a) から (e) では対角位にあり、(f) では消光位にある。

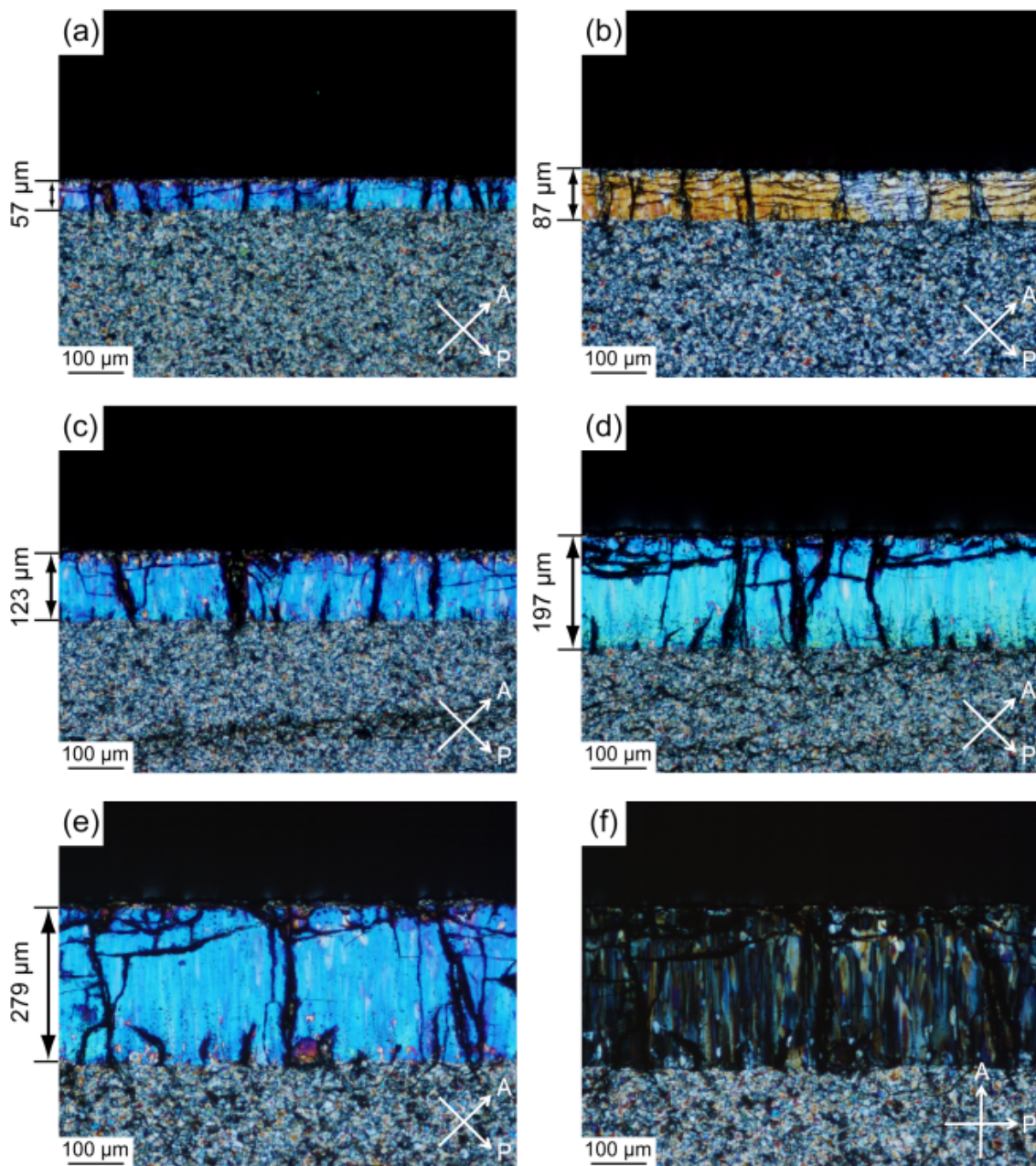


図 6. 加熱温度を 1673 K、保持時間を(a) 2 時間と(b) 5 時間、(c) 10 時間、(d) 25 時間、(e と f) 50 時間として、 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  固体と  $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガスでの反応拡散で得た結晶配向試料（薄片）の偏光顕微鏡写真。白色の矢印 P と A は、それぞれ偏光子と検光子の振動方向を示している。ほとんどの結晶子が、(a) から (e) では対角位にあり、(f) では消光位にある。



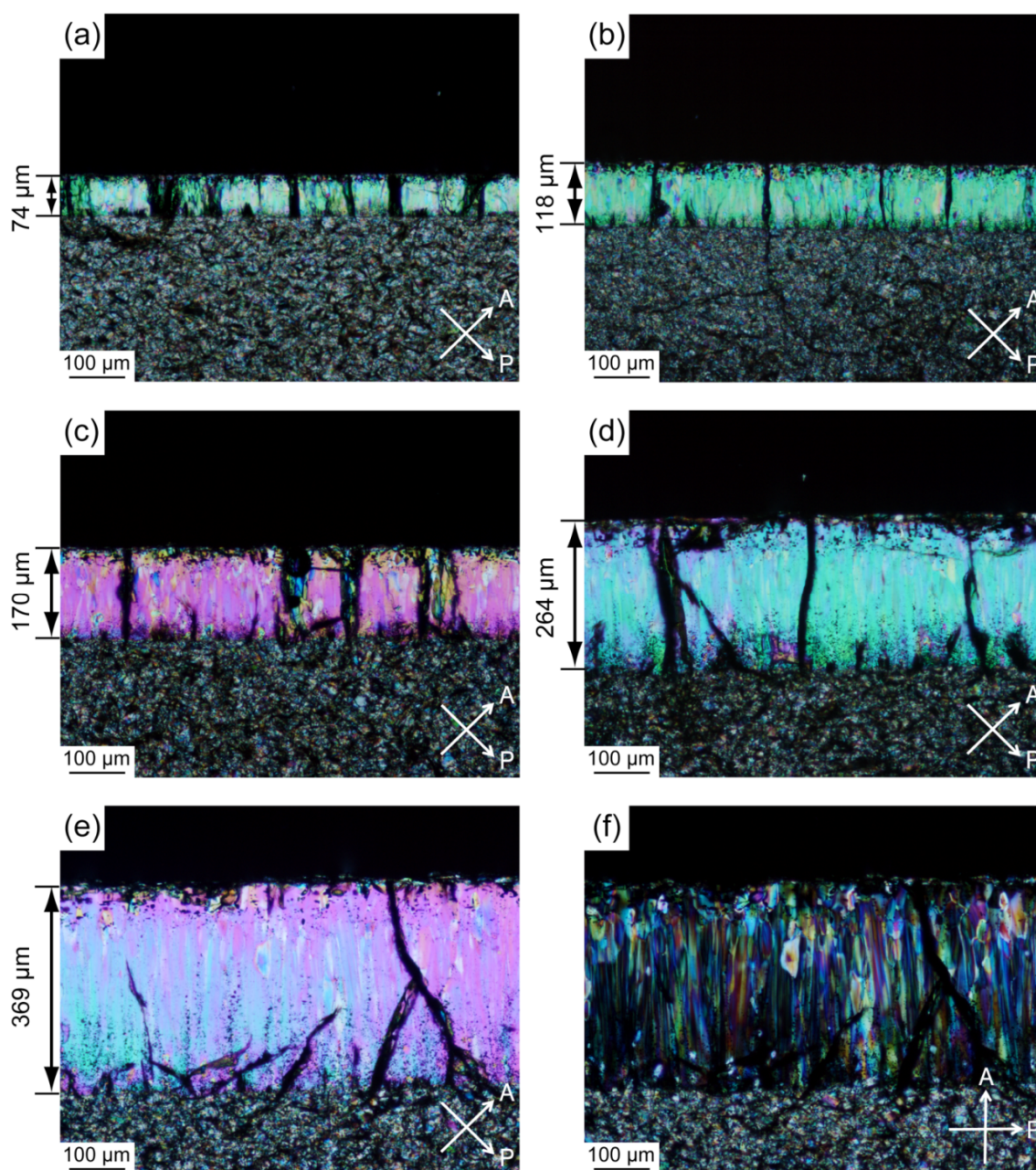


図 7. 加熱温度を 1723 K、保持時間を(a) 2 時間と(b) 5 時間、(c) 10 時間、(d) 25 時間、(e と f) 50 時間として、 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  固体と  $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$  ガスでの反応拡散で得た結晶配向試料（薄片）の偏光顕微鏡写真。白色の矢印 P と A は、それぞれ偏光子と検光子の振動方向を示している。ほとんどの結晶子が、(a) から (e) では対角位にあり、(f) では消光位にある。

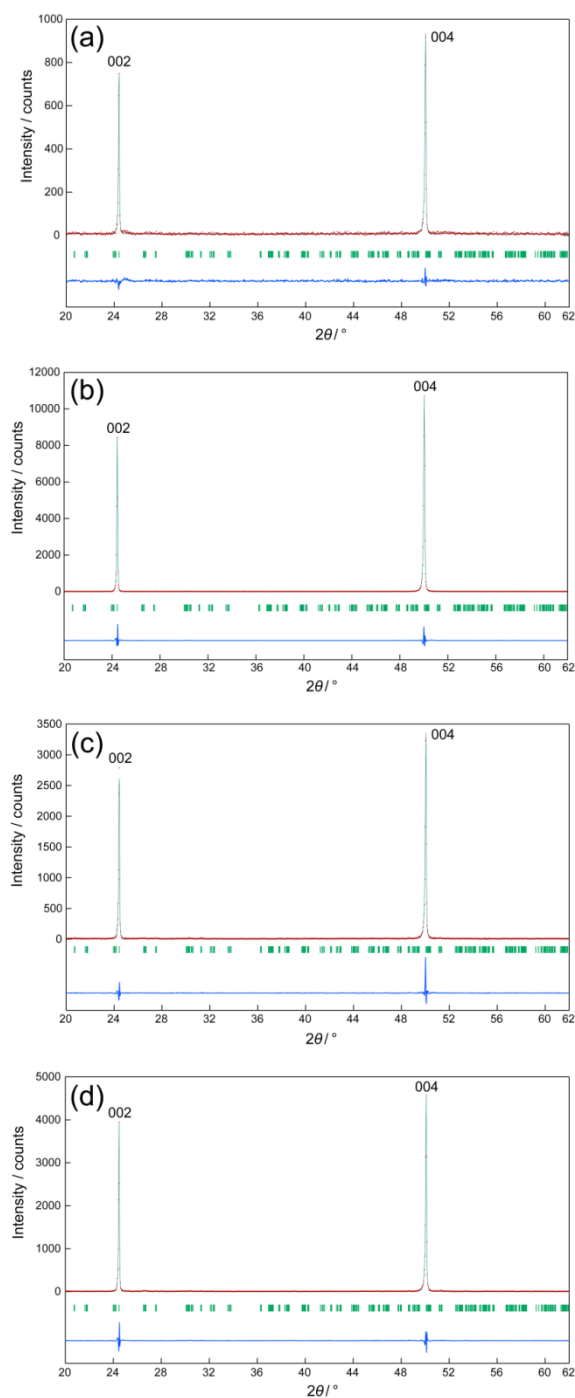


図 8. アパタイト型ゲルマン酸ランタン多結晶体の X 線回折パターン。試料表面で収集したプロファイル強度 (赤色の記号 : +) とフィッティングしたパターン (緑色の実線)、残差曲線 (図下部の青色の実線) を示す。縦棒は可能なブラッグ反射の位置を指し示す。試料の保持時間を 50 時間として、加熱温度を(a) 1573 K ( $f_{00l}=0.94$ ) と(b) 1623 K ( $f_{00l}=0.99$ )、(c) 1673 K ( $f_{00l}=0.95$ )、(d) 1723 K ( $f_{00l}=0.97$ ) とした。

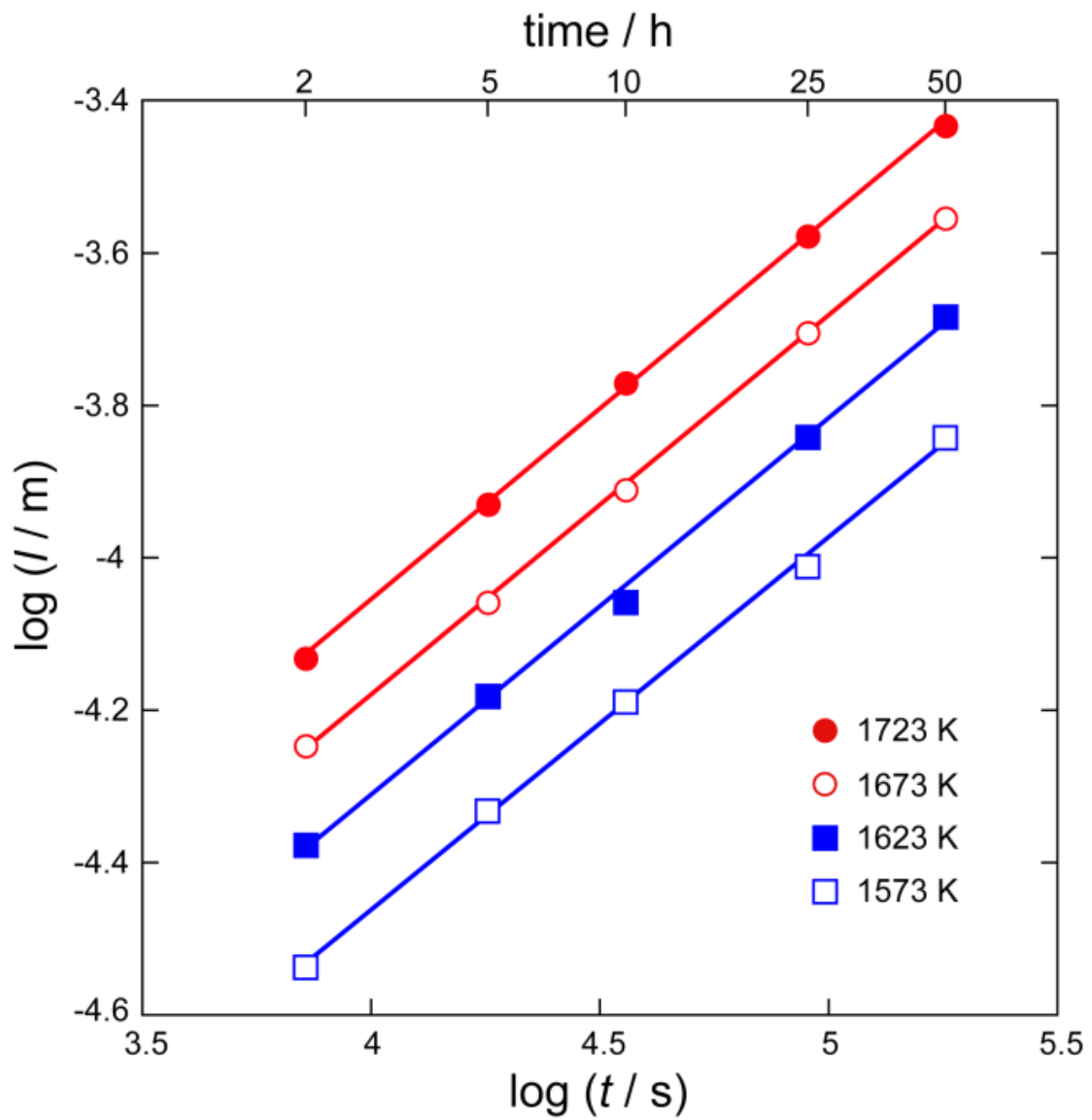


図 9. 加熱温度を 1573 K から 1723 K、保持時間を 2 時間から 50 時間とした反応拡散で得た LGO 配向多結晶層の厚み  $l$  を、保持時間に対してプロットした。



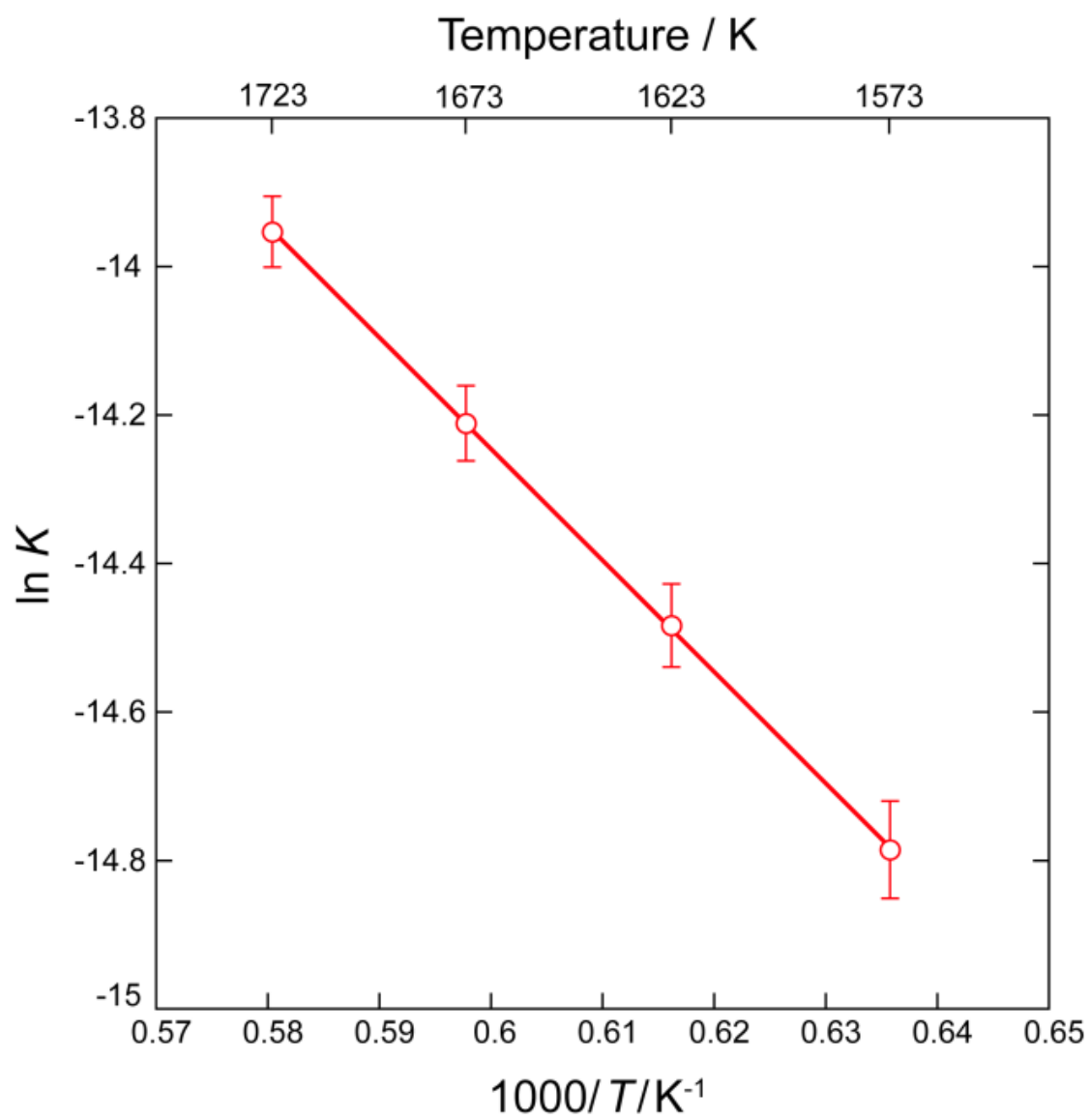


図 10. LGO 配向多結晶層の比例係数  $K$  を温度の逆数に対してプロットした。

## 第4章 20H-AION ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) の合成と不規則構造の解析

### 概要

20H-AION ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) の不規則構造を、X 線粉末回折法と透過型電子顕微鏡法で決定した。本化合物の結晶構造は、結晶系が六方晶系で、空間群は  $P6_3/mmc$  ( $Z=2$ )、格子定数は  $a=0.307082(5)$  nm と  $c=5.29447(8)$  nm、 $V=0.432376(12)$  nm<sup>3</sup> である。構造モデルは単位胞中の 6 個の Al 席の内、3 個が分割原子モデルで表現される位置不規則性を示した。リートベルト法の結果、信頼度因子は  $R_{\text{wp}}=6.97\%$  と  $S(=R_{\text{wp}}/R_e)=1.68$ 、 $R_p=5.45\%$ 、 $R_B=5.13\%$ 、 $R_F=4.56\%$  である。20H-AION の不規則構造は 6 種類の規則原子配列の統計的平均であり、各原子配列は  $[\text{Al}(\text{O}, \text{N})_6]$  八面体から成る層と  $[\text{Al}(\text{O}, \text{N})_4]$  四面体から成る層で構成されている。アロン・サイアロンポリタイポイドの結晶構造を六方格子表示した際の格子定数と、八面体から成る層の密度の間に強い相関があることを示した。

### 1. はじめに

$\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  の 2 成分系相図の窒化アルミニウムに近い領域には、3 種類の異なるアルミニウム酸窒化物 (AION) のポリタイポイドが存在し、一般式を  $\text{Al}_m\text{O}_3\text{N}_{m-2}$  とした際に、 $m=9$  の 27R ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ) と  $m=7$  の 21R ( $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ )、 $m=6$  の 12H ( $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ ) と表される [1-6]。2mH ( $m$  が偶数) と 3mR ( $m$  が奇数) は、Ramsdell による表記である [7]。過去の研究で、我々は既に 27R-AION と 21R-AION の結晶構造を報告している [8,9]。12H-AION は、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  の 4 成分系において 12H 型構造をもつシリコンアルミニウム酸窒化物 (SiAION) と同型の結晶構造であると考えられる。12H-SiAION の結晶構造は、8H-SiAION と 15R-SiAION、27R-SiAION と同様に、我々の過去の研究で決定している [10-13]。AION ポリタイポイドの 27R と 21R、12H に加え、Bartram と Slack (1979) [2] と Sakai (1978) [3] が、それぞれ 20H-AION ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) と 16H-AION ( $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ ) を報告している。これらの化合物の結晶構造、並びに 2 成分系相図での相の安定性はこれまで不明であった。

我々が過去に報告した AION と SiAION のポリタイポイドの結晶構造では、必ず一部のカチオン席が位置不規則性を示し、該当する席が分割原子モデルで表現された。本研究では 20H-AION 多結晶体の合成と、結晶構造における不規則原子配列を解明した。X 線粉末回折 (XRPD) データから直接法で構築した規則構造モデルを初期構造モデルとし、修正することで不規則構造 (分割原子) モデルを決定した。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料

試薬の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%, Taimei Chemicals Co., Ltd., Nagano, Japan) と  $\text{AlN}$  (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan) を、仕込み組成が  $[\text{Al} : \text{O} : \text{N}] = [10 : 3 : 8]$  に対応するように、 $[\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{AlN}] = [1 : 8]$  のモル比で混合した。我々の予備実験で、窒素ガス圧を 1.0 MPa、加熱温度を 2173–2323 K とした場合、20H-AION の合成に失敗した。その結果、熱間等方圧加圧 (HIP, KOBELCO Dr. HIP, Kobe Steel, Ltd., Kobe, Japan) を使用し、より高い温度と圧力での合成に成功した。十分に混合した原料を HIP にて 178 MPa の窒素ガス圧で 2673 K、2 時間加熱した後、電気炉の出力をカットし、室温まで冷却した。得られた生成物はわずかに焼結した多結晶体で 20H-AION だけでなく、 $\text{AlN}$  や 27R-AION、21R-AION、12H-AION が含まれていた。AION ポリタイポイドでは、窒素量に対する酸素量 (例えば、 $\text{O} / \text{N}$  のモル比) は、20H ( $\text{O} / \text{N} = 0.375$ ) から 27R ( $\text{O} / \text{N} = 0.429$ )、21R ( $\text{O} / \text{N} = 0.6$ )、12H ( $\text{O} / \text{N} = 0.75$ ) へと徐々に増加していく。

### 2.2. 特性評価

多相が混合した試料の一部を十分に粉砕し、粉末試料を得た。回折装置 (X'Pert PRO Alpha-1, PANalytical B.V., Almelo, the Netherlands) を使用し、XRPD 強度を測定した。X 線発生装置の管電圧を 45 kV、電流は 40 mA とし、 $2\theta$  範囲を  $3.0^\circ$  から  $148.6^\circ$  の範囲、データ点数を 8714 点とした。コンピュータプログラム VESTA [14] で、構造モデルを可視化した。

試料の他の部分から、薄片試料を作製した。薄片試料の作製には、アルゴンイオンビームミリング (Model 695 PIPSII, Gatan Inc., CA, U.S.A.) を使用し、加速電圧を 200 kV とした透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM 2010, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) で観察した。制限視野電子回折 (SAED) パターンと格子像を収集し、適切な格子定数を導出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 構造の決定と構造モデルの修正

20H-AION の SAED パターンは、六方格子、 $a \approx 0.31$  nm、 $c \approx 5.30$  nm で指数づけでき (図 1)、他の AION 化合物の格子定数 (六方格子の  $c$  軸長は 27R-AION が約 7.20 nm [8] で、21R-AION が約 5.72 nm [9]、12H-AION が約 3.28 nm [10]) とは明確に区別できた。格子像から、20H-AION が  $c$  軸方向に約 5.3 nm の周期で積層した構造であると示唆された。 $c$  軸長が約 4.31 nm [3] である 16H-AION は、

本試料には確認できなかった。

図 2 に示す XRPD パターンは、20H-AION と AlN、27R-AION、21R-AION、12H-AION に特有の回折強度を含んでいた。20H-AION の格子定数と積分強度は、コンピュータプログラム RIETAN-FP [15] を使用し、ルベール法 [16] で精密化した。AlN [17] と 27R-AION [8]、21R-AION [9]、12H-AION [10] の構造モデルを、共存相として精密化した。ソフトウェアパッケージ EXPO2014 [18] を使用し、初期構造モデルを直接法で決定した。ブラベー格子が六方格子である AION と SiAION の全てで空間群は  $P6_3/mmc$  であるため、20H-AION の空間群にも  $P6_3/mmc$  を適用した。O と N は原子散乱因子が近いいため、単位胞中の構成元素を [20Al と 22N] として、初期構造モデルを決定した。Parthé と Gelato らの手法 [19] をコンピュータプログラム STRUCTURE TIDY [20] で適用し、得られた構造モデルを標準化した。単位胞には 13 個の結晶学的に独立な席があり、ワイコフ位置が  $2a$  (Al1) と  $4e$  (Al3 と Al5A、Al5B)、 $4f$  (Al2 と Al4、Al6) となる 7 個の Al 席と、 $2b$  [(O, N)6] と  $4f$  [(O, N)1 と (O, N)3、(O, N)5]、 $4e$  [(O, N)2 と (O, N)4] となる 6 個の (O, N) 席が含まれる。Al5A–Al5B 距離 ( $\approx 0.079$  nm) が非常に短いため、該当する席 (点対称  $3m$ ) は、同じ点対称  $4e$  の分割原子モデルとみなした。Al6 席 (点対称  $3m$ ) は、より高い対称の席  $2b$  (点対称  $\bar{6}m2$ ) から分割した席と見なし、席占有率 ( $g$ ) を  $1/2$  に固定した。コンピュータプログラム RIETAN-FP [16] を使用し、構造とプロファイルのパラメータをリートベルト法 [21] で精密化した。構造モデルにおける各 (O, N) 席は  $[O : N] = [3 : 8]$  のモル比に対応する 27.27% の酸素と 72.73% の窒素から成るものとした。精密化では、全ての (O, N) 席で等方性原子変位パラメータ ( $U$ ) は同一となるよう、制約条件を課した。Al5A 席と Al5B 席の  $g$  値に線形制約条件式  $g(\text{Al5A}) + g(\text{Al5B}) = 1$  を課した。信頼度 ( $R$ ) 因子 [22] ( $R_{wp} = 8.04\%$  と  $S = 1.93$ 、 $R_p = 6.10\%$ 、 $R_B = 6.11\%$ 、 $R_F = 5.35\%$ ) が比較的高く、Al4 席の  $U$  値 ( $= 1.64(10) \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ ) が比較的大きな値になったため構造モデルを修正し、Al5 席と Al6 席に加えて、Al4 席を分割した。

修正された構造モデルで、Al4 席を Al4A と Al4B という結晶学的に同じ席  $4f$  へ分割し、線形制約条件  $g(\text{Al4A}) + g(\text{Al4B}) = 1$  を課した。図 2 に観測された XRPD パターンとリートベルト法で計算されたパターン、残差曲線をプロットした。得られた  $U$  値は全ての席で確からしい値に収束し、 $R$  因子は  $R_{wp} = 6.97\%$  と  $S = 1.68$ 、 $R_p = 5.45\%$ 、 $R_B = 5.13\%$ 、 $R_F = 4.56\%$  となった。図 3 に示した、修正された構造モデルは、Al4 席と Al5 席、Al6 席の不規則な原子配列を適切に表現したと考えられる。対称中心のない空間群  $P6_3mc$  での構造モデルの可能性を検討したが、空間群  $P6_3/mmc$  と同様に各席を分割し、精密化全体が上手くいかな

かった。結晶学的データは表 1 に、最終的な分率座標と  $U$  値は表 2 にまとめた。分割した 2 席の原子間距離は Al4A-Al4B 間が 0.076(2) nm で、Al5A-Al5B 間が 0.0873(8) nm、分割した Al6 席間が 0.0979(11) nm であった。一部の原子間距離と標準偏差を表 3 に示す。分割した Al 席の  $g$  値は比較的簡単な分数で表現され、 $g(\text{Al4A}) \approx 5/6$  ( $= 0.8333$ ) と  $g(\text{Al4B}) \approx 1/6$  ( $= 0.1667$ )、 $g(\text{Al5A}) \approx 2/3$  ( $= 0.6667$ )、 $g(\text{Al5B}) \approx 1/3$  ( $= 0.3333$ ) のように表される。

共存相（例えば AlN や 27R-AlON、21R-AlON、12H-AlON）については、尺度因子と格子定数を独立に精密化し、リートベルト法での精密化全体で、プロファイルパラメータを 20H-AlON と同一とした。加えて、共存相の分率座標と原子変位パラメータは常に固定した。結果として、共存相の格子定数が初期値から変動した量は、0.06%以内であった。27R-AlON の  $R_B$  値と  $R_F$  値は、それぞれ 5.74%と 4.55%であった。

RIETAN-FP に組み込まれたサブルーチンを使用し、Brindley が提唱した方法 [23] で、結晶相の定量分析を行った。各相の有効粒子半径を 5.00  $\mu\text{m}$  と仮定した際の試料の相組成は、51.7 mol% の 20H-AlON と 4.6 mol% の AlN、33.8 mol% の 27R-AlON、8.0 mol% の 21R-AlON、1.9 mol% の 12H-AlON で、平均化学組成に対応するモル比は  $[\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{AlN}] = [1.11 : 8]$  である。出発物質でのモル比は  $[1 : 8]$  であり、HIP での加熱中に酸化反応が進行したと考えられる。酸化反応は 20H ( $\text{O} / \text{N} = 0.375$ )  $\rightarrow$  27R ( $\text{O} / \text{N} = 0.429$ )  $\rightarrow$  21R ( $\text{O} / \text{N} = 0.6$ ) の順に連続的に進行し、最終的に最も高い  $\text{O} / \text{N}$  比 ( $= 0.75$ ) である 12H-AlON が生成したと考えられる。

我々の過去の AlON や SiAlON ポリタイポイドについての研究では、XRPD データからの結晶構造解析における最新の手法である、リートベルト法 [21] と最大エントロピー法 (MEM) [24] を組み合わせた、MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) 法 [25] を使用した。MEM と MPF 解析を繰り返すことで (リメディサイクル)、構造モデルのバイアスが最小化された三次元電子密度分布 (EDDs) を可視化できる [26]。従って、EDDs から不規則構造の詳細に迫ることができる。本研究で作製した試料では 20H-AlON の含有量が 51.7 mol% で、他に 4 相の不純物が共存している。不純物相の XRPD ピークは、20H-AlON のピークと、かなりの本数が重なり合っている。MEM 解析には高品質な XRPD プロファイルデータが必要不可欠であり、本プロファイルデータは MPF 法に適していないと考えられる。しかしながら、多相解析へこれらの手法がどの程度適用できるかを検証するため、敢えて MPF 解析を行った。MPF 法には、コンピュータプログラム Dysnomia [27] と RIETAN-FP [15] を使用した。観測された XRPD パターンと最終的な MPF 法で得られたパターン、残差曲線を図 4 に示す。得られ

た三次元電子密度分布 EDDs (EDDs の等値曲面) は、20H-AlON の単位胞を  $30 \times 30 \times 528$  のボクセルで分割しており、コンピュータプログラム VESTA [14] で可視化した (図 5)。2 回のリメディサイクルで  $R_B$  値と  $R_F$  値は、それぞれ 2.10% と 1.59% ( $R_{wp} = 6.71\%$  と  $S = 1.61$ 、 $R_p = 5.22\%$ ) へ低下した。 $R$  因子の低下は、表 2 に示した従来の構造パラメータよりも、MPF 法で改良された EDDs が結晶構造をより明確に表現していることを示している。2 次元の EDDs では Al4 席と Al5 席、Al6 席の位置について、EDDs でより詳細な情報に迫ることができた (図 6)。EDDs のボクセルデータにおけるピーク位置は原子位置に対応する。ピーク位置と分率座標の差を確認したところ、0.006 nm 未満であり、3 次元 EDDs の解像限界 ( $\approx 0.010$  nm) 以内であった。球棒モデル (図 3) と一致する 3D EDDs は、20H-AlON の不規則原子配列をよく表現すると考えられる。

### 3.2. 構造についての記述

20H-AlON の結晶構造は、 $[\text{Al}(\text{O}, \text{N})_6]$  八面体と 7 種類の  $[\text{Al}(\text{O}, \text{N})_4]$  四面体という 2 種類の配位多面体から構成される。6 配位での  $\text{Al}^{3+}$  の有効イオン半径 [ $r(\text{Al}^{3+}(6)) = 0.0535$  nm,  $r(\text{O}^{2-}(4)) = 0.138$  nm,  $r(\text{N}^{3-}(4)) = 0.146$  nm] [28] から、Al-O の原子間距離は 0.192 nm で、Al-N での原子間距離は 0.200 nm であった。これは  $[\text{Al}(\text{O}, \text{N})_6]$  八面体での Al-(O, N) 距離 (= 0.2029 nm、表 3 より) と同等である。 $[\text{AlO}_4]$  四面体での原子間距離は通常 0.175 nm で、 $[\text{AlN}_4]$  では 0.187 である [5]。 $[\text{Al}(\text{O}, \text{N})_4]$  四面体での平均原子間距離は 0.185–0.189 nm (表 3) で、O と N の両方が (O, N) 席を占有すると考えられる。しかしながら原子間距離について議論するためには、現在のところ情報が限られるため、O または N の席占有について議論することはできない。

過去の我々の解析で、AlON と SiAlON ポリタイポイドの不規則構造は、複数種類の規則原子配列から成る平均構造としてみなした [8-13]。同様の手法で、20H-AlON の不規則構造 (図 3) から、6 種類の規則原子配列 (図 7) を構築できた。各構造を I と II、III、IV、V、VI と呼称する。これらは  $P6_3/mmc$  から対称中心を取り去ることで得られる空間群  $P6_3mc$  で表される。原子配列 I と II は擬対称中心で関係付けられ、同様の関係は III と IV、V と VI にも存在する。例えばモデル I では、単位胞中の各 Al 席の数は  $N(\text{Al1}) = 2$  と  $N(\text{Al2}) = 4$ 、 $N(\text{Al3}) = 4$ 、 $N(\text{Al5A}) = 4$ 、 $N(\text{Al6}) = 2$  となる (表 4)。このモデルの特徴は Al4B 席と Al5B 席が存在しないことである。他の規則原子配列の  $N$  値は表 4 にまとめている。

20H-AlON の 6 種類の規則構造は、3 種類の異なる構造要素から成る。(i)  $[\text{Al}(\text{O}, \text{N})_6]$  から成る八面体層、(ii)  $[\text{M}(\text{O}, \text{N})_4]$  から成る四面体層で  $\text{M} = \text{Al2}, \text{Al3}, \text{Al4A}$ ,

Al4B, Al5A, Al5B, Al6、(iii)空隙層（ $V$ と表記）で、平均構造では四面体を形成するカチオンがあった位置だが、常に空隙と成る。四面体層において、各 $[M(O, N)_4]$ 四面体は3個の頂点を共有し、(001)に平行で連続した層を形成する。全ての四面体の頂点は、同一の層内で全て上または全て下を向く。 $[001]$ に沿った方向に向く層は $U_M$ と逆向きの相は $D_M$ と表記する。モデルIの積層周期を $[001]$ に沿った、2つの $O_{Al1}$ 層の間で表記すると、 $\langle O_{Al1}U_{Al2}U_{Al3}U_{Al4A}U_{Al5A}U_{Al6}VD_{Al5A}D_{Al4A}D_{Al3}D_{Al2}O_{Al1} \rangle$ （図7）となる。表4に他の5つのモデルでの積層周期をまとめた。

20H-AlONの結晶構造は、6種類の分域 $d_m$ （ $m = I$ とII、III、IV、V、VI）の規則原子配列（図7）の統計的平均とみなした。平均の不規則構造は、これらの分域がランダムに結合（図8）し、各分域のサイズの分布は単位胞サイズから、X線が干渉できる範囲まで分布している。我々のポリタイポイドに関する過去の研究で[8-13]、不規則構造モデルの単位胞中の $M$ 席の総数は $\sum \{A(d_m) \times N(M)_m\}$ と表された。 $A(d_m)$ は各分域 $d_m$ の存在確率（ $\sum A(d_m)=1$ ）で、 $N(M)_m$ は規則原子配列 $m$ の単位胞中の $M$ 席の数である。20H-AlONの $g$ 値はおおよそ $g(Al4A)=5/6$ と $g(Al4B)=1/6$ 、 $g(Al5A)=2/3$ 、 $g(Al5B)=1/3$ であるため、次の式を導出した。

$$[\sum \{A(d_m) \times N(Al4A)_m\} : \sum \{A(d_m) \times N(Al4B)_m\}] = [5/6 : 1/6] \quad (1)$$

$$[\sum \{A(d_m) \times N(Al5A)_m\} : \sum \{A(d_m) \times N(Al5B)_m\}] = [2/3 : 1/3] \quad (2)$$

最も単純で、最も可能性の高い $A(d_m)$ 値は、式(1)と(2)を満たす、 $A(d_I) = A(d_{II}) = A(d_{III}) = A(d_{IV}) = A(d_V) = A(d_{VI}) = 1/6$ である。これは分域IとII、III、IV、V、VIにおいて、各分域の生成速度が、厳密に同じであると示唆している。各分域の存在確率が同一であることは、この分域の構造が高温-低温相転移の降温過程で形成されたことを強く示唆しているが、不規則構造のメカニズムについては、さらに調査が必要である。

### 3.3. ポリタイポイドの格子定数

Jack(1976) [1]とThompson(1977) [29]は、SiAlONポリタイポイドと $AlN(n_O=0)$ の六方格子の格子定数（ $a$ 軸長と $c/(n_O+n_T)$ 長）と八面体層の濃度（ $=n_O/(n_O+n_T)$ ）の間に強い相関があることを報告している。 $n_O$ と $n_T$ はそれぞれ八面体と四面体から成る層が単位胞に存在する数で、 $c/(n_O+n_T)$ 値は平均層間距離に対応する。我々はAlON（20Hと21R、27R）とSiAlON（8Hと12H、15R、27R）の結晶構造を報告しており[8-13]、新たにこれらのポリタイポイドの定量的な相関を発見した（図9）。回帰直線は、各値の単位をnmとすると、

$$a_{AlON} = 0.31105(14) - 0.0410(14) \times n_O / (n_O + n_T)$$

と

$$c_{\text{AlON}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}}) = 0.2489(4) + 0.162(4) \times n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}})$$

のように、AlON の  $0 \leq n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}}) \leq 0.143$  の範囲において表現され、

$$a_{\text{SiAlON}} = 0.31169(12) - 0.0514(6) \times n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}})$$

と

$$c_{\text{SiAlON}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}}) = 0.2452(11) + 0.172(6) \times n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}})$$

のように、SiAlON の  $0.111 \leq n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}}) \leq 0.25$  の範囲において表現される。過去の文献 [1-4, 30, 31] で報告されている格子定数を、図 9 に黒色のプラスやクロスのシンボルでプロットすると、回帰直線とよく一致した。同型の構造同士を比較すると、平均層間距離は SiAlON よりも AlON の方が約 0.8% 大きかった。一方、同型の構造同士でも  $a$  軸長はほぼ同じ値であった。16H ポリタイポイドの  $n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}})$  値は 0.125 であるため、16H-AlON の格子定数は  $a = 0.3059(3)$  nm と  $c = 4.306(14)$  nm で、16H-SiAlON の格子定数は  $a = 0.3053(2)$  nm と  $c = 4.27(3)$  nm とした。16H の相安定性と結晶構造は、今後の研究課題である。

#### 4. 結論

20H-AlON (空間群  $P6_3/mmc$ ) の結晶構造は、分割原子モデルで十分に表現できた。結晶構造は 6 種類の規則原子配列 (空間群  $P6_3mc$ ) の統計的平均に対応する。20H-AlON と 21R-AlON、27R-AlON の  $a$  軸長と  $c / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}})$  値は、 $n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{T}})$  値と密接に関連した。同様の相関はサイアロンポリタイポイドの 8H と 12H、15R、27R でも認められた。



参考文献：

1. K.H. Jack, *J. Mat. Sci.* **11**, 1135–1158 (1976).
2. S.F. Bartram and G.A. Slack, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2281–2283 (1979).
3. T. Sakai, *J. Ceram. Soc. Jpn. (Yogyo-Kyokai-shi)* **86**, 125–130 (1978).
4. P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 241–252 (1999).
5. P. Tabary and C. Servant, *Calphad*, **22**, 179–201 (1998).
6. P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 253–272 (1999).
7. E. Parthé, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, p. 109 (1964).
8. T. Asaka, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **204**, 21–26 (2013).
9. T. Asaka, T. Kudo, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *Powder Diffr.* **28**, 171–177 (2013).
10. H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, H. Nakano, and K. Fukuda, *Powder Diffr.* **29**, 318–324 (2014).
11. H. Banno, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **213**, 169–175 (2014).
12. H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **211**, 124–129 (2014).
13. H. Banno, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **122**, 281–287 (2014).
14. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
15. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15–20 (2007).
16. A. Le Bail, H. Duroy, and J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **23**, 447–452 (1988).
17. H. Schulz and K.H. Thiemann, *Solid State Commun.* **23**, 815–819 (1977).
18. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 1231–1235 (2013).
19. E. Parthé, and L.M. Gelato, *Acta Crystallogr.* **A40**, 169–183 (1984).
20. L.M. Gelato, and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 139–143 (1987).
21. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967).
22. R.A. Young, in: R.A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1993, pp. 1–38.
23. G.W. Brindley, *Philos. Mag.* **36**, 347–369 (1945).
24. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.* **216**, 71–86 (2001).
25. K. Momma, T. Ikeda, A.A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.* **28**, 184–193 (2013).
26. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and W.-Z. Hu, A. Yamamoto, K. Oikawa, *Mater.*

- Sci. Forum* **378–381**, 59–64 (2001).
27. F. Izumi and K. Momma, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18**, 022001 (2011).
28. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32** 751–767 (1976).
29. D.P. Thompson, in: F.L. Riley (Ed.), *Nitrogen Ceramics*, Noordhoff Press, Leyden, The Netherlands, 1977, pp. 129–135.
30. Y. Bando, K. Kurashima, and S. Nakano, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 379–384 (1996).
31. Y. Yu, I.L. Tangen, T. Grande, R. Hoier, and M.A. Einarsrud, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 275–278 (2004).

表 1. 20H-AION の結晶学的データ

Chemical formula	$\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$
Space group	$P6_3/mmc$ (No. 194)
$a/\text{nm}$	0.307082(5)
$c/\text{nm}$	5.29447(8)
$V/\text{nm}^3$	0.432376(12)
$Z$	2
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	3.302

表 2. 20H-AION の構造パラメータ <sup>a</sup>

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$10^4 \times U/\text{nm}^2$
Al1	$2a$	1	0	0	0	0.89(12)
Al2	$4f$	1	1/3	2/3	0.05231(6)	1.01(6)
Al3	$4e$	1	0	0	0.09919(7)	1.01
Al4A	$4f$	0.824(7)	1/3	2/3	0.14767(9)	0.67(6)
Al4B	$4f$	0.176	1/3	2/3	0.1619(4)	0.67
Al5A	$4e$	0.664(6)	0	0	0.19554(8)	0.67
Al5B	$4e$	0.336	0	0	0.2120(2)	0.67
Al6	$4f$	1/2	1/3	2/3	0.24076(10)	0.67
(O, N)1	$4f$	1	1/3	2/3	0.01864(14)	1.33(7)
(O, N)2	$4e$	1	0	0	0.06457(14)	1.33
(O, N)3	$4f$	1	1/3	2/3	0.1092(2)	1.33
(O, N)4	$4e$	1	0	0	0.15720(14)	1.33
(O, N)5	$4f$	1	1/3	2/3	0.2028(2)	1.33
(O, N)6	$2b$	1	0	0	1/4	1.33

<sup>a</sup> Site occupancies: (O,N) sites: 27.27% O and 72.73% N.

表 3. 20H-AlON の原子間距離 (nm)

Al1-(O,N)1	0.2029(4) × 6
Al2-(O,N)1	0.1783(8)
Al2-(O,N)2	0.1888(3) × 3
<Al2-(O,N)>	0.186
Al3-(O,N)2	0.1833(5)
Al3-(O,N)3	0.1851(3) × 3
<Al3-(O,N)>	0.185
Al4A-(O,N)3	0.2036(10)
Al4A-(O,N)4	0.1843(3) × 3
<Al4A-(O,N)>	0.189
Al4B-(O,N)5	0.216(2)
Al4B-(O,N)4	0.1814(6) × 3
<Al4B-(O,N)>	0.187
Al5A-(O,N)4	0.2030(8)
Al5A-(O,N)5	0.1814(6) × 3
<Al5A-(O,N)>	0.187
Al5B-(O,N)6	0.2010(9)
Al5B-(O,N)5	0.1839(2) × 3
<Al5B-(O,N)>	0.188
Al6-(O,N)5	0.2010(11)
Al6-(O,N)6	0.1839(1) × 3
<Al6-(O,N)>	0.188

表 4. 20H-AION における規則原子配列モデル

Model ( $m$ )	Number of cation in unit cell ( $N$ )								Stacking sequence	Abundance ( $A$ )
	Al1	Al2	Al3	Al4A	Al4B	Al5A	Al5B	Al6		
I	2	4	4	4	0	4	0	2	$O_{Al1}U_{Al2}U_{Al3}U_{Al4A}U_{Al5A}U_{Al6^-}$ $VD_{Al5A}D_{Al4A}D_{Al3}D_{Al2}O_{Al1}$	1/6
II	2	4	4	4	0	4	0	2	$O_{Al1}U_{Al2}U_{Al3}U_{Al4A}U_{Al5A}V^-$ $D_{Al6}D_{Al5A}D_{Al4A}D_{Al3}D_{Al2}O_{Al1}$	1/6
III	2	4	4	4	0	2	2	2	$O_{Al1}U_{Al2}U_{Al3}U_{Al4A}U_{Al5A}U_{Al6^-}$ $U_{Al5B}VD_{Al4A}D_{Al3}D_{Al2}O_{Al1}$	1/6
IV	2	4	4	2	2	2	2	2	$O_{Al1}U_{Al2}U_{Al3}U_{Al4A}VD_{Al5B}D_{Al6^-}$ $D_{Al5A}D_{Al4A}D_{Al3}D_{Al2}O_{Al1}$	1/6
V	2	4	4	4	0	2	2	2	$O_{Al1}U_{Al2}U_{Al3}U_{Al4A}U_{Al5A}U_{Al6^-}$ $U_{Al5B}U_{Al4B}VD_{Al3}D_{Al2}O_{Al1}$	1/6
VI	2	4	4	2	2	2	2	2	$O_{Al1}U_{Al2}U_{Al3}VD_{Al4B}D_{Al5B}D_{Al6^-}$ $D_{Al5A}D_{Al4A}D_{Al3}D_{Al2}O_{Al1}$	1/6

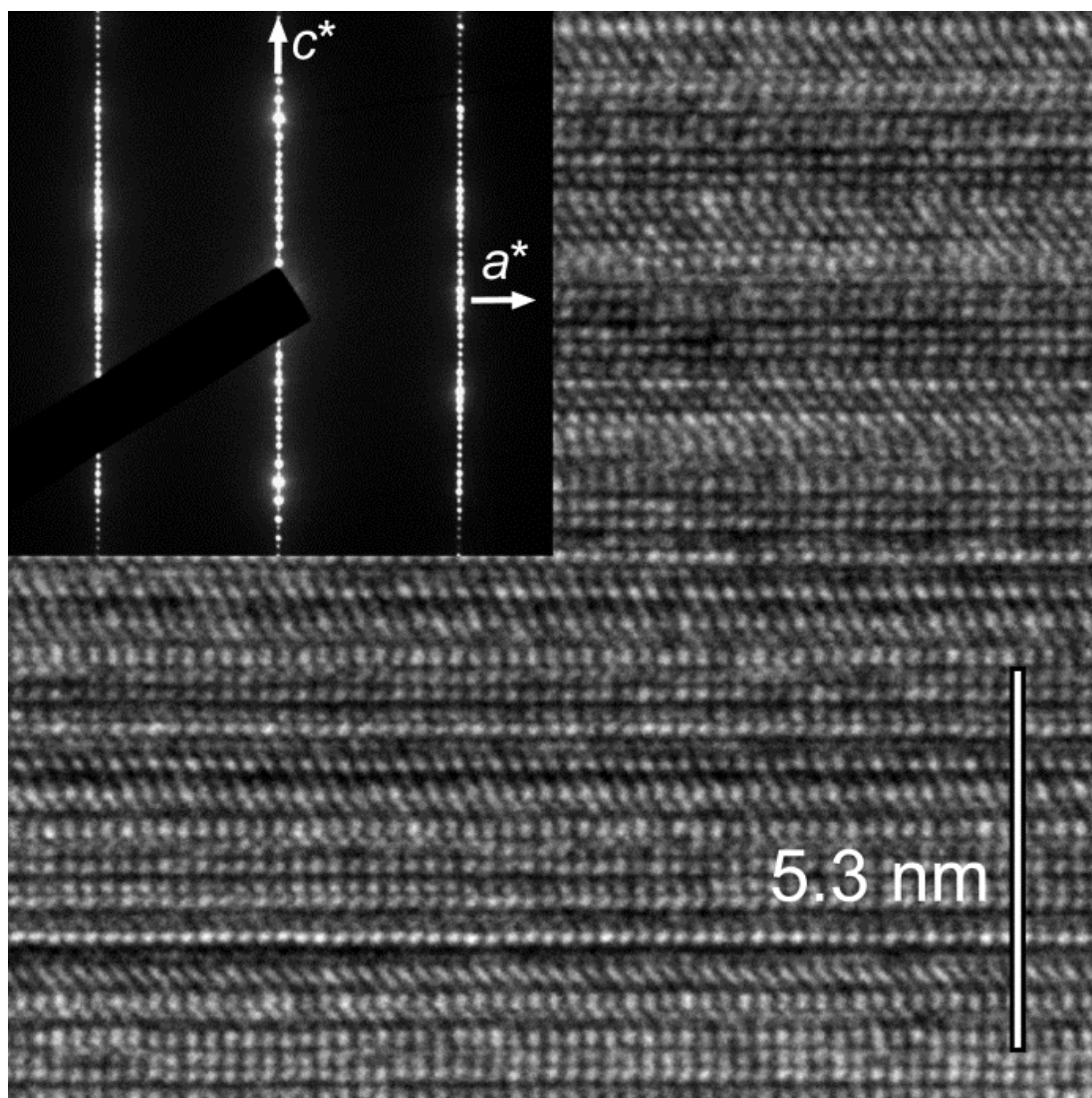


図 1. 制限視野電子回折パターンと、対応する格子像。入射電子線は六方格子の  $a$  軸とほぼ平行である。

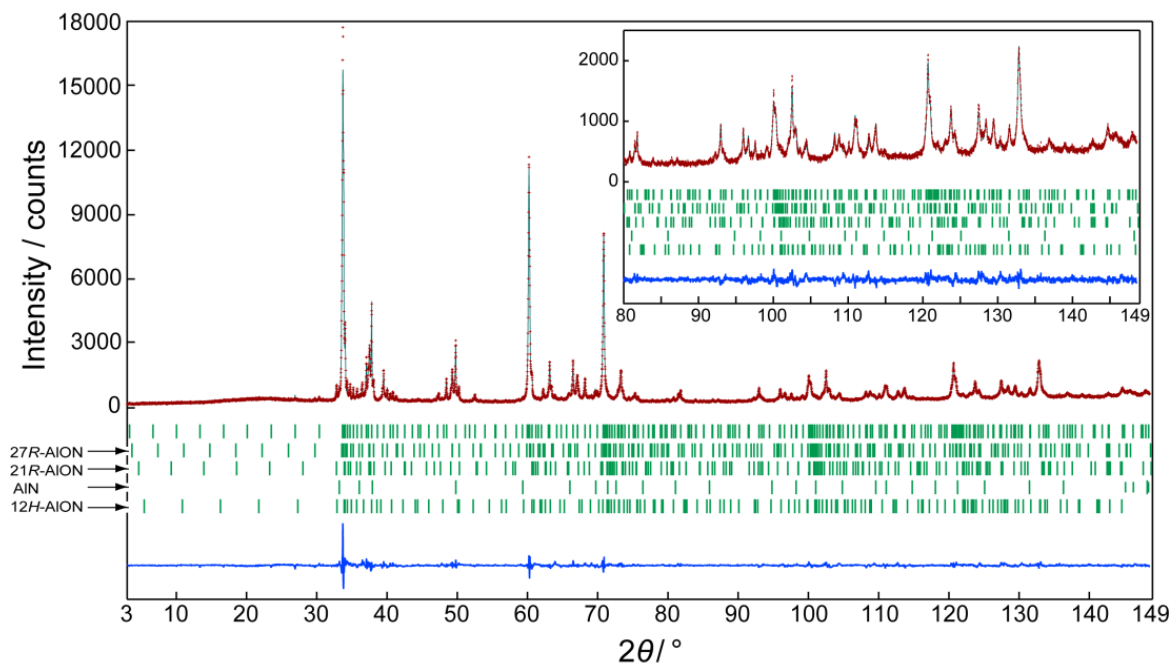


図 2. 20H-AlON ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) と AlN、27R-AlON ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ )、21R-AlON ( $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ )、12H-AlON ( $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ ) の実測回折パターン (記号 : +) と、計算パターン (上部の実線) との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。

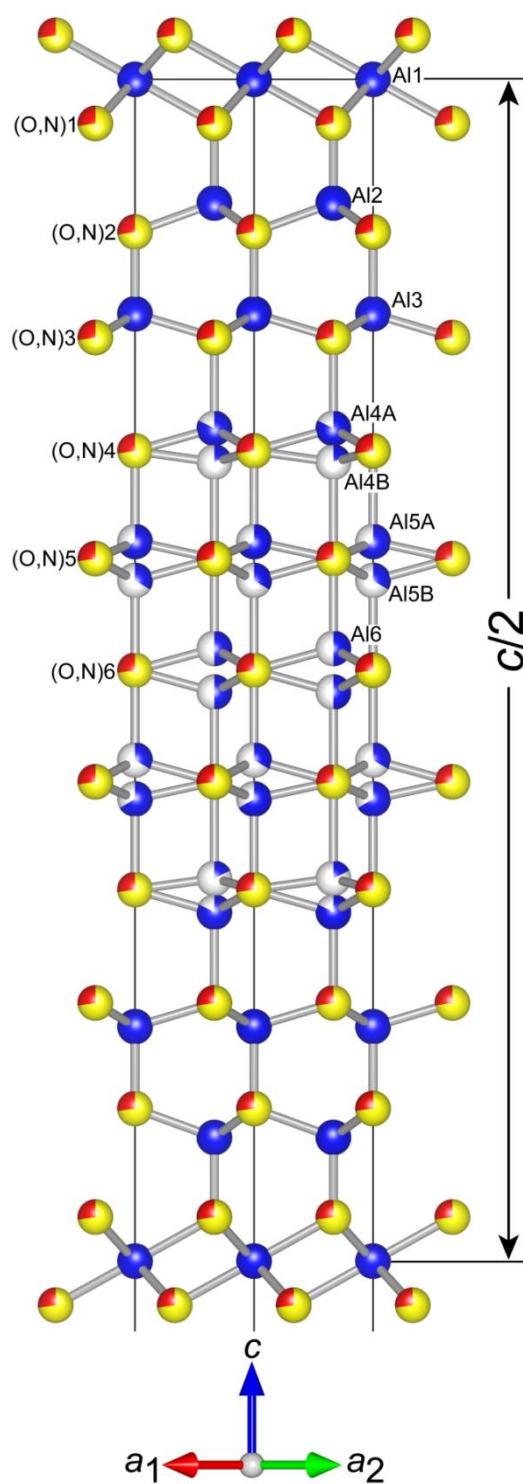


図 3. 20H-AlON ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) の球棒モデル。Al4A 席と Al4B 席、Al5A 席、Al5B 席、Al6 席を占有する Al 原子は、占有率を示す青色の円グラフで表現されている。赤色と黄色から成る二色の球は、それぞれ酸素と窒素の席である。席名は表 2 に対応している。



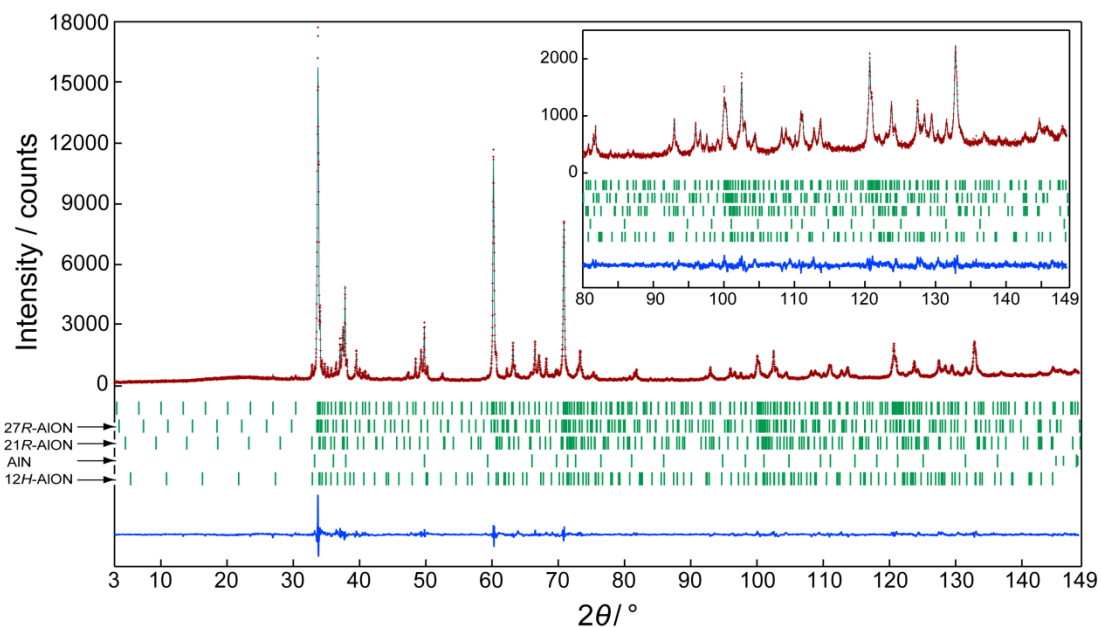


図 4. 20H-AION ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ ) と AlN、27R-AION ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ )、21R-AION ( $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ )、12H-AION ( $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ ) の実測回折パターン（記号：+）と、MPF 法で計算したパターン（上部の実線）との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。

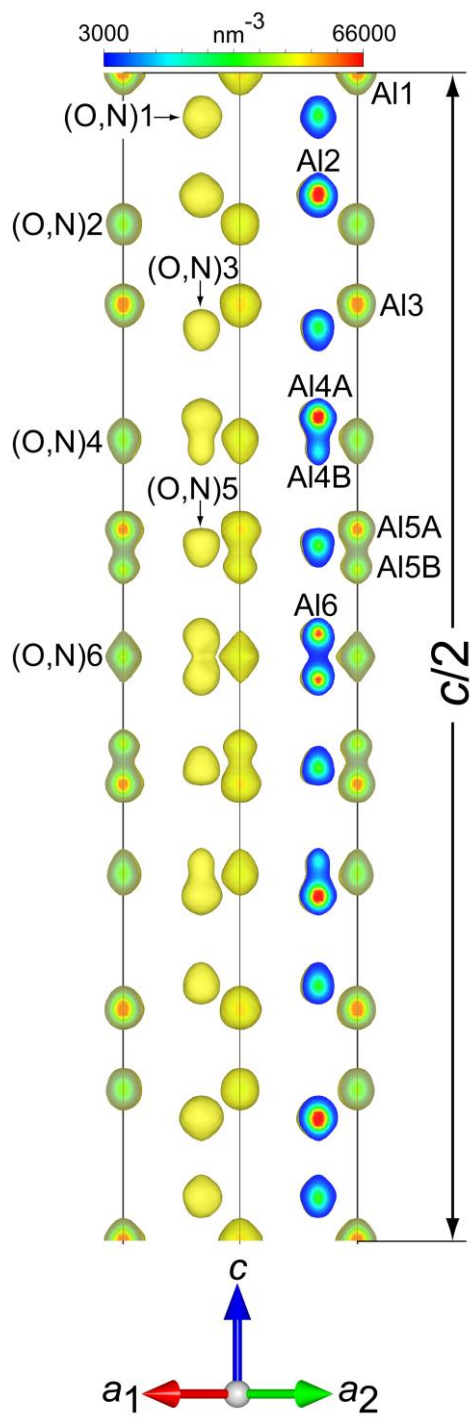


図 5. 3次元電子密度分布の等値曲面を  $3000 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。

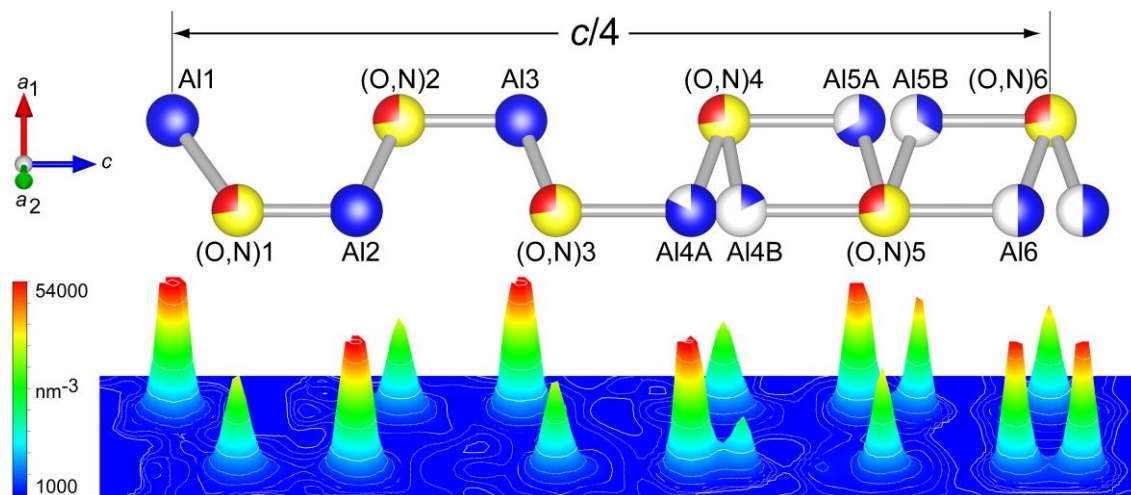


図 6. 最大値の 40.8% (54000 nm<sup>-3</sup>) までを描画した電子密度の、(110)に平行な面における鳥瞰図（下部）と、対応する原子配列（上部）。Al4A 席と Al4B 席、Al5A 席、Al5B 席、Al6 席に対応する Al 原子は、席占有率を示す青色の円グラフで表示された。赤色と黄色から成る二色の球は、それぞれ酸素と窒素の席である。席名は表 2 に対応している。

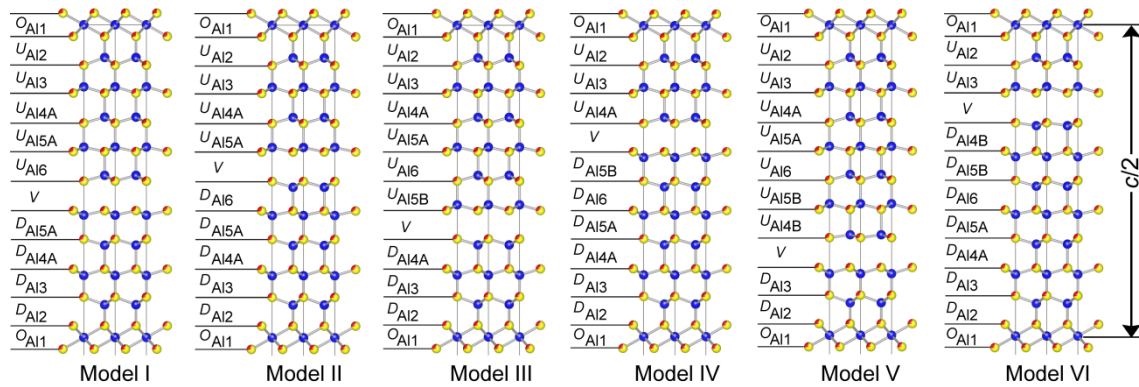


図 7. [110]から見た 6 種類の規則原子配列 (空間群  $P6_3mc$ )。左から順に、モデル I とモデル II、モデル III、モデル IV、モデル V、モデル VI を示す。

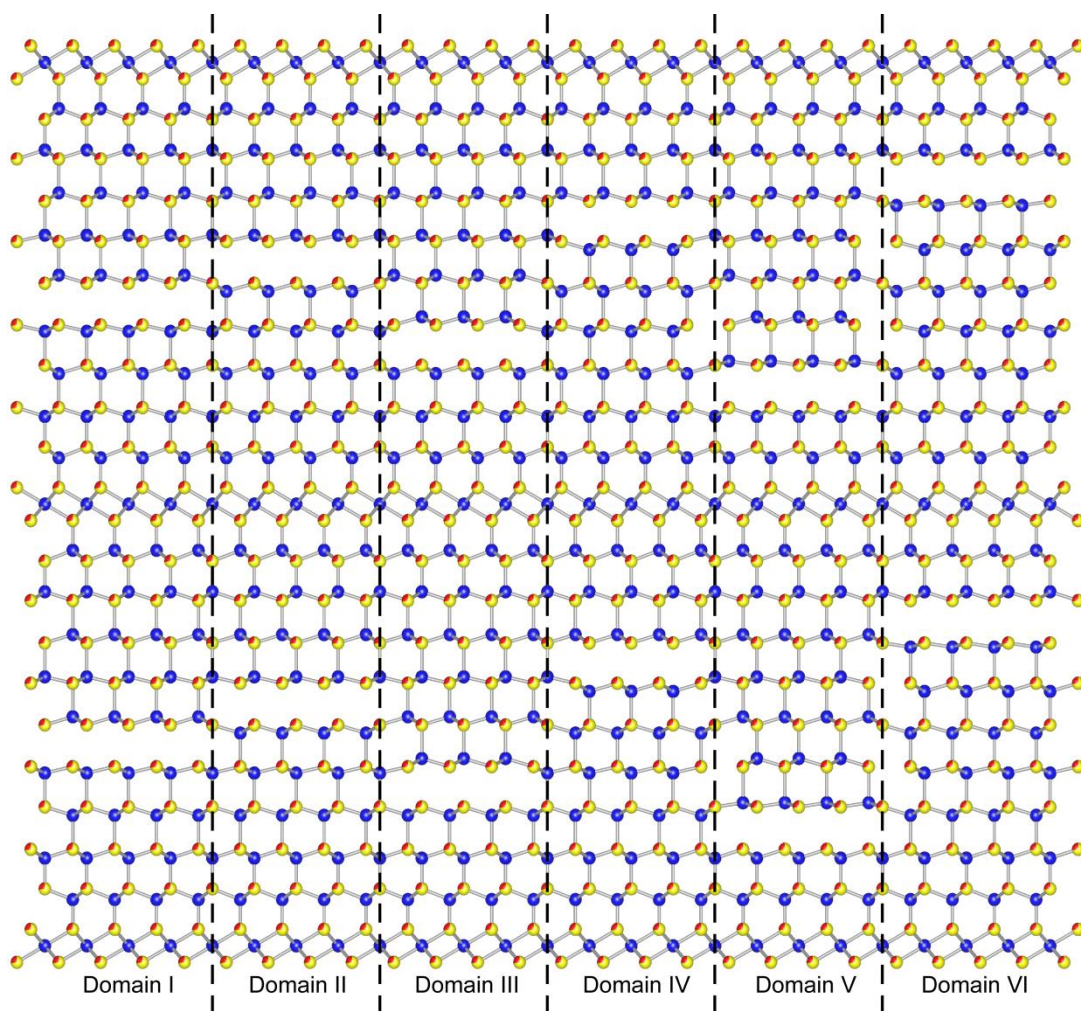


図 8.  $20H$ -AION の不規則原子配列。規則原子配列から成る 6 種類の分域、I と II、III、IV、V、VI がランダムに結合し、全体の不規則結晶構造を形成している。破線は分域の境界を示す。

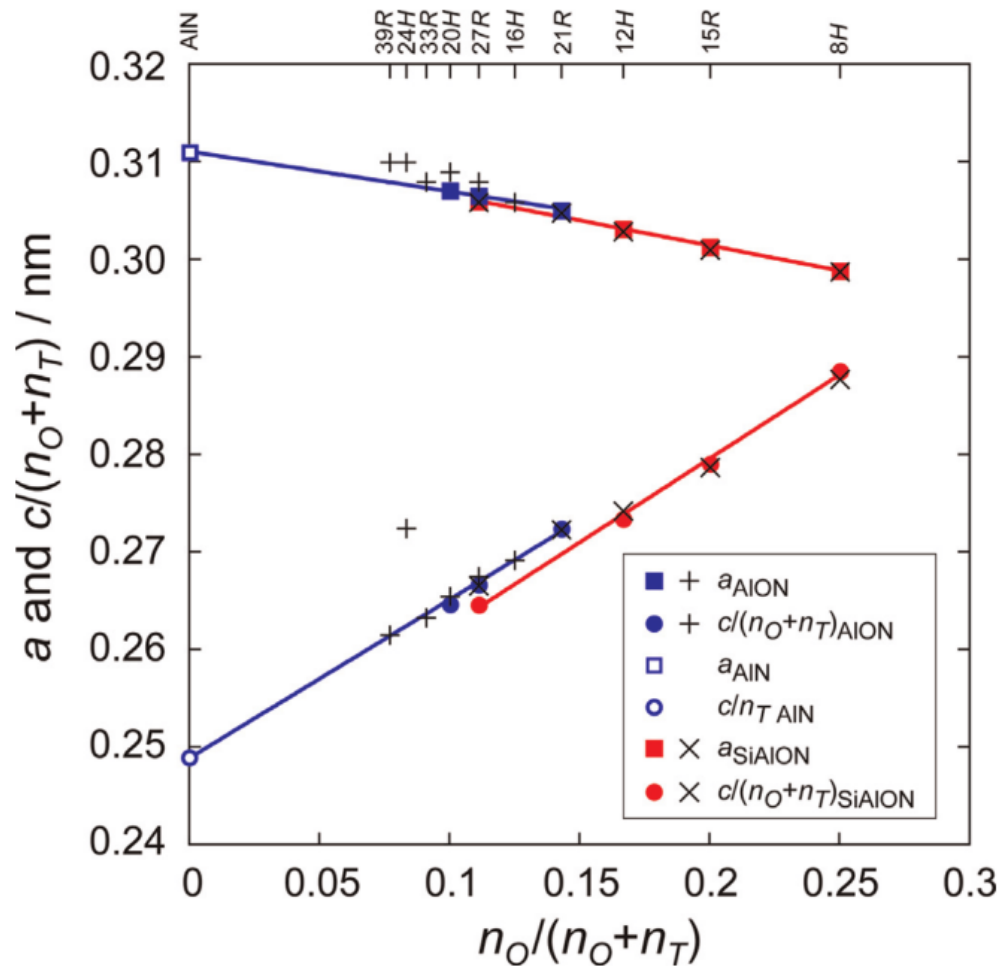


図 9.  $a$  及び  $c/(n_O + n_T)$  の  $n_O/(n_O + n_T)$  に対する変化。 $a$  と  $c$  は AlON と SiAlON、AlN の六方格子での格子定数である。 $n_O$  と  $n_T$  はそれぞれ、単位胞における八面体層と四面体層の枚数である。文献で報告されている格子定数は、AlON が黒色のプラス、SiAlON が黒色のクロスでプロットされている [1-4, 30, 31]。AlN の格子定数 ( $a = 0.3110$  nm と  $c = 0.4980$  nm) は文献[17]より引用した。

## 第5章 15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) の不規則構造と電子密度分布の解析

### 概要

$\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  の結晶構造を実験室系の X 線粉末回折法 ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) で評価した。表題の物質は三方晶系で、空間群は  $R\bar{3}m$  であった。六方格子の格子定数 ( $Z = 3$ ) は  $a = 0.301332(3) \text{ nm}$  と  $c = 4.18616(4) \text{ nm}$ 、 $V = 0.3291825(5) \text{ nm}^3$  であった。初期構造モデルはチャージフリッピング法で決定し、リートベルト法で精密化した。最終的な構造モデルでは 3 個の (Si, Al) 席の内の 1 個が位置不規則性を示した。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 (MPF) 法で従来問題となっていた、重畳反射での強度分配における構造モデルのバイアスを最小化し、分割原子モデルの妥当性を検証した。MPF 法での信頼度因子は、 $R_{\text{wp}} = 5.05\%$  と  $S (=R_{\text{wp}}/R_e) = 1.21$ 、 $R_p = 3.77\%$ 、 $R_B = 1.29\%$ 、 $R_F = 1.01\%$  であった。不規則構造は 3 種類の規則原子配列から成る分域の重なり合いで記述できた。3 種類の内 1 種類の原子位置の分布は、空間群  $R\bar{3}m$  であった。他の 2 種類の原子配列は、擬対称中心で関係付けられた。

### 1. はじめに

シリコンアルミニウム酸窒化物 (SiAlON) 化合物は高温構造材料への応用が期待される重要な物質である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{AlN}$  の 4 成分系には、6 種類の SiAlON ポリタイポイド化合物 (8H と 15R、12H、21R、27R、2H) が、 $\beta$ -SiAlON と AlN の間に存在する [1]。一般式  $(\text{Si, Al})_m(\text{O, N})_{m+1}$  で表されるポリタイポイドは、ラムズデル表記 [2] で  $2mH$  ( $m$  は奇数)、 $3mR$  ( $m$  は偶数) と表記される。15R ( $m=5$ ) については、Thompson が X 線粉末回折法 (XRPD) で調査し、空間群が  $R3m$  の構造モデルを導出した [3]。構造モデルは、単位胞中に 11 個の独立な席があり、ワイコフ位置が  $3a$  である 5 個の (Si, Al) 席と 6 個の (O, N) 席が存在した。1 組の (Si, Al)–(O, N) 間距離 ( $= 0.2793 \text{ nm}$ ) は、 $[(\text{Si, Al})(\text{O, N})_4]$  四面体での原子間距離よりも異常に長い値であった。Bando らは、電子エネルギー損失分光装置を装備した高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) で、15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) の結晶構造と化学組成を調査した [4]。収束電子線回折パターンから、可能な空間群が  $R3m$  または  $R\bar{3}m$  と絞り込まれた。6.3 nm 四方の領域で取得した格子像に  $c$  軸に垂直な鏡映面が存在しないため、空間群を  $R3m$  とした不規則構造モデルが提案されている。構造モデルでは、ワイコフ位置が  $3a$  の 5 個の独立な (Si, Al) 席の内、2 個の (Si, Al) 席を分割した。

後述する XRPD データを解析する最新の分析手法で、一般式が  $\text{Al}_n\text{O}_3\text{N}_{n-2}$  [5-9]



で表されるアルミニウム酸窒化物 (AlON) ポリタイポイド、 $21R$  ( $n = 7$ ) [10] と  $27R$  ( $n = 9$ ) [11]の結晶構造を決定した。結晶構造については、 $21R$  が有する 4 個の Al 席の内 2 個と、 $27R$  が有する 5 個の Al 席の内 2 個が位置不規則性を示した。各不規則構造は空間群  $R\bar{3}m$  で、規則原子配列を有する 5 種類の構造の統計的平均として説明できた。一つの規則構造における原子位置の分布は、空間群  $R\bar{3}m$  (反転対称) で表現された。他の 4 種類の規則構造における原子位置の分布は、反転対称のない空間群  $R3m$  で表現された。

近年の XRPD データでの結晶構造解析に関する手法の進歩により、未知構造や原子位置の不規則性を含む不規則構造を調査できるようになった。解析初期に必要な初期構造モデルは、チャージフリッピング法で決定できる [12]。構造パラメータはリートベルト法で精密化される [13]。リートベルト法と最大エントロピー法 (MEM) [14]、MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) 法 [15] の併用で、新たな構造の詳細に迫れるようになった。MEM は未観測の反射における構造因子の推定や、重畳反射での構造因子の改善といった古典的なフーリエ法にない利点をもつ。しかしながら、リートベルト法と MEM で電子密度分布 (EDDs) を決定する手法には、観測構造因子 ( $F_o$  (Rietveld)) の分配に、仮定した構造モデルのバイアスがかかることが問題となる。一方、MPF 法は構造バイアスを最小化できるため、信頼度因子が最小となるまで MEM と MPF 解析を繰り返すこと (リメディサイクル) で、EDDs から結晶構造をより正確に表現できる。

本研究では、XRPD データから  $15R$ -SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) の結晶構造を決定した。初期構造モデルを粉末チャージフリッピング法で決定し、分割原子モデルへと修正した。構造モデルの妥当性は MPF 法で決定した 3 次元 EDDs で検証した。

## 2. 実験方法

試薬の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%, Taimei Chemicals Co., Ltd., Nagano, Japan)、AlN (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan) を、仕込み組成が  $[\text{Si} : \text{Al} : \text{O} : \text{N}] = [1 : 4 : 2 : 4]$  に対応するように、 $[\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{AlN}] = [1 : 2 : 8]$  のモル比で混合した。十分に混合した原料を 0.1 MPa の窒素ガス圧で 2023 K、1 時間加熱した後、電気炉の出力をカットし、室温まで冷却した。得られた生成物はわずかに焼結した多結晶体で  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  のみから成る。

十分に粉砕した焼結体を、内径が約 0.4 mm のガラスキャピラリー管に充填した。XRPD 強度の測定には、高速半導体検出器 (Rigaku D/tex) と Ge(111)ヨハンソン型モノクロメータで入射ビームを  $\text{CuK}\alpha_1$  線に単色化したデバイ-シェラー光学系の回折装置 (SmartLab, Rigaku Co., Tokyo, Japan) を使用した。X 線発生装



置の管電圧を 45 kV、電流は 200 mA とした。その他の測定条件は、 $2\theta$  範囲を  $3.0^\circ$  から  $158.0^\circ$  の範囲、スキャンスピード  $0.2^\circ/\text{min}$ 、データ点数を 15501 点、測定時間は 12.9 時間とした。試料を回転させつつ収集した回折パターンには選択配向が確認できなかった。入射ビームを直接測定することで、試料とキャピラリー管の  $\mu r$  値 ( $\mu$ : 線吸収係数;  $r$ : 試料半径) を決定し、X 線の吸収を補正した。Parthé と Gelato らの手法 [17] をコンピュータプログラム STRUCTURE TIDY [18] で適用し、構造データを標準化した。コンピュータプログラム VESTA [19] で、結晶構造モデルと EDDs の等電位面、EDDs の二次元マップを可視化した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 結晶構造の決定と精密化

図 1 に示す全ての回折線は六方格子、 $a \approx 0.301 \text{ nm}$ 、 $c \approx 4.19 \text{ nm}$  で指数付けできた。格子定数と積分強度は、コンピュータプログラム PDXL (Rigaku Co., Tokyo Japan) を使用し、パウリー法 [20] で精密化した。回折線の強度を検討した結果、 $h - k + l \neq 3n$  を満たす  $hkil$  反射が系統的に消滅し、可能な空間群は  $R\bar{3}$ 、 $R32$ 、 $R3m$ 、 $R\bar{3}m$  に絞り込まれた。

コンピュータプログラム Superflip [21] を使用し、粉末チャージフリップング法 [12] で、可能な全ての空間群での構造モデルを導出した。Si と Al、O と N の原子散乱因子がそれぞれほぼ同じであるため、単位胞における化学組成を  $[\text{Si}_{15}\text{Al}_{18}\text{N}]$  として、初期構造モデルを探索した。確からしい構造モデルが、空間群  $R\bar{3}m$  で得られた。構造モデルには 7 個の独立な席があり、4 個の (Si, Al) 席 (ワイコフ位置が  $3a$  の (Si, Al)1、 $6c$  の (Si, Al)2A と (Si, Al)2B、(Si, Al)3) と、ワイコフ位置が  $6c$  の 3 個の (O, N) 席を含む。(Si, Al)2A–(Si, Al)2B 間距離 ( $\approx 0.085 \text{ nm}$ ) が異常に短いため、ともに  $6c$  (点対称  $3m$ ) の 2 席は分割したとみなした。

コンピュータプログラム RIETAN-FP [22] を使用し、全ての原子の構造パラメータをリートベルト法で精密化した。バックグラウンド強度は、ルジャンドル多項式の 12 個のパラメータでフィッティングした。分割擬フォークト関数 [23] でプロファイル形状をフィッティングした。結晶構造中で、Si と Al 原子は、O と N 原子と同様に、特定の席を優先的に占有する可能性はあるが、同一の席にランダムに分布していると推測される。そのため、本解析では各 (Si, Al) 席と各 (O, N) 席での占有率 ( $g$ ) を  $g(\text{Si}) = 1/5$  と  $g(\text{Al}) = 4/5$ 、 $g(\text{O}) = 1/3$ 、 $g(\text{N}) = 2/3$  となるように固定した。(O, N) 席での等方性原子変位 ( $U$ ) パラメータの値は、全ての席で同一となるように制約を課した。(Si, Al)2A と (Si, Al)2B については、(Si, Al) 原子の分布を線形制約条件式:  $g((\text{Si, Al})2A) + g((\text{Si, Al})2B) = 1$  の下で精密化した。

$U((\text{Si}, \text{Al})2\text{A})$ と  $U((\text{Si}, \text{Al})2\text{B})$ パラメータは同一となるように制約を課して精密化した。 $g$  値と  $U$  パラメータは強い相関があるため、リートベルト法の連続した最小二乗サイクルで交互に精密化した。その結果、全ての席で確からしい  $U$  パラメータが得られた時の信頼度 ( $R$ ) 因子は、 $R_{\text{wp}} = 5.73\%$ と  $S = 1.38$ 、 $R_p = 4.35\%$ 、 $R_B = 5.14\%$ 、 $R_F = 2.67\%$ であり、 $(\text{Si}, \text{Al})$ 席の不規則性が図 2 の分割原子モデルで十分に表現できたことが示唆された。 $(\text{Si}, \text{Al})2\text{A}$  と  $(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}$  間の距離は  $0.0855(2)$  nm であった。結晶学的データを表 1 に、最終的な分率座標と  $U$  パラメータを表 2 に示した。本構造モデルの特筆すべき点は、 $(\text{Si}, \text{Al})2\text{A}$  と  $(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}$  席の  $g$  値が、それぞれ  $5/7$  と  $2/7$  に近い値となった点である。一部の原子間距離と標準偏差を表 3 に示した。

MPF 法で分割原子モデルの妥当性を検証した。コンピュータプログラム RIETAN-FP と Dysnomia [25]を使用し、MPF 法で EDDs を決定した。解像限界が  $0.010$  nm となるよう単位胞を  $30 \times 30 \times 418$  のボクセルで分割した。2 回のリメディサイクルで  $R_B$  値と  $R_F$  値は、それぞれ  $1.29\%$ と  $1.10\%$  ( $R_{\text{wp}} = 5.05\%$ と  $S = 1.21$ 、 $R_p = 3.77\%$ ) へ低下した。 $R_B$  と  $R_F$  の顕著な改善は MPF による EDDs の変化によるものであり、表 2 に示した従来の構造パラメータよりも、MPF 法で改良された EDDs が結晶構造をより明確に表現していることを示唆している。観測された XRPD パターンと、最終的な MPF 後の計算強度、残差曲線を図 1 に示す。MPF 法で決定した EDDs は構造モデルとよく一致した (図 3)。例えば、 $(\text{Si}, \text{Al})2$  席における 3 次元 EDDs は  $c$  軸方向に伸長し、等値曲面が原子配列とよく一致している。分割した  $(\text{Si}, \text{Al})2$  席の高さでの 2 次元の EDD マップからは、 $(\text{Si}, \text{Al})2\text{A}$  原子と  $(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}$  原子の位置を明確に示すことができた (図 4)。EDDs のボクセルデータにおけるピーク位置は原子位置に対応する。ピーク位置と分率座標の距離は  $0.007$  nm 未満であり、三次元 EDDs の解像限界以内にある。よって、球棒モデルで結晶構造を表現する限りにおいて、最終的に得られた構造モデルは十分に確からしいと結論付けた。

今回得られた構造モデルは、Thompson [3]や Bando [4]らが提案しているモデルとは全く異なる。後者のモデルでは 5 個の  $(\text{Si}, \text{Al})$ 席の内 2 個を分割した不規則構造 (空間群  $R3m$ ) で、本研究で明らかになった分割原子モデルの  $(\text{Si}, \text{Al})2$  と  $(\text{Si}, \text{Al})3$  に対応する。

### 3.2. 構造についての記述

本研究で明らかになった構造は、1種類の  $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_6]$ 八面体と3種類の  $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4]$ 四面体を構造要素とする。6配位の  $\text{Si}^{4+}$ と  $\text{Al}^{3+}$ の有効イオン半径

$[r(\text{Si}^{4+}(6)) = 0.0400 \text{ nm}$  と  $r(\text{Al}^{3+}(6)) = 0.0535 \text{ nm}$ 、 $r(\text{O}^{2-}(4)) = 0.138 \text{ nm}$ 、 $r(\text{N}^{3-}(4)) = 0.146 \text{ nm}]$  [26]から、原子間距離を推測するとSi-Oは0.178 nmとSi-Nは0.186 nm、Al-Oは0.192 nm、Al-Nは0.200 nmであった。従って、 $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_6]$ 八面体における(Si, Al)-(O, N)距離 (= 0.2004 nm、表 3より) はAl-OとAl-N距離と同等で、八面体配位の席をAl原子が優先的に占有することを強く示唆している。四面体配位における(Si, Al)-(O, N)距離は、通常Si-Oは0.162 nmとSi-Nは0.175 nm、Al-Oは0.175 nm、Al-Nは0.187 nm [1]であった。従って、 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ 中の $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4]$ 四面体における平均原子間距離は、0.181 nmから0.186 nmの範囲で分布するため(表 3)、(O, N)席が実際にOとN原子の両方に占有されていることを示唆している。(O, N)席において、OまたはN原子が優先的に占有する可能性はあるものの、原子間距離について議論するためには、現在のところ情報が限られるため、OまたはNの席占有について議論することはできない。

我々が過去に報告している酸炭化物や AION についての研究では、擬対称中心で関係付けられる複数の分域で平均構造を説明した[10, 11, 27-31]。同様に $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ の不規則構造を最も確からしく説明する方法の1つが、複数種類の構造の統計的平均とみなすことである。我々は不規則構造モデル(図 2)から3種類の規則原子配列を導出することに成功し、各モデルをIとII、III(図 5)と名付けた。図 5 に示した原子配列で表される分域のサイズは、おそらく単位胞からX線の可干渉性範囲程度まで分布している。 $(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}-(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}$ 間の距離 (= 0.2415 nm) は、 $(\text{Si}, \text{Al})2\text{A}-(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}$ 間の距離 (= 0.3070 nm) と $(\text{Si}, \text{Al})2\text{A}-(\text{Si}, \text{Al})2\text{A}$ 間の距離 (= 0.3806 nm) と比べて異常に短いため、全ての規則原子配列で $(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}$ 原子が隣接しない。モデルIの規則原子配列の単位胞での空間群は $R\bar{3}m$ で、対称中心をもつ。単位胞における(Si, Al)原子の数( $N$ )は $N((\text{Si}, \text{Al})1) = 3$ と $N((\text{Si}, \text{Al})2\text{A}) = 6$ 、 $N((\text{Si}, \text{Al})3) = 6$ (表 4)である。このモデルの特徴は(Si, Al)2B席が欠損していることである。一方、他のモデル(IIとIII)は対称中心をもたず空間群が $R3m$ である。空間群 $R\bar{3}m$ から対称中心を取り去った空間群が $R3m$ である。モデルIIとIIIは擬対称中心で関係付けられる。各規則原子配列での(Si, Al)原子の数は表 4 にまとめられている。

先に述べた3個の原子配列は、3種類の基礎となる構造要素から成る。要素(i)は $[(\text{Si}, \text{Al})1(\text{O}, \text{N})_6]$ 八面体から成る層(八面体層)。要素(ii)は $[M(\text{O}, \text{N})_4]$ 四面体から成る層(四面体層)で、 $M$ は(Si, Al)2Aと(Si, Al)2B、(Si, Al)3が当てはまる。要素(iii)は四面体配位の(Si, Al)原子が欠損した空隙層である。 $O_{(\text{Si}, \text{Al})1}$ で表される八面体層は、(O, N)1原子を頂点とする辺を共有する配列で構成されている。四

面体層は $[M(O, N)_4]$ 四面体の 3 個の頂点を共有する連続した配列をもつ。四面体層における結合していない四面体の頂点は全て同じ方向を指す。 $[001]$ に沿って上に向いている四面体層を  $U_M$  と表記し、下に向いている層を  $D_M$  と表記する。2 層の(O, N)原子層に挟まれた空隙層を  $V$  と表記する。例えば、 $O_{(Si, Al)1}$  層に挟まれたモデル I での積層順序は、 $c$  軸方向に沿って  $\langle O_{(Si, Al)1} U_{(Si, Al)3} U_{(Si, Al)2A} V D_{(Si, Al)2A} D_{(Si, Al)3} O_{(Si, Al)1} \rangle$  (図 5) と表記される。他のモデルでの積層順序を表 4 に示した。

不規則構造をもち、化学組成が  $SiAl_4O_2N_4$  で表される化合物は 3 種類の規則原子配列 (図 5 と表 4) で表現される分域から成ると推測される。不規則構造モデルでの  $g$  値は  $g((Si, Al)2A) = 5/7$  と  $g((Si, Al)2B) = 2/7$  であるため、この化合物内の各分域の存在確率 ( $A$ ) を見積もることができる。各分域  $d_m$  ( $m = I$  と II、III) の単位胞中のカチオン  $M$  の数を表 4 にまとめる。従って、不規則構造モデルの単位胞におけるカチオン  $M$  の総数は、規則原子配列  $m$  の単位胞におけるカチオンの数  $N(M)_m$  を用いて  $\sum \{A(d_m) \times N(M)_m\}$  と表される。最も単純で可能性の高い  $A(d_m)$  値 ( $\sum A(d_m) = 1$ ) は、方程式  $[\sum \{A(d_m) \times N((Si, Al)2A)_m\} : \sum \{A(d_m) \times N((Si, Al)2B)_m\}] = [5/7 : 2/7]$  を満たす  $A(d_I) = 3/7$  と  $A(d_{II}) = A(d_{III}) = 2/7$  である。これは分域 I の存在確率は他の分域の 1.5 倍であることを示唆している。

3 種類の分域はランダムに結合し、不規則構造全体を形成している。得られた構造では規則原子配列の空隙層に対応する、2 層の(O, N)層の間でカチオンが欠損した層が存在する。TEM で、 $[A(d_I) : A(d_{II}) : A(d_{III})] \approx [3 : 2 : 2]$  の存在確率が成立する、比較的広い領域からの CBED パターンを取得したところ、空間群  $R\bar{3}m$  の対称要素が存在するパターンが得られた。一方、比較的狭い領域からの構造像を取得したところ、分域の存在確率が上記の条件を満たさないため、 $c$  軸方向に垂直な方向の鏡映面が存在しなかった。この分域構造は高温相から低温相に冷却される過程で形成されたと考えられる。対称中心をもつ分域と、もたない分域で存在確率が異なる理由は未だ謎である。不規則構造の形成メカニズムを明らかにするには、さらに詳細な調査が必要である。

#### 4. 結論

15R-SiAlON ( $SiAl_4O_2N_4$ ) の不規則構造が、空間群  $R\bar{3}m$  の分割原子モデルで表されることを明らかにした。MPF 法で決定した EDDs で構造モデルの妥当性を検証した。不規則構造モデルは 3 種類の規則原子配列の統計的な平均として説明できた。分域を表す構造モデル一つは対称中心をもつ空間群  $R\bar{3}m$  で、他の構造モデルは対称中心をもたない空間群  $R3m$  で表される。

参考文献：

1. K.H. Jack, *J. Mater. Sci.* **11**, 1135–1158 (1976).
2. E. Parthé, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1964) p. 109.
3. D.P. Thompson, in: F.L. Riley (Ed.), *Nitrogen Ceramics*, Noordhoff Press, Leyden, The Netherlands, (1977) pp. 129–135.
4. Y. Bando, M. Mitomo, Y. Kitami, and F. Izumi, *J. Microsc.* **142**, 235–246 (1986).
5. P. Tabary and C. Servant, *CALPHAD* **22**, 179–201 (1998).
6. T.P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 241–252 (1999).
7. P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 253–272 (1999).
8. T. Sakai, *J. Ceram. Soc. Jpn. (Yogyo-Kyokai-shi)* **86**, 125–130 (1978).
9. S.F. Bartram and G.A. Slack, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2281–2283 (1979).
10. T. Asaka, T. Kudo, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *Powder Diffr.* **28**, 171–177 (2013).
11. T. Asaka, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **204**, 21–26 (2013).
12. G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr.* **A60**, 134–141 (2004).
13. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967).
14. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.* **216**, 71–86 (2001).
15. F. Izumi, *Solid State Ionics* **172**, 1–6 (2004).
16. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and W.-Z. Hu, A. Yamamoto, K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 59–64 (2001).
17. E. Parthé and L.M. Gelato, *Acta Crystallogr.* **A40**, 169–183 (1984).
18. L.M. Gelato and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 139–143 (1987).
19. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008).
20. G.S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 357–361 (1981).
21. L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 786–790 (2007).
22. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15–20 (2007).
23. H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485–491 (1990).
24. R.A. Young, in: R.A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, U.K., (1993) pp. 1–38.
25. K. Momma, T. Ikeda, A.A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.* **28**, 184–193 (2013).
26. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767 (1976).

27. T. Iwata, M. Kaga, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **182**, 2252–2260 (2009).
28. H. Inuzuka, M. Kaga, D. Urushihara, H. Nakano, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **183**, 2570–2575 (2010).
29. M. Kaga, T. Iwata, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **183**, 636–642 (2010).
30. M. Kaga, D. Urushihara, T. Iwata, K. Sugiura, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **183**, 2183–2189 (2010).
31. D. Urushihara, M. Kaga, T. Asaka, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **184**, 2278–2284 (2011).

表 1.  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  の結晶学的データ

Chemical formula	$\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$
Space group	$R\bar{3}m$
$a/\text{nm}$	0.301332(3)
$c/\text{nm}$	4.18616(4)
$V/\text{nm}^3$	0.3291825(5)
$Z$	3
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	3.390

表 2.  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  の構造パラメータと原子変位パラメータ

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$10^4 \times U/\text{nm}^2$
(Si, Al)1	$3a$	1	0	0	0	1.44(2)
(Si, Al)2A	$6c$	0.715(1)	0	0	0.12624(2)	0.56(2)
(Si, Al)2B	$6c$	0.285	0	0	0.14666(6)	0.56
(Si, Al)3	$6c$	1	0	0	0.26702(2)	1.04(2)
(O, N)1	$6c$	1	0	0	0.07932(3)	1.08(2)
(O, N)2	$6c$	1	0	0	0.19637(4)	1.08
(O, N)3	$6c$	1	0	0	0.30959(3)	1.08

<sup>a</sup> Site occupancies: (Si,Al) sites: 20% Si and 80% Al; (O,N) sites: 33.3% O and 66.7% N.

表 3.  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  での原子間距離 (nm)

(Si, Al)1–(O, N)1	$0.20037(7) \times 6$
(Si, Al)2A–(O, N)3	$0.17967(4) \times 3$
(Si, Al)2A–(O, N)2	$0.1964(2)$
<(Si, Al)2A–(O, N)>	$0.1839$
(Si, Al)2B–(O, N)2	$0.17865(7) \times 3$
(Si, Al)2B–(O, N)3	$0.2081(3)$
<(Si, Al)2B–(O, N)>	$0.1860$
(Si, Al)3–(O, N)1	$0.1782(2)$
(Si, Al)3–(O, N)2	$0.18230(4) \times 3$
<(Si, Al)3–(O, N)>	$0.1813$

表 4. 原子配列モデルの詳細

Model ( $m$ )	Number of cation in unit cell ( $N$ )				Stacking sequence	Abundance ( $A$ )
	(Si, Al)1	(Si, Al)2A	(Si, Al)2B	(Si, Al)3		
I	3	6	0	6	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})3}U_{(\text{Si, Al})2A}V-$ $D_{(\text{Si, Al})2A}D_{(\text{Si, Al})3}O_{(\text{Si, Al})1}$	$3/7$
II	3	3	3	6	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})3}U_{(\text{Si, Al})2A}-$ $U_{(\text{Si, Al})2B}VD_{(\text{Si, Al})3}O_{(\text{Si, Al})1}$	$2/7$
III	3	3	3	6	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})3}VD_{(\text{Si, Al})2B}-$ $D_{(\text{Si, Al})2A}D_{(\text{Si, Al})3}O_{(\text{Si, Al})1}$	$2/7$



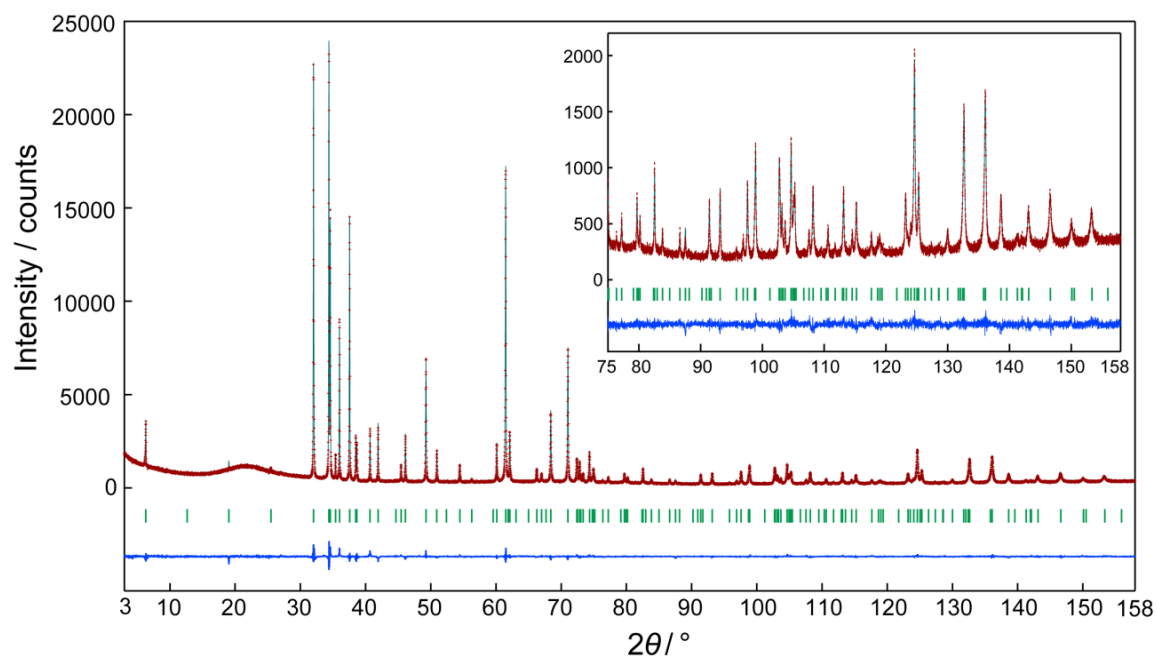


図 1.  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  の実測回折パターン (記号: +) と、計算パターン (上部の実線) との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。

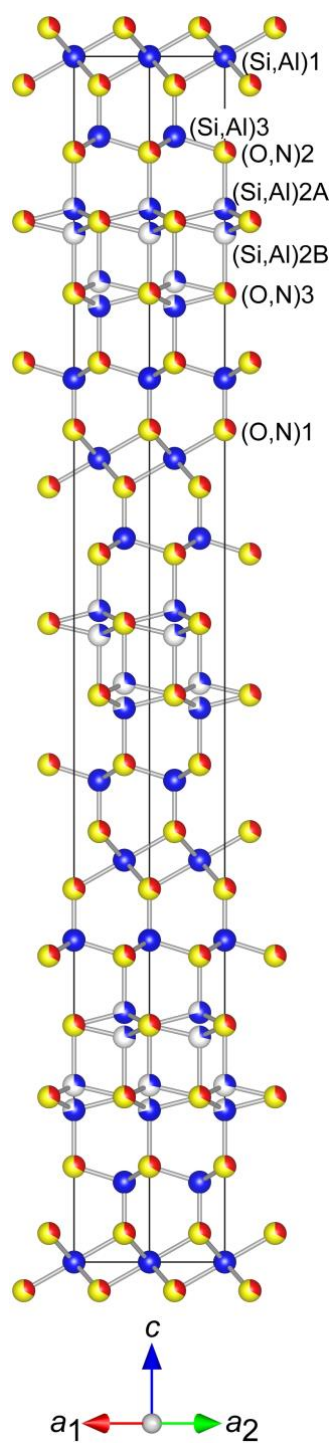


図 2. 15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) の結晶構造。全ての原子が球で表現されている。席占有率が 1 未満である (Si, Al)2A 席と (Si, Al)2B 席を占有する (Si, Al) 原子は、占有率を示す青色の円グラフで表現されている。赤色と黄色から成る二色の球は、赤色の球が酸素と黄色の球が窒素の席である。席名は表 2 に対応している。

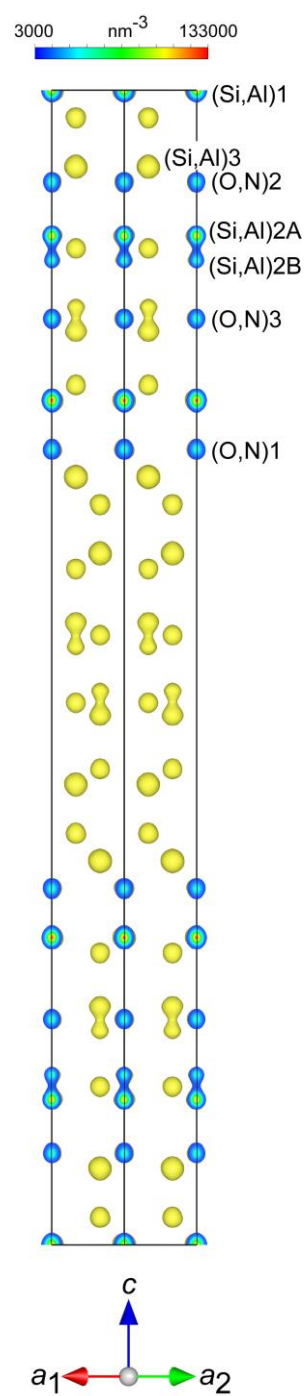


図 3. 構造モデルを用いた MPF 法で決定した 3 次元電子密度分布。等値曲面を  $3000 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。

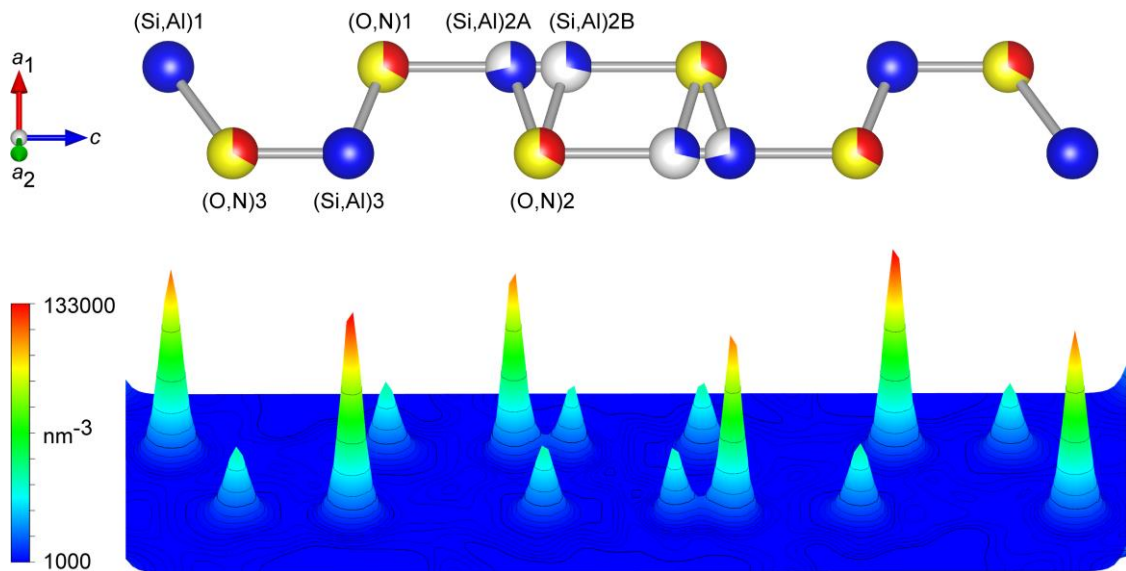


図 4. 最大値の 100% ( $133000 \text{ nm}^{-3}$ ) までを描画した電子密度の(110)に平行な面における鳥瞰図 (下部) と、対応する原子配列 (上部)。(Si, Al)2A 席と (Si, Al)2B 席の占有率は 1 未満であるため、(Si, Al)原子は席占有率を示す青色の円グラフで表示された。赤色と黄色から成る二色の球は、赤色の球が酸素と黄色の球が窒素の席である。席名は表 2 に対応している。

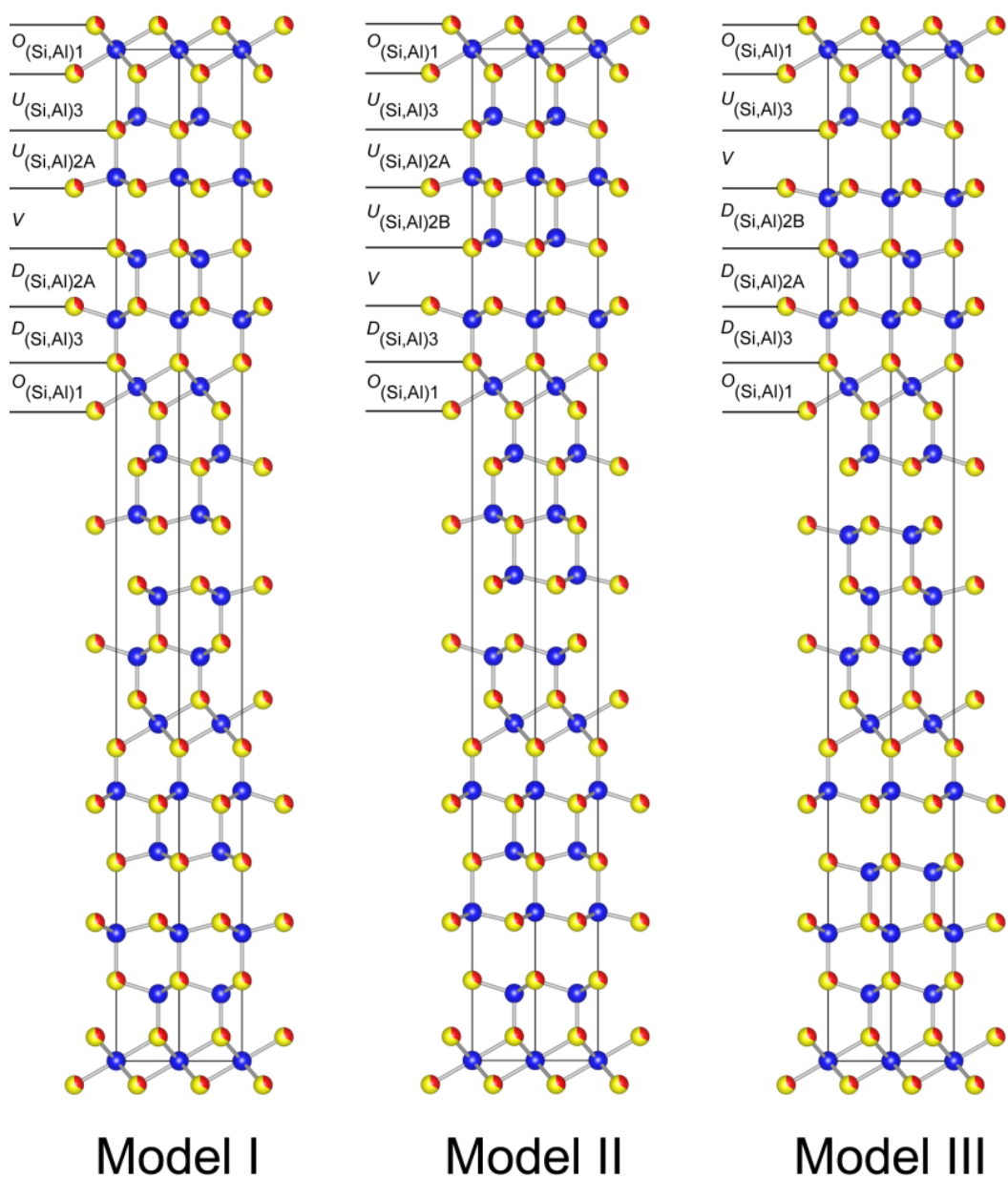


図 5. [110]から見た 3 種類の規則原子配列。原子配列モデル I は空間群  $R\bar{3}m$  で表される。原子配列モデルの II と III は空間群  $R3m$  表され、擬対称中心で関係付けられる。

## 第6章 27R-SiAlON ( $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{10-x}$ , $x \sim 1.9$ ) の不規則構造と電子密度分布の解析

### 概要

$\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{10-x}$  ( $Z=3$ ) の一般の式で表される 27R-SiAlON 結晶を実験室系の X 線粉末回折法 ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) とエネルギー分散型 X 線分光法で評価した。[Si : Al] モル比を[0.12(1) : 0.88(1)]と決定し、これは一般式で  $x = 1.9(1)$  に対応する。 $\text{Si}_{1.1(1)}\text{Al}_{7.9(1)}\text{O}_{1.9(1)}\text{N}_{8.1(1)}$  の化学組成をもつ化合物は三方晶系で、空間群は  $R\bar{3}m$  (中心対称) であった。六方格子の格子定数は  $a = 0.305991(4)$  nm と  $c = 7.1454(1)$  nm、 $V = 0.57940(1)$  nm<sup>3</sup> であった。初期構造モデルは 27R-AlON ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ) の構造モデルから構築し、リートベルト法で精密化した。最終的な構造モデルでは 5 個の(Si, Al)席の内、2 個が位置不規則性を示した。最大エントロピー法に基づくパターンフィッティング法で従来問題となっていた、重畳反射での強度分配における構造モデルのバイアスを最小化し、分割原子モデルの妥当性を検証した。不規則構造は 5 種類の規則原子配列で表される分域の重なり合いで表現できた。5 種類の内 1 種類の原子位置の分布は、空間群  $R\bar{3}m$  であった。特定の 2 種類の原子配列は、擬対称中心で関係付けられ、残りの 2 種類の原子配列も同様であった。分域構造は、27R-AlON で報告されているものと非常によく似ている。

### 1. はじめに

シリコンアルミニウム酸窒化物 (SiAlON) 化合物は高温構造材料への応用が期待される重要な物質である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN の 4 成分系には、6 種類の SiAlON ポリタイポイド化合物 (8H と 15R、12H、21R、27R、2H) が、 $\beta$ -SiAlON と AlN の間に存在する [1]。一般式  $(\text{Si}, \text{Al})_m(\text{O}, \text{N})_{m+1}$  で表されるポリタイポイドは、ラムズデル表記 [2] で  $2mH$  ( $m$  は奇数)、 $3mR$  ( $m$  は偶数) と表記される。後述する XRPD データを解析する最新の分析手法で、一般式が  $\text{Al}_n\text{O}_3\text{N}_{n-2}$  [3-7] で表されるアルミニウム酸窒化物 (AlON) ポリタイポイド、27R ( $n = 9$ ) [8] の結晶構造を決定した。結晶構造については、27R が有する 5 個の Al 席の内 2 個が位置不規則性を示した。各不規則構造は空間群  $R\bar{3}m$  で、規則原子配列を有する 5 種類の構造の統計的平均として説明できた。一つの規則構造における原子位置の分布は、空間群  $R\bar{3}m$  (反転対称) で表現された。他の 4 種類の規則構造における原子位置の分布は、反転対称のない空間群  $R3m$  で表現された。

近年の、XRPD データからの結晶構造決定における進歩により、未知構造や原子位置の不規則性を含む不規則構造を調査できるようになった。解析初期には初期構造モデルが必要で、構造パラメータはリートベルト法で精密化される

[9]。リートベルト法と最大エントロピー法 (MEM) [10]、MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) 法 [11]の併用で、新たな構造の詳細に迫れるようになった。MEM は未観測の反射における構造因子の推定や、重畳反射での構造因子の改善といった古典的なフーリエ法にない利点をもつ。しかしながら、リートベルト法と MEM で電子密度分布 (EDDs) を決定する手法には、観測構造因子 ( $F_o$  (Rietveld)) の分配に、仮定した構造モデルのバイアスがかかることが問題となる。一方、MPF 法は構造バイアスを最小化できるため、信頼度因子が最小となるまで MEM と MPF 解析を繰り返すこと (リメディサイクル) で、EDDs から結晶構造をより正確に表現できる。

本研究では、XRPD データから 27R-SiAlON の結晶構造を決定した。初期構造モデルは 27R-AlON ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ) と同型の構造を用い、リートベルト法で精密化した。構造モデルの妥当性を MPF 法で決定した 3 次元 EDDs で検証した。27R-SiAlON には一般式  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_{12+z}\text{O}_z\text{N}_{20-z}$  ( $z = 4-5.5$ ) がに使われる [1]。しかしながら、六方格子での化学式数  $Z$  が整数にならない ( $= 1.5$ )。そのため、一般式を  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{10-x}$  ( $z = 2-2.27$ ) へと修正した。

## 2. 実験方法

試薬の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%, Kishida Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan)、 $\text{AlN}$  (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan)、 $\text{SrCO}_3$  (99.5%, Mitsuwa Chemical Co., Ltd., Saitama, Japan) を、 $[\text{Si} : \text{Al} : \text{Sr}] = [0.183 : 0.733 : 0.084]$ に対応するように、 $[\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{AlN} : \text{SrCO}_3] = [1 : 2 : 8 : 1.375]$ のモル比で混合した。十分に混合した原料を 0.1 MPa の窒素ガス圧で 2023 K、1 時間加熱した後、電気炉の出力をカットし、室温まで冷却した。得られた生成物はよく焼結した多結晶体で、27R-SiAlON の板状結晶と間隙の液相 (室温で非晶質相) から成る。焼結体の一部を粉碎し、粉末試料を得た。また別の焼結体を平滑に研磨した。

XRPD 強度の測定には、高速半導体検出器と Ge(111)ヨハンソン型モノクロメータで入射ビームを  $\text{CuK}\alpha_1$  線に単色化したブラッグ-ブレンターノ光学系の回折装置 (X'Pert PRO Alpha-1, PANalytical, B.V., Almelo, the Netherlands) を使用した。X 線発生装置の管電圧を 45 kV、電流は 40 mA とした。その他の測定条件は、 $2\theta$  範囲を  $5.01^\circ$  から  $141.19^\circ$  の範囲、データ点数を 8150 点、測定時間は 7.7 時間とした。回折パターン全体を結晶構造解析に使用した。コンピュータプログラム RIETAN-FP [13]を使用し、リートベルト法で構造パラメータを精密化した。構造モデルと EDDs の等値曲面、2 次元 EDD マップの可視化には、コンピュータ

プログラム VESTA [14]を使用した。

研磨片表面の微細組織を、エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX; JED-2300, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) を装備した走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-6010LA, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) で観察した。Si と Al、Sr のモル比は研磨面を点分析することで決定した。原子番号 (Z) と吸収 (A)、蛍光 (F) の影響を考量する ZAF 補正で、測定強度を補正した。Si と Al は周期表の第 3 周期で隣り合う元素であるため Z の補正による不確かさが最小限に抑えられ、[Si:Al]モル比が正確であるはずである。一方、EDX での O や N といった軽元素の分析結果は、定量性が劣っている。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 化学組成

図 1 に 27R-SiAlON の板状結晶が液相の中に分布している様子を示す。XRPD で、液相は室温で非晶質であると確認されている。板状結晶は液相に比べて暗いコントラストを示す。EDX スペクトルには Si と Al、O、N 原子が確認されたが、Sr 原子は確認されなかった [図 2(a)]。9 個の結晶子 (27 の測定点) から、[Si : Al]のモル比が[0.12(1) : 0.88]と決定した。括弧内の数字は標準偏差である。従って、一般式  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{10-x}$  の  $x$  値は 1.9(1)となり、27R-SiAlON の化学組成は  $\text{Si}_{1.1(1)}\text{Al}_{7.9(1)}\text{O}_{1.9(1)}\text{N}_{8.1(1)}$  ( $Z = 3$ ) に対応する。液相の化学組成は Sr 成分に富み、10 点からの平均[Si : Al : Sr]モル比は[0.23(2) : 0.60(6) : 0.17(4)]であった[図 2(b)]。Si-Al-Sr の三成分系相図 (図 3) では出発混合物の平均組成が、27R-SiAlON と間隙の液相を結ぶタイライン上に存在する。

#### 3.2. 構造精密化

図 1 に示す全ての回折線は六方格子、 $a \approx 0.306 \text{ nm}$ 、 $c \approx 7.145 \text{ nm}$  で指数づけできた。初期構造モデルは、27R-AlON ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ) [8]の構造モデルを参考に、空間群  $R\bar{3}m$  で構築した。

初期構造モデルには 12 個の独立な席があり、7 個の(Si, Al)席 (ワイコフ位置が  $3a$  の(Si, Al)1、 $6c$  の(Si, Al)2 と(Si, Al)3、(Si, Al)4A、(Si, Al)4B、(Si, Al)5A、(Si, Al)5B) と、ワイコフ位置が  $6c$  の 5 個の(O, N)席があった。(Si, Al)4A–(Si, Al)4B と(Si, Al)5A–(Si, Al)5B は、ワイコフ位置  $6c$  の分割した席とみなした。

コンピュータプログラム RIETAN-FP [22]を使用し、全ての原子の構造パラメータをリートベルト法で精密化した。バックグラウンド強度は、ルジャンドル多項式の 12 個のパラメータでフィッティングした。分割ピアソン VII 関数 [15]



でプロファイル形状をフィッティングした。平板状結晶構造中で O と N 原子は特定の席を優先的に占有する可能性はあるが、同一の席にランダムに分布していると推測される。そのため、本解析では各(O, N)席での占有率 ( $g$ ) を  $g(O) = 0.19$  と  $g(N) = 0.81$  となるように固定した。(O, N)席での等方性原子変位 ( $U$ ) パラメータの値は、全ての席で同一となるように制約を課した。(Si, Al)4A と (Si, Al)4B 並びに (Si, Al)5A と (Si, Al)5B については、(Si, Al)原子の分布を線形制約条件式： $g((\text{Si, Al})4A) + g((\text{Si, Al})4B) = 1$  と  $g((\text{Si, Al})5A) + g((\text{Si, Al})5B) = 1$  の下で精密化した。 $U((\text{Si, Al})4A)$ と  $U((\text{Si, Al})4B)$ パラメータの組み合わせ、 $U((\text{Si, Al})5A)$ と  $U((\text{Si, Al})5B)$ パラメータの組み合わせについて、それぞれ同一となるよう制約を課して精密化した。 $g$  値と  $U$  パラメータは強い相関があるため、リートベルト法の連続した最小二乗サイクルで交互に精密化した。その結果、確からしい全ての席で  $U$  パラメータが得られた時の信頼度 ( $R$ ) 因子は、 $R_{wp} = 5.36\%$ と  $S = 1.24$ 、 $R_p = 4.22\%$ 、 $R_B = 8.64\%$ 、 $R_F = 7.02\%$ となり、(Si, Al)4 席と (Si, Al)5 席の不規則性が図 5 に示す分割原子モデルで十分に表現できたことが示唆された。(Si, Al)4A と (Si, Al)4B 間の距離は  $0.072(1)$  nm、(Si, Al)5A と (Si, Al)5B 間の距離は  $0.073(1)$  nm であった。結晶学的データを表 1 に最終的な分率座標と  $U$  パラメータを表 2 に示す。一部の原子間距離と標準偏差は表 3 に示す。特筆すべき点として、(Si, Al)4A と (Si, Al)4B、(Si, Al)5A と (Si, Al)5B 席の  $g$  値は、それぞれ  $5/6$  と  $1/6$ 、 $7/12$ 、 $5/12$  に近い値となった。分割した席の  $g$  値は、 $27R\text{-AlON}$  での値 ( $g((\text{Si, Al})4A) = 0.83$  と  $g((\text{Si, Al})4B) = 0.17$ 、 $g((\text{Si, Al})5A) = 0.59$   $g((\text{Si, Al})5B) = 0.41$ ) と良く一致していた [8]。 $27R\text{-SiAlON}$  と  $27R\text{-AlON}$  で  $g$  値がよく一致することは、後述する規則原子配列で表現される分域の存在確率も同様であることを示している。

MPF 法で分割原子モデルの妥当性を検証した。コンピュータプログラム RIETAN-FP と Dysnomia [17]を使用し、MPF 法で EDDs を決定した。解像限界が  $0.010$  nm となるよう単位胞を  $30 \times 30 \times 716$  のボクセルで分割した。2 回のリメディサイクルで  $R_B$  値と  $R_F$  値は、それぞれ  $3.55\%$ と  $2.47\%$  ( $R_{wp} = 5.34\%$ と  $S = 1.23$ 、 $R_p = 4.17\%$ ) へ低下した。 $R_B$  と  $R_F$  の顕著な改善は MPF による EDDs の変化によるものであり、表 2 に示した従来の構造パラメータよりも、MPF 法で改良された EDDs が結晶構造をより明確に表現していることを示唆している。観測された XRPD パターンと、最終的な MPF 後の計算強度、残差曲線を図 4 に示す。MPF 法で決定した EDDs は構造モデルとよく一致した (図 6)。例えば、(Si, Al)4 席と (Si, Al)5 席における 3 次元 EDDs は  $c$  軸方向に伸長し、等値曲面が原子配列とよく一致している。分割した (Si, Al)4 席と (Si, Al)5 席の高さでの 2 次元の EDD マップからは、分割した (Si, Al)席の位置を明確に示すことができた (図 7)。EDDs

のボクセルデータにおけるピーク位置は原子位置に対応する。ピーク位置と分率座標の差は 0.002 nm 未満であり、3 次元 EDDs の解像限界以内にある。よって、球棒モデルで結晶構造を表現する限りにおいて、最終的に得られた構造モデルは十分に確からしいと結論付けた。27R-SiAlON と 27R-AlON の結晶構造は互いに同型の構造である。顕著な違いは格子定数であり、 $a$  軸長と  $c$  軸長は 27R-SiAlON ( $a = 0.305991(4)$  nm と  $c = 7.1454(1)$  nm) が 27R-AlON ( $a = 0.30656(2)$  nm と  $c = 7.2008(3)$  nm) よりも短い。

### 3.3. 構造についての記述

本研究で明らかになった構造は、1 種類の  $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_6]$  八面体と 6 種類の  $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4]$  四面体を構造要素とする。6 配位の  $\text{Si}^{4+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  の有効イオン半径 [ $r(\text{Si}^{4+}(6)) = 0.0400$  nm と  $r(\text{Al}^{3+}(6)) = 0.0535$  nm、 $r(\text{O}^{2-}(4)) = 0.138$  nm、 $r(\text{N}^{3-}(4)) = 0.146$  nm] [18] から、原子間距離を推測すると Si-O は 0.178 nm と Si-N は 0.186 nm、Al-O は 0.192 nm、Al-N は 0.200 nm であった。従って、 $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_6]$  八面体における (Si, Al)-(O, N) 距離 (= 0.2020 nm、表 3 より) は Al-O と Al-N 距離と同等で、八面体配位の席を Al 原子が優先的に占有することを強く示唆している。四面体配位における (Si, Al)-(O, N) 距離は、通常 Si-O は 0.162 nm と Si-N は 0.175 nm、Al-O は 0.175 nm、Al-N は 0.187 nm [1] であった。従って、 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  中の  $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4]$  四面体における平均原子間距離は、0.184 nm から 0.189 nm の範囲で分布するため (表 3)、(O, N) 席が実際に O と N 原子の両方に占有されていることを示唆している。(O, N) 席において、O または N 原子が優先的に占有する可能性はあるものの、原子間距離について議論するためには、現在のところ情報が限られるため、O または N の席占有について議論することはできない。

我々が過去に報告している層状構造をもつ酸炭化物や酸炭窒化物、AlON、15R-SiAlON [25] の結晶構造は、規則原子配列で表現される複数の分域から成ると報告している。同様に  $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$  の不規則構造を最も確からしく説明する方法の 1 つが、複数種類の構造の統計的平均とみなすことである。我々は不規則構造モデル (図 5) から 4 種類の規則原子配列を導出することに成功し、各モデルを I と II、III、IV (図 8) と名付けた。 $(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}-(\text{Si}, \text{Al})4$  間の距離 (= 0.2506 nm) (図 5) は、 $(\text{Si}, \text{Al})2\text{A}-(\text{Si}, \text{Al})4$  間の距離 (= 0.3067 nm) と  $(\text{Si}, \text{Al})2\text{B}-(\text{Si}, \text{Al})4$  間の距離 (= 0.3156 nm) と比べて異常に短いため、全ての規則原子配列で (Si, Al)2B 原子と (Si, Al)4 原子の組み合わせは存在しない。モデル I の規則原子配列の単位胞の空間群は  $P6_3mc$  で、対称中心をもたない。 $P6_3mc$  は、 $P6_3/mmc$  から対称中心を取り去った空間群である。モデル I と II、及び III と IV (図 8) はそれ

ぞれ擬対称中心で関係付けられる。単位胞における(Si, Al)原子の数 ( $N$ ) は  $N((\text{Si}, \text{Al})1) = 2$  と  $N((\text{Si}, \text{Al})2\text{A}) = 4$ 、 $N((\text{Si}, \text{Al})3) = 4$ 、 $N((\text{Si}, \text{Al})4) = 2$  (表 4) である。このモデルの特徴は(Si, Al)2B 席が欠損していることである。各規則原子配列での(Si, Al)原子の数は表 4 にまとめられている。

先に述べた 4 個の原子配列は、3 種類の基礎となる構造要素から成る。要素(i)は $[(\text{Si}, \text{Al})1(\text{O}, \text{N})_6]$ 八面体から成る層 (八面体層)。要素(ii)は $[M(\text{O}, \text{N})_4]$ 四面体から成る層 (四面体層) で、 $M$  は(Si, Al)2A と(Si, Al)2B、(Si, Al)3、(Si, Al)4 が当てはまる。要素(iii)は四面体配位の(Si, Al)原子が欠損した空隙層である。 $O_{(\text{Si}, \text{Al})1}$  で表される八面体層は、(O, N)1 原子を頂点とする辺を共有する配列で構成されている。四面体層は $[M(\text{O}, \text{N})_4]$ 四面体の 3 個の頂点を共有する連続した配列をもつ。四面体層における結合していない四面体の頂点は全て同じ方向を指す。 $[001]$ に沿って上に向いている四面体層を  $U_M$  と表記し、下に向いている層を  $D_M$  と表記する。2 層の(O, N)原子層に挟まれた空隙層を  $V$  と表記する。例えば、 $O_{(\text{Si}, \text{Al})1}$  層に挟まれた、 $c$  軸方向に沿ったモデル I での積層順序は、 $\langle O_{(\text{Si}, \text{Al})1} D_{(\text{Si}, \text{Al})2} D_{(\text{Si}, \text{Al})3} D_{(\text{Si}, \text{Al})4} A D_{(\text{Si}, \text{Al})5} A V U_{(\text{Si}, \text{Al})5} A U_{(\text{Si}, \text{Al})4} A U_{(\text{Si}, \text{Al})3} U_{(\text{Si}, \text{Al})2} O_{(\text{Si}, \text{Al})1} \rangle$  (図 8) と表記される。他のモデルでの積層順序は表 4 に示す。不規則構造をもつ  $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$  化合物は 5 種類の規則原子配列 (図 8 と表 4) で表現される分域から成ると推測される。不規則構造モデルでの  $g$  値は  $g((\text{Si}, \text{Al})4\text{A}) = 5/6$  と  $g((\text{Si}, \text{Al})5\text{A}) = 7/12$ 、 $g((\text{Si}, \text{Al})5\text{B}) = 5/12$  であるため、本化合物内の各分域の存在確率 ( $A$ ) を見積もることができる。各分域  $d_m$  ( $m = \text{I}$  と II、III、IV、V) の単位胞中のカチオン  $M$  の数を表 4 にまとめる。従って、不規則構造モデルの単位胞におけるカチオン  $M$  の総数は、規則原子配列  $m$  の単位胞におけるカチオンの数  $N(M)_m$  を用いて  $\sum \{A(d_m) \times N(M)_m\}$  と表される。最も単純で可能性の高い  $A(d_m)$  値 ( $\sum A(d_m) = 1$ ) は、方程式  $[\sum \{A(d_m) \times N((\text{Si}, \text{Al})2\text{A})_m\} : \sum \{A(d_m) \times N((\text{Si}, \text{Al})2\text{B})_m\}] = [5/6 : 1/6]$  と  $[\sum \{A(d_m) \times N((\text{Si}, \text{Al})2\text{A})_m\} : \sum \{A(d_m) \times N((\text{Si}, \text{Al})2\text{B})_m\}] = [7/12 : 5/12]$  を満たす  $A(d_I) = A(d_{IV}) = A(d_V) = 1/6$  と  $A(d_{II}) = A(d_{III}) = 1/4$  である。これは分域 II と III の存在確率は他の分域の 1.5 倍で、 $[A(d_I) : A(d_{II}) : A(d_{III}) : A(d_{IV}) : A(d_V)] = [2 : 3 : 3 : 2 : 2]$  と成ることを示唆している。

5 種類の分域は X 線の波長から単位胞程度のサイズで分布すると考えられる。これらの分域がランダムに結合し、不規則構造全体を形成していると推測される。得られた構造では規則原子配列の空隙層に対応する、2 層の(O, N)層の間でカチオンが欠損した層が存在する。この分域構造は、結晶成長または高温相から低温相に冷却される過程で形成されたと考えられる。我々が過去に報告した  $27R\text{-AlON}$  ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ) [8] では、 $[A(d_I) : A(d_{II}) : A(d_{III}) : A(d_{IV}) : A(d_V)] = [2 : 3 : 3 : 2 :$

2]と全く同じ存在確率を発見した。27R-SiAlON と 27R-AlON の不規則構造が形成されるメカニズムを明らかにするには、さらに詳細な調査が必要である。

#### 4. 結論

27R-SiAlON ( $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$ ) の不規則構造が、空間群  $R\bar{3}m$  の分割原子モデルで表されることを明らかにした。MPF 法で決定した EDDs で、構造モデルの妥当性を検証した。不規則構造モデルは 5 種類の規則原子配列の統計的な平均として説明できた。分域を表す構造モデル一つは対称中心をもつ空間群  $R\bar{3}m$  で、他の構造モデルは対称中心をもたない空間群  $R3m$  で表される。我々は不規則な結晶構造が規則原子配列を有する 5 種類の分域から構成されると推測した。我々は過去の研究で、27R-AlON で非常に類似した分域構造が報告している。

参考文献：

1. K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-1158 (1976).
2. E. Parthé, “Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures”, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1964) p. 109.
3. P. Tabary and C. Servant, *Calphad*, **22**, 179-201 (1998).
4. T. P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 241-252 (1999).
5. P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 253-272 (1999).
6. T. Sakai, *J. Ceram. Soc. Jpn. (Yogyo-Kyokai-shi)*, **86**, 125–130 (1978).
7. S. F. Bartram and G. A. Slack, *Acta Crystallogr.*, **B35**, 2281-2283 (1979).
8. T. Asaka, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirotsaki, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **204**, 21-26 (2013).
9. H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151-152 (1967).
10. M. Takata, E. Nishibori and M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, **216**, 71-86 (2001).
11. F. Izumi, *Solid State Ionics*, **172**, 1-6 (2004).
12. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, **378–381**, 59-64 (2001).
13. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
14. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **41**, 653-658 (2008).
15. H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 485-491 (1990).
16. R. A. Young, “The Rietveld Method”, Ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, U.K. (1993) pp. 1-38.
17. K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.*, **28**, 184-193 (2013).
18. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-767 (1976).
19. T. Asaka, T. Kudo, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirotsaki, and K. Fukuda, *Powder Diffr.*, **28**, 171-177 (2013).
20. H. Inuzuka, M. Kaga, D. Urushihara, H. Nakano, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **183**, 2570-2575 (2010).
21. T. Iwata, M. Kaga, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2252-2260 (2009).
22. M. Kaga, T. Iwata, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **183**, 636-642 (2010).
23. M. Kaga, D. Urushihara, T. Iwata, K. Sugiura, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **183**, 2183-2189 (2010).
24. D. Urushihara, M. Kaga, T. Asaka, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*,

**184**, 2278-2284 (2011).

25. H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **211**, 124-129 (2014).

表 1.  $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$  の結晶学的データ

Chemical formula	$\text{Si}_{1.1(1)}\text{Al}_{7.9(1)}\text{O}_{1.9(1)}\text{N}_{8.1(1)}$
Space group	$R\bar{3}m$ (No. 166)
$a/\text{nm}$	0.305991(4)
$c/\text{nm}$	7.1454(1)
$V/\text{nm}^3$	0.57940(1)
$Z$	3
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	3.336

表 2.  $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$  の構造パラメータと原子変位パラメータ

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$10^4 \times U/\text{nm}^2$
(Si, Al)1	$3a$	1	0	0	0	1.47(13)
(Si, Al)2	$6c$	1	0	0	0.29478(4)	0.69(8)
(Si, Al)3	$6c$	1	0	0	0.07423(4)	1.07(8)
(Si, Al)4A	$6c$	0.811(8)	0	0	0.22450(7)	1.04(10)
(Si, Al)4B	$6c$	0.189	0	0	0.2142(3)	1.04
(Si, Al)5A	$6c$	0.577(8)	0	0	0.14331(9)	1.03(13)
(Si, Al)5B	$6c$	0.424	0	0	0.1535(1)	1.03
(O, N)1	$6c$	1	0	0	0.31962(8)	1.34(9)
(O, N)2	$6c$	1	0	0	0.0470(1)	1.34
(O, N)3	$6c$	1	0	0	0.2513(1)	1.34
(O, N)4	$6c$	1	0	0	0.11570(9)	1.34
(O, N)5	$6c$	1	0	0	0.1839(1)	1.34

Site occupancies: (Si, Al) sites: 12.2% Si and 87.8% Al; (O,N) sites: 19.0% O and 81.0% N.

表 3.  $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$ の一部の原子間距離 (nm)

(Si, Al)1-(O,N)1	$0.2020(3) \times 6$
(Si, Al)2-(O,N)1	0.1773(5)
(Si, Al)2-(O,N)2	$0.1866(2) \times 3$
<(Si, Al)2-(O,N)>	0.184
(Si, Al)3-(O,N)2	0.1957(6)
(Si, Al)3-(O,N)3	$0.1849(2) \times 3$
<(Si, Al)3-(O,N)>	0.188
(Si, Al)4A-(O,N)3	0.1918(8)
(Si, Al)4A-(O,N)4	$0.1836(2) \times 3$
<(Si, Al)4A-(O,N)>	0.186
(Si, Al)4B-(O,N)4	$0.1781(2) \times 3$
(Si, Al)4B-(O,N)5	0.217(2)
<(Si, Al)4B-(O,N)>	0.188
(Si, Al)5A-(O,N)4	0.197(1)
(Si, Al)5A-(O,N)5	$0.1816(2) \times 3$
<(Si, Al)5A-(O,N)>	0.185
(Si, Al)5B-(O,N)5	0.218(1)
(Si, Al)5B-(O,N)5	$0.1793(2) \times 3$
<(Si, Al)5B-(O,N)>	0.189



表 4. 原子配列モデルの詳細

Model ( $m$ )	Number of cation in unit cell ( $N$ )							Stacking sequence	Abundance ( $A$ )
	(Si, Al)1	(Si, Al)2	(Si, Al)3	(Si, Al)4A	(Si, Al)4B	(Si, Al)5A	(Si, Al)5B		
I	3	6	6	6	0	6	0	$O_{(Si, Al)1}D_{(Si, Al)2}D_{(Si, Al)3}D_{(Si, Al)4A}D_{(Si, Al)5A^-}$ $VU_{(Si, Al)5A}U_{(Si, Al)4A}U_{(Si, Al)3}U_{(Si, Al)2}O_{(Si, Al)1}$	1/6
II	3	6	6	6	0	3	3	$O_{(Si, Al)1}D_{(Si, Al)2}D_{(Si, Al)3}D_{(Si, Al)4A}VU_{(Si, Al)5B^-}$ $U_{(Si, Al)5A}U_{(Si, Al)4A}U_{(Si, Al)3}U_{(Si, Al)2}O_{(Si, Al)1}$	1/4
III	3	6	6	6	0	3	3	$O_{(Si, Al)1}D_{(Si, Al)2}D_{(Si, Al)3}D_{(Si, Al)4A}D_{(Si, Al)5A^-}$ $D_{(Si, Al)5B}VU_{(Si, Al)4A}U_{(Si, Al)3}U_{(Si, Al)2}O_{(Si, Al)1}$	1/4
IV	3	6	6	3	3	3	3	$O_{(Si, Al)1}D_{(Si, Al)2}D_{(Si, Al)3}D_{(Si, Al)4A}D_{(Si, Al)5A^-}$ $D_{(Si, Al)5B}D_{(Si, Al)4B}VU_{(Si, Al)3}U_{(Si, Al)2}O_{(Si, Al)1}$	1/6
V	3	6	6	3	3	3	3	$O_{(Si, Al)1}D_{(Si, Al)2}D_{(Si, Al)3}VU_{(Si, Al)4B}U_{(Si, Al)5B^-}$ $U_{(Si, Al)5A}U_{(Si, Al)4A}U_{(Si, Al)3}U_{(Si, Al)2}O_{(Si, Al)1}$	1/6

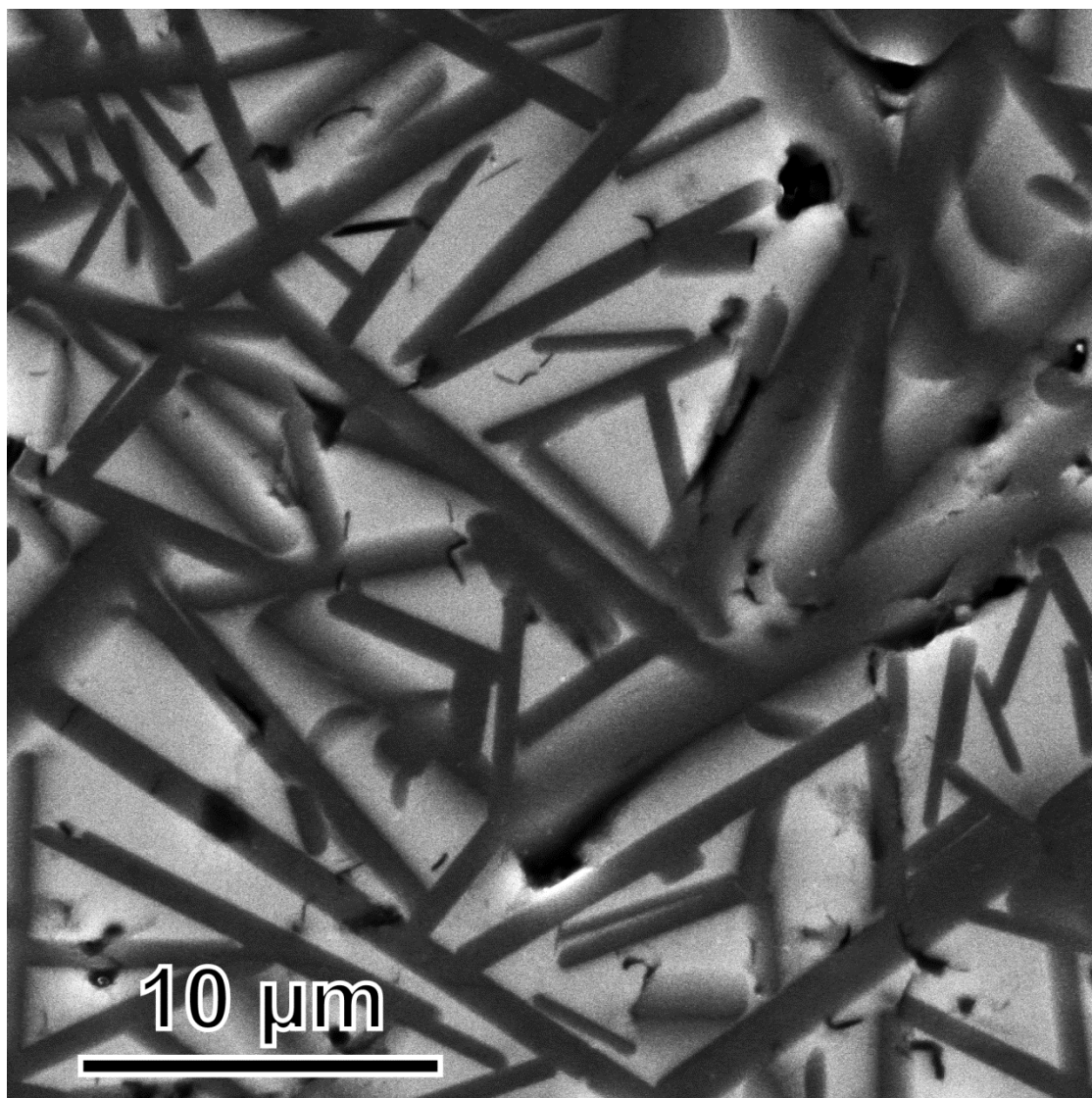
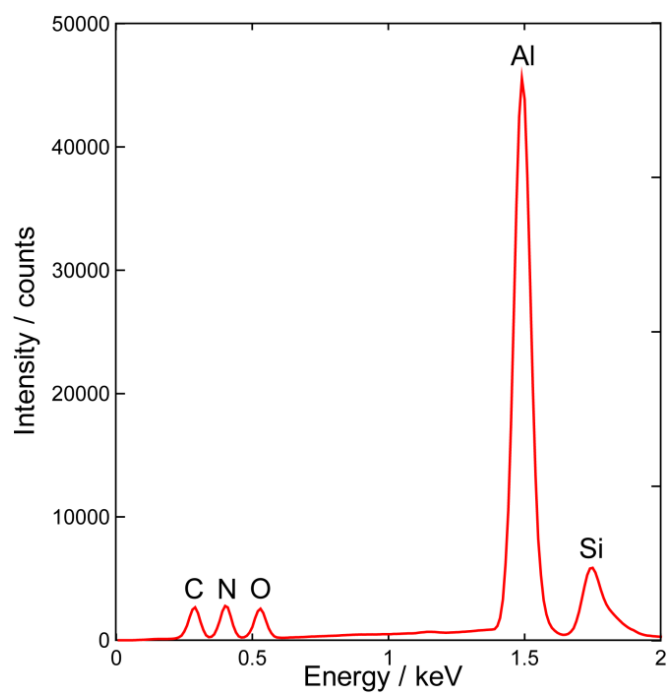
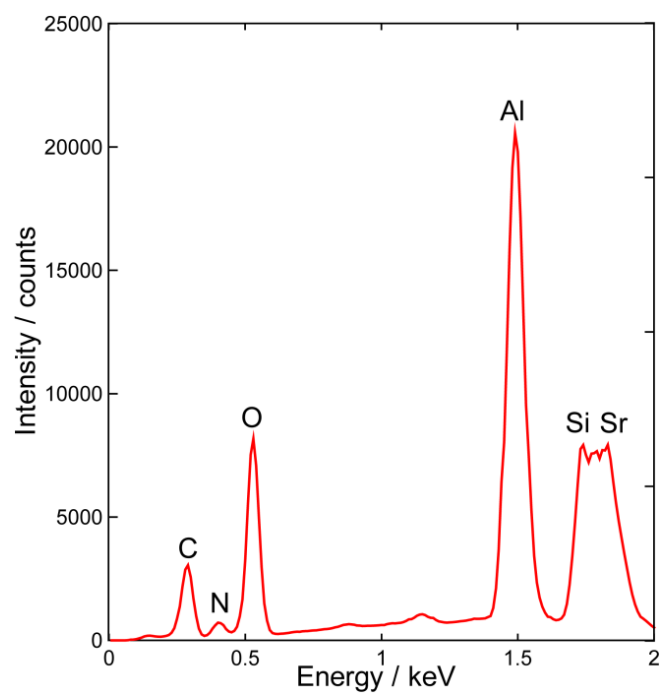


図 1. 27R-SiAlON の(001)面がよく成長した板状結晶の SEM 写真。間隙の液相（室温では非晶質相）は、結晶相よりも明るいコントラストを示した。



(a)



(b)

図 2. (a)は 27R-SiAlON、(b)は間隙の液相の EDX スペクトル。炭素のシグナルは研磨面をコーティングしているカーボン膜により生じている。

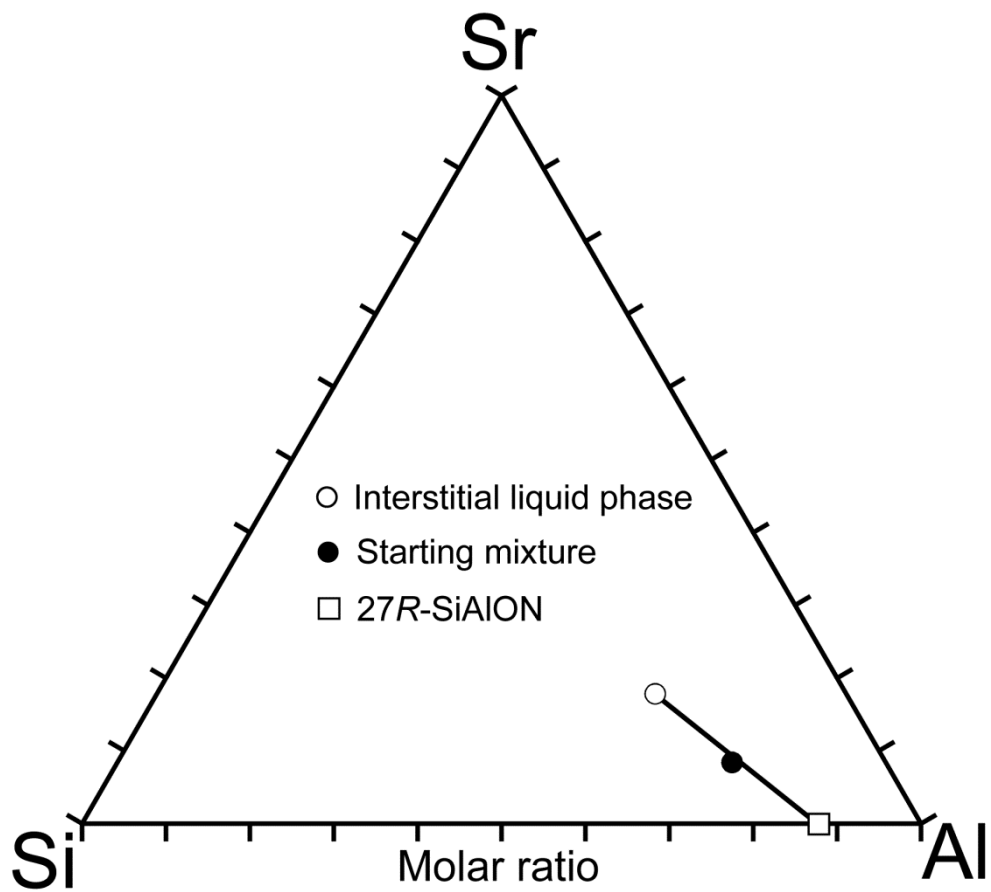


図 3. Si-Al-Sr 系三角ダイアグラムにおける平均[Si : Al : Sr]モル比 (黒色の丸) と 27R-SiAlON (白色の四角形)、間隙の液相 (白色の丸)。

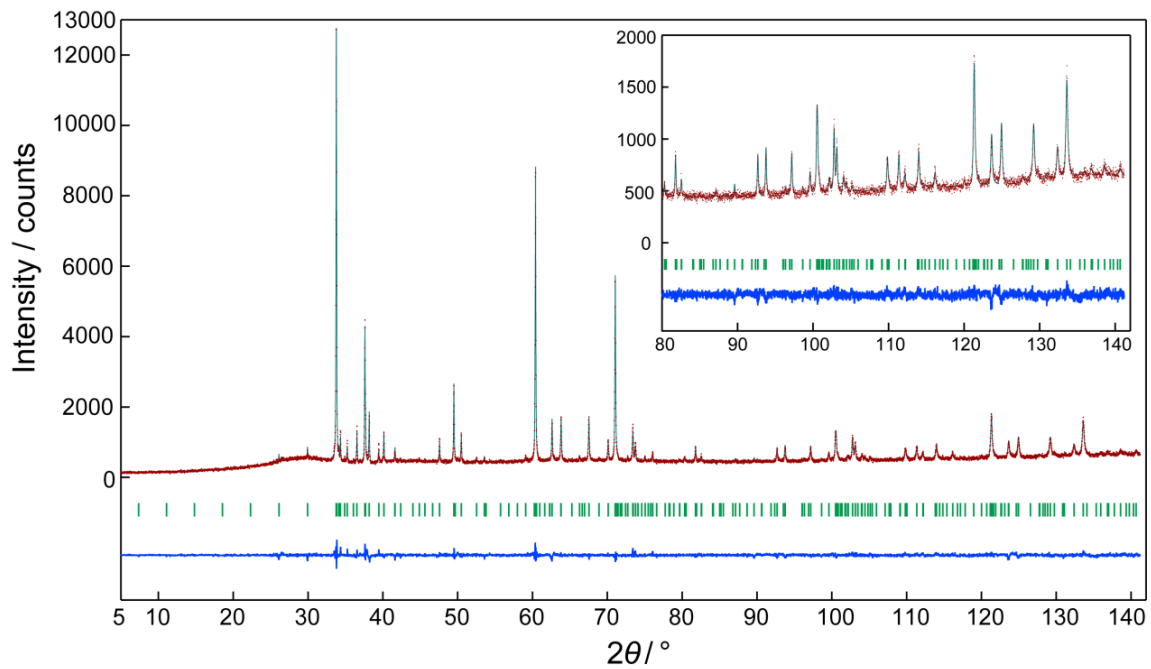


図 4. 27R-SiAlON ( $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$ ) の実測回折パターン（記号：+）と、計算パターン（上部の実線）との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。

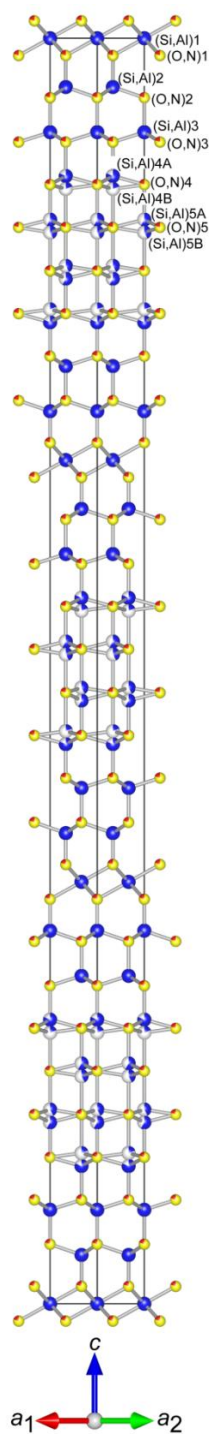


図 5. 27R-SiAlON ( $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$ ) の結晶構造。全ての原子が球で表現されている。席占有率が 1 未満である(Si, Al)4A 席と(Si, Al)4B 席、(Si, Al)5A 席、(Si, Al)5B 席を占有する(Si, Al)原子は、占有率を示す青色の円グラフで表現されている。赤色と黄色から成る二色の球は、赤色の球が酸素と黄色の球が窒素の席である。席名は表 2 に対応している。

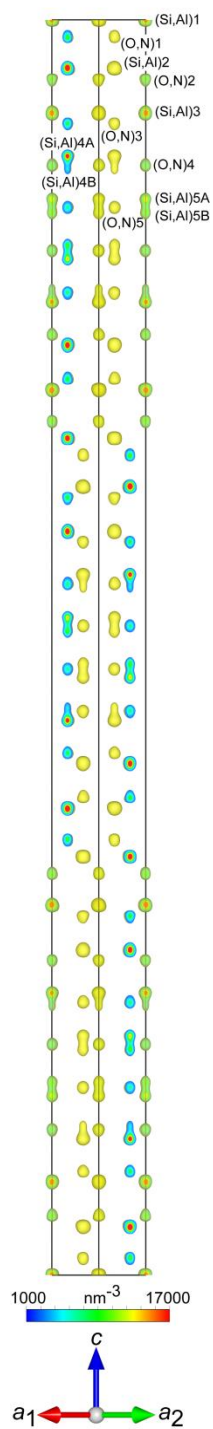


図 6. 構造モデルを用いた MPF 法で決定した 27R-SiAlON ( $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{7.9}\text{O}_{1.9}\text{N}_{8.1}$ ) の 3 次元電子密度分布 (EDDs)。等値曲面を  $1000 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。3 次元 EDDs は六方格子内に表示した。

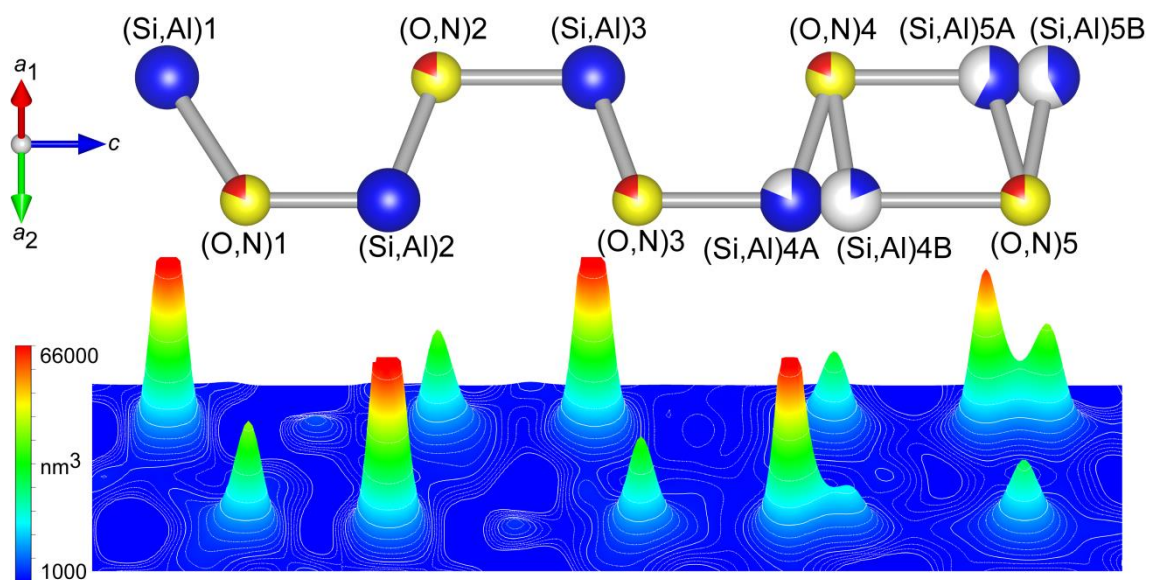


図 7. 最大値の 52% ( $66000 \text{ nm}^{-3}$ ) までを描画した電子密度の(110)に平行な面における鳥瞰図（下部）と、対応する原子配列（上部）。席名は表 2 に対応している。



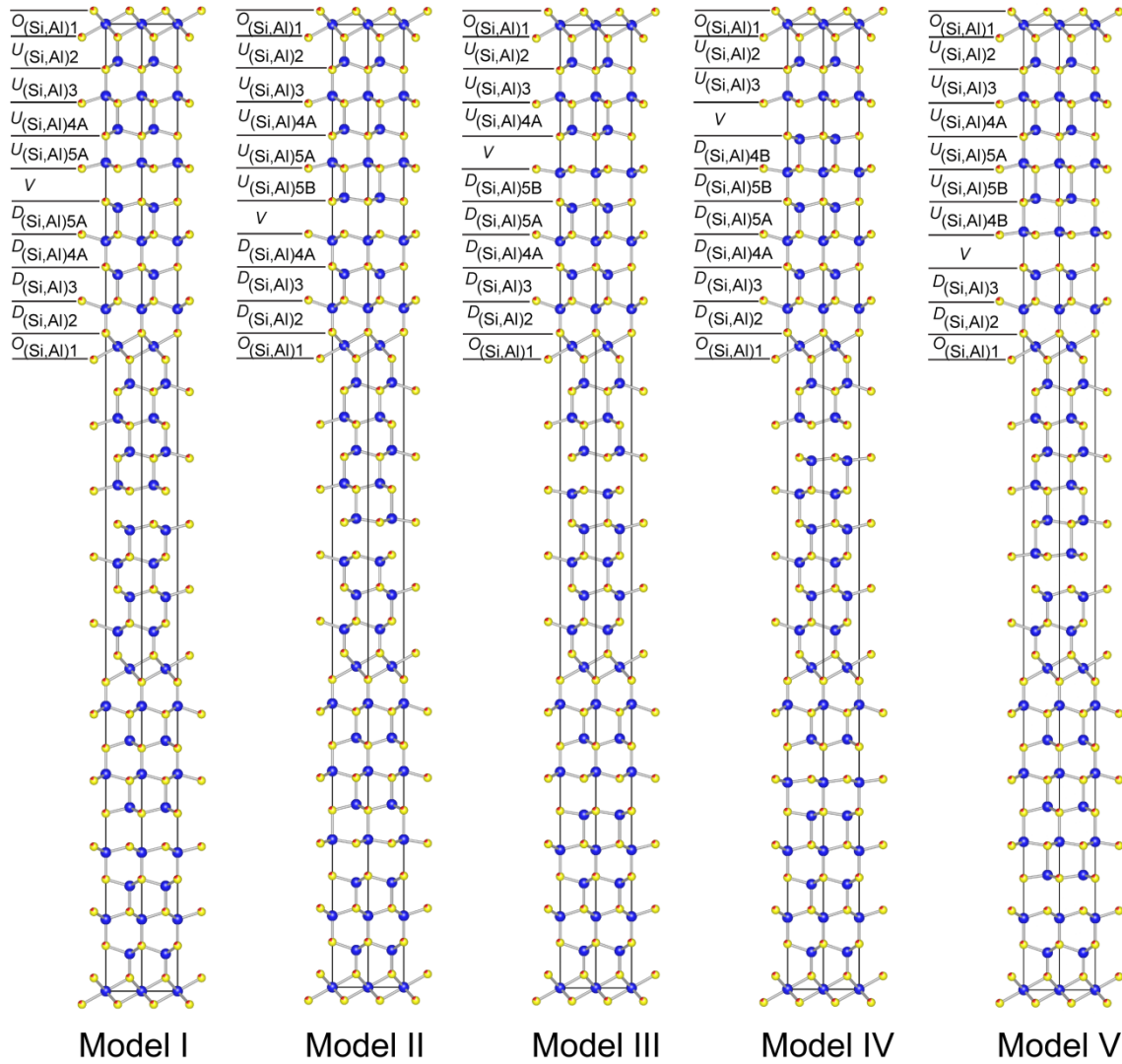


図 8. [110]から見た 5 種類の規則原子配列。原子配列モデル I は空間群  $R\bar{3}m$  で表される。4 種類の原子配列モデルの II と III、IV、V は空間群  $R3m$  で表された。2 種類の原子配列のモデル II と III、IV と V はそれぞれ擬対称中心で関係付けられる。

## 第7章 8H-SiAlON ( $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{5-x}$ , $x \sim 2.2$ ) の不規則構造と電子密度分布の解析

### 概要

$\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{5-x}$  の一般の式で表される 8H-SiAlON 結晶を実験室系の X 線粉末回折法 ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) と透過型電子顕微鏡法、エネルギー分散型 X 線分光法で評価した。 $[\text{Si} : \text{Al}]$ モル比を $[0.21(1) : 0.79(1)]$ と決定し、これは一般式で  $x = 2.2(1)$ に対応する。 $\text{Si}_{0.8(1)}\text{Al}_{3.2(1)}\text{O}_{2.2(1)}\text{N}_{2.8(1)}$ の化学組成をもつ化合物は六方晶系で、空間群は  $P6_3/mmc$  ( $Z = 2$ ) であった。六方格子の格子定数は  $a = 0.298877(8) \text{ nm}$  と  $c = 2.30872(5) \text{ nm}$ 、 $V = 0.178602(8) \text{ nm}^3$  であった。初期構造モデルをチャージフリップピング法で構築し、リートベルト法で精密化した。最終的な構造モデルでは 3 個の (Si, Al) 席の内、2 個が位置不規則性を示した。最大エントロピー法に基づくパターンフィッティング (MPF) 法で従来問題となっていた、重畳反射での強度分配における構造モデルのバイアスを最小化し、分割原子モデルの妥当性を検証した。MPF 解析後の信頼度因子は、 $R_{\text{wp}} = 4.74\%$  と  $S (=R_{\text{wp}}/R_e) = 1.30$ 、 $R_p = 3.40\%$ 、 $R_B = 1.04\%$ 、 $R_F = 0.74\%$  であった。不規則構造は 4 種類の規則原子配列で表される分域の重なり合いで表現できた。各分域の規則原子配列における原子位置の分布は、空間群  $P6_3mc$  で表された。4 種類の分域の内、特定の 2 種類の分域の原子配列は、擬対称中心で関係付けられ、残りの 2 種類の分域の原子配列も同様であった。

### 1. はじめに

シリコンアルミニウム酸窒化物 (SiAlON) やアルミニウム酸窒化物 (AlON) などの化合物は高温構造材料への応用が期待される重要な物質である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  の 4 成分系には、6 種類の SiAlON ポリタイポイド化合物 (8H と 15R、12H、21R、27R、2H) が、 $\beta$ -SiAlON と AlN の間に存在する [1]。一般式  $(\text{Si}, \text{Al})_m(\text{O}, \text{N})_{m+1}$  で表されるポリタイポイドは、ラムズデル表記 [2] で  $2mH$  ( $m$  は奇数)、 $3mR$  ( $m$  は偶数) と表記される。Thompson は、3 種類の内の 1 種類の (Si, Al) 席に不規則性をもつ 8H-SiAlON ( $m=4$ ;  $(\text{Si}, \text{Al})_4(\text{O}, \text{N})_5$ ) の構造モデルを報告している。しかしながら、正確な原子配列はまだ未解明である。筆者らは、後述の X 線粉末回折 (XRPD) データを解析する最新の分析手法で、15R-SiAlON ( $m = 5$ ;  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) の結晶構造を決定した [4]。Asaka らも XRPD データで 21R-AlON ( $m = 7$ ;  $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ ) と 27R-AlON ( $m = 9$ ;  $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ) の結晶構造を調査している。これら 3 種類の結晶構造は、(Si, Al) 席の不規則性を分割原子モデルで表現した。各不規則構造は、規則原子配列を有する複数の分域の統計

的平均と解釈されている。XRPD データからの結晶構造解析の分野における最近の進歩により、原子の位置不規則化を含む複雑な構造だけでなく未知の構造も調べることができた。

近年の、XRPD データからの結晶構造決定における進歩により、未知構造や原子位置の不規則性を含む不規則構造を調査できるようになった。解析初期に必要な初期構造モデルは、チャージフリッピング法で決定できる [7]。構造パラメータはリートベルト法で精密化される [8]。リートベルト法と最大エントロピー法 (MEM) [9]、MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) 法 [10] の併用で、新たな構造の詳細に迫れるようになった。MEM は未観測の反射における構造因子の推定や、重畳反射での構造因子の改善といった古典的なフーリエ法にない利点をもつ。しかしながら、リートベルト法と MEM で電子密度分布 (EDDs) を決定する手法には、観測構造因子 ( $F_o$ (Rietveld)) の分配に、仮定した構造モデルのバイアスがかかることが問題となる。一方、MPF 法は構造バイアスを最小化できる。従って、(i) 観測構造因子からの MEM 解析と、(ii) 信頼度因子が最小となるまで MEM と MPF 解析を繰り返すこと (リメディサイクル) [11] で、EDDs から結晶構造をより正確に表現できる。

本研究では、XRPD データから 8*H*-SiAlON の結晶構造を決定した。初期構造モデルを粉末チャージフリッピング法で決定し、リートベルト法で精密化した。構造モデルの妥当性は MPF 法で決定した 3 次元 EDDs で検証した。一般式  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_{2+z}\text{O}_z\text{N}_{10-z}$  ( $z = 3.7\text{--}4.8$ ) が 8*H*-SiAlON [1] では使われる。しかしながら、Si と Al の総数 (= 8) と、O と N の総数 (= 10) は、 $(\text{Si}, \text{Al})_m(\text{O}, \text{N})_{m+1}$  の一般式とは一致しない。そこで、修正された一般式  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{5-x}$  ( $x = 1.85\text{--}2.4$ ) を  $m = 4$  として採用した。この化学式では、六方格子中の化学式数 ( $Z$ ) は 2 となる。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料

試薬の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%, Kishida Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan)、 $\text{AlN}$  (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan)、 $\text{SrCO}_3$  (99.5%, Mitsuwa Chemical Co., Ltd., Saitama, Japan) を、 $[\text{Si} : \text{Al} : \text{O} : \text{N}] = [1 : 4 : 2 : 4]$  に対応するように、 $[\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{AlN}] = [1 : 2 : 8]$  のモル比で混合した。十分に混合した原料を 0.1 MPa の窒素ガス圧で 2023 K、1 時間加熱した後、電気炉の出力をカットし、室温まで冷却した。得られた生成物はわずかに焼結した多結晶体で、15*R*-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) のみから成る。焼結体を粉砕し、再度同じ条件で加熱した。得られた生成物は主に 8*H*-SiAlON から成り、少量の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

と 15R-SiAlON、 $\beta$ -SiAlON を含んでいた。

## 2.2. 特性評価

粉碎した焼成後の試料の一部を、内径が約 0.3 mm のガラスキャピラリー管に充填した。XRPD 強度の測定には、高速半導体検出器 (Rigaku D/tex) と Ge(111) ヨハンソン型モノクロメータで入射ビームを  $\text{CuK}\alpha_1$  線に単色化したデバイ-シェラー光学系の回折装置 (SmartLab, Rigaku Co., Tokyo, Japan) を使用した。X 線発生装置の管電圧を 45 kV、電流は 200 mA とした。その他の測定条件は、 $2\theta$  範囲を  $4.0^\circ$  から  $157.5^\circ$  の範囲、スキャンスピード  $0.3^\circ/\text{min}$ 、データ点数を 15351 点、測定時間は 8.7 時間とした。試料を回転させつつ収集した回折パターンには選択配向は確認できなかった。入射ビームを直接測定することで、試料とキャピラリー管の  $\mu r$  値 ( $\mu$ : 線吸収係数;  $r$ : 試料半径) を決定し、X 線の吸収を補正した。Parthé と Gelato らの手法 [12] をコンピュータプログラム STRUCTURE TIDY [13] で適用し、構造データを標準化した。コンピュータプログラム VESTA [14] で、結晶構造モデルと EDDs の等電位面、EDDs の二次元マップを可視化した。

焼結体の別の部分を、エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX; JED-2300, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) を装備し、加速電圧を 200 kV とした透過型電子顕微鏡 (JEM-2100F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) で観察した。薄片試料は Ar イオンビームミリング (EM-09100IS, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) で準備した。[Si : Al] のモル比は 10 個の結晶子を点分析することで決定した。クリフロリマー法 [15] で、測定強度を補正した。Si と Al は周期表の第 3 周期で隣り合う元素であるため原子番号の補正により誘起される不確かさが最小限に抑えられ、[Si : Al] モル比が正確であるはずである。一方、EDX での O や N といった軽元素の分析結果は、定量性が劣っている。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 結晶構造決定と精密化

8H-SiAlON の制限視野電子線回折パターンは、六方格子、 $a \approx 0.30$  nm、 $c \approx 2.31$  nm で指数付けできた (図 1)。対応する格子像は、結晶が  $c$  軸方向に約 2.3 nm の周期をもつ層状構造であることを強く示唆した。8H-SiAlON 結晶で取得した EDX スペクトルには Si と Al、O、N 原子の存在が確認された (図 2)。[Si : Al] のモル比は  $[0.21(1) : 0.79(1)]$  と定量的に決定された。括弧内の数字は標準偏差を示す。従って、一般式  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{5-x}$  での  $x$  値は 2.2 であり、8H-SiAlON に対応する化学式は  $\text{Si}_{0.8(1)}\text{Al}_{3.2(1)}\text{O}_{2.2(1)}\text{N}_{2.8(1)}$  ( $Z=2$ ) となる。

図 3 に示す回折パターンには、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  と 15R-SiAlON、 $\beta$ -SiAlON に特有の回折強度が存在した。他の全ての回折線は六方格子、 $a \approx 0.30$  nm、 $c \approx 2.31$  nm で指数づけできた。格子定数と積分強度は、コンピュータプログラム PDXL (Rigaku Co., Tokyo Japan) を使用し、パウリー法 [16] で精密化した。回折線の強度を検討した結果、 $l \neq 2n$  を満たす  $hh\bar{2}hl$  反射が系統的に消滅し、可能な空間群は  $P6_3mc$  及び  $P\bar{6}2c$ 、 $P6_3/mmc$  に絞り込まれた。

コンピュータプログラム Superflip [7] を使用し、粉末チャージフリップ法 [17] で、可能な全ての空間群での構造モデルを導出した。Si と Al、O と N の原子散乱因子がそれぞれほぼ同じであるため、単位胞における化学組成を  $[\text{8Al } 10\text{N}]$  として、初期構造モデルを探索した。確からしい構造モデルが、空間群  $P6_3/mmc$  で得られた。構造モデルには 7 個の独立な席があり、4 個の (Si, Al) 席 (ワイコフ位置が  $2a$  の (Si, Al)1、 $4f$  の (Si, Al)2A と (Si, Al)2B、 $4e$  の (Si, Al)3) と、3 個の (O, N) 席 (ワイコフ位置が  $4f$  の (O, N)1、 $4e$  の (O, N)2、 $2c$  の (O, N)3) を含む。(Si, Al)2A–(Si, Al)2B 間距離 ( $\approx 0.082$  nm) が異常に短いため、ともに  $4f$  (点対称  $3m$ ) の 2 席は、 $4f$  から分割した席とみなした。(Si, Al)3 席は、ワイコフ位置が  $2b$  (点対称  $\bar{6}m2$ ) である高対称の席から分割した席と考えられ、席占有率を 1/2 に固定した。コンピュータプログラム RIETAN-FP [18] を使用し、全ての原子の構造パラメータをリートベルト法で精密化した。共存相として、15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) [4] と  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta$ -SiAlON ( $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ ) [19] の構造モデルを解析に含めた。バックグラウンド強度は、ルジャンドル多項式の 12 個のパラメータでフィッティングした。分割擬フォークト関数 [20] でプロファイル形状をフィッティングした。結晶構造中で、Si と Al 原子並びに、O と N 原子は、それぞれ特定の席を優先的に占有する可能性はあるが、同一の席にランダムに分布していると推測される。そのため、本解析では各 (Si, Al) 席と各 (O, N) 席での占有率 ( $g$ ) を  $g(\text{Si}) = 0.20$  と  $g(\text{Al}) = 0.80$ 、 $g(\text{O}) = 0.44$ 、 $g(\text{N}) = 0.56$  となるように固定した。(O, N) 席での等方性原子変位 ( $U$ ) パラメータの値は、全ての席で同一となるように制約を課した。(Si, Al)2A 席と (Si, Al)2B 席については、(Si, Al) 原子の分布を線形制約条件式： $g((\text{Si, Al})2A) + g((\text{Si, Al})2B) = 1$  の下で精密化した。 $U((\text{Si, Al})2A)$  と  $U((\text{Si, Al})2B)$  について、それぞれ同一となるよう制約を課して精密化した。 $g$  値と  $U$  パラメータは強い相関があるため、リートベルト法の連続した最小二乗サイクルで交互に精密化した。その結果、全ての席で確からしい  $U$  パラメータが得られた時の信頼度 ( $R$ ) 因子 [21] は、 $R_{\text{wp}} = 5.03\%$  と  $S = 1.38$ 、 $R_p = 3.65\%$ 、 $R_B = 4.30\%$ 、 $R_F = 2.05\%$  となり、(Si, Al)2 席と (Si, Al)3 席の不規則性が図 4 に示す分割原子モデルで十分に表現できたことが示唆された。分割した (Si, Al)3 間の

距離は 0.0896(3) nm、(Si, Al)2A–(Si, Al)2B 間の距離は 0.0824(8) nm であった。結晶学的データを表 1 に最終的な分率座標と  $U$  パラメータを表 2 に示す。一部の原子間距離と標準偏差は表 3 に示す。

コンピュータプログラム RIETAN-FP に搭載された定量 X 線解析のサブルーチンを使用し、Brindley の手法で微小吸収効果を補正した相組成を決定した。その結果、77.7 mol% の 8*H*-SiAlON ( $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$ ;  $Z = 2$ ) と 14.7 mol% の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.7 mol% の 15*R*-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ;  $Z = 3$ )、2.9 mol% の  $\beta$ -SiAlON ( $\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ;  $Z = 3$ ) となった。平均化学組成に対応する原子比は  $[\text{Si} : \text{Al} : \text{O} : \text{N}] = [1 : 4.3 : 3.3 : 3.5]$  となる。熱処理後の窒素含有量に対する酸素含有量が、15*R*-SiAlON ( $[\text{Si} : \text{Al} : \text{O} : \text{N}] = [1 : 4 : 2 : 4]$ ) より増加したのは、8*H*-SiAlON とその共存相が  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  の酸化によって生成したためと考えられる。MPF 法で分割原子モデルの妥当性を検証した。コンピュータプログラム RIETAN-FP と Dynomia [23] を使用し、MPF 法で EDDs を決定した。解像限界が 0.005 nm となるよう単位胞を  $60 \times 60 \times 460$  のボクセルで分割した。4 回のリメディサイクルで  $R_B$  値と  $R_F$  値は、それぞれ 1.04% と 0.74% ( $R_{wp} = 4.74\%$  と  $S = 1.30$ ,  $R_p = 3.40\%$ ) へ低下した。 $R_B$  と  $R_F$  の顕著な改善は MPF による EDDs の変化によるものであり、表 2 に示した従来の構造パラメータよりも、MPF 法で改良された EDDs が結晶構造をより明確に表現していることを示唆している。観測された XRPD パターンと、最終的な MPF 後の計算強度、残差曲線を図 3 に示す。MPF 法で決定した EDDs は構造モデルとよく一致した (図 5)。例えば、(Si, Al)2 席における 3 次元 EDDs は  $c$  軸方向に伸長し、等値曲面が原子配列とよく一致している。分割した (Si, Al)2 位置での 2 次元の EDD マップからは、分割した (Si, Al) 席の位置を明確に示すことができた (図 6)。EDDs のボクセルデータにおけるピーク位置は、リートベルト法で決定した原子位置に対応する。ピーク位置と分率座標の差は 0.002 nm 未満であり、3 次元 EDDs の解像限界以内にある。よって、球棒モデルで結晶構造を表現する限りにおいて、最終的に得られた構造モデルは十分に確からしいと結論付けた。この構造モデルは Thompson [3] が提案しているものとは異なるモデルである。(Si, Al)2 席が分割原子モデルで表現されたことは、本研究で初めて明らかになったことである。

### 3.2. 構造についての記述

本研究で明らかになった構造は、1 種類の  $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_6]$  八面体と 3 種類の  $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4]$  四面体を構造要素とする。6 配位の  $\text{Si}^{4+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  の有効イオン半径  $r(\text{Si}^{4+}(6)) = 0.0400$  nm と  $r(\text{Al}^{3+}(6)) = 0.0535$  nm、 $r(\text{O}^{2-}(4)) = 0.138$  nm、 $r(\text{N}^{3-}(4)) =$

0.146 nm] [24]から、原子間距離を推測すると Si-O は 0.178 nm と Si-N は 0.186 nm、Al-O は 0.192 nm、Al-N は 0.200 nm であった。従って、[(Si, Al)(O, N)<sub>6</sub>]八面体における(Si, Al)-(O, N)距離 (= 0.1986 nm、表 3 より) は Al-O と Al-N 距離と同等で、八面体配位の席を Al 原子が優先的に占有することを強く示唆している。四面体配位における(Si, Al)-(O, N)距離は、通常 Si-O は 0.162 nm と Si-N は 0.175 nm、Al-O は 0.175 nm、Al-N は 0.187 nm [1]であった。従って、Si<sub>0.8</sub>Al<sub>3.2</sub>O<sub>2.2</sub>N<sub>2.8</sub> 中の [(Si, Al)(O, N)<sub>4</sub>]四面体における平均原子間距離は、0.180 nm から 0.186 nm の範囲で分布するため (表 3)、(O, N)席が実際に O と N 原子の両方に占有されていることを示唆している。(O, N)席において、O または N 原子が優先的に占有する可能性はあるものの、原子間距離について議論するためには、現在のところ情報が限られるため、O または N の席占有について議論することはできない。

我々が過去に報告している層状構造をもつ酸炭化物 [25-27]や酸炭窒化物[28, 29]、AlON [5,6]、SiAlON [4]結晶構造は、擬対称中心で関連付けられる規則原子配列で表現される複数の分域から成ると報告している。同様に Si<sub>0.8</sub>Al<sub>3.2</sub>O<sub>2.2</sub>N<sub>2.8</sub> の不規則構造を最も確からしく説明する方法の 1 つが、複数種類の構造の統計的平均とみなすことである。我々は不規則構造モデル (図 4) から 4 種類の規則原子配列を導出することに成功し、各モデルを I と II、III、IV (図 7) と名付けた。規則原子配列で構造が表される分域のサイズは、X 線の波長から単位胞程度のサイズで分布すると考えられる。Si,Al)2B-(Si, Al)3 間の距離 (= 0.2446 nm) (図 6) は、(Si, Al)2B-(Si, Al)3 間の距離 (= 0.3085 nm) と比べて異常に短いため、全ての規則原子配列で(Si, Al)2B 原子と(Si, Al)3 原子の組み合わせは存在しない。モデル I と II、III、IV の規則原子配列の単位胞の空間群は *P6<sub>3</sub>mc* で、対称中心をもたない。モデル I と II、及び III と IV (図 7) はそれぞれ擬対称中心で関係付けられる。例えば、モデル I の単位胞における(Si, Al)原子の数 (*N*) は *N*((Si, Al)1) = 2 と *N*((Si, Al)2A) = 4、*N*((Si, Al)3) = 2 (表 4) である。このモデルの特徴は(Si, Al)2B 席が欠損していることである。各規則原子配列での(Si, Al)原子の数は表 4 にまとめられている。

先に述べた 4 個の原子配列は、3 種類の基礎となる構造要素から成る。要素(i)は[(Si, Al)1(O, N)<sub>6</sub>]八面体から成る層 (八面体層)。要素(ii)は[M(O, N)<sub>4</sub>]四面体から成る層 (四面体層) で、*M*は(Si, Al)2 と(Si, Al)3 A、(Si, Al)3B が当てはまる。要素(iii)は四面体配位の(Si, Al)原子が欠損した空隙層である。*O*<sub>(Si, Al)1</sub> で表される八面体層は、(O, N)1 原子を頂点とする辺を共有する配列で構成されている。四面体層は[M(O, N)<sub>4</sub>]四面体の 3 個の頂点を共有する連続した配列をもつ。四面体層における結合していない四面体の頂点は全て同じ方向を指す。[001]に沿って

上に向いている四面体層を  $U_M$  と表記し、下に向いている層を  $D_M$  と表記する。2 層の(O, N)原子層に挟まれた空隙層を  $V$  と表記する。例えば、 $O_{(Si, Al)1}$  層に挟まれた、 $c$  軸方向に沿ったモデル I での積層順序は、 $\langle O_{(Si, Al)1} U_{(Si, Al)2A} U_{(Si, Al)3} V D_{(Si, Al)2A} O_{(Si, Al)1} \rangle$  (図 7) と表記される。他のモデルでの積層順序は表 4 に示す。不規則構造をもち、化学組成が  $Si_{0.8}Al_{3.2}O_{2.2}N_{2.8}$  で表される化合物は 5 種類の規則原子配列 (図 7 と表 4) で表現される分域から成ると推測される。不規則構造モデルでの  $g$  値は  $g((Si, Al)2A) = 9/10$  と  $g((Si, Al)2B) = 1/10$  であるため、本化合物内の各分域の存在確率 ( $A$ ) を見積もることができる。各分域  $d_m$  ( $m = I$  と II、III、IV、V) の単位胞中のカチオン  $M$  の数を表 4 にまとめる。従って、不規則構造モデルの単位胞におけるカチオン  $M$  の総数は、規則原子配列  $m$  の単位胞におけるカチオンの数  $N(M)_m$  を用いて  $\sum \{A(d_m) \times N(M)_m\}$  と表される。最も単純で可能性の高い  $A(d_m)$  値 ( $\sum A(d_m) = 1$ ) は、方程式  $[\sum \{A(d_m) \times N((Si, Al)2A)_m\} : \sum \{A(d_m) \times N((Si, Al)2B)_m\}] = [9/10 : 1/10]$  を満たす  $A(d_I) = A(d_{II}) = 2/5$  と  $A(d_{III}) = A(d_{IV}) = 1/10$  である。これは分域 I と II の生成確率は他の分域の 4 倍であることを示唆している。

これらの 4 種類の分域がランダムに結合し、不規則構造全体を形成していると推測される。得られた構造では、規則原子配列の空隙層に対応する、2 層の(O, N)層の間でカチオンが欠損した層が存在する。この分域構造は、結晶成長または高温相から低温相に冷却される過程で形成されたと考えられる。4 種類の分域における特異な存在確率は、不規則構造の形成メカニズムと関わり、今後詳細に検討すべきである。

#### 4. 結論

8H-SiAlON の一般式  $Si_{3-x}Al_{1+x}O_xN_{5-x}$  ( $Z = 2$ ) を採用した。化学式が  $Si_{0.8(1)}Al_{3.2(1)}O_{2.2(1)}N_{2.8(1)}$  ( $x = 2.2$ ) である化合物の不規則構造が、空間群  $P6_3/mmc$  の分割原子モデルで表されることを明らかにした。MPF 法で決定した EDDs で、構造モデルの妥当性を検証した。不規則構造モデルは 4 種類の規則原子配列の統計的な平均として説明できた。4 種類の内、2 種類の分域は擬対称中心により関係付けられ、他の 2 種類の分域も同様に擬対称中心により関係付けられる。



参考文献：

1. K.H. Jack., *J. Mat. Sci.* **11**, 1135–1158 (1976).
2. E. Parthé, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach Science, Publishers, New York (1964) 109.
3. D.P. Thompson, in: F.L. Riley (Ed.), *Nitrogen Ceramics*, Noordhoff Press, Leyden, The Netherlands, 1977, pp. 129–135.
4. H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **211**, 124–129 (2014).
5. T. Asaka, T. Kudo, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *Powder Diffr.* **28**, 171–177 (2013).
6. T. Asaka, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **204**, 21–26 (2013).
7. G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr.* **A60**, 134–141 (2004).
8. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967).
9. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, **216** 71–86 (2001).
10. F. Izumi, *Solid State Ionics* **172**, 1–6 (2004).
11. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 59–64 (2001).
12. E. Parthé and L.M. Gelato, *Acta Crystallogr.* **A40**, 169–183 (1984).
13. L.M. Gelato and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 139–143 (1987).
14. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008).
15. J.I. Goldstein, D.B. Williams, and G. Cliff, *Principles of Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1986) 155–217.
16. G.S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 357–361 (1981).
17. L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 786–790 (2007).
18. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15–20 (2007).
19. L. Gillott, N. Cowlam and G.E. Bacon, *J. Mater. Sci.* **16**, 2263–2268 (1981).
20. H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485–491 (1990).
21. R.A. Young, in: R.A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, U.K, 1993, pp. 1–38.
22. G.W. Brindley, *Philos. Mag.* **36**, 347–369 (1945).
23. K. Momma, T. Ikeda, A.A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.* **28**, 184–193 (2013).
24. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767 (1976).
25. T. Iwata, M. Kaga, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **182**,

2252–2260 (2009).

26. M. Kaga, T. Iwata, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **183**, 636–642 (2010).

27. M. Kaga, D. Urushihara, T. Iwata, K. Sugiura, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **183**, 2183–2189 (2010).

28. H. Inuzuka, M. Kaga, D. Urushihara, H. Nakano, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **183**, 2570–2575 (2010).

29. D. Urushihara, M. Kaga, T. Asaka, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **184**, 2278–2284 (2011).

表 1.  $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$  の結晶学的データ

Chemical formula	$\text{Si}_{0.8(1)}\text{Al}_{3.2(1)}\text{O}_{2.2(1)}\text{N}_{2.8(1)}$
Space group	$P6_3/mmc$ (No. 194)
$a/\text{nm}$	0.298877(8)
$c/\text{nm}$	2.30872(5)
$V/\text{nm}^3$	0.178602(8)
$Z$	2
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	3.407

表 2.  $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$  の構造パラメータ <sup>a</sup>

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$10^4 \times U/\text{nm}^2$
(Si, Al)1	$2a$	1	0	0	0	1.47(3)
(Si, Al)2A	$4f$	0.895(2)	1/3	2/3	0.11983(5)	0.70(2)
(Si, Al)2B	$4f$	0.105	1/3	2/3	0.1555(4)	0.70
(Si, Al)3	$4e$	1/2	0	0	0.23060(6)	0.96(4)
(O, N)1	$4f$	1	1/3	2/3	0.04259(7)	0.87(4)
(O, N)2	$4e$	1	0	0	0.14296(6)	0.87
(O, N)3	$2c$	1	1/3	2/3	1/4	0.87

<sup>a</sup> Site occupancies: (Si, Al) sites: 20% Si and 80% Al; (O, N) sites: 44% O and 56% N.

表 3.  $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$  の一部の原子間距離

(Si, Al)1–(O, N)1	$0.19861(7) \times 6$
(Si, Al)2A–(O, N)1	0.1783(2)
(Si, Al)2A–(O, N)2	$0.18063(6) \times 3$
<(Si, Al)2A–(O, N)>	0.180
(Si, Al)2B–(O, N)2	$0.1750(1) \times 3$
(Si, Al)2B–(O, N)3	0.2182(9)
<(Si, Al)2B–(O, N)>	0.186
(Si, Al)3–(O, N)2	0.2023(2)
(Si, Al)3–(O, N)3	$0.17827(4) \times 3$
<(Si, Al)3–(O, N)>	0.184

表 4. 規則原子配列モデルの詳細

Model ( <i>m</i> )	Number of cation in unit cell ( <i>N</i> )				Stacking sequence	Abundance ( <i>A</i> )
	(Si, Al)1	(Si, Al)2A	(Si, Al)2B	(Si, Al)3		
I	2	4	0	2	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})2A}U_{(\text{Si, Al})3}VD_{(\text{Si, Al})2A}O_{(\text{Si, Al})1}$	2/5
II	2	4	0	2	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})2A}VD_{(\text{Si, Al})3}D_{(\text{Si, Al})2A}O_{(\text{Si, Al})1}$	2/5
III	2	2	2	2	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})2A}U_{(\text{Si, Al})3}U_{(\text{Si, Al})2B}VO_{(\text{Si, Al})1}$	1/10
IV	2	2	2	2	$O_{(\text{Si, Al})1}VD_{(\text{Si, Al})2B}D_{(\text{Si, Al})3}D_{(\text{Si, Al})2A}O_{(\text{Si, Al})1}$	1/10

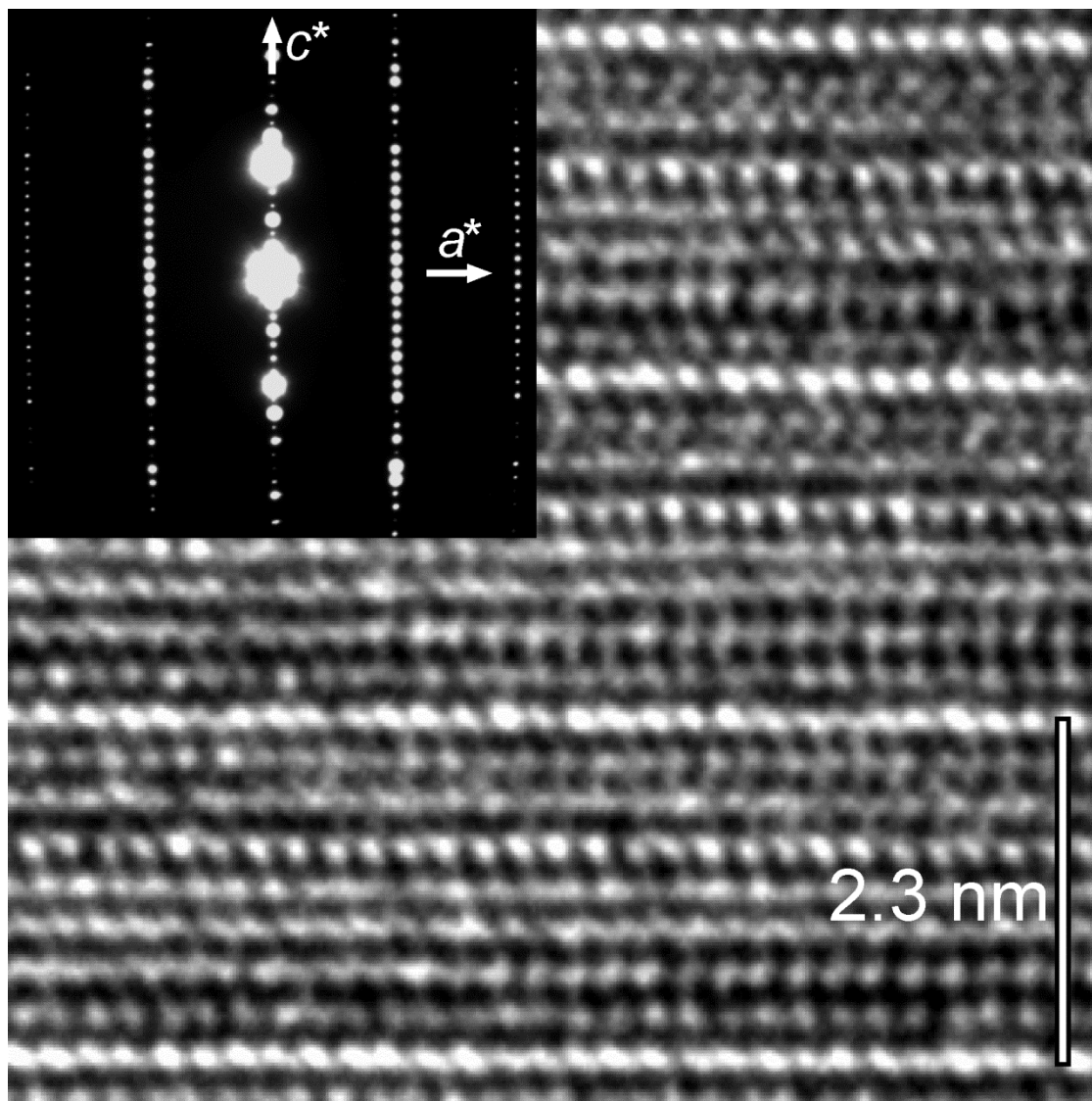


図 1. 制限視野電子回折パターンと、対応する格子像。入射電子線は六方格子の  $a$  軸とほぼ平行である。

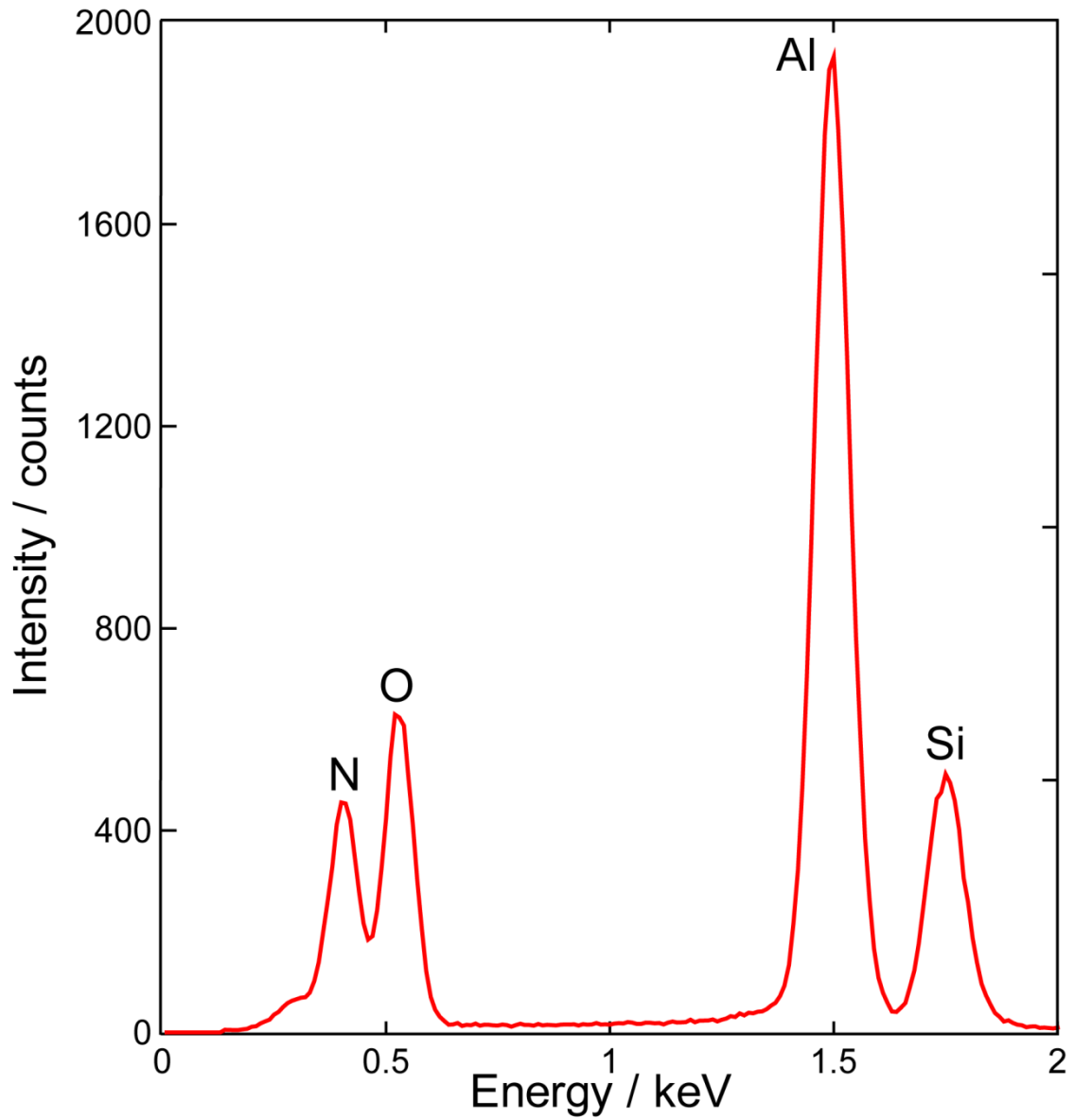


図 2. 8H-SiAlON ( $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$ ) の EDX スペクトル

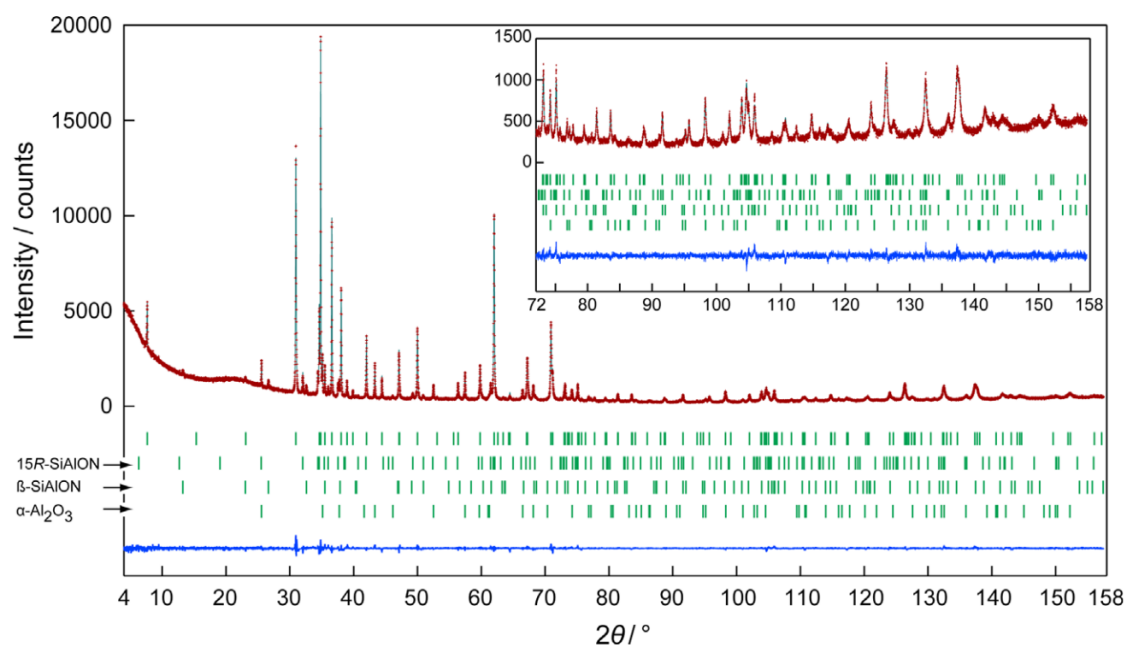


図 3. 8H-SiAlON ( $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$ ) と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ )、 $\beta$ -SiAlON ( $\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ) の実測回折パターン（記号：+）と、計算パターン（上部の実線）との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。

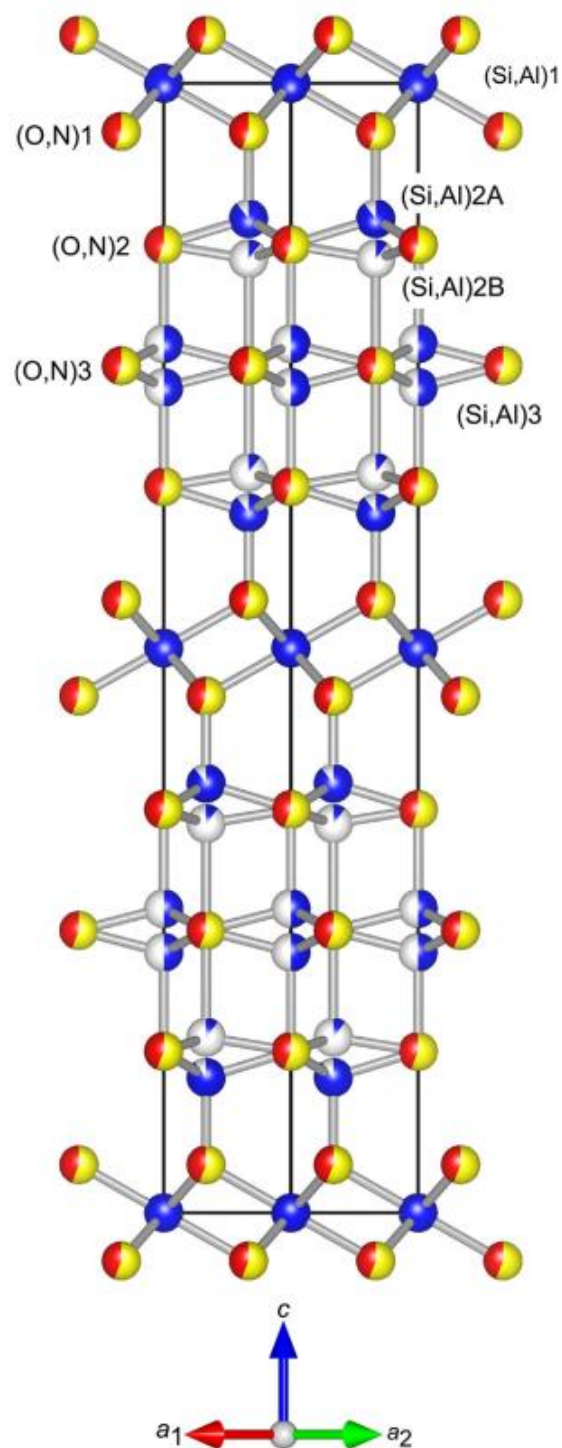


図 4.  $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{2.8}$  の結晶構造。(Si, Al)2A 席と(Si, Al)2B 席、(Si, Al)3 席を占有する(Si, Al)原子は、占有率を示す青色の円グラフで表現されている。赤色と黄色から成る二色の球は、それぞれ酸素と窒素の席である。席名は表 2 に対応している。



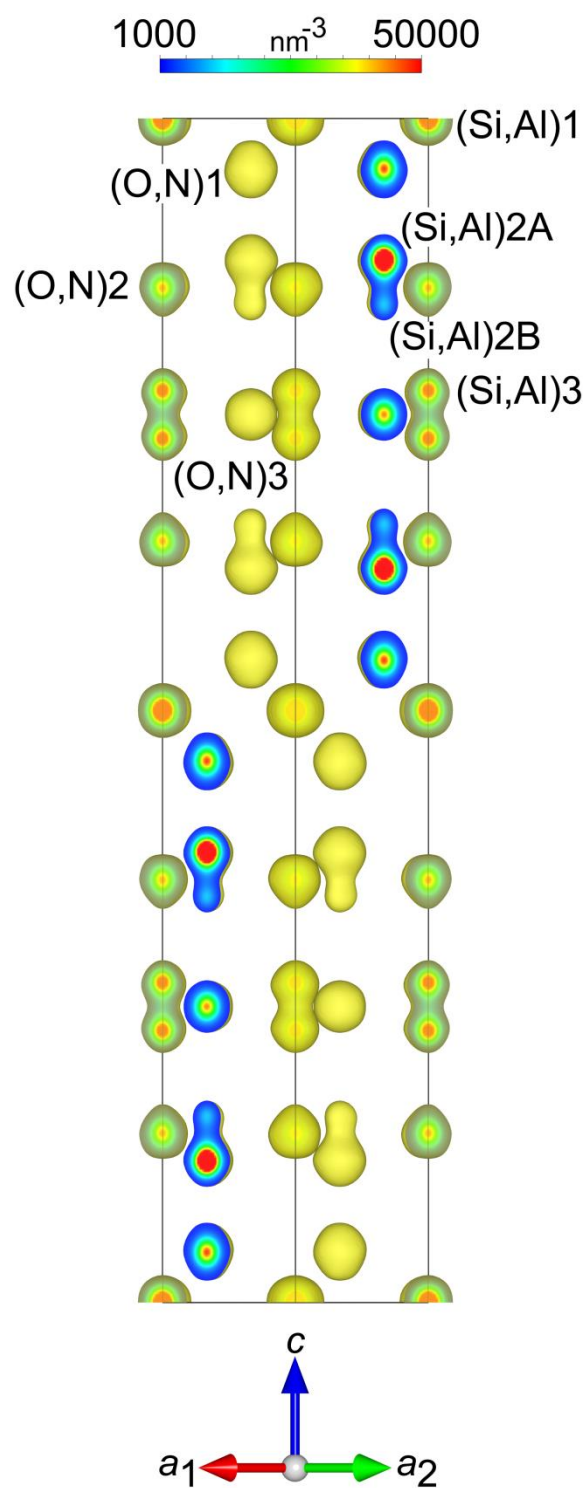


図 5. 構造モデルを用いた MPF 法で決定した 3 次元電子密度分布。等値曲面を  $1000 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。

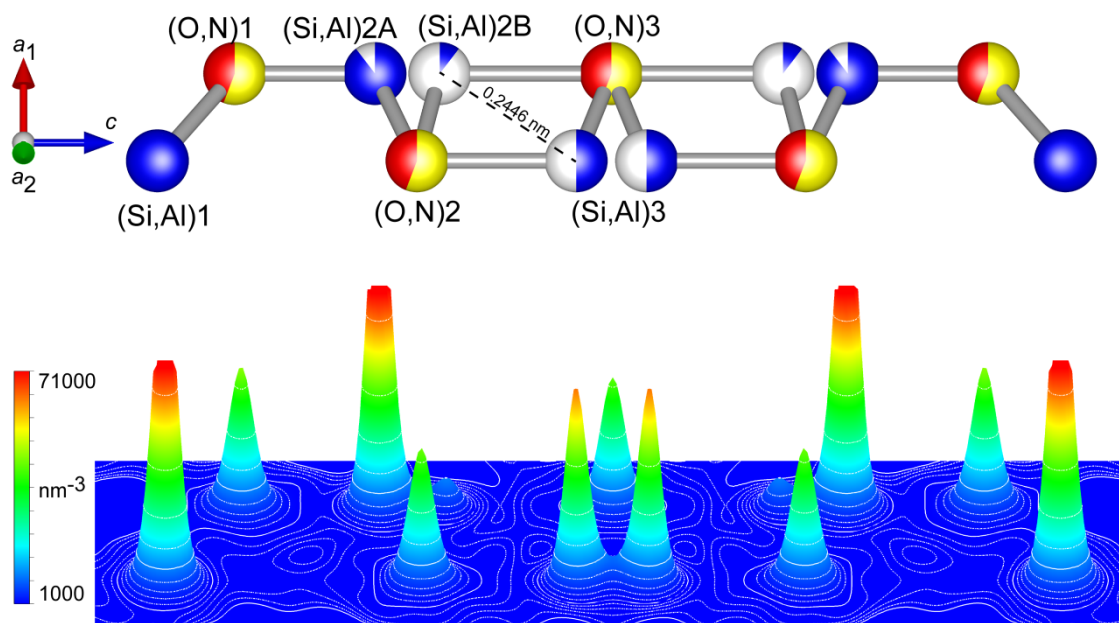


図 6. 最大値の 49.3% (71000 nm<sup>-3</sup>) までを描画した電子密度の(110)に平行な面における鳥瞰図（下部）と、対応する原子配列（上部）。(Si, Al)2A 席と(Si, Al)2B 席、(Si, Al)3 席の占有率は 1 未満であるため、(Si, Al)原子は席占有率を示す青色の円グラフで表示された。赤色と黄色から成る二色の球は、赤色の球が酸素と黄色の球が窒素の席である。席名は表 2 に対応している。

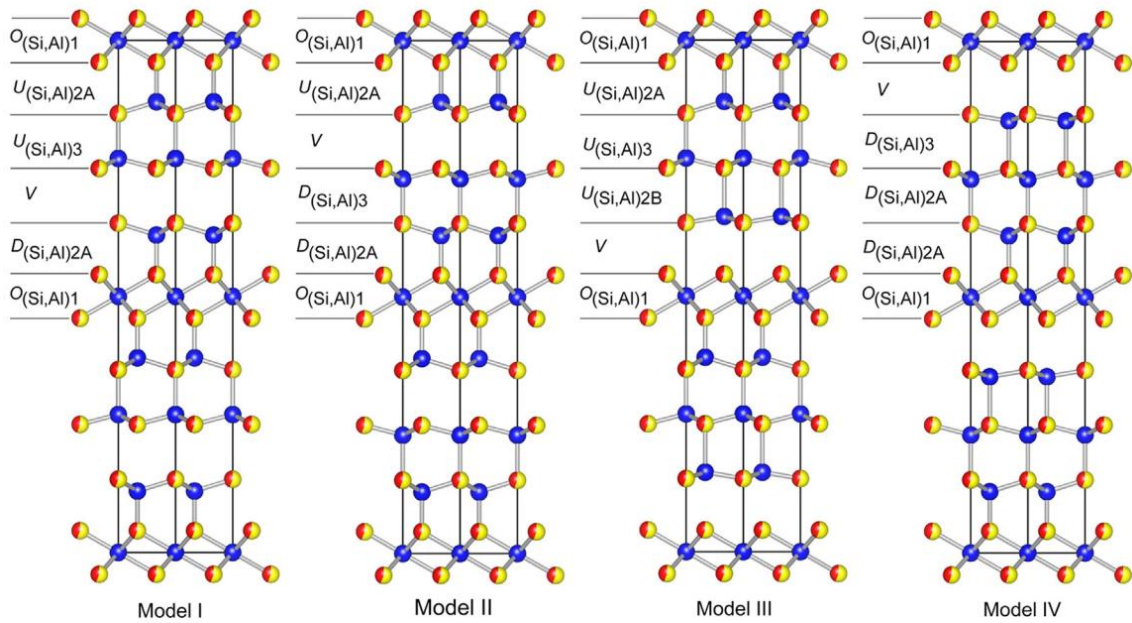


図 7.  $[110]$ から見た 4 種類の規則原子配列。原子配列モデルの空間群は  $P6_3mc$  で表される。2 種類の原子配列モデル I と II、I と IV は擬対称中心で関係付けられる。

## 第 8 章 12H-SiAlON (SiAl<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>) 不規則構造と電子密度分布の解析

### 概要

SiAl<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> の結晶構造を実験室系の X 線粉末回折法 (CuK $\alpha$ <sub>1</sub>) で評価した。表題の物質は六方晶系で、空間群は  $P6_3/mmc$  ( $Z = 2$ ) であった。六方格子の格子定数は  $a = 0.303153(3)$  nm と  $c = 3.28153(3)$  nm、 $V = 0.261178(5)$  nm<sup>3</sup> であった。初期構造モデルは直接法で決定し、リートベルト法で精密化した。最終的な構造モデルでは 4 個の (Si, Al) 席の内の 2 個が位置不規則性を示した。最大エントロピー法に基づくパターンフィッティング (MPF) 法で従来問題となっていた、重畳反射での強度分配における構造モデルのバイアスを最小化し、分割原子モデルの妥当性を検証した。MPF 法での信頼度因子は、 $R_{wp} = 5.00\%$  と  $S (=R_{wp}/R_e) = 1.25$ 、 $R_p = 3.76\%$ 、 $R_B = 1.26\%$ 、 $R_F = 0.90\%$  であった。不規則構造は 4 種類の規則原子配列から成る分域の重なり合いで記述できた。4 種類の内 2 種類の原子位置の分布は擬対称中心で関係付けられ、残りの 2 種類の原子位置の分布も擬対称中心で関係付けられた。

### 1. はじめに

シリコンアルミニウム酸窒化物 (SiAlON) 化合物は高温構造材料への応用が期待される重要な物質である。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN の 4 成分系には、6 種類の SiAlON ポリタイポイド化合物 (8H と 15R, 12H, 21R, 27R, 2H) が、 $\beta$ -SiAlON と AlN の間に存在する [1]。一般式 (Si, Al)<sub>m</sub>(O, N)<sub>m+1</sub> で表されるポリタイポイドは、ラムズデル表記 [2] で  $2mH$  ( $m$  は奇数)、 $3mR$  ( $m$  は偶数) と表記される。筆者らは X 線粉末回折法 (XRPD) で、15R-SiAlON (SiAl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>) の構造モデルを決定した [3]。結晶構造は 3 個の (Si, Al) 席の内の一つに位置不規則性がある分割構造モデル ( $a = 0.301332(3)$  nm、 $c = 4.18616(4)$  nm、空間群が  $R\bar{3}m$ ) で表された。この不規則構造は、規則原子配列で表現される 3 種類の分域の統計的平均と解釈される。Bando らは、12H-SiAlON (SiAl<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>) の結晶構造と化学組成を、エネルギー分散型 X 線分光装置と電子エネルギー損失分光装置を装備した高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) で調査した [4]。収束電子回折 (CBED) パターンから、可能な空間群は  $P6_3mc$  または  $P6_3/mmc$  に絞り込まれた。6.3 nm 四方の領域で取得した格子像に  $c$  軸に垂直な鏡映面が存在しないため、空間群を  $P6_3mc$  とした不規則構造モデルが提案されている。構造モデルでは、ワイコフ位置が  $3a$  の 6 個の独立な (Si, Al) 席の内の 2 個を分割した。

後述する XRPD データを解析する最新の分析手法で、一般式が Al<sub>n</sub>O<sub>3</sub>N<sub>n-2</sub> [5-9]

で表されるアルミニウム酸窒化物 (AlON) ポリタイポイド、 $21R$  ( $n = 7$ ) [10] と  $27R$  ( $n = 9$ ) [11] の結晶構造を決定した。結晶構造については、 $21R$  が有する 4 個の Al 席の内 2 個と、 $27R$  が有する 5 個の Al 席の内 2 個が位置不規則性を示した。各不規則構造は空間群  $R\bar{3}m$  で、規則原子配列を有する 5 種類の構造の統計的平均として説明できた。一つの規則構造における原子位置の分布は、空間群  $R\bar{3}m$  (反転対称) で表現された。他の 4 種類の規則構造における原子位置の分布は、反転対称のない空間群  $R3m$  で表現された。

近年の、XRPD データからの結晶構造決定における進歩により、未知構造や原子位置の不規則性を含む不規則構造を調査できるようになった。解析初期に必要な初期構造モデルは、例えば直接法で決定できる [12]。構造パラメータはリートベルト法で精密化される [13]。リートベルト法と最大エントロピー法 (MEM) [14]、MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) 法 [15] の併用で、新たな構造の詳細に迫れるようになった。MEM は未観測の反射における構造因子の推定や、重畳反射での構造因子の改善といった古典的なフーリエ法にない利点をもつ。しかしながら、リートベルト法と MEM で電子密度分布 (EDDs) を決定する手法には、観測構造因子 ( $F_o$  (Rietveld)) の分配に、仮定した構造モデルのバイアスがかかることが問題となる。一方、MPF 法は構造バイアスを最小化できるため、信頼度因子が最小となるまで MEM と MPF 解析を繰り返すこと (リメディサイクル) [16] で、EDDs から結晶構造をより正確に表現できる。

本研究では、XRPD データから  $15H$ -SiAlON ( $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ ) の結晶構造を決定した。初期構造モデルを直接法で決定し、分割原子モデルへと修正した。構造モデルの妥当性は、MPF 法で決定した 3 次元 EDDs で検証した。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料

試薬の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%, Taimei Chemicals Co., Ltd., Nagano, Japan)、AlN (99.9%, KCL Co., Ltd., Saitama, Japan) を、仕込み組成が  $[\text{Si} : \text{Al} : \text{O} : \text{N}] = [1 : 5 : 2 : 5]$  に対応するように、 $[\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{AlN}] = [1 : 2 : 11]$  のモル比で混合した。十分に混合した原料を 0.1 MPa の窒素ガス圧で 2023 K、1 時間加熱した後、電気炉の出力をカットし、室温まで冷却した。得られた生成物はわずかに焼結した多結晶体で、主に  $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$  から成るが、少量の  $15R$ -SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) を含んでいた。

## 2.2. 特性評価

十分に粉碎した焼結体を、内径が約 0.4 mm のガラスキャピラリー管に充填した。XRPD 強度の測定には、高速半導体検出器 (Rigaku D/tex) と Ge(111)ヨハンソン型モノクロメータで入射ビームを  $\text{CuK}\alpha_1$  線に単色化したデバイ-シェラー光学系の回折装置 (SmartLab, Rigaku Co., Tokyo, Japan) を使用した。X 線発生装置の管電圧を 45 kV、電流は 200 mA とした。その他の測定条件は、 $2\theta$  範囲を  $3.0^\circ$  から  $158.0^\circ$  の範囲、スキャンスピード  $0.2^\circ/\text{min}$ 、データ点数を 15501 点、測定時間は 12.9 時間とした。試料を回転させつつ収集した回折パターンには選択配向は確認できなかった。入射ビームを直接測定することで、試料とキャピラリー管の  $\mu r$  値 ( $\mu$ : 線吸収係数;  $r$ : 試料半径) を決定し、X 線の吸収を補正した。Parthé と Gelato らの手法 [17] をコンピュータプログラム STRUCTURE TIDY [18] で適用し、構造データを標準化した。コンピュータプログラム VESTA [19] で、結晶構造モデルと EDDs の等電位面、EDDs の二次元マップを可視化した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 結晶構造の決定と精密化

図 1 に示す回折パターンには 15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) に特有の回折強度が存在した。それ以外の全ての回折線は六方格子、 $a \approx 0.303 \text{ nm}$ 、 $c \approx 3.28 \text{ nm}$  で指数付けできた。回折線の強度を検討した結果、 $l \neq 2n$  を満たす  $hh\bar{2}hl$  反射が系統的に消滅し、可能な空間群は  $P6_3mc$  及び  $P\bar{6}2c$ 、 $P6_3/mmc$  に絞り込まれた。

EXPO2009 パッケージ [20] を使用し、可能な全ての空間群での構造モデルを導出した。コンピュータプログラム RIETAN-FP [22] を使用し、ルベール法 [23] で、直接法において使用する積分強度を精密化した。Si と Al、O と N の原子散乱因子がそれぞれ、ほぼ同じであるため、単位胞における化学組成を  $[\text{12Al } 14\text{N}]$  として、初期構造モデルを探索した。確からしい構造モデルが空間群  $P6_3/mmc$  で得られ、信頼度因子  $R_F$  [24] は 22.3% であった。構造モデルには 8 個の独立な席があり、4 個の (Si, Al) 席 (ワイコフ位置が  $2a$  の (Si, Al)1、 $4e$  の (Si, Al)2、 $4f$  の (Si, Al)3、 $2c$  の (Si, Al)4) と、4 個の (O, N) 席 (ワイコフ位置が  $2b$  の (O, N)1、 $4e$  の (O, N)2、 $4f$  の (O, N)3 と (O, N)4) が存在した。コンピュータプログラム RIETAN-FP [22] を使用し、全ての原子の構造パラメータをリートベルト法で精密化した。精密化では、15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) [3] の構造モデルを共存相として含めた。バックグラウンド強度は、ルジャンドル多項式の 12 個のパラメータでフィッティングした。分割擬フォークト関数 [24] でプロファイル形状をフィッティングした。結晶構造中で、Si と Al 原子は、O と N 原子と同様に、特定

の席を優先的に占有する可能性はあるが、同一の席にランダムに分布していると仮定した。そのため、本解析では各(Si, Al)席と各(O, N)席での占有率 ( $g$ ) を  $g(\text{Si}) = 1/6$  と  $g(\text{Al}) = 5/6$ 、 $g(\text{O}) = 2/7$ 、 $g(\text{N}) = 5/7$  となるように固定した。(O, N) 席での等方性原子変位 ( $U$ ) パラメータの値は、全ての席で同一となるように制約を課した。しかしながら、精密化の結果、(Si, Al)2 席と(Si, Al)4 席の  $U$  パラメータが比較的高く ( $U((\text{Si, Al})2) = 2.60(4) \times 10^{-2} \text{ nm}^2$  と  $U((\text{Si, Al})4) = 5.39(7) \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ )、信頼度 ( $R$ ) 因子も不十分な値であった ( $R_{\text{wp}} = 10.03\%$  と  $S = 2.51$ 、 $R_p = 7.13\%$ 、 $R_B = 8.29\%$ 、 $R_F = 5.98\%$ )。そのため、分割原子モデルを構築した。

分割原子モデルでは、(Si, Al)2 席を結晶学的に独立な 2 個の席である(Si, Al)2A 席と(Si, Al)2B 席へ分割した(ワイコフ位置は共に  $4e$ )。(Si, Al)2A と(Si, Al)2B には、(Si, Al)原子の分布を線形制約条件式： $g((\text{Si, Al})2A) + g((\text{Si, Al})2B) = 1$  の下で精密化した。 $U((\text{Si, Al})2A)$ と  $U((\text{Si, Al})2B)$ パラメータは同一となるように制約を課して精密化した。 $g$  値と  $U$  パラメータは強い相関があるため、連続した最小二乗サイクルで交互に精密化した。(Si, Al)4 席の席対称を  $2c$  (点対称  $\bar{6}m2$ ) から  $4f$  ( $3m$ ) へ低下させた。リートベルト法で精密化した結果、全ての席で確からしい  $U$  パラメータが得られた時の  $R$  因子は、 $R_{\text{wp}} = 5.43\%$  と  $S = 1.36$ 、 $R_p = 4.23\%$ 、 $R_B = 4.62\%$ 、 $R_F = 3.00\%$  となり、(Si, Al)2 席と(Si, Al)4 席の不規則性が図 2 の分割原子モデルで十分に表現できたと示唆された。(Si, Al)2A と(Si, Al)2B 間の距離は  $0.0725(4) \text{ nm}$  で、(Si, Al)4 間の距離は  $0.0834(3) \text{ nm}$  であった。結晶学的データを表 1 に最終的な分率座標と  $U$  パラメータを表 2 に示す。特筆すべき点として、(Si, Al)2A と(Si, Al)2B 席の  $g$  値は、それぞれ  $3/4$  と  $1/4$  に近い値となった。一部の原子間距離と標準偏差は表 3 に示す。

コンピュータプログラム RIETAN-FP に搭載された定量 X 線解析のサブルーチンを使用した。相組成は  $94.2 \text{ mol\%}$  の  $12H\text{-SiAlON}$  ( $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ ) と  $5.8 \text{ mol\%}$  の  $15R\text{-SiAlON}$  ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) であった。平均化学組成に対応する原子比は(Si : Al : O : N)=(1 : 4.942 : 2 : 4.942)とある。従って、第二相は原料の秤量誤差により生成し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量よりも  $\text{AlN}$  量がわずかに少なかった。 $\text{AlN}$  は空気中の水と徐々に反応し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  や  $\text{NH}_3$  を生成するため、秤量誤差が起きやすい。

MPF 法で分割原子モデルの妥当性を検証した。コンピュータプログラム RIETAN-FP と Dysnomia [25]を使用し、MPF 法で EDDs を決定した。解像限界が  $0.010 \text{ nm}$  となるよう単位胞を  $30 \times 30 \times 328$  のボクセルで分割した。2 回のリメディサイクルで  $R_B$  値と  $R_F$  値は、それぞれ  $1.26\%$  と  $0.90\%$  ( $R_{\text{wp}} = 5.00\%$  と  $S = 1.25$ 、 $R_p = 3.76\%$ ) へ低下した。 $R_B$  と  $R_F$  の顕著な改善は MPF による EDDs の変化によるものであり、表 2 に示した従来の構造パラメータよりも、MPF 法で改良され

た EDDs が結晶構造をより明確に表現していることを示唆している。観測された XRPD パターンと、最終的な MPF 後の計算強度、残差曲線を図 1 に示す。MPF 法で決定した EDDs は構造モデルとよく一致した (図 3)。例えば、(Si, Al)<sub>2</sub> 席と (Si, Al)<sub>4</sub> 席における 3 次元 EDDs は *c* 軸方向に伸長し、等値曲面が原子配列とよく一致している。分割した (Si, Al) 席の高さでの 2 次元の EDD マップからは、(Si, Al)<sub>2</sub> と (Si, Al)<sub>4</sub> 原子の位置とを明確に示すことができた (図 4)。EDDs のボックスデータにおけるピーク位置は、リートベルト法で決定した原子位置に対応する。ピーク位置と分率座標の距離は 0.007 nm 未満であり、3 次元 EDDs の解像限界以内にある。よって、球棒モデルで結晶構造を表現する限りにおいて、最終的に得られた構造モデルは十分に確からしいと結論付けた。

今回得られた構造モデルは、Bando [4]らが提案しているモデルとは全く異なる。報告されている不規則構造モデル (空間群 *P6<sub>3</sub>mc*) で分割した (Si, Al) 席は、本研究で明らかになった分割原子モデルの (Si, Al)<sub>2</sub> 席と (Si, Al)<sub>3</sub> 席に対応する。

### 3.2. 構造についての記述

本研究で明らかになった構造は、1 種類の [(Si, Al)(O, N)<sub>6</sub>] 八面体と 4 種類の [(Si, Al)(O, N)<sub>4</sub>] 四面体を構造要素とする。6 配位の Si<sup>4+</sup> と Al<sup>3+</sup> の有効イオン半径 [ $r(\text{Si}^{4+}(6)) = 0.0400$  nm と  $r(\text{Al}^{3+}(6)) = 0.0535$  nm、 $r(\text{O}^{2-}(4)) = 0.138$  nm、 $r(\text{N}^{3-}(4)) = 0.146$  nm] [23] から、原子間距離を推測すると Si-O は 0.178 nm と Si-N は 0.186 nm、Al-O は 0.192 nm、Al-N は 0.200 nm であった。従って、[(Si, Al)(O, N)<sub>6</sub>] 八面体における (Si, Al)-(O, N) 距離 (= 0.2013 nm、表 3 より) は Al-O と Al-N 距離と同等で、八面体配位の席を Al 原子が優先的に占有することを強く示唆している。四面体配位における (Si, Al)-(O, N) 距離は、通常 Si-O は 0.162 nm と Si-N は 0.175 nm、Al-O は 0.175 nm、Al-N は 0.187 nm [1] であった。従って、SiAl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 中の [(Si, Al)(O, N)<sub>4</sub>] 四面体における平均原子間距離は、0.183 nm から 0.188 nm の範囲で分布するため (表 3)、(O, N) 席が実際に O と N 原子の両方に占有されていることを示唆している。(O, N) 席において、O または N 原子が優先的に占有する可能性はあるものの、原子間距離について議論するためには、現在のところ情報が限られるため、O または N の席占有について議論することはできない。

我々が過去に報告している酸炭化物や AION についての研究では、擬対称中心で関係付けられる複数の分域で平均構造を説明した [10, 11, 27-31]。同様に SiAl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> の不規則構造を最も確からしく説明する方法の 1 つが、複数種類の構造の統計的平均とみなすことである。我々は不規則構造モデル (図 2) から 3 種類の規則原子配列を導出することに成功し、各モデルを I と II、III (図 5) と



名付けた。図 5 に示す原子配列で表される分域のサイズは、おそらく単位胞から X 線の可干渉性範囲程度まで分布している。(Si, Al)2B–(Si, Al)2B 間の距離 (= 0.2415 nm) は、(Si, Al)2A–(Si, Al)2B 間の距離 (= 0.3070 nm) と (Si, Al)2A–(Si, Al)2A 間の距離 (= 0.3806 nm) と比べて異常に短いため、全ての規則原  $\sigma$  に配列で (Si, Al)2B 原子が隣接しない。モデル I の規則原子配列の単位胞の空間群は  $P6_3/mmc$  で、対称中心をもつ。単位胞における (Si, Al) 原子の数 ( $N$ ) は  $N((\text{Si, Al})1) = 3$  と  $N((\text{Si, Al})2A) = 6$ 、 $N((\text{Si, Al})3) = 6$  (表 4) である。このモデルの特徴は (Si, Al)2B 席が欠損していることである。一方、他のモデル (II と III) は対称中心をもたず空間群が  $P6_3mc$  である。空間群  $P6_3/mmc$  から対称中心を取り去った空間群が  $P6_3mc$  である。モデル II と III は擬対称中心で関係付けられる。各規則原子列配列での (Si, Al) 原子の数は表 4 にまとめられている。

先に述べた 3 個の原子配列は、3 種類の基礎となる構造要素から成る。要素(i)は[(Si, Al)1(O, N)<sub>6</sub>]八面体から成る層 (八面体層)。要素(ii)は[M(O, N)<sub>4</sub>]四面体から成る層 (四面体層) で、 $M$  は (Si, Al)2A と (Si, Al)2B、(Si, Al)3 が当てはまる。要素(iii)は四面体配位の (Si, Al) 原子が欠損した空隙層である。 $O_{(\text{Si, Al})1}$  で表される八面体層は、(O, N)3 原子を頂点とする辺を共有する配列で構成されている。四面体層は[M(O, N)<sub>4</sub>]四面体の 3 個の頂点を共有する連続した配列をもつ。四面体層における結合していない四面体の頂点は全て同じ方向を指す。[001]に沿って上に向いている四面体層を  $U_M$  と表記し、下に向いている層を  $D_M$  と表記する。2 層の (O, N) 原子層に挟まれた空隙層を  $V$  と表記する。例えば、 $O_{(\text{Si, Al})1}$  層に挟まれた、 $c$  軸方向に沿ったモデル I での積層順序は、 $\langle O_{(\text{Si, Al})1} U_{(\text{Si, Al})3} U_{(\text{Si, Al})2A} U_{(\text{Si, Al})4} V D_{(\text{Si, Al})2A} D_{(\text{Si, Al})3} O_{(\text{Si, Al})1} \rangle$  (図 5) と表記される。他のモデルでの積層順序は表 4 に示す。

不規則構造をもち、化学組成が  $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$  で表される化合物は 4 種類の規則原子配列 (図 5 と表 4) で表現される分域から成ると推測される。不規則構造モデルでの  $g$  値は  $g((\text{Si, Al})2A) = 3/4$  と  $g((\text{Si, Al})2B) = 1/4$  であるため、この化合物内の各分域の存在確率 ( $A$ ) を見積もることができる。各分域  $d_m$  ( $m = \text{I と II, III, IV}$ ) の単位胞中のカチオン  $M$  の数を表 4 にまとめる。従って、不規則構造モデルの単位胞におけるカチオン  $M$  の総数は、規則原子配列  $m$  の単位胞におけるカチオンの数  $N(M)_m$  を用いて  $\sum \{A(d_m) \times N(M)_m\}$  と表される。最も単純で可能性の高い  $A(d_m)$  値 ( $\sum A(d_m) = 1$ ) は、方程式  $[\sum \{A(d_m) \times N((\text{Si, Al})2A)_m\} : \sum \{A(d_m) \times N((\text{Si, Al})2B)_m\}] = [3/4 : 1/4]$  を満たす  $A(d_I) = A(d_{II}) = A(d_{III}) = A(d_{IV}) = 1/4$  である。これは全ての分域の存在確率が厳密に同じであることを示唆している。

4 種類の分域は X 線の波長から単位胞程度のサイズで分布すると考えられる。

これらの分域がランダムに結合し、不規則構造全体を形成していると推測される。得られた構造では規則原子配列の空隙層に対応する、2 層の(O, N)層の間にカチオンが欠損した層が存在する。TEM で、 $[A(d_I) : A(d_{II}) : A(d_{III}) : A(d_{IV})] \approx [1 : 1 : 1 : 1]$ の存在確率が成立する、比較的広い領域からの CBED パターンを取得したところ、空間群  $P6_3/mmc$  の対称要素が存在するパターンが得られた。一方、比較的狭い領域からの格子像を取得したところ、分域の存在確率が上記の条件を満たさないため、 $c$  軸方向に垂直な方向の鏡映面が存在しなかった。この分域構造は結晶成長または高温相から低温相に冷却される過程で形成されたと考えられる。全ての分域が同じ存在確率で存在する理由は不規則構造の形成メカニズムに関わると考えられるが、さらに詳細な調査が必要である。

#### 4. 結論

12H-SiAlON ( $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ ) の不規則構造が、空間群  $P6_3/mmc$  の分割原子モデルで表されることを明らかにした。MPF 法で決定した EDDs で構造モデルの妥当性を検証した。不規則構造モデルは 4 種類の規則原子配列の統計的な平均として説明できた。分域を表す構造モデルは対称中心をもたない空間群  $P6_3mc$  で表される。4 個の内の 2 個の分域と、別の 2 個の分域は、それぞれが擬中心対称で関係付けられる。

参考文献：

1. A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, A. G. G., and R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, **42**, 1197-1202 (2009).
2. T. Asaka, T. Kudo, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *Powder Diff.* **28**, 171-177 (2013).
3. T. Asaka, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **204**, 21-26 (2013).
4. Y. Bando, M. Mitomo, Y. Kitami, and F. Izumi, *J. Microsc.* **142**, 235-246 (1986).
5. H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **211**, 124-129 (2014).
6. S.F. Bartram and G.A. Slack, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2281-2283 (1979).
7. L.M. Gelato and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 139-143 (1987).
8. C. Giacobazzo, *Direct Phasing in Crystallography: Fundamentals and Applications* (Oxford University Press, Oxford) (1992).
9. H. Inuzuka, M. Kaga, D. Urushihara, H. Nakano, T. Asaka, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **183**, 2570-2575 (2010).
10. T. Iwata, M. Kaga, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2252-2260 (2009).
11. F. Izumi, *Solid State Ion.* **172**, 1-6 (2004).
12. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15-20 (2007).
13. F. Izumi and K. Momma, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18**, 022001 (2011).
14. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, 378-381, 59-64 (2001).
15. K.H. Jack, *J. Mat. Sci.* **11**, 1135-1158 (1976).
16. M. Kaga, T. Iwata, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **183**, 636-642 (2010).
17. M. Kaga, D. Urushihara, T. Iwata, K. Sugiura, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **183**, 2183-2189 (2010).
18. A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447-452 (1988).
19. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **44**, 1272-1276 (2011).
20. E. Parthé and L. M. Gelato, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **40**, 169-183 (1984).
21. H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151-152 (1967).
22. T. Sakai, *J. Ceram. Soc. Jpn. (Yogyo-Kyokai-shi)* **86**, 125-130 (1978).

23. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, **32**, 751-767 (1976).
24. P. Tabary and C. Servant, *Calphad*, **22**, 179–201 (1998).
25. P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 241–252 (1999).
26. P. Tabary and C. Servant, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 253–272 (1999).
27. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, **216**, 71–86 (2001).
28. H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485–491 (1990).
29. D. Urushihara, M. Kaga, T. Asaka, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **184**, 2278–2284 (2011).
30. R. A. Young, in: R. A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, U.K (1993) pp. 1-38.

表 1.  $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$  の結晶学的データ

Chemical formula	$\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$
Space group	$P6_3/mmc$
$a/\text{nm}$	0.303153(3)
$c/\text{nm}$	3.28153(3)
$V/\text{nm}^3$	0.261178(5)
$Z$	2
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	3.370

表 2.  $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$  の構造パラメータ <sup>a</sup>

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$10^4 \times U/\text{nm}^2$
(Si, Al)1	$2a$	1	0	0	0	1.84(3)
(Si, Al)2A	$4e$	0.767(2)	0	0	0.16057(5)	0.69(3)
(Si, Al)2B	$4e$	0.233	0	0	0.18266(15)	0.69
(Si, Al)3	$4f$	1	1/3	2/3	0.08441(3)	0.89(2)
(Si, Al)4	$4f$	1/2	1/3	2/3	0.23730(4)	1.07(5)
(O, N)1	$2b$	1	0	0	1/4	1.07(2)
(O, N)2	$4e$	1	0	0	0.10178(5)	1.07
(O, N)3	$4f$	1	1/3	1/3	0.03028(5)	1.07
(O, N)4	$4f$	1	1/3	1/3	0.17546(6)	1.07

<sup>a</sup> Site occupancies: (Si, Al) sites: 16.7% Si and 83.3% Al; (O, N) sites: 28.6% O and 71.4% N.

表 3.  $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$  の一部の原子間距離 (nm)

(Si, Al)1–(O, N)3	$0.20127(8) \times 6$
(Si, Al)2A–(O, N)4	$0.18172(7) \times 3$
(Si, Al)2A–(O, N)2	$0.1929(2)$
<(Si, Al)2A–(O, N)>	$0.1845$
(Si, Al)2B–(O, N)4	$0.17661(7) \times 3$
(Si, Al)2B–(O, N)1	$0.2210(5)$
<(Si, Al)2B–(O, N)>	$0.1877$
(Si, Al)3–(O, N)3	$0.1776(2)$
(Si, Al)3–(O, N)2	$0.18407(6) \times 3$
<(Si, Al)3–(O, N)>	$0.1825$
(Si, Al)4–(O, N)4	$0.17992(3) \times 3$
(Si, Al)4–(O, N)4	$0.2029(2)$
<(Si, Al)4–(O, N)>	$0.1857$

表 4. 規則原子配列モデルの詳細

Model ( <i>m</i> )	Number of cation in unit cell ( <i>N</i> )					Stacking sequence	Abundance ( <i>A</i> )
	(Si, Al)1	(Si, Al)2A	(Si, Al)2B	(Si, Al)3	(Si, Al)4		
I	2	4	0	4	2	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})3}U_{(\text{Si, Al})2A}U_{(\text{Si, Al})4-}$ $VD_{(\text{Si, Al})2A}D_{(\text{Si, Al})3}O_{(\text{Si, Al})1}$	1/4
II	2	4	0	4	2	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})3}U_{(\text{Si, Al})2A}V-$ $D_{(\text{Si, Al})4}D_{(\text{Si, Al})2A}D_{(\text{Si, Al})3}O_{(\text{Si, Al})1}$	1/4
III	2	2	2	4	2	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})3}U_{(\text{Si, Al})2A}U_{(\text{Si, Al})4-}$ $U_{(\text{Si, Al})2B}VD_{(\text{Si, Al})3}O_{(\text{Si, Al})1}$	1/4
IV	2	2	2	4	2	$O_{(\text{Si, Al})1}U_{(\text{Si, Al})3}VD_{(\text{Si, Al})2B}D_{(\text{Si, Al})4-}$ $D_{(\text{Si, Al})2A}D_{(\text{Si, Al})3}O_{(\text{Si, Al})1}$	1/4

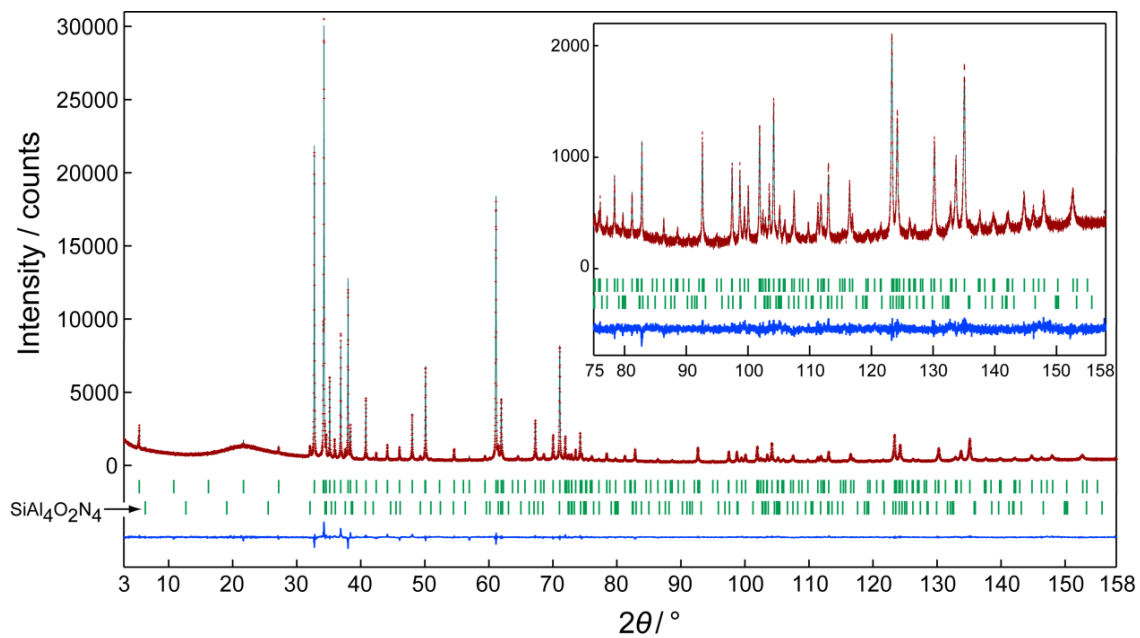


図 1. 12H-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_5$ ) と 15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) の実測回折パターン (記号: +)と、計算パターン (上部の実線)との比較。残差曲線を図の下部に示した。縦棒は、可能なブラッグ反射の位置を示している。

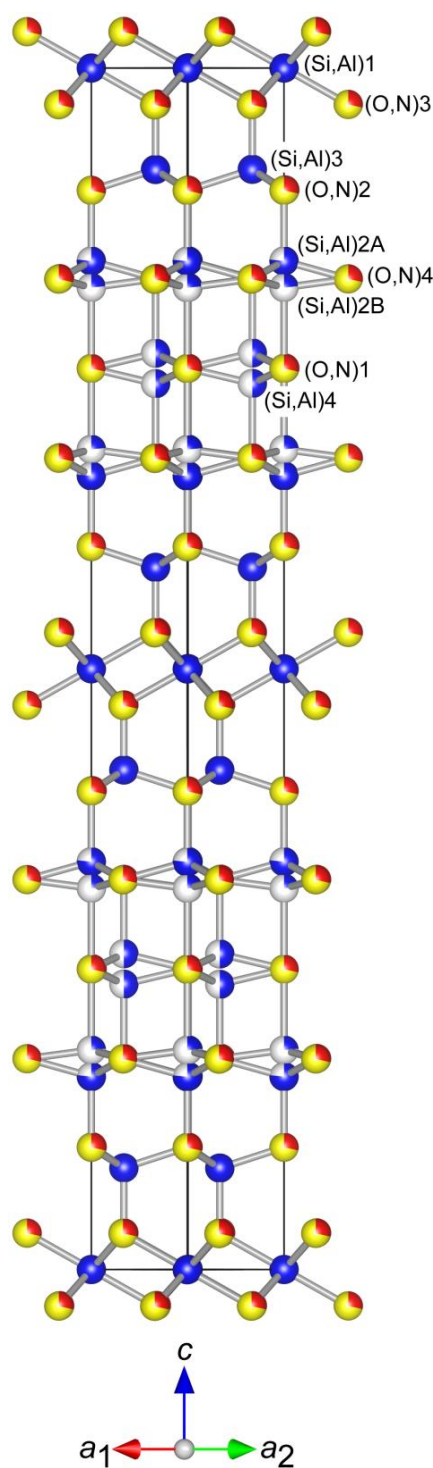


図 2.  $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$  の結晶構造。(Si, Al)2A 席と (Si, Al)2B 席、(Si, Al)4 席を占有する (Si, Al) 原子は、占有率を示す青色の円グラフで表現されている。赤色と黄色から成る二色の球は、それぞれ酸素と窒素の席である。席名は表 2 に対応している。



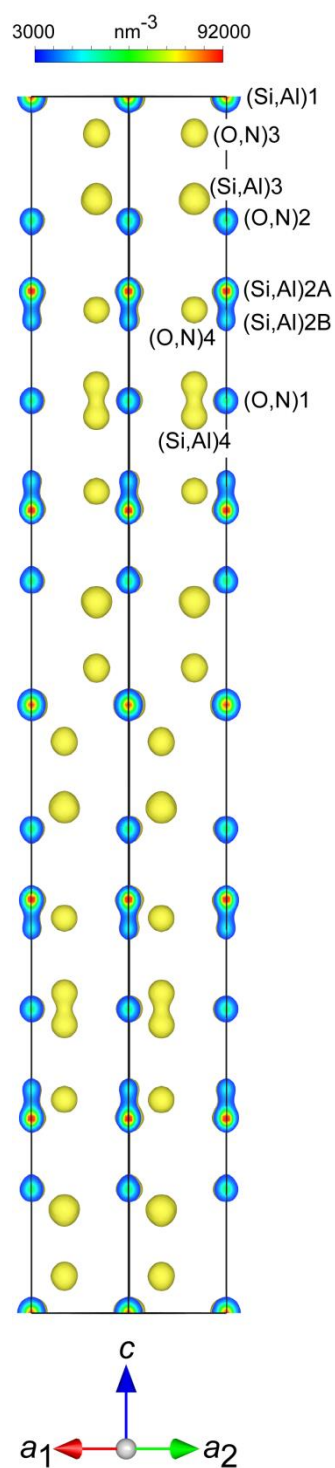


図 3. 構造モデルを用いた MPF 法で決定した 3 次元電子密度分布。等値曲面を  $3000 \text{ nm}^{-3}$  の等密度レベルで描画した。

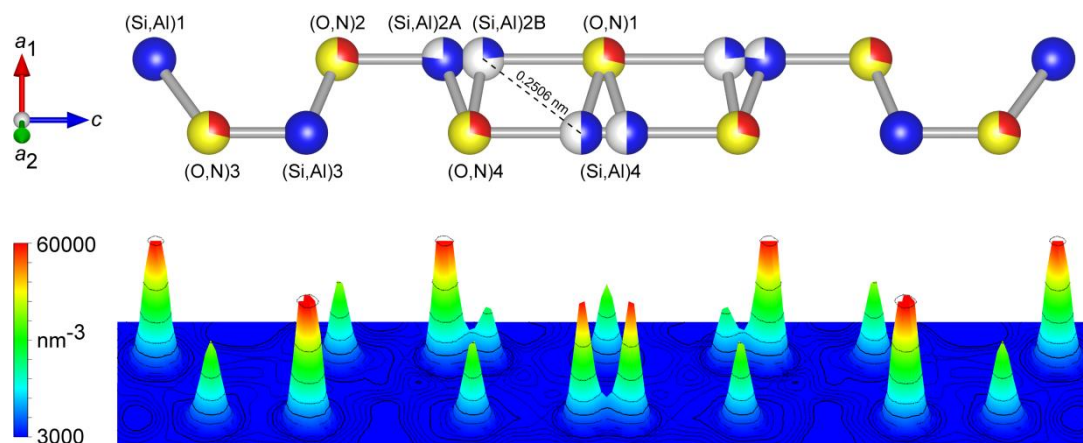


図 4. 最大値の 42.6% (60000 nm<sup>-3</sup>) までを描画した電子密度の(110)に平行な面における鳥瞰図 (下部) と、対応する原子配列 (上部)。(Si, Al)2A 席と (Si, Al)2B 席、(Si, Al)4 席の占有率は 1 未満であるため、(Si, Al)原子は席占有率を示す青色の円グラフで表示された。赤色と黄色から成る二色の球は、赤色の球が酸素と黄色の球が窒素の席である。席名は表 2 に対応している。

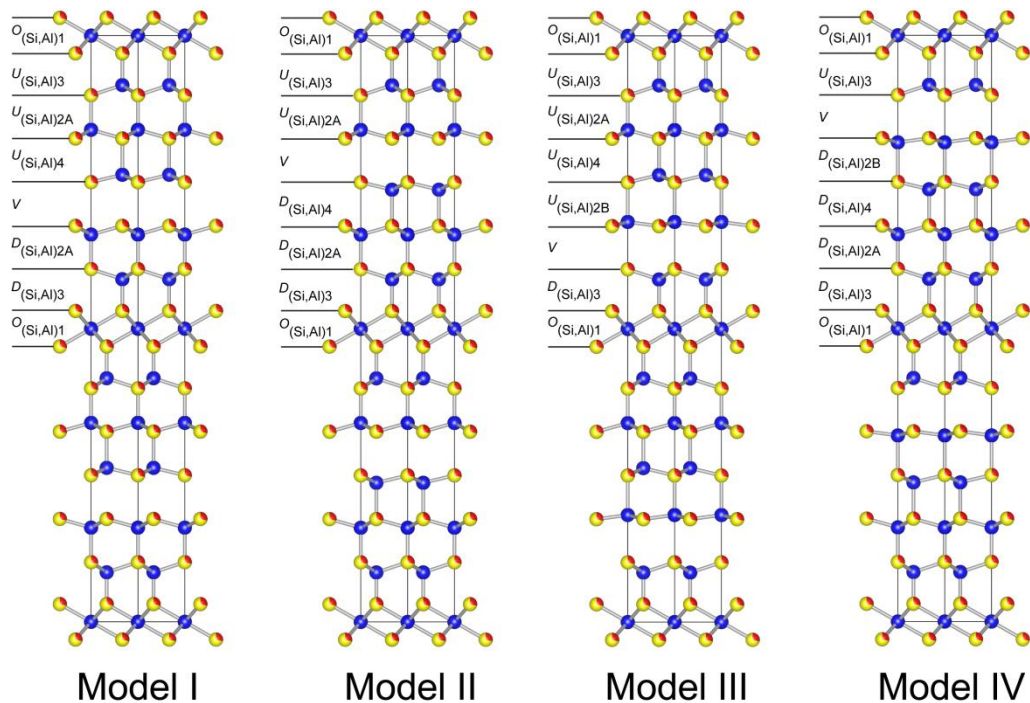


図 5. [110]から見た 4 種類の規則原子配列。原子配列モデルの空間群は  $P6_3mc$  で表される。2 種類の原子配列モデル I と II、I と IV は擬対称中心で関係付けられる。

## 第9章 総括

第2章では、ストロンチウムサルフォアルミネート ( $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ ) の結晶構造と相転移挙動を調べた。573 K における結晶構造を初めて解明し、空間群  $I23$  ( $Z = 2$ ) に属する立方晶系の構造モデルを報告した。直接法で導出した初期構造モデルを、リートベルト法と最大エントロピー法に基づくパターンフィッティング (MPF) 法で決定した3次元電子密度分布 (EDDs) で修正した結果、 $[\text{SO}_4]$  四面体を形成する O 原子が分割原子モデルで表現された。298 K における結晶構造は、初期構造モデルを直接法で導出し、リートベルト法で原子位置等を精密化した。MPF 法で EDDs を決定し、構造モデルの妥当性を確認した。空間群  $Pcc2$  ( $Z = 4$ ) に属する当該結晶構造は、 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の低温相と同型であった。 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  と  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の格子体積を比較すると、前者が約 7% 大きい。結合角に注目すると前者の Al-O-Al 角が増大しており、その結果として  $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$  六員環が形成する籠状骨格構造が膨張することを解明した。示差熱分析の結果から、降温過程の相転移温度 (= 524 K) が、昇温過程で起こる逆転移の開始温度 (= 519 K) よりも高いことを確認した。熱ヒステリシス (= -5 K) が負であることから、熱弾性的な相転移であることが示唆された。高温ラマン分光法により、相転移は O 原子の位置不規則化を伴うことが示唆された。

籠状骨格構造の体積を比較すると、高温相と低温相共に  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  より  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の体積の方が大きい。これは後者の  $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$  六員環内の空間が、Ca 原子より有効イオン半径の大きな Sr 原子で占有されるためと考えられる。本成果から  $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$  六員環の形成する籠状骨格構造は、六員環内部の空間を占有する原子のサイズに柔軟に対応すると考えられる。例えば、 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の結晶構造で Ca 席を有効イオン半径のより大きな異種イオンが置換する場合には、籠状骨格構造の体積膨張が予想される。さらに、Al 席を異種イオンで置換するなどの方法で籠状骨格構造の体積変化を促し、Ca 席を置換する元素の種類を拡大できることが示唆された。これはビーライト・イーリマイトセメントクリンカーと混合可能な元素種の拡大に関連する成果で、本論文により今後の材料設計の方針を示すことができた。

第3章では、 $[\text{GeO}+1/2\text{O}_2]$  ガスと  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  のランダム配向多結晶体の間で起こる気相-固相反応拡散法でゲルマン酸ランタンオキシapatite (LGO) の一軸配向多結晶体を作製し、一軸配向組織を回折法で評価した。 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  ランダム配向多結晶体を 1573 K から 1723 K の温度、2 h から 50 h 保持時間で加熱し、 $c^*$  軸方向に配向した LGO 多結晶体を作製した。得られた配向多結晶体のロットゲーリングファクター  $f_{00l}$  は、生成条件に関わらず 0.94 から 0.99 の範囲でほぼ一定で

あった。ラマンスペクトルには  $648\text{ cm}^{-1}$  に LGO 結晶中の  $[\text{GeO}_5]$  多面体の存在を示唆するラマンシフト確認できた。これは、LGO 結晶が不規則構造モデルで表現されることを示している。生成した配向多結晶体の厚み ( $l/\text{m}$ ) は、加熱温度 ( $T/\text{K}$ ) と保持時間 ( $t/\text{s}$ ) を用いて、 $l = [\exp(-1.502 \times 10^4/T - 5.233)] \times t^{1/2}$  という関係式で表すことができた。配向多結晶体層の成長は  $\text{GeO}_2$  成分の体積拡散で律速される。固相-固相反応拡散法で生成したケイ酸ランタンオキシアパタイト (LSO) 配向多結晶体と比較すると、LGO 高配向多結晶体の  $1748\text{ K}$  での生成速度は、LSO 配向多結晶体の約 3 倍であることが確認された。

本研究で得られた全ての試料で  $648\text{ cm}^{-1}$  付近のラマンシフトが確認できたことは、格子間酸化物イオンが生成条件に関わらず、LGO 結晶中に存在することを示唆している。つまり、本手法で開発した配向多結晶体の化学組成を制御するためには、加熱温度や保持時間以外の実験条件を変化する必要があると考えられる。化学組成の制御は、格子間酸化物イオンが酸化物イオン伝導度へ与える影響の調査において重要である。例えば、出発物質である  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  ランダム配向多結晶の化学組成を異種元素の固溶で変化させることで、LGO 配向多結晶の化学組成や格子間酸化物イオンの量を制御できると考えられる。つまり、配向多結晶の酸化物イオン伝導度向上には出発物質の化学組成制御が有効と示唆された。本論文で、配向多結晶の酸化物イオン伝導度向上を意図した材料設計の指針を示すことができた。

第 4 章から第 8 章では、5 種類のサイアロン ( $\text{SiAlON}$ )・アロン ( $\text{AlON}$ ) ポリタイポイド化合物を合成し、それらの構造不規則性を解明した。第 4 章では  $20H\text{-AlON}$  ( $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$ )、第 5 章では  $15H\text{-SiAlON}$  ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ )、第 6 章では  $27R\text{-SiAlON}$  ( $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{10-x}$ ,  $x \sim 1.9$ )、第 7 章では  $8H\text{-SiAlON}$  ( $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{5-x}$ ,  $x \sim 2.2$ )、第 8 章では  $12H\text{-SiAlON}$  ( $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ ) について、それぞれ結晶構造を解析した。これらの粉末試料を作製し、リートベルト法と MPF 法で初期構造モデルに依存しない 3 次元電子密度分布を求めたところ、全ての結晶構造は対称中心の存在する空間群  $R\bar{3}m$  ( $15R\text{-SiAlON}$  と  $27R\text{-SiAlON}$ ) または  $P6_3/mmc$  ( $20H\text{-AlON}$  と  $8H\text{-SiAlON}$ ,  $12H\text{-SiAlON}$ ) に属していた。各構造モデルでは一部の  $\text{MO}_4$  四面体 ( $M = \text{Al}$  または  $(\text{Si}, \text{Al})$ ) 中の  $M$  原子位置が二つに分割され、原子位置の不規則性が確認された。すなわち、局所的な原子配列は対称中心が存在しない空間群 ( $R3m$  または  $P6_3mc$ ) に属すること、さらに実際の結晶粒子は互いに双晶の関係にあるナノサイズの分域構造によって構成されることが示唆された。 $n_o$  と  $n_T$  をそれぞれ単位胞中に存在する  $[\text{MO}_6]$  八面体層と  $[\text{MO}_4]$  四面体層の枚数とすると、 $n_o/(n_o+n_T)$  の値と  $c/(n_o+n_T)$  の値は当該ポリタイポイド化合物における平均

層間距離と八面体層の存在割合にそれぞれ対応する。 $n_O/(n_O+n_T)$ の値と  $a$  軸長及び  $c/(n_O+n_T)$ の値の間に、線形関係が成立することを初めて見出した。

サイアロン・アロンポリタイポイド化合物は、 $\alpha$ -サイアロンや $\beta$ -サイアロン、窒化アルミニウムなどの化合物と同様に、温度消光の影響が小さい蛍光体母材としての応用が期待されている。本研究で解明した不規則構造と、規則原子配列から成るナノサイズの分域構造の考察から、希土類元素が占有可能な空間の位置を絞り込むことができた。さらに、希土類元素の占有可能な空間同士は  $[MO_6]$ 八面体層と  $[MO_4]$ 四面体層で分離され、希土類元素の添加量を増加させた場合に濃度消光の影響が小さいと予想される。本研究で解明した  $a$  軸長及び  $c/(n_O+n_T)$ の値の間での線形関係は、構造が未だ報告されていないポリタイポイド化合物の格子定数を正確に予測可能とした。ポリタイポイド化合物の単位胞は六方格子の  $c$  軸長が数ナノメートル程度で、入射ビームを  $CuK\alpha_1$  線 ( $\lambda = 0.154051$  nm) として、X 線粉末回折パターンを取得すると多くの回折線が重なり、ピーク分離が困難である。本論文で未知のポリタイポイド化合物の格子定数が予測可能となったため、相同定が容易になると予想される。本論文で、ポリタイポイド化合物の高機能化を意図した材料設計の指針となる、複数の知見を示すことができた。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、名古屋工業大学大学院物質工学専攻、福田功一郎教授には多大なご指導を賜りました。研究面のみならず、生活面でも豊かな知識や経験に触れたことは、私の生き方に多大な影響を与えたと思います。貴重な経験をさせて頂いたこと、心より感謝申し上げます。浅香透准教授には研究の多くの局面で熱心なご指導とご助言を頂きました。特に透過型電子顕微鏡で結晶構造を評価する手法やデータ解析についての豊富な知識と経験により、結晶構造解析での議論を深めることができました。様々な場面で学ぶ機会を頂いたこと、厚く御礼申し上げます。籠宮功准教授には本論文を審査し、ご助言を頂きました。X 線粉末回折装置の維持管理でお世話になったことを含め、深く感謝致します。

名古屋工業大学 泉富士夫博士（客員教授）には RIETAN-FP・VENUS システムの使用法から応用、機能拡張に至るまで、様々な場面で大変お世話になりました。物質・材料研究機構サイアロングループ 広崎尚登博士、舟橋司朗博士、高橋向星博士、山本吉信博士には試料合成でお力添えを頂きました。同機構電子顕微鏡グループ 木本浩司博士には局所領域の組織観察でお力添えを頂きました。株式会社リガクの虎谷秀穂博士、岩田知之博士には、デバイシェラー光学系を装備した X 線回折装置の使用に際して、大変お世話になりました。結晶性萌芽材料研究室に現在所属している学生、または過去に所属した OB・OG の皆様には公私共にお世話になり、誠に感謝しております。

最後に、博士課程進学之机を与え、日々支えて頂いている両親を始めとする家族に深く御礼申し上げます。

平成 29 年 12 月  
坂野広樹