

Acta Cryst. (1969). B25, 2157

**Structure du nitrure de silicium  $\alpha$ .** Par R. MARCHAND, Y. LAURENT et J. LANG, *Laboratoire de Chimie Minérale C, Avenue du Général Leclerc, Rennes, France* et M. Th. LE BIHAN, *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au C.N.R.S., 1, rue Victor Cousin, Paris 5<sup>e</sup>, France*

(Reçu le 19 mars 1969)

The crystal structure of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> has been determined by X-ray diffraction. Crystals suitable for this study were obtained by reaction of SiO<sub>2</sub> with NH<sub>3</sub> at 1250°C. The unit cell of *P*31c symmetry (*a*=*b*=7.765, *c*=5.622 Å) contains four formula units. The structure was refined by the least-squares method to a conventional *R* value for non-zero data of 8.6%. A sequence *ABCD* of the planes containing the silicon atoms has been found; the sequence is *ABAB* in the  $\beta$  form.

**Introduction**

L'existence de deux variétés allotropiques du nitrure de silicium ne fut reconnue qu'assez récemment à la suite des travaux de Turkdogan & Ignatowicz (1957) et Turkdogan, Bills & Tippett (1958). Ces auteurs dénomment  $\alpha$ , la phase se formant à une température inférieure à celle de la phase  $\beta$ . La structure de ces deux phases a fait l'objet de nombreuses hypothèses (Hardie & Jack, 1957; Vassiliou & Wilde, 1957; Popper & Ruddlesden, 1957; Förgeng & Decker, 1958; Ruddlesden & Popper, 1958). Une étude sur un monocristal effectuée par Borgen & Seip (1961) précise la structure de la phase  $\beta$ . L'obtention de monocristaux de la variété  $\alpha$  nous a permis d'établir sa structure.

**Préparation des monocristaux**

Le nitrure de silicium  $\alpha$  pur est préparé selon Marchand & Lang (1967) par chauffage sous courant d'ammoniac, à

une température inférieure à 1250°C, de silice amorphe, très réactive. Celle-ci est obtenue par hydrolyse de silicidimide [Si(NH)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, préparée elle-même par ammonolyse du tétrachlorure de silicium à basse température. La croissance de monocristaux nécessite le chauffage sous atmosphère d'azote à la température de 1250°C, pendant quelques jours, du nitrure de silicium ainsi obtenu.

**Données cristallographiques**

L'obtention de monocristaux selon la méthode décrite ci-dessus nous a permis de réaliser la première étude complète de la structure de cette phase  $\alpha$ . Ces cristaux se présentent sous forme d'aiguilles de longueur 5 mm et d'épaisseur 3 $\mu$ , ainsi que le montre la Fig. 1.

Les paramètres de la maille ont été déterminés sur cliché de cristal tournant et cliché de Weissenberg obtenus avec la radiation *K* $\alpha$  du cuivre, le cristal étant réglé selon son axe d'allongement.

Tableau 1. *Facteurs de structure observés et calculés*

Les facteurs de mise à l'échelle *K* des différentes strates sont respectivement 0,263, 0,318, 0,313, 0,270 et 0,285. Le facteur de température moyen est 0,27.

H	K	L	[F OBS.]	[K F CALC.]	H	K	L	[F OBS.]	[K F CALC.]	H	K	L	[F OBS.]	[K F CALC.]	H	K	L	[F OBS.]	[K F CALC.]	
2	-1	0	9,91	9,45	7	-3	1	2,00	3,00	-2	2	3	8,39	8,34	5	-1	5	8,12	7,67	
-2	1	0	9,91	9,45	-7	4	1	5,92	6,46	0	1	3	9,46	9,02	-5	4	5	7,20	6,67	
0	0	2	11,33	10,37	5	-2	4	8,65	8,99	6	-2	4	-	1,97	3	0	5	-	1,12	
2	-1	2	6,00	7,80	-5	3	4	6,58	6,40	-	-	-	7,29	7,30	-	-	-	-	1,12	
-2	1	2	7,89	6,08	7	-3	2	5,76	6,62	-	-	-	-	2,61	1	1	5	-	0,00	
4	-2	0	6,57	6,35	-7	4	2	2,97	3,02	-4	3	4	7,05	6,84	-1	2	5	-	0,00	
-4	2	0	6,57	6,35	3	-1	5	9,93	8,98	3	0	4	5,90	6,51	5	-1	6	4,10	3,31	
4	-2	2	17,38	17,50	-3	-2	5	11,10	9,74	-2	2	4	8,39	8,51	-5	4	6	8,29	6,77	
-4	2	2	9,19	8,96	7	-3	3	4,27	5,00	0	1	4	7,66	7,98	3	0	6	4,30	3,61	
0	0	4	25,57	25,57	-7	4	3	-	1,09	-	-	-	4,32	2,90	-	-	-	5,01	3,61	
2	-1	4	11,17	10,60	1	0	6	2,83	3,98	-6	4	5	6,43	4,88	1	1	6	-	1,25	
-2	1	4	4,04	2,73	-1	1	6	2,95	3,98	4	-1	5	3,65	3,51	-1	2	6	-	2,07	
6	-3	0	15,67	16,43	5	-2	5	6,50	6,38	-4	3	5	3,39	3,17	-	-	-	-	-	
-6	3	0	15,67	16,43	-5	2	5	6,50	6,38	-	-	-	2,05	2,67	-	-	-	-	-	
6	-3	2	6,68	6,61	3	-1	6	4,28	3,77	-2	2	5	-	7,67	7,46	8	-2	0	8,40	9,75
-6	3	2	4,61	4,03	-3	2	6	5,77	4,51	0	1	5	-	2,01	-8	6	0	8,40	9,75	
4	-2	4	2,79	1,74	7	-3	4	5,02	10,36	-1	6	-	3,11	2,97	6	-1	0	5,06	5,31	
-4	2	4	4,19	3,87	-7	4	4	4,77	4,63	-4	3	6	2,30	2,24	-6	5	0	-	-	
8	-4	0	7,18	8,02	9	-4	0	8,02	8,17	2	0	6	6,42	5,50	4	0	0	-	0,95	
-8	4	0	7,18	8,02	-9	5	0	8,02	8,17	-2	2	6	6,42	5,50	-4	4	0	-	0,95	
6	-3	4	8,53	8,46	9	-4	1	3,46	4,41	0	1	6	4,84	3,93	2	1	0	17,68	15,92	
-6	3	4	10,45	9,87	-9	5	1	1,05	0,49	-	-	-	-	-	-2	3	0	17,68	15,92	
0	0	6	11,99	10,30	5	-2	6	5,21	3,83	9	-3	0	5,95	7,18	8	-2	1	3,55	3,40	
8	-4	2	9,55	10,08	-5	3	6	10,10	6,75	-9	6	0	5,95	7,18	-8	6	1	4,86	4,40	
-8	4	2	12,10	12,03	1	0	7	3,83	2,62	-9	6	0	5,95	7,18	6	-1	1	2,08	2,08	
4	-2	6	9,26	8,41	-1	1	7	3,83	2,62	-7	2	0	5,00	5,33	-6	5	1	10,08	11,08	
-4	2	6	2,77	2,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	0	1	-	1,91	
8	-4	4	12,19	10,81	-	-	-	-	-	5	-1	0	3,86	3,09	-4	4	1	-	1,91	
-8	4	4	2,00	2,38	-	-	-	-	-	-5	6	0	3,86	3,09	2	1	1	12,74	11,98	
1	0	0	4,18	3,56	-8	5	0	5,15	6,12	3	0	0	7,37	6,88	-2	3	1	7,90	7,25	
-1	0	0	4,18	3,56	6	-2	0	7,23	7,35	-3	3	0	7,37	6,88	0	2	1	14,87	14,28	
1	0	1	6,24	10,16	-6	4	0	7,23	7,35	-4	4	0	9,70	10,28	-2	1	1	6,05	9,51	
1	0	1	10,16	6,24	-4	1	0	7,31	7,72	-1	2	0	10,28	9,70	8	-6	2	6,04	6,22	
1	0	2	17,40	16,25	-2	2	0	11,02	10,95	5	-1	1	15,69	16,07	6	-1	2	4,68	4,62	
-1	1	2	17,55	16,25	-2	2	0	11,02	10,95	-5	1	1	5,90	4,57	-6	5	2	7,93	8,40	
3	-1	0	18,22	17,72	8	-3	1	4,97	5,69	3	0	1	13,82	12,67	4	0	2	2,70	2,70	
3	-2	0	18,22	17,72	-8	3	1	9,71	10,16	-3	1	1	13,22	12,67	-4	4	2	-	-	
3	-1	1	8,01	8,08	-6	4	1	5,27	5,33	3	-1	2	-	0,00	-2	2	2	7,58	6,55	
-3	2	1	14,71	13,34	4	-1	1	12,15	11,89	-5	2	2	13,64	14,99	8	-2	3	2,83	3,30	
-3	2	1	-	-	-4	1	2	-	3,83	3	0	1	-	1,57	8	6	3	1,39	1,39	
-3	2	2	7,85	7,30	2	0	1	15,95	15,68	-3	3	2	-	1,57	6	1	3	7,73	8,58	
1	0	3	10,01	9,14	-2	2	1	15,95	15,68	1	1	2	7,97	6,24	-6	5	3	4,50	4,40	
-1	1	3	10,22	9,14	0	1	2	11,51	10,02	-1	2	1	4,19	2,88	4	0	3	2,59	2,59	
5	-2	0	5,76	6,85	8	-2	2	5,28	5,69	7	-2	2	4,02	2,71	-4	4	3	-	2,59	
-5	2	0	5,76	6,85	-8	5	2	3,78	2,34	-7	5	2	4,15	3,70	2	1	2	2,29	2,29	
3	-1	3	8,17	7,74	6	-2	2	6,46	6,46	-5	4	3	3,94	3,94	-2	3	3	7,75	6,96	
3	-2	3	3,69	2,56	-6	4	2	4,43	5,05	-5	4	3	11,72	11,66	0	2	3	7,96	7,59	
5	-2	1	3,91	3,85	4	-1	2	4,68	4,80	3	0	3	16,33	16,09	6	-1	4	5,84	5,78	
-5	2	1	20,39	20,30	-4	3	1	3,96	3,14	-3	3	3	16,38	16,09	5	4	4	6,65	4,05	
1	0	4	8,42	8,09	2	0	2	12,40	12,15	1	1	3	-	0,00	4	0	4	-	1,19	
-1	1	4	8,47	8,09	-2	2	2	12,40	12,15	-1	2	3	-	0,00	-4	4	4	-	1,19	
5	-2	2	15,55	16,26	0	1	2	16,52	16,02	-2	2	1	2,13	2,14	2	1	4	7,54	7,52	
-5	2	2	17,76	18,38	8	-3	3	-	1,42	-7	5	4	6,77	6,46	-2	3	4	9,61	9,74	
3	-1	4	10,89	10,93	-8	5	3	3,00	3,37	5	-1	4	-	2,31	0	2	4	8,02	7,82	
-3	1	4	8,90	8,37	0	1	3	5,56	6,38	-5	4	4	-	2,189	-2	1	5	9,11	8,75	
5	-2	3	14,51	15,28	-6	4	3	8,68	8,59	3	0	4	-	1,17	-2	3	5	8,56	8,06	
-5	2	3	6,28	6,91	4	-1	3	7,92	7,79	-3	3	4	-	1,17	0	2	5	7,06	6,79	
7	-3	0	8,71	9,51	-4	3	1	8,87	8,45	1	1	4	-	2,80	2	1	6	4,65	4,05	
-7	3	0	8,71	9,51	2	0	3	8,79	8,34	-1	2	4	11,10	10,87	-2	3	6	4,04	3,39	
-7	3	0	-	-	2	0	3	-	-	-	-	-	-	-	0	2	6	6,11	5,01	

On a:  $a=7,76$ ,  $b=13,44$  et  $c=5,62 \text{ \AA}$ ,  $\beta=90^\circ$ .

Le rapport entre les longueurs des paramètres  $a$  et  $b$  de cette maille peut s'accorder avec un système possédant une symétrie plus élevée, hexagonale ou rhomboédrique; c'est cette dernière que nous avons déduite de la symétrie observée dans la répartition des intensités des taches de diffraction des rayons X.

Les extinctions systématiques correspondent aux deux groupes spatiaux  $P31c$  et  $P\bar{3}1c$ . L'étude structurale nous a conduits à rejeter le groupe holoèdre. Le groupe spatial est donc:

$$P31c.$$

Pour la détermination de la structure, nous avons utilisé un système d'axes hexagonaux dont les paramètres sont:

$$\begin{aligned} a_0 &= 7,765 \pm 0,001 \text{ \AA} & c_0 &= 5,622 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c_0/a_0 &= 0,724 \\ V &= 293,5 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

La valeur de ces paramètres a été calculée selon un programme d'affinement à partir des données du diagramme Debye-Scherrer, en utilisant le nitrate de plomb comme étalon interne. Les résultats sont d'ailleurs très proches de ceux qu'ont publiés Ruddlesden & Popper (1958):

$$a = 7,753 \pm 0,004 \text{ et } c = 5,618 \pm 0,004 \text{ \AA}.$$

La densité expérimentale a été mesurée par Turkdogan, Bills & Tippett (1958):  $d_{\text{exp}} = 3,19 \pm 0,01$ . Elle implique 4 unités formulaires par maille, d'où une densité calculée:  $d_{\text{calc}} = 3,176$ , en bon accord avec la densité expérimentale.

#### Analyse structurale

Nous avons utilisé pour les différentes strates, la technique des films multiples. L'intensité des taches de diffraction a été mesurée avec un densitomètre Nonius et leur valeur corrigée par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

Par analogie avec les structures de la tridymite et de la cristobalite, Ruddlesden & Popper (1958) ont proposé pour la phase  $\alpha$  un type de structure dérivé de celui de la phase  $\beta$ . Ils se basent uniquement sur les résultats du diagramme Debye-Scherrer, et donnent, pour le silicium et l'azote, les coordonnées atomiques suivantes qui correspondent à la structure idéale:

	$x$	$y$	$z$
6Si(1)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6Si(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0
2N(1)	0	0	0
2N(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
6N(3)	$\frac{1}{3}$	0	0
6N(4)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$

Tableau 2. Coordonnées et déviations standard des atomes de silicium et d'azote

	Position	$x$	$y$	$z$
Si(1)	$c$	$0,5095 \pm 0,0009$	$0,0806 \pm 0,0009$	$0,198 \pm 0,004$
Si(2)	$c$	$0,1675 \pm 0,0008$	$0,2560 \pm 0,0008$	$-0,007 \pm 0,004$
N(1)	$a$	0	0	0
N(2)	$b$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$0,650 \pm 0,005$
N(3)	$c$	$0,347 \pm 0,002$	$-0,039 \pm 0,002$	$-0,031 \pm 0,004$
N(4)	$c$	$0,321 \pm 0,002$	$0,319 \pm 0,002$	$0,234 \pm 0,005$

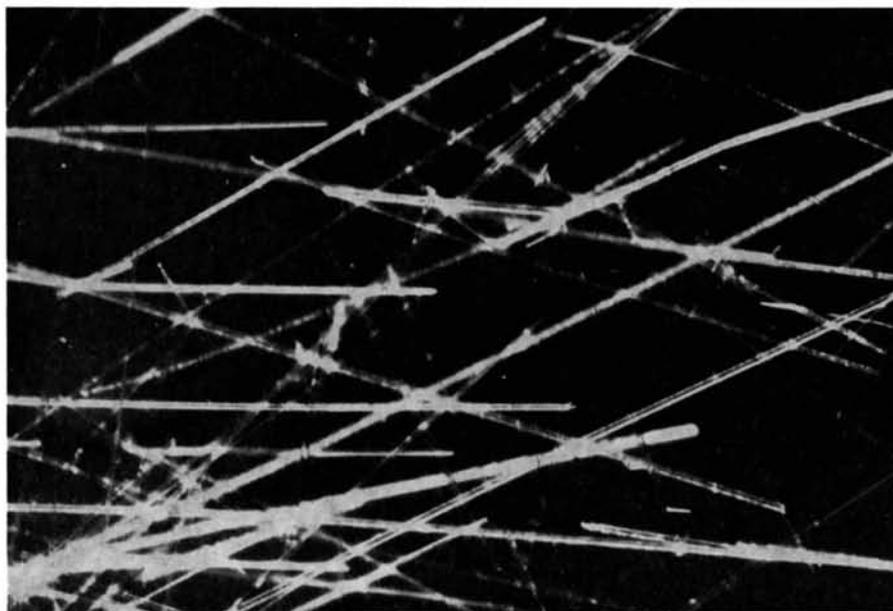


Fig. 1. Microphotographie de monocristaux de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ .



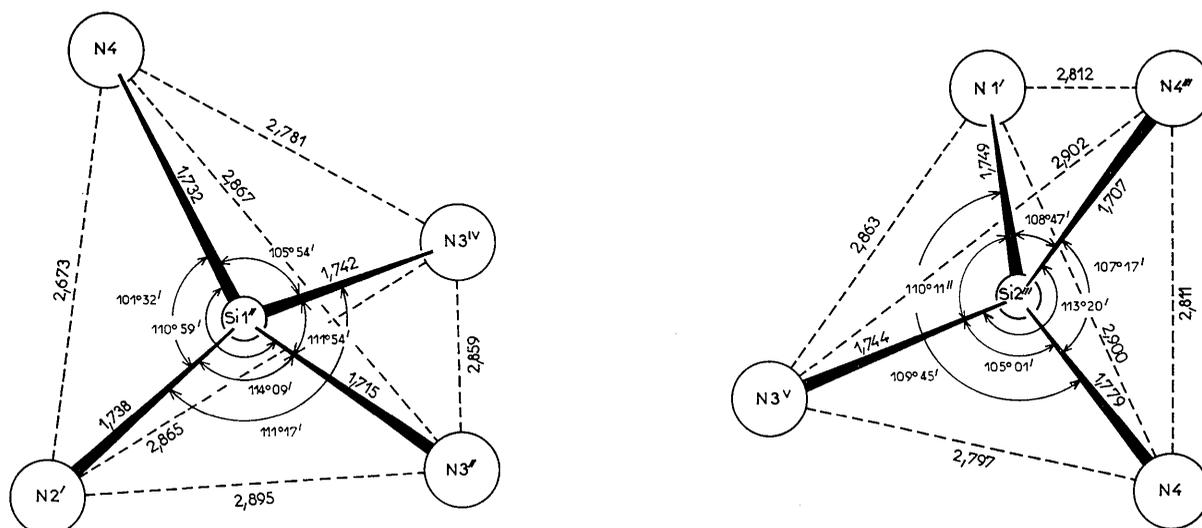


Fig. 3. Environnement tétraédrique des deux atomes de silicium indépendants.

Tableau 3. Distances interatomiques et angles des liaisons

Les déviations standard ont été calculées selon la méthode de Cruickshank & Robertson.

Distances	$d$	$10^3\sigma(d)$		$d$	$10^3\sigma(d)$
Si(1'')—N(3'')	1,715 Å	4,5 Å	Si(2'')—N(4)	1,779 Å	5,3 Å
Si(1'')—N(3 <sup>iv</sup> )	1,742	4,5	Si(2'')—N(4'')	1,707	5,3
Si(1'')—N(2'')	1,738	1,5	Si(2'')—N(3 <sup>v</sup> )	1,744	2,7
Si(1'')—N(4)	1,732	1,8	Si(2'')—N(1'')	1,749	0,6
N(4)—N(3'')	2,867	4,3	N(1'')—N(4'')	2,812	2,6
N(4)—N(2'')	2,673	2,4	N(1'')—N(4)	2,900	2,6
N(4)—N(3 <sup>iv</sup> )	2,781	4,3	N(4)—N(4'')	2,811	7,1
N(3 <sup>iv</sup> )—N(2'')	2,865	3,1	N(3 <sup>v</sup> )—N(1'')	2,863	2,2
N(3 <sup>iv</sup> )—N(3'')	2,859	5,1	N(3 <sup>v</sup> )—N(4'')	2,902	4,3
N(3'')—N(2'')	2,895	3,1	N(3 <sup>v</sup> )—N(4)	2,797	4,3
<b>Angles</b>	$\theta$	$\sigma(\theta)$		$\theta$	$\sigma(\theta)$
N(2'')—Si(1'')—N(3'')	114° 09'	16'	N(3 <sup>v</sup> )—Si(2'')—N(4)	105° 01'	13'
N(3'')—Si(1'')—N(3 <sup>iv</sup> )	111° 54'	12'	N(3 <sup>v</sup> )—Si(2'')—N(4'')	113° 20'	13'
N(2'')—Si(1'')—N(3 <sup>iv</sup> )	111° 17'	16'	N(3 <sup>v</sup> )—Si(2'')—N(1'')	110° 11'	5'
N(3 <sup>iv</sup> )—Si(1'')—N(4)	105° 54'	13'	N(4)—Si(2'')—N(4'')	107° 17'	15'
N(4)—Si(1'')—N(2'')	101° 32'	5'	N(4)—Si(2'')—N(1'')	109° 45'	13'
N(3'')—Si(1'')—N(4)	110° 59'	13'	N(4'')—Si(2'')—N(1'')	108° 47'	13'
Si(1'')—N(2'')—Si(1'')	117° 16'	3'	Si(2'')—N(4'')—Si(1 <sup>iv</sup> )	118° 22'	16'
Si(1'')—N(2'')—Si(1'')	117° 16'	3'	Si(2'')—N(4'')—Si(2)	122° 21'	13'
Si(1'')—N(2'')—Si(1'')	117° 16'	3'	Si(2'')—N(4'')—Si(1 <sup>iv</sup> )	114° 27'	16'

La structure de la phase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peut se décrire comme une succession  $ABCD$  de plans structuraux contenant les atomes de silicium. La structure de la phase  $\beta$  (Borgen & Seip, 1961) présente au contraire une succession  $ABAB$  de ces mêmes plans. On s'attendrait donc à ce que le paramètre  $c$  de cette dernière forme soit deux fois moindre. En fait, nous observons que le passage de la forme  $\beta$  à la forme  $\alpha$  ne s'accompagne pas d'un doublement exact du paramètre  $c$ :

$$c(\beta) = 2,911 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c(\alpha) = 5,622 \text{ \AA}.$$

Par rapport à la valeur  $2c(\beta) = 5,822 \text{ \AA}$ , la contraction de  $c(\alpha)$  s'explique par la nécessité de réduire, dans la structure, les espaces inoccupés résultant de l'empilement  $ABCD$ .

### Références

- BORGEN, O. & SEIP, H. M. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, (8), 1789.  
 FORGENG, W. D. & DECKER, B. F. (1958). *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**, 343.  
 HARDIE, D. & JACK, K. H. (1957). *Nature, Lond.* **180**, 332.  
 MARCHAND, R. & LANG, J. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 969.  
 POPPER, P. & RUDDLESSEN, S. N. (1957). *Nature, Lond.* **179**, 1129.  
 RUDDLESSEN, S. N. & POPPER, P. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 465.  
 TURKDOGAN, E. T. & IGNATOWICZ, S. (1957). *J. Iron Steel Inst.* **185**, 200.  
 TURKDOGAN, E. T., BILLS, P. M. & TIPPETT, V. A. (1958). *J. Appl. Chem.* **8**, 296.  
 VASSILIOU, B. & WILDE, F. G. (1957). *Nature, Lond.* **179**, 435.