

## $\alpha$ 型窒化珪素における共有結合と電荷移動-放射光粉末回折と DFT 計算-

(東工大総理工<sup>1</sup>, 三井金属鉱業<sup>2</sup>) ○八島 正知<sup>1</sup>・安東 克明<sup>1</sup>・小松 隆史<sup>1</sup>・田平泰規<sup>2</sup>

連絡先: yashima@@@materia.titech.ac.jp

【緒言】 窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )の優れた機械的性質は Si と N 原子間の共有結合と関係があると考えられるが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の共有結合を回折実験から得られる電子密度により調べた研究は殆ど無い。ここではやや複雑な結晶構造を有する  $\alpha$  型窒化珪素( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ )の放射光粉末回折データのリートベルト解析および電子密度解析について述べる<sup>1)</sup>。

【実験方法】 PF のビームライン BL-4B<sub>2</sub> に設置されている多連装粉末回折計により窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )の放射光粉末回折実験を行った(波長は約 1.2 Å)。得られた粉末回折データをリートベルト法, 最大エントロピー法(MEM), MEM に基づいたパターンフィッティング(MPF)により解析した。密度汎関数理論(DFT)計算により、価電子密度分布と弾性定数を計算した。

【結果・考察】 測定に用いた粉末試料には  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (空間群  $P31c$ )と  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $P6_3/m$ )の 2 相が含まれていた。それぞれの割合は 97.5wt% および 2.5wt%であった。 $\alpha$  型窒化珪素の結晶構造は Si 原子と N 原子からなる AB 層と CD 層が交互に積み重なってできている。これに対応して AB 層と CD 層に 2 次元の共有結合のネットワークが存在している。図 1 に AB 層内( $0.3 < z < 0.7$ )の (a)MEM 電子密度および(b)価電子密度分布を  $ab$  面上に投影した図を示す。実験電子密度(図 1 (a))と理論電子密度(図 1 (b))、それぞれから計算した各原子周りの電子数はほぼ一致した。Si と N 原子間に共有結合が観察される。また、Si 原子から N 原子への電荷移動が見られる。N 原子周りの三角形の電子密度は  $sp^2$  混成軌道を示唆している。AB 層および CD 層ともに共有結合の 2 次元のネットワークを形成し、Si-N 層と同様に積み重なっている。Si-N 間の最小電子密度はおおむね結合距離の増加とともに減少する(図 2)。AB 層と CD 層の間の S-N 結合間の最小電子密度は、AB 層内あるいは CD 層内の最小電子密度よりやや高かった。これは DFT 計算により見積もられた弾性定数の異方性( $C_{33} > C_{11}$ )と対応する。

【文献】 M. Yashima, Y. Ando and Y. Tabira, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 3609 (2007).

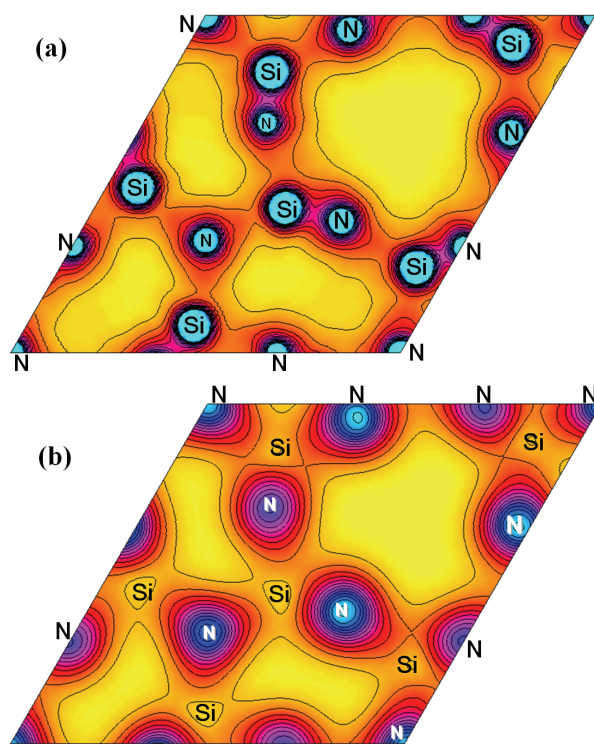


Fig. 1: Projected MEM and valence electron density distributions in  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $0.3 < z < 0.7$ ) obtained through (a) MEM analysis of synchrotron diffraction data and (b) DFT calculations, respectively. Contour lines from 6 to  $40 e\text{\AA}^{-3}$  by the step of  $5 e\text{\AA}^{-3}$ .

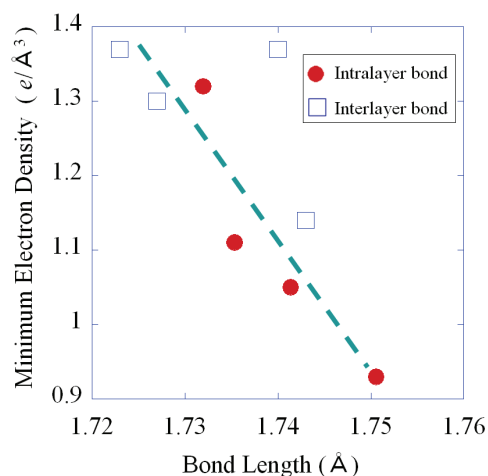


Fig. 2: Relationship between the bond length and the minimum electron density of a bond in  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Filled circle and open square stand for the intralayer and interlayer bonds, respectively. The dashed line is a guide for eyes.