

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. Б. ГАСИЛОВА, М. С. БЕЛЕЦКИЙ и М. И. СОХОР

РАСШИФРОВКА НОВОЙ СТРУКТУРЫ КАРБИДА КРЕМНИЯ SiC VII

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 5 XI 1951)

Все наблюдавшиеся до настоящего времени структуры различных модификаций карбида кремния построены по законам плотной шаровой упаковки. Кристаллы SiC обладают алмазоподобными решетками, в которых каждый атом кремния находится внутри тетраэдра из атомов углерода и наоборот ⁽¹⁾. Вершины тетраэдров направлены по тройной оси симметрии C; основания тетраэдров соседних слоев ориентированы параллельно или антипараллельно, образуя пачки, состоящие из одинаково направленных слоев. Для всех семи известных типов структур кристаллов SiC период $a = 3,08 \text{ \AA}$. Отношение c/a для каждого структурного типа этого соединения определяется числом слоев вдоль оси C.

Систематическая теория плотных шаровых упаковок, разработанная Н. В. Беловым ⁽²⁾, и вывод им восьми возможных для них пространственных групп позволили Г. С. Жданову ⁽³⁾ предложить для характеристики плотной шаровой упаковки числовой символ, дающий полное описание геометрических свойств упаковки, упрощающий классификацию плотных упаковок и облегчающий расшифровку сложных структур, построенных по типу таких упаковок.

Используя числовой символ, Г. С. Жданов установил закономерности строения уже известных структур карбида кремния, систематизировал их на основании этого совместно с З. В. Минервиной и предложил вероятную модель расшифрованной им по рентгенографическим данным Отта структуры SiCV с 17-слойной упаковкой ⁽⁴⁾. Затем этим же методом была определена структура карбида кремния типа SiC VI ⁽⁵⁾.

В результате этого все семь известных структур карбида кремния могут быть представлены в виде комбинации двойных и тройных слоев в следующем виде: SiCI (2·3)3; SiCII 3·3; SiCIII 2·2; SiCIV (4·3)3; SiCV (2·3·3·3·3·3)3; SiCVI (2·3·3·3)3; β -SiC 3·0*.

При изучении фазового состава разнообразных образцов промышленного карбида кремния был обнаружен большой черный кристалл, порошковая рентгенограмма которого показала, что он имеет структуру, отличную от всех семи известных структур. Образец исследовался в медном фильтрованном излучении в камере диаметром 143,5 мм. Расчетные данные полученной рентгенограммы приведены в табл. 1.

Слойность структуры определялась подбором, так как весь образец был истолчен, и поэтому методом вращения нельзя было воспользоваться.

* В 1947 г. Рамсделл сообщил о существовании еще одной ромбоэдрической модификации SiC — 87R. Числовой символ ее упаковки (3·3·3·3·3·3·3·3·2)3 ⁽⁶⁾.

Таблица 1

№№	<i>l</i>	<i>2L</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	№№	<i>l</i>	<i>2L</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
1	ср.	84,9	2,66	1 0 2	39	о. сл.	242,8	1,027	1 0 61
2	ср.	86,3	2,62	1 0 5	40	о. о. сл.	245,6	1,019	2 0 43
3	с.	87,9	2,57	1 0 7	41	о. о. сл.	247,4	1,013	2 0 44
4	о. сл.	88,9	2,55	1 0 8	42	о. о. сл.	249,6	1,007	2 1 1
5	о. с.	90,0	2,52	0 0 27	43	о. о. сл.	250,4	1,004	2 1 5
6	о. сл.	92,4	2,45	1 0 11	44	ср. сл.	251,4	1,001	2 1 7
7	ср. с.	95,5	2,38	1 0 13					2 1 8
8	ср. с.	97,1	2,34	1 0 14					2 1 13
9	о. о. сл.	100,5	2,26	1 0 16	45	ср.	255,8	0,988	2 0 46
10	сл.	106,4	2,14	1 0 19	46	ср.	256,2	0,987	2 1 14
11	ср. сл.	108,6	2,10	1 0 20	47	о. о. сл.	257,6	0,984	2 1 16
12	о. сл.	113,0	2,02	1 0 22	48	о. о. сл.	258,8	0,977	2 1 17
13	о. о. сл.	120,0	1,91	1 0 25	49	ср. с.	261,4	0,973	1 1 54
14	о. о. сл.	122,7	1,87	1 0 26					2 0 47
15	о. о. сл.	127,9	1,79	1 0 28					2 1 19
16	о. о. сл.	130,6	1,76	1 0 29	50	о. о. сл.	264,2	0,966	2 1 20
17	сл.	138,9	1,66	1 0 32	51	о. о. сл.	268,0	0,956	2 1 22
18	ср.	144,5	1,60	1 0 34	52	ср. сл.	271,4	0,948	1 0 67
19	ср. сл.	147,6	1,57	1 0 35	53	о. о. сл.	274,0	0,942	2 1 26
20	о. с.	150,8	1,54	1 1 0	54	ср.	276,4	0,936	1 0 68
21	о. сл.	156,9	1,484	1 0 38	55	о. о. сл.	279,2	0,930	2 1 28
22	ср. с.	163,2	1,433	1 0 40	56	о. о. сл.	282,0	0,924	2 1 29
23	ср. с.	166,4	1,408	1 0 41	57	о. о. сл.	289,0	0,909	2 1 32
24	о. сл.	173,1	1,359	1 0 43	58	ср. сл.	294,2	0,899	2 1 34
25	о. сл.	179,0	1,319	2 0 7	59	о. сл.	297,0	0,894	2 1 35
26	о. с.	180,0	1,313	1 1 27	60	с.	300,2	0,888	3 0 0
27	ср. сл.	183,5	1,291	2 0 13	61	о. сл.	306,0	0,878	2 1 37
				1 0 46	62	о. сл.	312,0	0,868	2 1 38
28	ср. сл.	184,6	1,285	2 0 14	63	ср. с.	313,4	0,864	2 1 40
29	о. сл.	186,9	1,270	1 0 47	64	с.	317,0	0,860	2 1 41
30	ср. сл.	189,1	1,258	0 0 54	65	о. о. ср.	321,2	0,854	2 0 61
31	о. о. сл.	191,0	1,247	2 0 19	66	о. о. сл.	326,0	0,847	2 1 43
32	о. сл.	192,4	1,239	2 0 20	67	сл.	332,2	0,839	2 1 44
33	о. о. сл.	215,5	1,129	2 0 32	68	о. с.	333,8	0,837	3 0 27
34	сл.	220,4	1,107	2 0 34	69	о. сл.	338,0	0,832	2 1 46
35	о. сл.	222,8	1,097	2 0 35	70	сл.	342,8	0,827	2 1 47
36	о. о. сл.	231,0	1,067	2 0 38	71	о. о. сл.	354,0	0,814	2 1 49
37	ср. сл.	236,5	1,048	2 0 40	72	ср.	362,0	0,806	2 0 67
38	ср. сл.	239,5	1,038	2 0 41	73	ср. с.	371,0	0,799	2 0 68

На основании большего сходства рентгенограммы, полученной от образца неизвестной структуры, с рентгенограммами, полученными от SiCI и SiCIV, обладающих ромбоэдрической симметрией, чем с рентгенограммами от SiCII и SiCIII, имеющих гексагональную решетку, мы предположили, что найденный нами образец карбида кремния также имеет решетку ромбоэдрической симметрии.

Согласно Г. С. Жданову, слойность по нормали к плоскости базиса для ромбоэдрических упаковок $n_c = 3n$, где $n = 2m + 1$ ($m = 0, 1, 2, \dots$). Минимальное «свободное» значение n равно 9, так как возможные для ромбоэдрической решетки значения $n = 5$ и 7 принадлежат уже известным структурам.

Теоретические значения межплоскостных расстояний определялись по формуле:

$$d_{hkl} = n_c a \sqrt{\frac{6}{8n_c^2 S + 9l^2}},$$

где a — период идентичности решетки в плоскости базиса $S = h^2 + + hk + k^2$, а h, k, l — индексы граней в гексагональной системе координат.

нат, и сопоставлялись с соответствующими экспериментально найденными значениями d . Вполне удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных значений d получалось при $n_c = 27$, т. е. для $n = 9$.

Исходя из того, что: 1) сумма чисел символа плотной шаровой упаковки должна равняться слойности по кратчайшей трансляции n ; 2) число членов символа должно быть четным и 3) устойчивыми модификациями SiC являются те, у которых пачки одной ориентации состоят из 2 или 3 или 4 элементарных слоев, нами подобран соответствующий числовой символ, удовлетворяющий всем указанным требованиям. Таким символом оказался символ $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 3$, так как это единственная возможность разложения числа 9 на четное число слагаемых 2, 3 и 4.

Примитивная решетка изучаемой структуры определена по данному числовому символу, исходя из того, что для примитивной ромбоэдрической решетки разность толщин слоев различной ориентации

$$\Delta = \sum p_{2m+1} - \sum p_{2m} = 3m \pm 1 \quad (m = 0, 1, 2, \dots).$$

В рассматриваемом случае $\Delta = 4 - 5 = -1$, что подтверждает правильность нашего предположения о том, что решетка исследуемого образца является ромбоэдрической. Правильность подбора числового символа проверена сравнением значений структурных факторов, рассчитанных для плотной упаковки,

Таблица 2

Расчетные данные ($n_c = 27$)		$I_{\text{экс}} 10f$			$I_{\text{экс}} 20f$			$I_{\text{экс}} 21f$						
I_4	I_3	$ F_{\Pi} ^*$	I_1	$I_2 + n_c$	I_3	$I_4 + 2n_c$	I_1	$I_2 + n_c$	I_3	$I_4 + 2n_c$	I_1	$I_2 + n_c$	I_3	$I_4 + 2n_c$
1	26	0,94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	25	2,30	ср.*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	23	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	22	6,48	ср.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	20	18,31	с.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	19	9,80	о. сл.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	17	1,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	16	3,36	о. сл.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	14	34,64	ср. с.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.	ср. с.

* Некоторое несоответствие экспериментально найденных интенсивностей интерференций с расчетом объясняется фактором f_{SI} , роль которого особенно существенна при малых углах рассеяния.

описываемой данным числовым символом, с интенсивностями интерференций на полученной рентгенограмме.

Структурная амплитуда бинарной тетраэдрической структуры SiC с примитивной ромбоэдрической решеткой записывается в гексагональных осях в виде

$$F(h, k, l) = F_p F_n F_m,$$

где F_p — амплитуда базиса ромбоэдрической решетки, F_n — амплитуда плотной упаковки, F_m — амплитуда взаимного сдвига решеток C и Si

$$F_n = \sum_p e^{2\pi i \frac{p}{n_c} l} + \sum_q e^{2\pi i \left(\frac{2}{3} + \frac{q}{n_c}\right) l} + \sum_r e^{2\pi i \left(\frac{1}{3} + \frac{r}{n_c}\right) l}, \quad F_m = f_{Si} + f_C e^{2\pi i \frac{l}{4n}}$$

f_{Si} и f_C — атомные функции рассеяния рентгеновых лучей атомами кремния и углерода; p, q, r — целочисленные параметры, определяющие положение атомов шаровой упаковки, вычисляемые на основании числового символа упаковки; F_p и F_m являются монотонно изменяющимися факторами интенсивности, не зависящими от числового символа, поэтому исключение их из расчета существенно не меняет общей картины распределения интенсивности.

Амплитуда шаровой упаковки F_n является функцией только индекса l . Расчет ее упрощается, так как $|F_n(l_1)|^2 = |F_n(l_2)|^2$ при условии, что $|l_1| + |l_2| = n_c$. Вычисленные на основании числового и буквенного символов упаковки параметры p, q и r имеют следующие значения: $p = 0, 4, 8$; $q = 1, 3, 5, 7$; $r = 2, 6$.

Значения структурной амплитуды плотной упаковки и экспериментальные интенсивности приведены для сопоставления в табл. 2.

Сравнение приведенных данных подтверждает правильность найденного числового символа. Кроме того, удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами и условия погасания для элементарной ромбоэдрической решетки: при $h - k \neq 3m \quad l = 3t$; при $h - k = 3m \quad l \neq n_c t = 27t$; $m, t = 0, 1, 2, \dots$

Из симметрии числового символа упаковки следует, что симметрия самой упаковки $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$. Соответствующие этой упаковке тетраэдрические полярные решетки относятся к пространственной группе $C_{2v}^5 - R3m$.

Таким образом, на основе теории плотных шаровых упаковок и с помощью методов числовых и буквенных символов по одной рентгенограмме от порошка полностью расшифрован впервые встреченный новый тип структуры карбида кремния, названный нами SiC VII.

Найденный числовой символ 2·2·2·3 указывает на то, что различные упаковки SiC могут образовываться не только «порчей» модификации SiC II (4) с символом 3·3, но и на основе модификации SiC III, имеющей символ 2·2.

Исходя из этого, можно предположить возможность существования ряда упаковок SiC, слойности которых n_c разнятся между собой на 12:

$$n_c: \begin{array}{cccc} (2 \cdot 3) 3; & (2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 3) 3; & 2(2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 3) 3; & (2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 3) 3 \\ 15 - \text{SiCI} & 27 - \text{SiC VII} & 39 & 51 \end{array}$$

Всесоюзный научно-исследовательский институт
образов и шлифования

Поступило
16 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Жданов и З. В. Минервина, ЖЭТФ, 15, № 11 (1945). ² Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, изд. АН СССР, 1947.
³ Г. С. Жданов, ДАН, 48, № 1 (1945). ⁴ Г. С. Жданов и З. В. Минервина, ДАН, 48, № 3 (1945). ⁵ Г. С. Жданов и З. В. Минервина, ЖЭТФ, 17, № 1 (1947). ⁶ L. S. Ramsdell, Am. Miner., 32, 64 (1947).