Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. Б. ГАСИЛОВА

НОВЫЕ СТРУКТУРЫ КАРБИДА КРЕМНИЯ. СИСТЕМА ОБОЗНАЧЕНИЙ ТИПОВ SiC

(Представлено академиком Н. В. Беловым 24 XII 1954)

Известные в настоящее время структуры карбида кремния обозначаются следующим образом: β — SiC, SiC I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, 10 H, 51 R_b, 75 R, 84 R, 87 R и сверхпериодичные с числами слоев в периоде ~ 270 и 297 *. Уже из этого перечня видно, что, прежде чем перейти к описанию новых структур, необходимо упорядочить существующую номенклатуру путем введения единой рациональной системы обозначений типов SiC. Главное требование, предъявляемое такой системе,— возможность прочесть в названии типа особенности его структуры.

Для плотно упакованных бинарных тетраэдрических структур, каковыми являются структуры карбида кремния, возможны всего 4 пространственные группы: $R3m$, $C6_3mc$, $C3m$ и $F\bar{4}3m$ (1), причем к последней относится лишь одна трехслойная упаковка кубической симметрии, осуществляемая в β-SiC. Симметрией остальных трех пространственных групп — ромбоэдрической, гексагональной и тригональной — обладают решетки всевозможных типов α-SiC.

Хотя примитивная элементарная ячейка большинства типов ромбоэдрическая, все структуры целесообразнее описывать в гексагональных осях. Все атомы Si и C лежат на трех вертикальных осях симметрии гексагональной элементарной ячейки. В ромбоэдрических структурах атомы расположены одинаково вдоль трех осей, но оси сдвинуты каждая относительно другой на $^1/_3$ периода c; в гексагональных — расположение атомов вдоль шестерной оси отличается от расположения вдоль тригональных осей, сдвинутых на $^1/_2$ периода; в тригональных — порядок расположения вдоль всех трех осей разный. Таким образом, число подобных осей симметрии t в совокупности с числом слоев в периоде по гексагональной оси n_c, указывая основные характеристики структуры, могут служить символом для обозначения данного типа α-SiC. Форма обозначения определяется тем, что n_c/t равно числу слоев в минимальном периоде упаковки, следовательно, такое обозначение дает представление и об общем виде числового символа упаковки.

Итак, оставляя за карбидом кремния с кубической решеткой, аналогичной решетке β-ZnS, наименование β-SiC, мы предлагаем перечисленные выше типа α-SiC называть: SiC 15/3, 6/2, 4/2, 21/3, 51/3 (3)**, 33/3, 27/3, 8/2, 10/1, 51/3 (2), 75/3, 84/3, 87/3, 267/3 (или 273/3), 297/3. Если к этому ряду присоединить еще 3 новые структуры, то общее число известных типов α-SiC оказывается равным 18. Примечательно,

* Японские исследователи, обнаружившие последний тип SiC, нашли, что слойность его 594 (8). Однако это число было получено в результате ошибочной методики расчета лауэграммы и должно быть уменьшено вдвое.

** Так как 51-слойных структур две (333332/3 и 22222223/3), индекс (3) выбран нами для обозначения первой из них, имеющей в основе пачки в 3 слоя, а второй структуре дается индекс (2).

что половина из них открыта за последние 3 года * благодаря применению теории плотных шаровых упаковок для расшифровки и описания структур SiC ([1–4]), созданию их геометрической теории, обобщающей накопившийся к 1947 г. экспериментальный материал в области исследования кристаллов SiC ([5]), и, наконец, развитию и упрощению методов рентгеноструктурного анализа карбида кремния.

Для изучения структуры кристаллов карбида кремния обычно использовались рентгенограммы вращения (качания) или вейссенбергограммы. Недавно были даны примеры полного определения структуры SiC по порошкограмме ([6,7]). Эту задачу можно решить и при помощи лауэграммы, снятой с кристалла по направлению главной кристаллографической оси.

Наиболее интенсивные пятна на лауэграммах всех типов размещаются на трех пересекающихся в центре пленки направлениях. Это отражения от кристаллических зон $\{h0\bar{h}l\}$. При напряжении на трубке 40—45 кв в радиус до $\vartheta \cong 15°$ попадают отражения только первой и второй плоскостей обратной решетки любой из структур SiC (вспомним, что период a у всех структур одинаков). Так как $c^*/a^* = \operatorname{tg}\vartheta$, а $\Delta c^* \sim \Delta \operatorname{tg}\vartheta$, наименьшее из приращений тангенсов для двух последовательных пятен зоны пропорционально одному обратному полупериоду SiCX. Коэффициент пропорциональности получим, отнеся обратный период SiC $^6/_2$ c_0^* к тангенсу угла отражения ϑ_0 плоскостей $\{10\bar{1}1\}$ этой структуры, данные которой хорошо известны. Тогда

$$c^* = 2\Delta \operatorname{tg}\vartheta \frac{c_0^*}{\operatorname{tg}\vartheta_0}.$$

Если определение периода SiCX заменить определением слойности, то формула примет вид

$$n_c = 3\frac{\operatorname{tg}\vartheta_0}{\Delta \operatorname{tg}\vartheta}.$$

Отношение $\operatorname{tg}\vartheta_0/\Delta \operatorname{tg}\vartheta$ может принимать только значения, определяемые тем, что слойности известных и вероятных структур относятся к 6— слойности основного типа как 2/3, 1, 4/3, 5/3 и и т. д., если примитивная ячейка гексагональная, и как 5/2, 7/2, 9/2, 11/2 и т. д.**, если примитивная ячейка ромбоэдрическая. На это же число частей пятна SiCX $10\bar{1}l$, $10\bar{1}l+1$, $10\bar{1}l+2, \ldots$ делят интервал между пятнами $10\bar{1}1$ и $10\bar{1}2$ SiC 6/2, что позволяет непосредственно вычислить слойность SiCX, но лишь после того, как установлен тип ячейки.

Используя указанную методику, мы рассчитали лауэграммы SiC 21/3, 27/3, 33/3 и 51/3 ([3]) и определили структуры новых типов. Один из них дал лауэграмму, характерную для типов SiC ромбоэдрической серии.

Закон погасания для ромбоэдрических структур SiC*** приводит к тому, что последовательными пятнами зоны по одну сторону от центра будут $10\bar{1}l$, $20\bar{2}2l+3$, $10\bar{1}l+3, \ldots$ по другую $-10\bar{1}l \pm 1$, $20\bar{2}(2l \pm 1)+3, \ldots$, т. е. интервал между двумя соседними пятнами отвечает $^3/_2 c^*$, а разность тангенсов ϑ_{2l+3} и ϑ_l, ϑ_{l+3} и ϑ_{2l+3} равна $3\Delta \operatorname{tg}\vartheta$. При совмещении правого и левого лучей зоны создается чередование интервалов, отвечающих обратному периоду и полупериоду.

---

* Для открытия первых 9 типов потребовался 40-летний период!

** В этом ряду возможны и целые числа. Единственный пример—14, для SiC 84/3.

*** При $h-k \neq 3m$. $h-k+l \neq 3t$; $m, t = 0, 1, 2, \ldots$

Вычисленное по данным полученной нами лауэграммы среднее из приращений на полупериод от ближайшего к центру пятна до $\vartheta = 15°14'$ оказалось равным 0,0136; при $\vartheta_0 = 10°0'$

$$\frac{\operatorname{tg}\vartheta_0}{\Delta \operatorname{tg}\vartheta_{ср}} = \frac{0{,}176}{0{,}0136} = 12{,}99;\ n_c = 13 \cdot 3 = 39.$$

Следующий этап анализа — определение числового символа, которым описывается структура,— осуществляется путем сравнения интенсивностей отражений первого порядка на лауэграмме со значениями структурного множителя для возможных символов, в данном случае 222223 и 3334. Индицирование пятен производится очень легко, если исходить из того, что отражения $\left\{20\bar{2}\,\frac{n_c}{3}\right\}$ всех структур направлены под одним и тем же углом $\vartheta = \vartheta_0$. При $n_c = 39$ положение пятна $10\bar{1}1$ SiC 6/2 должно занимать пятно $20\bar{2}13$.

Таблица 1

$hkil$	$I_{виз}$	$[F_п]^2$—3334	$[F_п]^2$—222223	h	$I_{виз}$	$[F_п]^2$—3334	$[F_п]^2$—222223
$0\bar{2}2\ 11$	сл.	9,3	19,1	$0\bar{2}2\ 17$	о. сл.	0,9	5,2
$20\bar{2}\ 13$	о. сильн.	81,0	1,0	$20\bar{2}\ 19$	сильн.	39,4	83,3

Табл. 1 показывает, что исследуемый кристалл представляет собой структуру (3334) 3 — тип SiC 39/3 ([3]).

Второй новый тип SiC дал лауэграмму шестерной симметрии. Структуры с гексагональной примитивной ячейкой при $h - k \neq 3m$ или не имеют систематических погасаний, или отсутствуют пятна с индексом $l = n_c t$, если n_c кратно 3, причем такие l выходят за границу $\vartheta = 15°$. Следовательно, порядок индексов ритмически расположенных пятен зоны $\{10\bar{1}\,l\}$, $\{20\bar{2}2l + 1\}$, $\{10\bar{1}\,l + 1\}$ и приращение $\operatorname{tg}\vartheta$ при переходе от одного отражения к близлежащему соответствует непосредственно обратному полупериоду SiCX. Слойность исследуемого типа равна 16, так как $\Delta \operatorname{tg}\vartheta_{ср} = 0{,}033$, а $^{0{,}176}/_{0{,}033} = {}^{16}/_{3}$.

При четной слойности под одним и тем же углом направлены отражения $\left\{20\bar{2}\,\frac{n_c}{2}\right\}$, значит, пятну, совпадающему с пятном $20\bar{2}3$ SiC 6/2, надо приписать индексы $10\bar{1}4$.

Дальнейшее индицирование производится при помощи сечения максимальной сферы отражения и совмещенных обратных решеток SiC 6/2 и нового типа. Однако лауэграмма такого сравнительно низкослойного типа не дает достаточно надежных данных для выбора числового символа, потому что присутствует мало отражений первого порядка. Интенсивности пятен с l от 1 до 15 были оценены нами по рентгенограмме качания вокруг оси c кристалла *.

Шестикратную дифракционную симметрию показывают все структуры SiC пространственной группы $C6\,mc$ и, вследствие особого расположения атомов Si и C, те структуры группы $C\bar{3}m$, симметрия

* По такой рентгенограмме можно определить слойность кристалла, не прибегая к ее расчету. Отражения $\{11\bar{2}\,n_c\}$ занимают одно и то же положение на рентгенограмме качания любой структуры SiC ($c/n_c = h$ — высоте одного слоя упаковки). Число слоевых линий, включая ту, на которой лежат эти пятна, равно n_c данной структуры. У ромбоэдрических структур на каждой третьей слоевой линии пятен нет.

упаковки которых (из одного сорта атомов) $C6m2$. Отсюда вероятными числовыми символами для 16-слойного типа являются символы 332332, 224224, 332233 и 224422. Сравнение наблюдаемых интенсивностей отражений с расчетом структурного множителя позволило с уверенностью заключить, что числовой символ изучаемой структуры 332233, следовательно, этот тип должен быть обозначен 16/1.

Слойность еще одного нового типа SiC равна 24. Определение числового символа затрудняется тем, что этот тип обнаружен только в сростках. Повидимому, символ его состоит из четырех 3 и шести 2. Все остальные возможности разложения числа 24 на четное число составляющих двоек, троек и четверок не удовлетворяют наблюдавшимся до сих пор закономерностям чередования пачек в структурах SiC.

Ленинградский институт
точной механики и оптики

Поступило
12 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. С. Жданов, З. В. Минервина, ЖЭТФ, **15**, в. 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, З. В. Минервина, ДАН, **48**, № 3 (1945). [5] Г. С. Жданов, З. В. Минервина, ЖЭТФ, **17**, в. 1 (1947). [6] Е. Б. Гасилова, М. С. Белецкий, М. И. Сохор, ДАН, **82**, № 1 (1952). [7] Е. Б. Гасилова, М. И. Сохор, ДАН, **82**, № 2 (1952). [8] G. Honjo, S. Mijake, C. Tomita, Acta Cryst., **3**, 396 (1950).