

两种新的SiC高层多型体——417R和453R*

郭常霖
(中国科学院)

提 要

本文根据倒易点阵原理,详细分析了碳化硅劳埃照相中各种SiC三方多型体斑点和SiC基本类型6H斑点间的相互配置关系.这种关系共总结出不外乎十二种.本文提出利用这种关系,以及两6H类型斑点(*h*0*l*)间未知三方多型体的斑点数目,来计算未知多型体类型层数的方法.

利用这一方法,对在实验室条件下以升华法制备的若干碳化硅单晶体进行了分析,发现了两种同时与6H类型连生的新的碳化硅高层多型体417R和453R.其空间群为 $R3m(C_{3v}^2)$,点阵参数以六方晶胞表示时为

$$417R: a_H = 3.0806 \text{ \AA}, c = 1050.7 \text{ \AA}, z = 417;$$

$$453R: a_H = 3.0806 \text{ \AA}, c = 1141.4 \text{ \AA}, z = 453.$$

以三方晶胞描述时则为

$$417R: a_R = 350.4 \text{ \AA}, \alpha = 30.4', z = 139;$$

$$453R: a_R = 380.6 \text{ \AA}, \alpha = 27.8', z = 151.$$

一、引 言

碳化硅是典型的多型性化合物.理论上 α -SiC可能存在无限多稳定的多型体,现在已发现的达三十多种,新的类型在不断发现中.通常所遇到的高温稳定类型为6H^[1],有时遇到15R, 21R,其余均属罕见.已发现的类型中,堆垛层数最高的达594层,*c*轴周期高达1496.6 Å^[1].

通常可以把 α -SiC的结构看作为硅原子的最密堆积,其所形成的四面体空洞中有一半为碳原子所占据,因而各多型类型的*a*轴周期都相同($a = 3.0806 \text{ \AA}$),*c*轴周期有一共同的单位:密堆积层的高 $h = 2.5196 \text{ \AA}$ (图1).

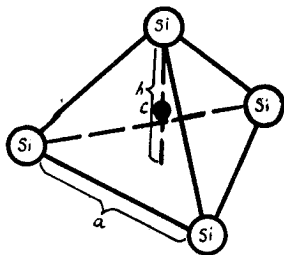


图1 球体密堆积理论中SiC的硅四面体

α -SiC所属的空间群有三种: $C6mc$, $R3m$ 和 $C3m$.因而碳化硅多型体间的区别首先在于对称类型、堆垛层数,近来还发现具有相同对称类型和堆垛层数,因而晶胞参数相同的碳化硅多型体(如51R)具有不同的晶体结构.

碳化硅晶体结构的X射线研究早在1915年就开始了^[2].早期研究对象是低层数常见类型,如6H, 15R, 21R和33R,用晶体形态学和腐蚀图形就能确定对称类型和轴比^[3].粉末

* 1962年12月25日收到.

1) α -SiC多型体符号习惯上用Ramsdell^[4]符号,数字表示一个晶胞中密堆积层的层数,字母代表对称类型,*H*表示六方、三方对称,*R*表示菱面体对称.

X射线衍射法在早期鉴定常见低层类型及定量分析工作中曾起过一定的作用。最近十年中所发现的二十个以上的多型砂为层数相当高的类型,如三方多型141R, 168R^[4], 174R^[5], 192R^[6], 393R^[4]和594R以及六方类型27H^[7], 33H, 48H, 78H^[4], 54H和66H^[8]。而且,碳化硅晶体通常处于多种多型体连生的状态中,大多数多型与6H连生。在这种情形下,晶体形态学和X射线粉末法的研究遇到了很大的困难。

α -SiC 通常生长成片状,其基底面为(0001)面。入射线垂直于基底面的劳埃照片给出明显的三方和六方对称衍射花样。比起其他X射线方法,斑点较为稀疏^[9]。鉴于各多型体结构的相似,各多型的劳埃斑点必具有确定的联系^[9,10],分析起来比较容易。而且,劳埃法中样品的处理和调节方便,不象粉末法那样需将极硬的碳化硅打碎处理^[11]及象振动法^[5,7]那样麻烦的调准,这对大量的分析工作是很有利的。由于这些优点,在碳化硅类型的鉴定和多型体连生规律的研究中,劳埃法应占有重要的地位。

从已有事实看来,碳化硅各种多型结构的形成是具有其规律性的。目前已发现的多型还不多,结构已测定的则更少(24个),所以碳化硅多型的结构是否都能按某些简单的规律(如结构系列判别法^[4]和按晶体生长的位错理论出发的判别法^[12])还是一个值得探讨的重要问题。因而发现新的多型体并鉴定其结构,对阐明碳化硅的生长规律、多型性理论和连生规律将有一定的意义。

二、碳化硅高层类型的劳埃法分析

鉴定碳化硅多型体的劳埃法现有三种。对层数不太高的类型可采用类型标志图或指标尺方法^[9,13],但为了得到可靠的结果,必须利用衍射几何关系进行精确计算后作图^[13]。第二种方法是 Гасилова 的正切增量算法^[10]。这两种方法对于大于一、二百层的类型都不能得出可靠的结果,而后一种方法在遇到数种多型体连生时就无能为力了,而这种现象在SiC中恰好是很普遍的。对于高层类型, Mitchell^[4], Honjo 等^[1]曾根据6H类型(101)点¹⁾至(102)点之间未知类型的点数来确定层数。但由于6H(h0l)点间的高层类型点往往很弱,甚至看不见,而6H斑点附近的高层类型点很强,因此6H点与邻近高层类型点的相对配置关系很清楚,而6H两点间点数有时不易肯定。如果点间关系遵从的规律不事先确定,则高层类型的层数往往不能肯定,很易引起几层到十几层的误差。

以下我们提出一种确定碳化硅高类型层数的方法。多数高层类型与6H连生,而且它们的斑点间配置关系应存在一定的规律。这种点间关系用倒易点阵原理较易于说明。

图2中CD为圆柱形底片,O为晶体,6H倒易点阵标以相应的密勒指数。(106)点实为消光点,但为明确起见仍列入图中。 FG_6 是(100)到(106)倒易阵点列的比例放大象。 G_1 对应于(101),其劳埃斑点为 L_1 。

设某一三方高层类型的层数为 x (按习惯,此类型可称为 xR 类型或简称为 xR ,以下同),其最靠近6H第 m 点(记为 G_m)两边的点为第 n 点及第 $n+1$ 点[图上(A)及(B)]²⁾。 x , m 和 n 都是整数(一般的 m 可为简单分数),三方类型的 x 为3的倍数。

1) 为了简单起见,下面约定将6H类型劳埃照片上的(hkl)斑点简称为6H的(hkl)点,其余类推。并把某类型的劳埃斑点简称为该类型的点。

2) 特殊情形下第 $n+1$ 点与6H点重合,此时B则为第 $n+2$ 点。

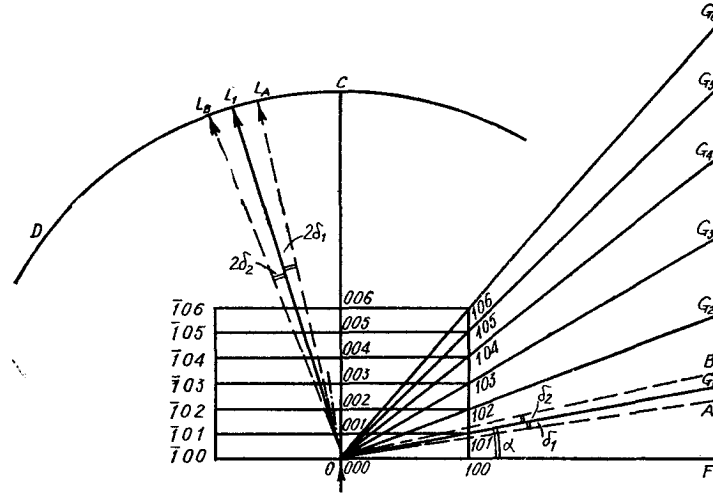


图2 SiC 的倒易点阵和 6H、高层类型点在倒易点阵、圆柱形底片上的关系

主晶带(指数 $k = 0$ 的晶带)的正向半直线(指 $l > 0$ 的那一半)应有下式(图 3):

$$FA = [3(n-1) + 1] \cdot \frac{a}{x},$$

$$FB = [3(n-1+1) + 1] \cdot \frac{a}{x},$$

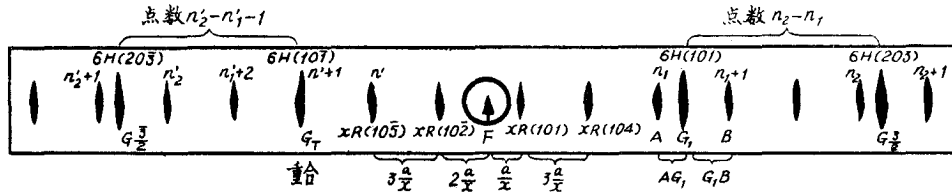


图3 与 6H 连生的三方类型主晶带直线上斑点的分布和关系。
短綫代表未知三方类型 XR 的点,长綫代表 6H 的点

其中 $a = FG_6$ 。这是由于三方类型的消光规律,正向半直线上点指数 $l = 3n + 1$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$),负向半直线上 $l = 3n + 1$ ($n = -1, -2, -3, \dots$)。正向第一点距原点 F 为 $\frac{a}{x}$,负向第一点距原点为 $2\frac{a}{x}$,其余任意两邻近点间距均为 $3\frac{a}{x}$ 。

正向半直线上点的关系如下。因 $G_m F = m \frac{a}{6}$, $AB = 3\frac{a}{x}$, $AG_m \leq 3\frac{a}{x}$, $BG_m < 3\frac{a}{x}$, 所以

$$\begin{aligned} m \frac{a}{6} - [3(n-1) + 1] \frac{a}{x} &\leq 3\frac{a}{x}, \\ [3(n-1+1) + 1] \frac{a}{x} - m \frac{a}{6} &< 3\frac{a}{x}. \end{aligned} \quad (1)$$

化简后为

$$mx - 6(3n - 2) \leq 18,$$

$$6(3n + 1) - mx < 18.$$

因此 n 应符合条件

$$\frac{mx - 6}{18} + 1 > n \geq \frac{mx - 6}{18}. \quad (2)$$

6H 第 m 点将 xR 最靠近它的两点划分为二部分之比为

$$\frac{AG_m}{G_mB} = \frac{mx - 6(3n - 2)}{6(3n + 1) - mx}. \quad (3)$$

负向半直线相应于(1)式的条件为

$$m \frac{a}{6} - 3[(n' - 1) + 2] \frac{a}{x} \leq 3 \frac{a}{x},$$

$$[3(n' - 1 + 1) + 2] \frac{a}{x} - \frac{m}{6} a < 3 \frac{a}{x}.$$

相应于(2),(3)两式的有

$$\frac{mx - 12}{18} + 1 > n' \geq \frac{mx - 12}{18}, \quad (4)$$

$$\frac{A'G_m}{G_mB'} = \frac{mx - 6(3n' - 1)}{6(3n' + 2) - mx}. \quad (5)$$

利用这些关系求出接續的各种层次(x 每隔三层¹⁾)三方类型在 6H (105) 点以下的数
据,其中包括 $h = 2$ 的点 (这时令 $m = \frac{l^{(2)}}{2}$, 以上关系同样适用)。数据显出明显的周
期性。

显然, 6H 点与 xR 点相互配置关系的重复周期性要求下列三种数值和关系: 与每一
6H 点相应的 n 值, 6H 点与 xR 点的相对关系以及两 6H 点間 xR 的点数, 全部具有周期
重复的性质。我们将在附录一中証明上述三种数值的重复周期性, 而且証明它們的周期
是一致的。

当計入 6H 的 $h = 2$ 的点时, 构成每一类型特征的这些关系数值整体的重复周期将
为十二种类型。因而“点間关系”被归納为如表 1 的十二类, 并称为第 0 种关系、第 I 种关
系等等。第二周期类型与第一周期相应类型的 $\frac{AG_m}{G_mB}$ 关系完全相同, 但对应的两 6H 点
間 xR 的点数多 1。利用关系表 1 求 xR 类型层数的公式为

$$x = 36w + 3z, \quad (6)$$

式中 w 为劳埃照片上两相邻 6H 点間 xR 的点数与表中相应的点数基数之差, z 为照片上
所表現出的 xR 与 6H 的点間关系所属的关系号数。

反之, 利用(6)式亦可預先求出任何三方类型所属的关系号数及各对相邻 6H 点間 xR
的点数, 从而可以事先确定該三方类型斑点和 6H 斑点在照片上的关系。

1) 为了关系表的規律性, 計入了其中一些理論上认为可能不存在的类型。

2) 广义的 m 可等于 $\frac{l}{h}$, 这时本文各式可推广至 6H 所有的 ($h0l$) 点。

实验中为了获得较多的点间关系数据,最好采用圆柱形照相机拍摄劳埃照片,这时晶体调准到使照相上的一条主晶带斑点直线与圆柱底片的圆周线平行。很容易证明,在某一种类型与 $6H$ 的点间关系内部同样有着周期的关系。如 $6H(10\bar{5}) \rightarrow (10\bar{1})$ 的点间关系与 $(101) \rightarrow (105)$ 的点间关系相同(见表1), $(107) \rightarrow (10,11)$ 的点间关系又与 $(101) \rightarrow (105)$ 的全同,等等。因此三方 SiC 与 $6H$ 的基本点间关系在表1中已全部包括进去了。这样,实验数据只需要包含 $(10\bar{5}) \rightarrow (105)$ 的点间关系就足够了。

虽然以上点间关系是倒易点阵列 FG 中阵点的关系,并非照片上斑点间的关系,但在附录二中将证明两者的误差是相当小的,特别在高层类型(大于一百层)中实际上可忽略不计。此外,对于一定的 m ,比例关系只有为数有限的几种,因而这一方法可以有效地应用于绝大多数类型的分析中(除 x 为三四十层以下,但这样低的层次很容易用标志图^[13]确定)。

当许多位于 $6H$ 两点间的 xR 点不全部出现因而点数不能肯定时,可以根据 xR 点平均间距的大致数值或标有 $6H$ 参考点位置的准确标志图^[13]加以估计,然后用关系表确定层数。

所有的方法都要求事先确定在一定的实验条件下 xR 点中是否包含有 $h=2$ 的点。在一般条件下(管电压45千伏),高层类型(一百多层以上)除了 $6H$ 点附近的一些 $h=2$ 的点外,其余的均不会出现。倘若这一点判断错误,将引起鉴定结果的极大错误。如 Гасилова^[10] 曾多次断言 Нонжо^[11] 所发现的 594 R 系 297 R 之误,但实质上是因为 Гасилова 把照片中的 xR $h=1$ 的点误作为 $h=2$ 的点而造成的错误。在遇到层数较低的多型体时,可以降低管电压(20千伏以下),并稍倾斜晶体,使许多 $h=2$ 的倒易阵点逸出反射球之外,而位于 $6H(203)$ 点之前的 $h=2$ 的斑点完全消失,以此进行检核。

符合表1奇数关系的类型不会受到 $h=2$ 点的“干扰”。奇数关系的 $6H$ 正向 (101) 点 $\frac{AG_m}{G_mB}$ 的关系为 $\frac{1}{6} : \frac{5}{6}$; $\frac{5}{6} : \frac{1}{6}$ 或 $\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$ 。若构成这些关系时有 $h=2$ 的点的影晌,则 $h=1$ 的点应构成相应的关系: $\frac{7}{12} : \frac{5}{12}$; $\frac{1}{12} : \frac{11}{12}$; $\frac{11}{12} : \frac{1}{12}$; $\frac{5}{12} : \frac{7}{12}$; $\frac{3}{4} : \frac{1}{4}$ 和 $\frac{1}{4} : \frac{3}{4}$ (图4),而这些关系并不会存在于 $m=1$ 点的附近。

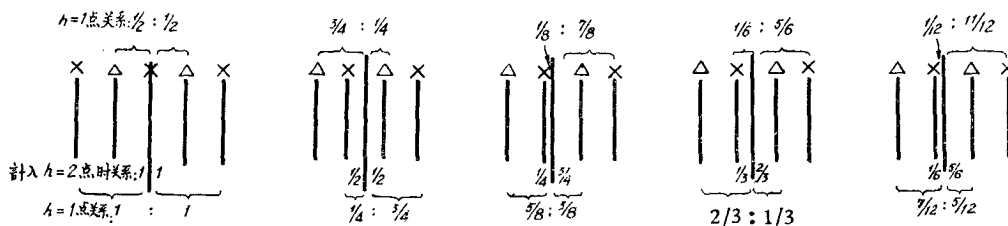


图4 三方类型含 $h=2$ 点时与 $6H$ 点间(长线)的关系(中行字)及真正的 $h=1$ 的点与 $6H$ 点间关系的比较 ($\Delta, \times$ 表示 $h=1$ 点的二组组合)

表2列出了假定有 $h=2$ 点存在时真正属于 $h=1$ 点的关系。

上述这种点间关系法同样可用于以振动法和外森堡法鉴定碳化硅多型类型的工作中。如适用于沿 c 轴的振动照片上 $10\bar{1}$ 列斑点的关系和沿 a 轴的外森堡照片上 $10\bar{1}$ 的 ν

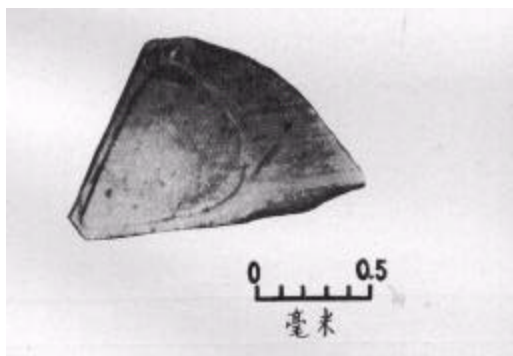
表 2 不計及三方类型 $h = 2$ 点及計及了 $h = 2$ 的点时 $\frac{AG_m}{G_mB}$ 的关系

考虑了 $xR, h = 2$ 点时关系号数 z	0		II		IV		VI		VIII		X	
考虑了 $xR, h = 2$ 点时 w 的奇偶	奇	偶	奇	偶	奇	偶	奇	偶	奇	偶	奇	偶
只計及 $xR, h = 1$ 点时关系号数 z	VI	0	VII	I	VIII	II	IX	III	X	IV	XI	V

形曲綫上斑点的关系,但不計入表中 $h = 2$ 点的关系(因而关系只有六种了)。在高层类型中, 10I 等列斑点排列得异常紧密,利用本文方法求出相应于 6H 每一点高层类型的 n 就可以标定邻近 6H 点的 xR 斑点指标,由此出发可方便地定出所有点的指标。这种指标化的方法对于高层碳化硅来說是比較准确而簡便的。这在碳化硅的結構分析工作中可以得到应用。

三、417 R, 453 R 碳化硅新类型的鉴定

在实验室条件下,用升华法生长出的碳化硅单晶中發現有层数很高的类型。样品之一 A-17 为一大約 0.9×1.3 毫米、厚約 0.3 毫米、蓝色透明的片状晶体。晶体大致呈截角三角状,其上未粘附其他晶粒或杂质顆粒(图 5),但仅有一晶稜完整,其余各稜均已破碎。晶体在約 800°C 的熔融氫氧化鉀中腐蝕一分半鐘后,上、下基底面(0001)均出現腐蝕坑,但上底面为三角形平底,下底面腐蝕坑則呈尖底六角形(图 7,图 8)。

图 5 A-17 晶体的照片 $\times 29$ 图 6 A-17 晶体的平板劳埃照片。Fe 靶, 40 千伏, 10 毫安, 12 小时。 c 軸平行于入射綫。样品到底片距离 6.5 厘米

从該样品的平板劳埃照片(图 6)首先确定,晶体中除了含有 6H 类型外,还含有一种层数极高的三方类型。用直径为 153 毫米的圓筒照相机摄取了很好的劳埃照片(图 9)。照相条件为 Mo 靶, 30 千伏, 15 毫安, 22 小时, c 軸平行于入射綫, b 軸平行于照相机圓筒軸。图 9 的各部分放大照片見图 10 到图 14。

从圓柱形底片的劳埃照片中可清晰地看到两种有規律排列着的高层类型点系。其中一种点系較強,它們的点在五个 6H 二点区間中可以清清楚楚地数出。 xR 点与 6H 点間关系到 6H (105) 为止都很清楚。这些数据列于表 3 及放大照片中。从表 1 不难看出,这一多型体是属于第 VII 种关系。6H 两任意点間 xR 的点数与表 1 中对应的点数基数之差都为 11,利用(6)式求出 $x = 417$ 。另一种高层点稍弱,但从所有这些点与前一多型体

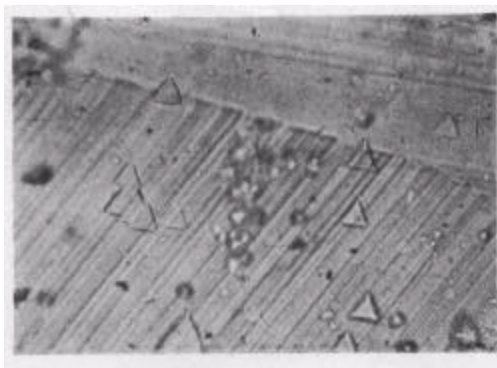


图7 A-17 晶体(0001)面腐蚀照片, $\times 400$, 聚焦于上底面, 可看到明显的三角形蚀坑。周围聚焦不清晰者为下底面的六角形蚀坑

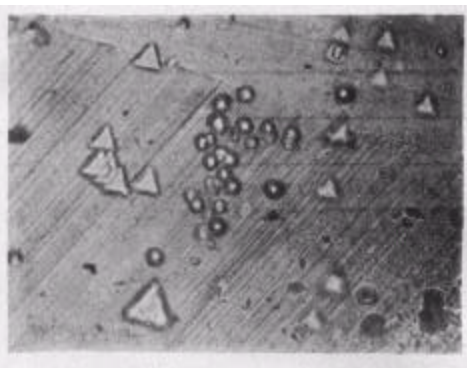


图8 A-17 晶体腐蚀照片, $\times 400$, 部位同图 6, 但聚焦于下底面, 可看到角稍圆的六角形尖底腐蚀坑

417 R 距离有规律的变化很容易判定所有点的位置(如放大照片所示)。从数据可知亦为第 VII 种关系, 但点数都比 417 R 多 1, 即 $W = 12$, 所以层数为

$$x = 36 \times 12 + 3 \times 7 = 453 \text{ 层.}$$

因而, 这是碳化硅的两种新的三方多型体, 其 c 轴周期之长仅次于 Honjo 等所发现的 594 R ^[1]。由于它们所属的关系数为奇数, 不会因 $h = 2$ 点的干扰而产生错误, 因此这两种新类型的层数是可以肯定的。

新类型的空间群是 $R3m (C_{3v}^3)$, 点阵参数用六方晶胞表示时 c 轴为

$$417 R: \quad c = 417 \times 2.5196 = 1050.7 \text{ \AA},$$

$$453 R: \quad c = 453 \times 2.5196 = 1141.4 \text{ \AA}.$$

用三方晶胞表示时为

$$417 R: \quad a_R = 350.4 \text{ \AA}, \quad \alpha = 30.4',$$

$$453 R: \quad a_R = 380.6 \text{ \AA}, \quad \alpha = 27.8'.$$

表3 三方新类型 417 R 与 6 H 类型的点间关系数据

6 H 负向点指数		10 $\bar{1}$	20 $\bar{3}$	10 $\bar{2}$	20 $\bar{5}$	10 $\bar{3}$	20 $\bar{7}$	10 $\bar{4}$	20 $\bar{9}$	10 $\bar{5}$
点间距离(毫米)	$A'G_m$	0.56	0.10	0.61	0.25	0.67	0.32	—	0.42	0.07
	G_mB'	0.59	1.04	0.33	0.70	0.15	0.44	—	0.33	0.32
点间关系	$A'G_m$	$\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$	$\frac{1}{12} : \frac{11}{12}$	$\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$	$\frac{1}{4} : \frac{3}{4}$	$\frac{5}{6} : \frac{1}{6}$	$\frac{5}{12} : \frac{7}{12}$	1:1	$\frac{7}{12} : \frac{5}{12}$	$\frac{1}{6} : \frac{5}{6}$
	G_mB'									
6 H 两点间点数		12		11		12		11		12
6 H 正向点指数		101	203	102	205	103	207	104	209	105
点间距离(毫米)	AG_m	0.94	0.52	—	0.53	0.16	0.65	0.25	0.39	—
	G_mB	0.20	0.60	—	0.36	0.68	0.20	0.55	0.04	—
点间关系	AG_m	$\frac{5}{6} : \frac{1}{6}$	$\frac{5}{12} : \frac{7}{12}$	1:1	$\frac{7}{12} : \frac{5}{12}$	$\frac{1}{6} : \frac{5}{6}$	$\frac{3}{4} : \frac{1}{4}$	$\frac{1}{3} : \frac{2}{3}$	$\frac{11}{12} : \frac{1}{12}$	—
	G_mB									
6 H 两点间点数		12		12		12		12		12

注: 间距测定误差为 ± 0.02 毫米。

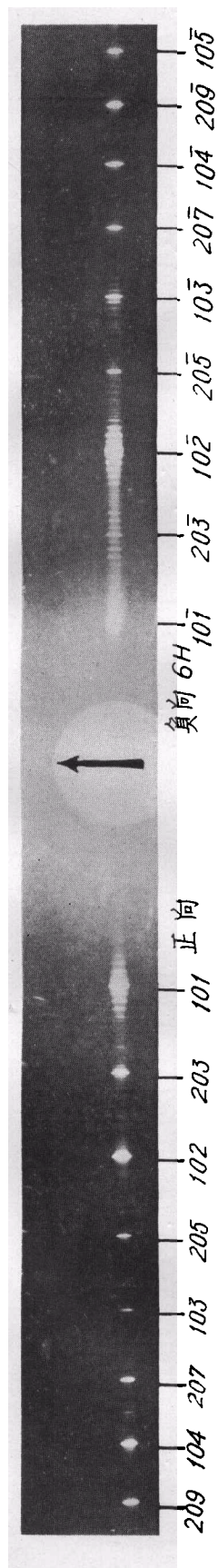


图 9 A-17 晶体的圆柱形劳埃照片. Mo 靶, 照相机直径 153 毫米

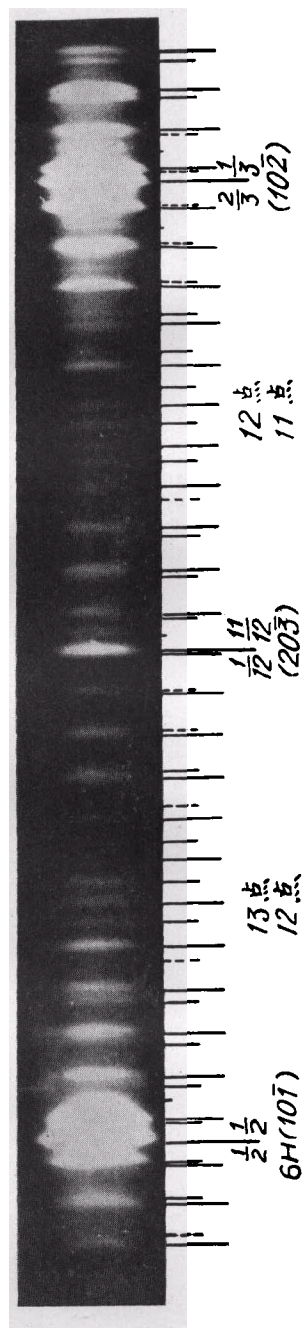


图 10 图 9 的局部放大(约 5 倍). 从 6H 负向(101)到(102)

图 10—图 14 的符号: 短线——453 R, (101) 点; 短虚线——未能分辨的 453 R (101) 点; 中长线——417 R, (101) 点; 中长虚线——未能分辨的 417 R (101) 点; 长线——6H (101) 及 (201) 点; 圆点——417 R, (201) 点; 三角形△——6H (401) 点



图 11 图 9 的局部放大(约 5 倍). 从 6H 负向(102)到(207)

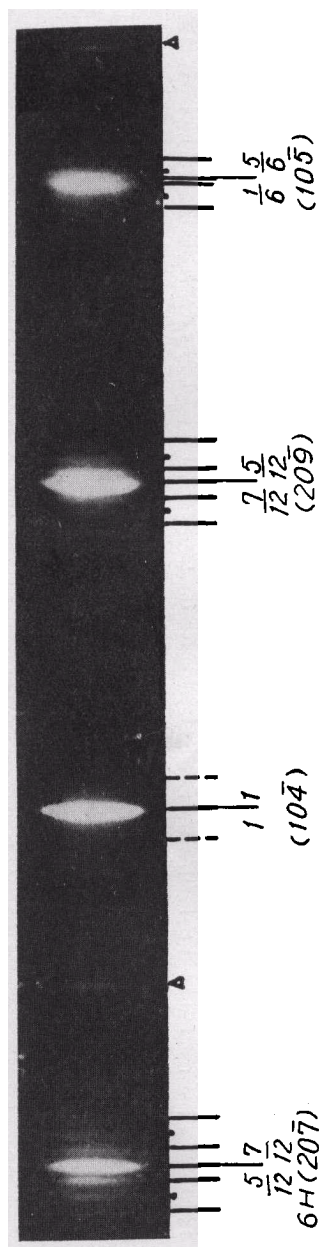


图 12 图 9 的局部放大(约 5 倍). 从 $6H$ 正向 $(20\bar{7})$ 到 $(10\bar{5})$

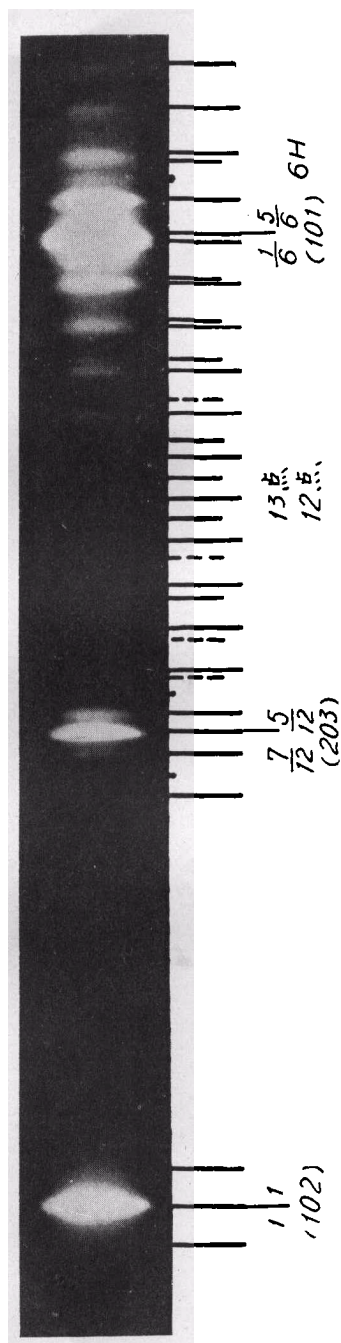


图 13 图 9 的局部放大(约 5 倍). 从 $6H$ 正向 (101) 到 (102)

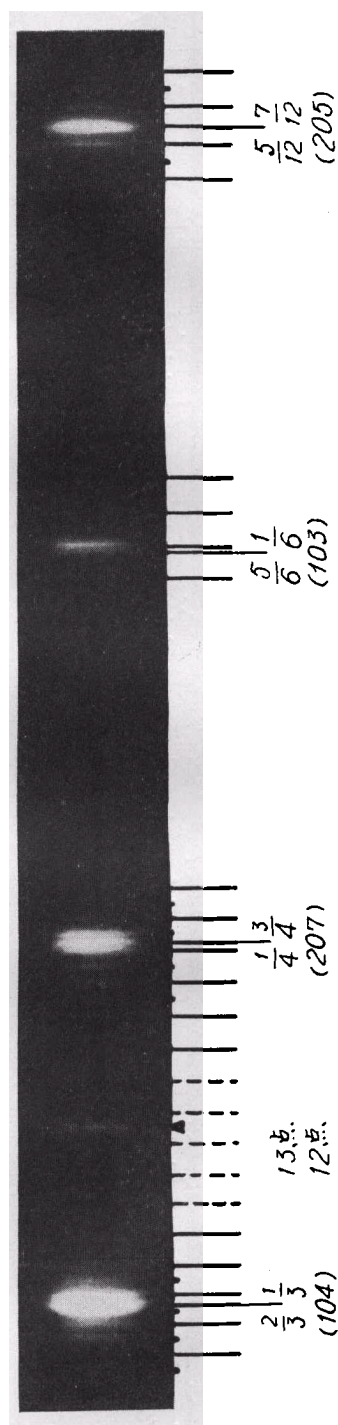


图 14 图 9 的局部放大(约 5 倍). 从 $6H$ 正向 (205) 到 (104)

四、結 語

鉴定碳化硅多型体和研究碳化硅多型体連生的最有效的方法是 X 射线劳埃法。但現有的利用指标尺或标志图的方法只适用于鉴定层数很低的多型体。本文提出的劳埃斑点的点間关系和点数关系法可以有效地用于确定与 6H 类型連生的高层三方多型体的层数, 从而确定該多型体的晶胞参数。这一方法同样适用于以振动法和外森堡法照片分析多型体及对密集的斑点进行指标化的工作中。

碳化硅是多型性物質典型的代表, 連生現象相当普遍, 堆垛无序現象經常发生, 因而在多型性理論、晶体生长理論和連生規律等方面的研究中, 碳化硅都不失为一种較理想的研究对象。发现碳化硅新多型体并确定其結構, 对了解上述理論和規律无疑具有重要的意义。

用本文提出的点間关系法鉴定了若干碳化硅单晶体, 发现了两种新的碳化硅三方高层多型体 417 R 和 453 R。新类型的空間羣为 $R3m(C_{36}^5)$, 点陣参数用六方晶胞表示时为

$$417 R: a_H = 3.0806 \text{ \AA}, c = 1050.7 \text{ \AA}, z = 417;$$

$$453 R: a_H = 3.0806 \text{ \AA}, c = 1141.4 \text{ \AA}, z = 453.$$

用三方晶胞表示时为

$$417 R: a_R = 350.4 \text{ \AA}, \alpha = 30.4', z = 139;$$

$$453 R: a_R = 380.6 \text{ \AA}, \alpha = 27.8', z = 151.$$

参加实验工作的还有唐士鑫同志。本工作承譚浩然同志帮助并仔細审閱了原稿全文, 提出了寶貴的修改意見, 謹致謝意。

附 录 一

n 及两 6H 点間 xR 点数重复規律的証明。

由(2)式知, n 的数值为 $y = \frac{mx - 6}{18}$ 的数值的整数部分加 1 (n 为整数)。两相邻类型 y 值之差 Δy 未超过 1 时 n 值不变, 且

$$\Delta y = \frac{m(x+3) - 6}{18} - \frac{mx - 6}{18} = \frac{m}{6}$$

对一固定之 m 值为一常数。因此, 某一 m 值下, n 随层数的增加是有規律的。如对 $m=1$, n 每隔 6 个类型增加 1。对 $m = \frac{5}{2}$ 为先隔三个增加 1, 然后隔两个增加 1, 再隔两个增加 1, 再隔三个增加 1, 隔两个增加 1, 这样才完成一变化周期。用下列符号表示这一周期:

层数类型	483	480	477	474	471	468	465	462	459	456	453	450
$m = \frac{5}{2}$ 的 n	67	67	66	66	66	65	65	64	64	63	63	63
符 号	← 2	←	3	←	2	←	2	←	3	←		

一个周期

符号中数字表示相隔多少类型 n 仍相同, 向左的符号代表 n 的数字在层次增加时增加 1.

显然, n 变化规律的周期从这一符号看为 Δy 的分母数值. 设 n 每隔 p 类型排列次序 (用上述符号) 重复一次, 且 n 值经过一周期后增加 S , 则

$$p \cdot \Delta y = S,$$

所以

$$p = \frac{6}{m} S. \quad (7)$$

三方类型层数依次递增时, AG_m 和 G_mB 两段长度的比例关系亦有规律地重复, 与 n 情形类似, 它对不同的 m 不同. 如对 $m=1$ 为相隔六个类型重复一次, 对 $m=\frac{5}{2}$ 则为十二个. 当计及 $6H$ 类型 $h=2$ 的点后, 最大的重复周期为十二个类型. 设对某一 m 值, $\frac{AG_m}{G_mB}$ 隔 q 个三方类型重复一次, 且 n 增加了 t , 则

$$\frac{m(x+3q) - 6[3(n+t) - 2]}{6[3(n+t) + 1] - m(x+3q)} = \frac{mx - 6(3n-2)}{6(3n+1) - mx},$$

化简后为

$$q = \frac{6}{m} t. \quad (8)$$

因 t 为整数, 最小的 q 值应为 $\frac{m}{6}$ 的分母数值, 同样 S 为整数, 最小的 p 值应为 $\frac{m}{6}$ 的分母数值, 所以

$$p = q, \quad S = t.$$

因而同一 m 情形下, n 的变化周期与 $\frac{AG_m}{G_mB}$ 的变化周期完全吻合.

$6H$ 两点间 xR 点数取决于该两点相应的 n 值之差. 沿用讨论 n 的周期性所用的符号点数变化周期从 $6H$ 的 (205) 到 (103) 为

类型层数	483	480	477	474	471	468	465	462	459	456	453	450
点 数	14	13	14	13	13	13	13	13	13	12	13	12
符 号	→	←	→	←	6				← 1 → 1 ← 1 →			
	一个变化周期											

根据周期函数论的一个基本定理: 两个周期可公度的周期函数之和为一周期函数, 且该函数的周期为那两个周期的最小公倍数. 对所有 m 值而言, n 变化最大的周期为十二个类型, 因此间隔十二个类型后, 点数的变化应周期重复, 这一点也很容易由 n 的具体数字证明.

综上所述, $\frac{AG_m}{G_mB}$, n 及点数变化的周期一致, 计入 $6H$ 的 $h=2$ 的点时, 最大周期为十二个类型.

附 录 二

斑点間关系与倒易陣点間关系的相对誤差, 反映在劳埃照片上 $\frac{AG_m}{G_mB}$ 的关系为 $\frac{L_AL_m}{L_mL_B}$ (图 2).

$$\frac{L_AL_m}{L_mL_B} = \frac{2\delta_1}{2\delta_2} = \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad (9)$$

由图 2 知,

$$\frac{\tan \alpha - \tan(\alpha - \delta_1)}{\tan(\alpha + \delta_2) - \tan \alpha} = \frac{AG_m}{G_mB} \quad (10)$$

$\frac{AG_m}{G_mB}$ 与 $\frac{L_AL_m}{L_mL_B}$ 的关系并非比例关系, 但在高层数时, $\alpha \gg \delta_2$, $\alpha \gg \delta_1$. 将正切量按泰勒級数展开, (10) 式左边为

$$\frac{\left[\alpha + \frac{\alpha^3}{3} + \frac{2\alpha^5}{15} + \dots \right] - \left[(\alpha - \delta_1) + \frac{(\alpha - \delta_1)^3}{3} + \frac{2(\alpha - \delta_1)^5}{15} + \dots \right]}{\left[(\alpha + \delta_2) + \frac{(\alpha + \delta_2)^3}{3} + \frac{2(\alpha + \delta_2)^5}{15} + \dots \right] - \left[\alpha + \frac{\alpha^3}{3} + \frac{2\alpha^5}{15} + \dots \right]}$$

略去高級无穷小后为 $\frac{\delta_1}{\delta_2}$, 此时

$$\frac{AG_m}{G_mB} = \frac{L_AL_m}{L_mL_B}$$

当层数不太高时, 此关系式会有一些誤差. 可以算出相对誤差. 令 $AG_m = G_mB$,

$$\sigma = \frac{L_AL_m - L_BL_m}{L_AL_m + L_BL_m}$$

計算結果列于下表(百分相对誤差 $\sigma\%$).

$\sigma\%$ m	层次 x	21	30	36	45	54	66	75	90	99	114	129	150	180	225	300	450	900
6H (101)		2.56	1.80	1.50	1.20	1.02	0.84	0.72	0.60	0.54	0.48	0.42	0.36	0.30	0.24	0.18	0.12	0.06
6H (103)		6.22	4.36	3.64	2.91	2.47	2.04	1.75	1.46	1.31	1.17	1.02	0.87	0.73	0.58	0.43	0.28	0.13
6H (105)		7.49	5.24	4.37	3.50	2.97	2.45	2.10	1.75	1.58	1.40	1.23	1.05	0.87	0.70	0.53	0.35	0.17

参 考 文 献

- [1] Goro Honjo, et al., *Acta Cryst.*, **3** (1950), 396—397.
- [2] Rinne, F., *Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Kl.*, **67** (1915), 303—340; Baumhaner, H., *Z. Kristallogr.*, **55** (1915), 249—259; Hauser, F. V. and Koller, P., *Z. Kristallogr.*, **55** (1915), 260—263.
- [3] Thibault, N. W., *Amer. Mineralog.*, **29** (1944), 250—277.
- [4] Mitchell, R. S., *J. Chem. Physics*, **22** (1954), 1977—1983.
- [5] Takanori Tomita, *J. Phys. Soc., Japan*, **15** (1960), 90—105.
- [6] Ramsdell, L. S. and Mitchell, R. S., *Amer. Mineralog.*, **38** (1953), 56—59.
- [7] Mitchell, R. S., et al., *Zeit. Krist.*, **111** (1958), 63—70.
- [8] Ajit Ram Verma, *Proc. Roy. Soc.*, **A240** (1957), 462.
- [9] Mitchell, R. S., *Amer. Mineralog.*, **38** (1953), 60—67.

- [10] Гасилова, Е. Б., *Труды института Кристаллографии*, **12** (1956), 41—58.
 [11] Thibault, N. W., *Amer. Mineralog.*, **29** (1944), 328—360.
 [12] Mitchell, R. S., *Zeit. Krist.*, **109** (1957), 1—28.
 [13] 郭常霖, “碳化硅多型现象的 X 射线研究”, 硅酸盐化学与工学研究所, 1961.
 [14] Ramsdell, L. S., *Amer. Mineralog.*, **32** (1947), 64—82.

TWO NEW POLYTYPES OF SILICON CARBIDE 417R AND 453R

KUO CHANG-LIN
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

A detailed study of the relation between diffraction points of various rhombohedral types and the type 6H of silicon carbide has been made, using the reciprocal lattice method. It was shown that there occur twelve possible relations. A method was proposed for determining the number of the close hexagonal packed layers in unit cell from the relations derived and the numbers of point between two Laue points of the type 6H.

By using the method proposed, numerous SiC single crystals prepared in our laboratory were analysed and two new modifications of α -SiC 417R and 453R were found. These two new types are coalescent with the most common type 6H. The space group of the new types is $R\bar{3}m$ (C_{3v}^5). The unit cell dimensions in the hexagonal system for 417R and 453R are as follows respectively:

$$\begin{array}{lll} 417R: & a_H = 3.0806 \text{ \AA}, & c = 1050.7 \text{ \AA}, & Z = 417. \\ 453R: & a_H = 3.0806 \text{ \AA}, & c = 1141.4 \text{ \AA}, & Z = 453 \end{array}$$

or, in the rhombohedral unit cell:

$$\begin{array}{lll} 417R: & a_R = 350.4 \text{ \AA}, & \alpha = 30.4', & Z = 139. \\ 453R: & a_R = 380.6 \text{ \AA}, & \alpha = 27.8', & Z = 151. \end{array}$$