

七种新的 SiC 六方多型体*

郭 常 霖
(中国科学院)

提 要

本文提出了用 X 射线劳埃法鉴定 SiC 六方多型体类型的方法。在详细地研究了 xH 类型与基本类型 $6H$, $15R$ 和 $4H$ 的倒易阵点间相互配置关系的基础上, 推导出了这些具体关系, 这种关系对于 $xH-6H$ 来说仅有十二种, 对于 $xH-15R$ 仅有三十种, 对于 $xH-4H$ 仅有八种。上述的点间关系表和推求 xH 类型单位晶胞密堆积层数的公式同样可以普遍适用于以其他 X 射线照相法鉴定 SiC 六方多型体类型的工作中。

用本文所提出的方法研究了許多实验室升华法制备的 SiC 单晶体以及部分工业 SiC 晶体。发现了七种六方 SiC 新多型体 $141H$, $80H$, $58H$, $55H$, $15H$, $9H$ 和 $7H$ 。新类型的空间群为 $C_{3v}^2(C3m)$, 六方晶胞 c 轴参数分别为: 355.26 \AA , 201.57 \AA , 146.14 \AA , 138.58 \AA , 37.794 \AA , 22.676 \AA 和 17.637 \AA 。

已发现的约 40 种碳化硅变体中三方类型占多数, 且三方类型中具有象 $594R^{[1]}$, $453R$ 和 $417R^{[2]}$ 那样点阵常数巨大的多型体。已发现的十五种六方类型(包括属 $C3m$ 和 $C6mc$ 两种空间群的多型体)中单位晶胞密堆积层数较多的类型为 $78H^{[3]}$, $66H$ 和 $54H^{[4]}$ 。

研究碳化硅多型性最有效的方法是劳埃法^[5]。我们曾提出用劳埃法鉴定与 $6H$ 基本类型规则平行连生的三方 SiC 多型体的“点间关系法”^[2]。鉴于碳化硅多型体平行连生现象极其普遍^[6], “点间关系法”在鉴定多型体的工作中具有普遍的意义。本文用类似的原理提出鉴定六方碳化硅多型体的“点间关系法”, 并报导 X 射线实验中所发现的七种六方碳化硅新多型体。

一、六方 SiC 与 $6H$ 基本类型倒易点阵间关系

文献[2]对三方 SiC 与 $6H$ 倒易点阵间关系曾作了详细的分析。六方 SiC 与 $6H$ 倒易点阵间关系与其不同者仅在于: 硅碳密堆积层中一层的倒易距离 QP 被六方类型 xH 的 x 个 $(10l)$ 点所等分, 两邻近点之间距离为 $\frac{a}{x}$ 。因而 $6H(10l)$ 点列上第 m 个倒易阵点 G_m 分邻近两旁的 xH 第 n 点 A 和第 $n+1$ 点 (当第 $n+1$ 点与 G_m 点重合时为第 $n+2$ 点) B 所成的两线段距离符合关系: $AG_m \leq \frac{a}{x}$ 及 $G_mB < \frac{a}{x}$, 所以

$$\frac{m}{6} a - \frac{n}{x} a \leq \frac{a}{x},$$

* 1963 年 11 月 5 日收到。

$$\frac{n+1}{x} a - \frac{m}{6} a < \frac{a}{x}.$$

因此 n 需满足下不等式:

$$\frac{mx}{6} - 1 \leq n < \frac{mx}{6}, \quad (1)$$

且,

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

若计及 $6H$ 假想的 $(10\frac{l}{2})$ 倒易阵点[在劳埃照片上表现为 $(20l)$ 衍射点], 只要令相应的 m 为 $1/2$ 的整数倍, (1), (2) 式仍然适用.

随着层数 x (整数) 的递增, xH 和 $6H$ 类型的上述三种关系—— n , $\frac{AG_m}{G_mB}$ 以及 $6H$ 两点间 xH 的点数——每隔十二个类型将完全重复. 可以将 xH 和 $6H$ 的点间关系总结为仅有的十二种关系(表 1). 利用点间关系表, xH 类型层数 x 可由下式求出:

$$x = 12(W + 1) + Z, \quad (3)$$

Z 为关系系数; W 为任两 $6H$ 点间 xH 的点数与表 1 中相应的点数基数 N 之差, W 可为整数和零.

一般实验室及工业制备条件下百分之九十几的晶体中必含 $6H$ 类型, 但在某些特殊制备条件下可能出现 $15R$ 和 $4H$ 基本类型占优势的现象, 因此, 仅有 xH 与 $6H$ 的点间关系仍然是不够的.

二、六方 SiC 与 $15R$ 基本类型倒易点阵间关系

据三方类型的系统消光规律, $15R(10l)$ 中仅有 $l = 3p + 1$ (p 为整数和零) 的点才产生衍射. $15R$ 和 xH 倒易点阵截面图(图 1) 中只标出未系统消光的 $15R(10l)$ 点. QP 倒易点阵列中 $15R$ 正向第 m 点 G_m 距 Q 点为 $(3m - 2) \cdot \frac{a}{15}$, 负向第 m' 点 $G_{m'}$ 距 Q 点为 $(3m' - 1) \cdot \frac{a}{15}$.

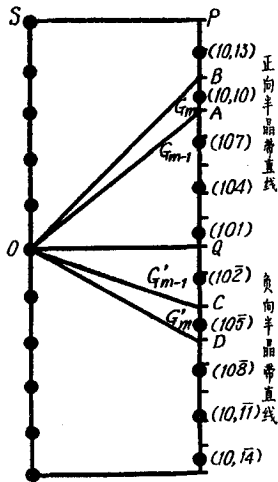


图 1 $15R$ 的倒易点阵 a^*c^* 截面及其与平行连生的六方类型 xH 倒易阵点关系的示意图
圆点为 $15R$ 倒易阵点, 但除去系统消光者; 短线为 xH 倒易阵点

对于 $15R(10l)$ 正向半晶带直线有

$$(3m - 2) \frac{a}{15} - \frac{n}{x} a \leq \frac{a}{x},$$

$$\frac{n+1}{x} a - (3m - 2) \frac{a}{15} < \frac{a}{x},$$

所以 n 应满足不等式

$$\frac{(3m - 2)x}{15} - 1 \leq n < \frac{(3m - 2)x}{15}. \quad (4)$$

$15R$ 第 m 点分六方类型 xH 邻近的两点所成的两段长度之比为

$$\frac{AG_m}{G_mB} = \frac{(3m - 2)x - 15n}{(n + 1) \cdot 15 - (3m - 2)x}. \quad (5)$$

表 1 六方 SiC α H 和基本类型 6H 的点间关系表

关系号 Z	101		203		102		205		103		207		104		209		105	
	N	$\frac{1}{6}$	N	$\frac{3}{4}$	N	$\frac{2}{3}$	N	$\frac{7}{12}$	N	$\frac{1}{2}$	N	$\frac{5}{12}$	N	$\frac{1}{3}$	N	$\frac{1}{4}$	N	$\frac{1}{6}$
第 11 种关系	2	$\frac{5}{6}$	2	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{2}{3}$	2	$\frac{7}{12}$	2	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{12}$	2	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{1}{6}$
第 10 种关系	2	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{1}{6}$	1	1	2	$\frac{5}{6}$	2	$\frac{2}{3}$	2	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{2}{3}$
第 9 种关系	2	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{4}$	1	1	2	$\frac{3}{4}$	2	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{4}$	1	1	1	$\frac{3}{4}$	2	$\frac{1}{2}$
第 8 种关系	1	$\frac{2}{3}$	1	1	1	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{1}{3}$	1	1	2	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{1}{3}$	1	1	1	$\frac{1}{3}$
第 7 种关系	1	$\frac{5}{6}$	1	$\frac{3}{4}$	2	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{11}{12}$	2	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{12}$	1	$\frac{2}{3}$	2	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{6}$
第 6 种关系	1	1	1	$\frac{1}{2}$	1	1	1	$\frac{1}{2}$	1	1	1	$\frac{1}{2}$	1	1	1	$\frac{1}{2}$	1	1
第 5 种关系	5	$\frac{1}{6}$	2	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{11}{12}$	1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{11}{12}$	2	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{3}{4}$	2	$\frac{5}{6}$
第 4 种关系	2	$\frac{2}{3}$	1	1	1	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{2}{3}$	1	1	1	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{2}{3}$	1	1	1	$\frac{2}{3}$
第 3 种关系	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	1	1	1	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	1	1	1	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{2}$
第 2 种关系	1	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{5}{6}$	1	1	1	$\frac{5}{6}$	1	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{3}$
第 1 种关系	1	$\frac{1}{6}$	1	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{7}{12}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{7}{12}$	1	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{6}$
第 0 种关系	1	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	1	0	1	1	1	0	1
关系号 Z	101		203		102		205		103		207		104		209		105	

表2 六方 SIC $4H$ 和基本类型 15R 的点间关系表

$10,11$	$20,19$	$10,8$	$20,13$	$10,5$	$20,7$	$10,2$	关系数 Z	$10,1$	$20,5$	$10,4$	$20,11$	$10,7$	$20,17$	$10,10$
$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	$\frac{19}{30} \frac{11}{30}$	$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	$\frac{13}{30} \frac{17}{30}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{7}{30} \frac{23}{30}$	$\frac{2}{15} \frac{13}{15}$	29	$\frac{14}{15} \frac{1}{15}$	$\frac{5}{6} \frac{1}{6}$	$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	$\frac{19}{30} \frac{11}{30}$	$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	$\frac{13}{30} \frac{17}{30}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$
$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	28	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	
$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	$\frac{9}{10} \frac{1}{10}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	$\frac{3}{10} \frac{7}{10}$	1	$\frac{7}{10} \frac{3}{10}$	$\frac{2}{5} \frac{3}{5}$	27	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{1}{2} \frac{2}{2}$	$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	$\frac{9}{10} \frac{1}{10}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	$\frac{3}{10} \frac{7}{10}$	
$\frac{14}{15} \frac{1}{15}$	$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	$\frac{2}{15} \frac{13}{15}$	$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{14}{15} \frac{1}{15}$	$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	26	$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{14}{15} \frac{1}{15}$	$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	$\frac{2}{15} \frac{13}{15}$	$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	
$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	25	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	
$\frac{2}{5} \frac{3}{5}$	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	1	$\frac{2}{5} \frac{3}{5}$	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	24	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	1	$\frac{2}{5} \frac{3}{5}$	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	
$\frac{2}{15} \frac{13}{15}$	$\frac{13}{30} \frac{17}{30}$	$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	$\frac{1}{30} \frac{29}{30}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{19}{30} \frac{11}{30}$	$\frac{14}{15} \frac{1}{15}$	23	$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	$\frac{5}{6} \frac{1}{6}$	$\frac{2}{15} \frac{13}{15}$	$\frac{13}{30} \frac{17}{30}$	$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	$\frac{1}{30} \frac{29}{30}$	
$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	22	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	
$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	$\frac{7}{10} \frac{3}{10}$	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{9}{10} \frac{1}{10}$	1	$\frac{1}{10} \frac{9}{10}$	$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	21	$\frac{2}{5} \frac{3}{5}$	$\frac{1}{2} \frac{2}{2}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	$\frac{7}{10} \frac{3}{10}$	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{9}{10} \frac{1}{10}$	
$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	20	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	
$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{29}{30} \frac{1}{30}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{23}{30} \frac{7}{30}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{17}{30} \frac{13}{30}$	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	19	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{29}{30} \frac{1}{30}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{23}{30} \frac{7}{30}$	
$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	$\frac{2}{5} \frac{3}{5}$	$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	1	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	18	$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	1	$\frac{4}{5} \frac{1}{5}$	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	$\frac{2}{5} \frac{3}{5}$	$\frac{1}{5} \frac{4}{5}$	
$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	$\frac{7}{30} \frac{23}{30}$	$\frac{14}{15} \frac{1}{15}$	$\frac{19}{30} \frac{11}{30}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{30} \frac{29}{30}$	$\frac{11}{15} \frac{4}{15}$	17	$\frac{2}{15} \frac{13}{15}$	$\frac{5}{6} \frac{1}{6}$	$\frac{8}{15} \frac{7}{15}$	$\frac{7}{30} \frac{23}{30}$	$\frac{14}{15} \frac{1}{15}$	$\frac{19}{30} \frac{11}{30}$	
$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	16	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{4}{15} \frac{11}{15}$	$\frac{13}{15} \frac{2}{15}$	$\frac{7}{15} \frac{8}{15}$	$\frac{1}{15} \frac{14}{15}$	
1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1	15	1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	

对于 15R (10l) 负向半晶带直线类似的有

$$\frac{3(m' - 1)x}{15} - 1 \leq n' < \frac{(3m' - 1)x}{15}, \quad (6)$$

$$\frac{CG_m'}{G_m'D} = \frac{(3m' - 1)x - 15n'}{(n' + 1) \cdot 15 - (3m' - 1)x}. \quad (7)$$

随层数 x 的增加, 由(4)–(7)式所求出的 xH 与 15R 类型的点间关系¹⁾ 每隔 30 层将完全重复. 归纳成的三十种关系列于表 2. xH 类型的层数可由下式求出:

$$x = 10(W + 1) + Z, \quad (8)$$

其中 W 只能取 $-1 + 3p$, p 为整数和零.

三、六方 SiC 与 4H 基本类型倒易点阵间关系

类似于六方 SiC 与 6H 基本类型倒易点阵间关系的分析原理, 可得到不等式组为

$$\frac{m}{4} a - \frac{n}{x} a \leq \frac{a}{x},$$

$$\frac{n+1}{x} a - \frac{m}{4} a < \frac{a}{x}.$$

类似于(1), (2)式的等式-不等式方程组为

$$\frac{mx}{4} - 1 \leq n < \frac{mx}{4}, \quad (9)$$

表 3 六方 SiC xH 和基本类型 4H 的点间关系表

关系号数 Z	201		N	101		N	203		N	102		N	205		N	103		N	207	
	第 7 种关系	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$	2	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8}$	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	2	$\frac{1}{8}$
第 6 种关系	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
第 5 种关系	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8}$	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$
第 4 种关系	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
第 3 种关系	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8}$
第 2 种关系	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	1	1	1	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
第 1 种关系	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$
第 0 种关系	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1
Z 关系号数	20 $\bar{1}$		N	10 $\bar{1}$		N	20 $\bar{3}$		N	10 $\bar{2}$		N	20 $\bar{5}$		N	10 $\bar{3}$		N	20 $\bar{7}$	

1) 15R 仍属低层次类型, 在一般照相条件下, $h = 2$ 的 15R 劳埃斑点全部出现, 若计及 15R 的(20l)点, 类似于 6H 情形, 只要令相应的 m 及 m' 为 $1/2$ 的整数倍, (4), (5), (6), (7) 式同样可以适用.

$$\frac{AG_m}{G_mB} = \frac{mx - 4n}{4(n+1) - mx} \quad (10)$$

所得出的 xH 与 $4H$ 的点間关系可归纳成八种关系(表 3)。 xH 类型层数可由下式求出:

$$x = 8(W + 1) + Z. \quad (11)$$

四、新多型体的鉴定及晶体特征

从实验室升华法不同炉次制备出的大批晶体中,任意挑选了四百多个晶体,并从各种来源的工业 SiC 晶体中挑选了不同颜色的晶体一百多个进行了 X 射线劳埃法的分析。其中发现了七种 SiC 六方新多型体(空间群属 $C3m$), $141H$ 和 $80H$ 是已发现的 SiC 多型体中密堆积层数最高的(周期常数最大的)六方多型体。所选出的这批晶体曾进行了連生现象的研究以及颜色、腐蚀坑和类型間关系的统计分析^[6]。

七种新多型体的晶体特征及 X 射线分析结果如下。劳埃照片 ($h0l$) 衍射点晶带直线的局部放大照片及分析数据见图 2。

1. $141H$

工业晶体,深蓝黑色,晶片两面平行,大小约为 1.8×2.6 毫米,厚 0.2 毫米。晶体在熔融氢氧化钾中腐蚀后,只呈现几个浅的平底六角形腐蚀坑,腐蚀坑边与六方形晶体的边并不一致而相差 30° 角,这说明晶体表面可能尚附生有氧化硅薄层。晶体经 X 射线鉴定,发现系四种多型的連生体: $6H + 21R + 141R + 141H$, 其中 $21R$ 极少。三分之一 $141H$ 的衍射斑点与 $141R$ 者重合,因此每两个强的 $141R$ 斑点的間隔为两个 $141H$ 斑点所三等分。在图 2(a) 中以最长的綫标记基本类型 $6H$, 并于綫侧列出 $141H$ 与該 $6H$ 衍射点的点間关系,以短綫表示在照片中能清楚分辨的 $141H(10l)$ 点,以圆点表示能清楚分辨的 $141H(20l)$ 点,以中长綫表示 $141R$ 的 $(10l)$ 点,以三角形记号表示 $21R$ 可看到的点。很明显, $6H$ 正負向的点間关系都相同,因此新多型应属六方类型,点間关系 $Z = 9$, $W = 10$ 。 $141H$ 的六方晶胞 c 轴参数为 355.26 \AA ¹⁾。

2. $80H$

工业晶体,黄绿色,平行薄片,大小约 2×3 毫米,厚约 0.3 毫米。未腐蚀。X 射线鉴定结果属 $6H + 80H$, 其中 $6H$ 斑点很强,并有很强的奇异点(以“ \times ”表示),由特征波长衍射产生的奇异点表明,晶体存在着堆垛层错及其他类型的缺陷^[5]。劳埃照片[图 2(b)] 呈现的点間关系 $Z = 8$, $W = 5$ 。 $80H$ 六方晶胞 c 轴参数为 201.57 \AA 。

3. $58H$

工业晶体,淡黄带灰蓝色,平行薄片,大小约 3.4×4.2 毫米,厚 0.5 毫米。晶面上有一六角規則蜷綫。X 射线鉴定结果为四种多型連生体 $6H + 15R + 174R + 58H$ 。 $15R$ 斑点呈扩散状,具有一定程度的无序。 $174R$ 系刚由 Tomita^[7] 所发现的新多型体,照片上[图 2(c)] 用次短綫表示,点号表示 $174R$ 及 $58H$ 的看得見的 $(20l)$ 点,两者間的区别由平分那一种类型两 $(10l)$ 点而定。很明显, $58H$ 对 $6H$ 的点間关系为第 10 种,对 $15R$ 基本类型则属第 28 种,

1) 新类型点陣常数均系根据 A. Taylor & R. M. Jones^[8] 的 SiC 基本类型 $6H$ 点陣常数測定值推算的结果。

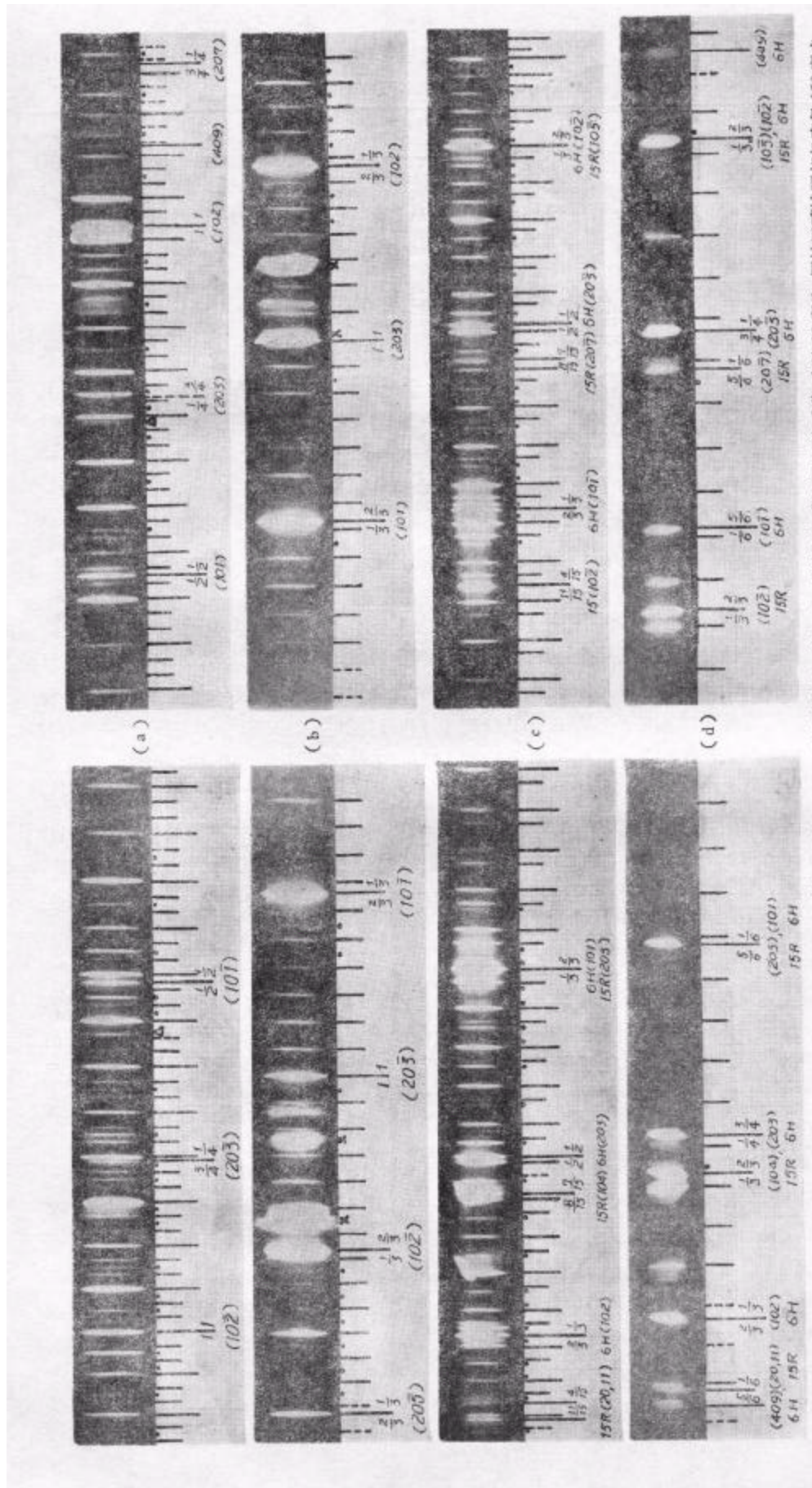


图2 新多型体 (a) 141H; (b) 80H; (c) 58H; (d) 55H 的 X 射线劳埃照片 (101 晶带局部, 放大约二倍). Cu 靶或 Fe 靶, 电压 40 千伏, 电流 10 毫安, 圆柱形劳埃照相相机直径 155 毫米.

符号: 1. 实线: 底片上能清楚分辨的衍射点; 虚线: 看不到的衍射点;

2. 最长线和次长线表示基本类型 6H 和 15R, 线侧标以点间关系, 线下标以衍射指标. 短线和最短线分别表示 xR 和 xH 的 (101) 点;

3. 圆点: xH 和 xR 的 (201) 点

$$x = 12(3 + 1) + 10 = 58,$$

$$x = 10(2 + 1) + 28 = 58.$$

58H 的六方晶胞点阵参数 $c = 146.14 \text{ \AA}$.

4. 55H

实验室晶体, 平行薄片, 淡黄绿色, 大小约 1.0×1.6 毫米, 厚 0.1 毫米. 腐蚀后呈现平底六角蚀坑. 新类型劳埃斑点很弱, 但清晰可见. 连生类型为 $6H + 15R + 55H$, 15R 斑点附近的 55H 斑点较强, 因而其结构的 Z 字形序列中应含有较多的 SiC (32) 结构单元. 从劳埃照片[图 2(d)]容易看出, 新类型 55H 对 6H 基本类型的点间关系为第 7 种, 对 15R 则为第 25 种,

$$x = 12(3 + 1) + 7 = 55,$$

$$x = 10(2 + 1) + 25 = 55.$$

55H 六方晶胞 c 轴点阵常数为 138.58 \AA .

5. 15H

实验室晶体, 蓝黑色, 大小约 0.9×0.9 毫米, 厚 0.1 毫米, 表面凹凸不平. X 射线鉴定为 $6H + 15H$. 点间关系属第 3 种, $W = 0$. 六方晶胞 c 轴参数为 37.794 \AA .

6. 9H

实验室晶体, 苹果绿色, 大小约 1.6×1.6 毫米, 厚 0.4 毫米. 样品系三层的迭合, 底层六方形, 上面两层近似于圆形, 较厚. 晶体系 $6H + 9H$ 的连生体, 可能还连生有 51R 类型, 对此晶体我们正在作进一步的研究. 9H 的 c 轴晶胞参数为 22.676 \AA .

7. 7H

实验室晶体, 分上下两层, 底层苹果绿, 六方形, 上层黄绿, 近似六方形. 大小约 1.4×2 毫米, 厚 0.3 毫米. 晶体系三种多型 $6H + 21R + 7H$ 的连生体. 7H 的 c 轴晶胞参数为 17.637 \AA .

五、几点推论

1. 以分析多型体倒易点阵间相互关系为基础的点间关系法是研究物质多型性的有效方法. 这一原理同样也可以用来研究其他同质多像性物质, 如 ZnS , CdI_2 , PbI_2 等的多型性现象.

2. 本文所提出的点间关系表和推求 xH 类型单位晶胞密堆积层数的公式同样可以适用于以外森堡照相机、振动单晶体照相机等鉴定 SiC 六方多型体的工作中, 但不计及基本类型 $h = 2$ 点的点间关系.

3. 利用点间关系表可以标出 xH 任一 $(10l)$ 衍射点的指标, 这对高层多型体的晶体结构分析工作有很大的帮助.

4. 新多型体 141H 和 58H 连生体特征是 $6H + 21R + 141R + 141H$ 和 $6H + 15R + 174R + 58H$. 具有相同层数或层数差三倍的三方多型体与六方多型体的连生看来不是偶然的现象. 这一现象证明了各种 SiC 多型体形成的机理的内部联系. 对 SiC 多型体连生现象的进一步研究有助于揭露多型性现象的本质.

参加实验工作的尚有唐士鑫同志.

参 考 文 献

- [1] Honjo, G., et al., *Acta Crystallogr.*, **3** (1950), 396.
- [2] 郭常霖, 物理学报, **20** (1964), 444.
- [3] Mitchell, R. S., *J. Chem. Physics*, **22** (1954), 1977.
- [4] Verma, A. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A240** (1957), 462.
- [5] 郭常霖, 碳化硅多型现象的X射线研究(未发表).
- [6] 郭常霖、谭浩然, 物理学报, **20** (1964), 1037.
- [7] Tomita, T., *J. Phys. Soc., Japan*, **15** (1960), 99.
- [8] Taylor, A. and Jones, R. M., *Silicon Carbide*, Pergamon Press, Oxford, (1960), pp. 147—154.

SEVEN NEW HEXAGONAL POLYTYPES OF SILICON CARBIDE

KUO CHANG-LIN

(Academia Sinica)

ABSTRACT

A method for determining the hexagonal polytypes of silicon carbide using the Laue pattern is described. By the detailed studies on reciprocal lattice points of various hexagonal types xH of silicon carbide which are coalescent with $6H$, $15R$ or $4H$, the relations of the arrangement of their diffraction points has been derived. It is proved that there are twelve kinds of relation for the coalescence of xH with $6H$, thirty for xH with $15R$ and eight for xH with $4H$. The relations and the formulas which are given in this paper for the calculation of the numbers of hexagonal packed layers in unit cell of xH may be applied not only to the Laue technique but also to other x-ray techniques.

A great number of single crystals of silicon carbide grown in laboratory by the sublimating procedure and of technical silicon carbide had been studied. Seven new hexagonal types $141H$, $80H$, $58H$, $55H$, $15H$, $9H$ and $7H$ were found. The space group of all these new polytypes was determined to be $C3m$, and their lattice parameters c in the hexagonal cell are 355.26\AA , 201.57\AA , 146.14\AA , 138.58\AA , 37.794\AA , 22.676\AA and 17.637\AA respectively.