

属特殊结构系列的若干碳化硅 多型体的晶体结构¹⁾

郭 常 霖

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981年12月5日收到

提 要

碳化硅(SiC)是典型的层状结构化合物。到目前为止,已发现了150种以上的多型体。作者曾发展了一种特殊的劳厄法可有效地鉴定碳化硅多型体^[20]。用这种方法,我们发现了85种碳化硅新多型体^[21]。为了测定其中一些多型体的结构,拍摄了回摆和魏森堡照相作结构分析,但没有成功。因为这些照相中只有一些基本类型6H, 15R和8H的衍射斑点而没有高层多型体的斑点,这是由于新多型体在晶体中含量很少且这些薄晶体多型体处于基本类型6H, 8H, 15R中间的缘故。

本文提出了一种测定碳化硅多型体晶体结构的劳厄法:提出了计算劳厄斑点衍射强度的方法。对结构系列 $[(33)_m 32]_3$, $[(33)_m 34]_3$, $[(22)_m 23]_3$ 和 $[(44)_m 43]_3$ 多型体的结构因子 F_{hkl} 的计算方法作了简化。利用这种方法对9种碳化硅新多型体的晶体结构作了测定,其结构用 π 字形堆垛(Жданов符号)表示时为

$$\begin{aligned} 231R: [(33)_{12} 32]_3, & \quad 249R: [(33)_{13} 32]_3, & \quad 321R: [(33)_{17} 32]_3, \\ 339R: [(33)_{18} 32]_3, & \quad 237R: [(33)_{13} 34]_3, & \quad 417R: [(33)_{23} 34]_3, \\ 453R: [(33)_{24} 34]_3, & \quad 93R: [(44)_3 43]_3, & \quad 261R: [(44)_{10} 43]_3. \end{aligned}$$

碳化硅是典型的多型性化合物,已发现150种以上的多型体^[1-5]。在已测定过的约70种碳化硅多型体的晶体结构中^[6-10],可以发现一些多型体的层状堆垛次序相似,形成特定的“结构系列”。Mitchell^[11]和Ramsdell^[12]曾提出存在三方多型体的 $[(33)_m 34]_3$, $[(33)_m 32]_3$ 和 $[(22)_m 23]_3$ 等结构系列,其中脚标 m 为正整数,表示圆括号内堆垛次序Жданов符号^[13]的重复次数。到目前为止,已发现12个碳化硅多型体属于 $[(33)_m 32]_3$ 结构系列,5个属于 $[(33)_m 34]_3$ 结构系列,它们的结构是以基本类型6H的结构(33)为基础的。已发现属于 $[(22)_m 23]_3$ 结构系列的有3个,它们是以基本类型4H的结构(22)为基础的。后来,Gauthier和Michel等^[14,15]提出存在 $[(32)_6(23)_6]$ 和 $[(43)_m 33]$ 结构系列,它们分别是以基本类型15R和21R的结构(32)和(34)为基础的。目前已发现5个碳化硅多型体属 $[(32)_6(23)_6]$ 结构系列,两个属 $[(43)_m 33]$ 结构系列。最近,我们发现了一个以8H基本类型结构(44)为基础的新的结构系列 $[(44)_m 43]_3$,有两个连生在同一晶体中的多型体93R和261R属于该结构系列。

1) 本文曾在1981年8月第十二届国际晶体学大会(加拿大,渥太华)上宣讲。

随着碳化硅高层多型体的不断发现,晶体结构测定的困难程度随之增大.这是由于高层多型体的单位晶胞中原子数目很大,结构计算比较复杂.而且高层多型体出现的几率很小,即使在一个晶体中出现,也是与基本类型 $6H$, $15R$ 等以及其他多型体平行连生在一起,并只占较小的部分,因此常常很难摄取较好质量的高层多型体的魏森堡照相.鉴于这些原因,在已测定过晶体结构的约 70 种碳化硅多型体中只有 7 种单位晶胞硅碳密堆积层数 n 超过 200 层.这 7 种高层多型体的晶体结构除个别外都是用电子显微镜拍摄高分辨率点阵象的方法测定的^[16-19].

本文提出一种测定碳化硅高层多型体晶体结构的 X 射线劳厄法,给出几种碳化硅结构系列多型体结构计算的简化方法,并对 9 种属结构系列的碳化硅高层多型体的晶体结构作了测定.

一、X 射线劳厄法的衍射强度计算

我们曾经证明,圆筒形底片布置的劳厄法是研究碳化硅晶体多型性的很好方法^[20].实验方法如前所述^[20],用大直径($\phi 160\text{mm}$)的德拜照相机,狭缝光阑,晶片装在相机中心, c 轴沿入射 X 射线方向, a 轴沿相机中心旋转轴.实验结果表明,这种方法除了衍射斑点的分辨率高外,高层多型体斑点容易显现.有一部分用劳厄法拍得很好的 X 射线衍射照片的含高层多型体的晶体,用回摆晶体法或魏森堡法拍不出高层多型体衍射斑点.

用劳厄法进行晶体结构测定的最大问题在于强度计算复杂,影响因素较多.这是由于各斑点衍射线波长不同,且同一晶面各级的衍射相互重叠.

对劳厄法, (hkl) 晶面一级衍射的强度为

$$I_{hkl} = K\lambda^4 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta} \cdot I_0(\lambda) \cdot F_{hkl}^2 \cdot J(\lambda) \cdot Q(\theta),$$

其中 λ 为该晶面在晶体按上述方位安置时所衍射的 X 射线波长, $I_0(\lambda)$ 为 X 射线管发出的 X 射线谱中该波长对应的强度^[21], $J(\lambda)$ 为底片对该波长 X 射线的感光效率(灵敏度因子), F_{hkl} 是该晶面的结构因子, $Q(\theta)$ 是衍射角为 θ 时晶体对 X 射线的吸收引起强度衰减的校正因子.

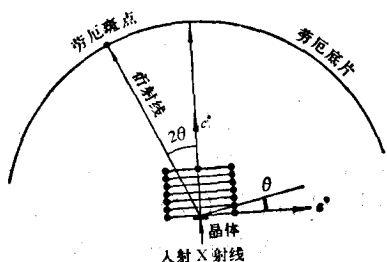


图 1 圆筒形底片劳厄法的实验布置和晶体取向(用倒易点阵示意图表示)

不同的 X 射线管在不同的管压、出射角等实验条件下有不同的原级 X 射线谱强度分布,可用我们提出的方法进行测定^[21].衍射角不同的劳厄斑点所衍射的 X 射线波长不同.从本实验布置的晶体取向(图 1)可知

$$\tan \theta = \frac{lc^*}{ha^*} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{al}{ch}.$$

对六方晶胞

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

代入布喇格公式 $2d \sin \theta = \lambda$ 可得

$$\lambda = \frac{6a^2lc}{4c^2(h^2 + hk + k^2) + 3a^2l^2}.$$

对于 6H 碳化硅晶体 (10 l) 晶带不同指数 l 的劳厄斑点衍射波长 λ 与 l 的关系如图 2 所示。可见用到的 X 射线 $\lambda < 2.7 \text{ \AA}$ 。从原级 X 射线谱强度分布来看, 在 Cu 靶 40 kV 管压条件下, $0.31 \text{ \AA} < \lambda < 2.2 \text{ \AA}$ 范围内 X 射线较强, 长波 X 射线很弱。

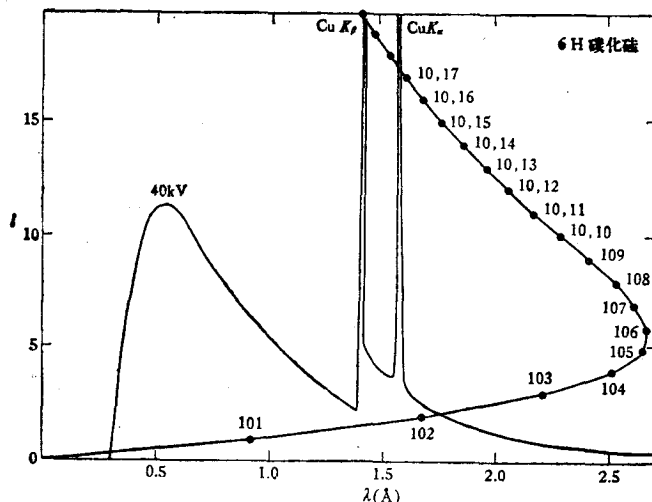


图 2 6H 碳化硅晶体 (10 l) 晶带劳厄斑点指数 l 与衍射波长 λ 的关系
图中还给出了 40 kV 时 Cu 靶的原级 X 射线谱

底片灵敏度因子

$$J(\lambda) = 1 - e^{-\mu_1 \rho_1 t_1},$$

式中 μ_1 , ρ_1 是溴化银对波长为 λ 的 X 射线的质量吸收系数和密度, t_1 为底片乳剂层的厚度(用单面乳剂底片)。吸收因子

$$Q(\theta) = \exp[-\mu_2 \rho_2 t_2 \sec 2\theta],$$

式中 μ_2 , ρ_2 为碳化硅对 θ 角处衍射波长 λ 的 X 射线的质量吸收系数和密度, t_2 为试样晶片厚度。

碳化硅的德拜温度很高^[22], 对 β -碳化硅其 $\Theta = 1430 \text{ K}$, 故温度因子数值接近 1, 温度对衍射强度的影响可忽略。

对劳厄法, 同一晶面不同级的衍射方向相同, 即每一个劳厄斑点都是同一晶面不同级衍射的叠加, 因此计算任一晶面衍射强度时必须计及所有级次的衍射

$$[I_{hkl}]_{\text{总强度}} = \sum_N I_{Nh, Nk, Nl},$$

求和取 N 等于 1, 2, 3, $\dots$ 等正整数。同一晶面不同级衍射的波长不同, N 级衍射的波长为一级衍射的 $1/N$ 倍, $\lambda_N = \lambda_1/N$ 。由于强度表达式中有波长的四次方项 λ^4 , 因此高级次衍射的强度一般较弱, 故求和通常只需到 $N \leq 3$ 级次的衍射。仅当某晶面 $N = 1$ 时的波长很长(如 $\lambda > 2.2 \text{ \AA}$), 原级谱强度很弱, 而 $N = 4$ 时波长又在原级谱强度很强处时, 还

需计及 $N = 4$ 级衍射斑点的强度。

二、碳化硅特殊结构系列多型体结构因子计算的简化

碳化硅晶体的结构是由硅、碳原子按密堆积的方式堆垛而成的。不同的堆垛方式可得到空间群为 $R3m$, $C6mc$ 和 $C3m$ 的三方和六方晶系的各种多型体。根据密堆积理论, 硅(碳)密堆积层沿 c 轴的高度 h_0 等于硅(碳)四面体的高, 即 $2.5196 \text{ \AA}^{[23]}$ 。多型体单位晶胞内的密堆积堆垛层数 $n = ch_0$ 。碳原子处于硅原子构成的四面体中心, 所以硅碳原子的间距等于 $3c/4n$, 即硅碳原子沿 c 轴错开一个距离 $3c/4n$ 。

在六方晶胞中, 碳化硅多型体单位晶胞里的所有原子都集中在 $(11\bar{2}0)$ 面上。从

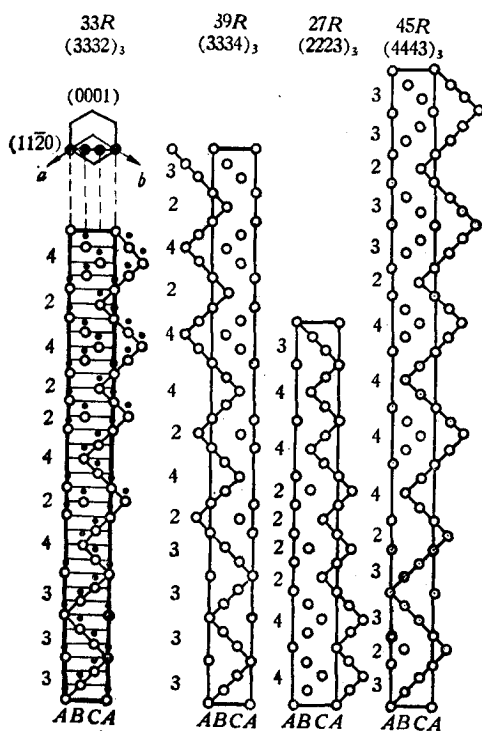


图3 特殊结构系列三方碳化硅多型体晶体结构 $(11\bar{2}0)$ 截面图 数字为 Δp 数列; 粗线矩形表示单位晶胞; 细直线表示密堆积层; 粗折线表示结构堆垛的 z 字形排列方式; $\circ$ 为硅原子; $\bullet$ 为碳原子

$(11\bar{2}0)$ 截面图(图3)上可以看出有 A, B, C 三列原子, 其坐标分别可记为 $(0, 0, p/n)$, $(2/3, 1/3, q/n)$ 和 $(1/3, 2/3, r/n)$, 其中 p, q, r 为 A, B, C 列各原子所在的层的序数。因此结构因子

$$F_{hkl} = [f_{Si} + f_C e^{2\pi i \frac{3l}{4n}}] \cdot \left[\sum_j e^{2\pi i p_j \frac{l}{n}} + e^{2\pi i (\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k)} \cdot \sum_j e^{2\pi i q_j \frac{l}{n}} + e^{2\pi i (\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k)} \cdot \sum_j e^{2\pi i r_j \frac{l}{n}} \right]$$

$$= F_0 \cdot F_p,$$

式中第一项 F_0 是硅、碳原子沿 c 轴错开 $3c/4n$ 所引起的项, 只与 $x = 3l/4n$ 有关。对于一定的多型体和一定的晶体取向, x 为 θ 的函数。

用六方晶胞表示时, 空间群为 $R3m$ 的三方多型体沿 c 轴的 Жланов 符号堆垛次序 (在 $11\bar{2}0$ 面上的 z 字形排列方式) 要重复三次才构成一个晶胞, 如图3所示。可见

$$q = p + \frac{1}{3}n, \quad r = p + \frac{2}{3}n$$

或

$$q = p + \frac{2}{3}n, \quad r = p + \frac{1}{3}n.$$

因此

$$F_p = \left[\sum_j e^{2\pi i p_j \frac{l}{n}} \right] \cdot \left[1 + e^{2\pi i (\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{3}l)} + e^{2\pi i (\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k + \frac{2}{3}l)} \right],$$

式中第一项 F_R 由结构堆垛次序决定, 第二项 F_D 就是导致三方碳化硅消光定则的项. 例如对 $(00l)$, $l = 3s$ 时 (s 为整数和零), $F_D = 3$; 而当 $l \neq 3s$ 时 $F_D = 0$; 对 $(10l)$, $l = 3s + 1$ 时 $F_D = 3$, 而当 $l \neq 3s + 1$ 时 $F_D = 0$. 因此对三方碳化硅若只计算出现衍射 $-h + k + l = 3s$ 的衍射斑点时,

$$F_{hkl} = 3[f_{Si} + f_C e^{2\pi i \frac{3l}{4n}}] \cdot \left[\sum_j e^{2\pi i p_j \frac{l}{n}} \right] \equiv 3F_0 \cdot F_R.$$

对属于某些特殊结构系列的三方多型体, F_R 的计算可以简化, 如对 $[(33)_m 32]_3$, $[(33)_m \cdot 34]_3$, $[(22)_m 23]_3$, $[(44)_m 43]_3$ 等结构系列.

从 $(11\bar{2}0)$ 截面上 A 密堆积位置 (A 列) 上的原子排列规律 (图 3) 可知, 相邻原子的层间隔 (层序数 p 之差) Δp 有明显的周期变化规律. 若将相继的 Δp 数字排列, 则会周期地重复, 其重复周期恰为一个单位晶胞高度. 对不同结构系列的这种 Δp 重复周期数列为

$$[(33)_m 32]_3: 2, 4; 2, 4; \cdots 3; 3; 3; \cdots 4, 2; 4, 2.$$

$$[(33)_m 34]_3: 4, 2; 4, 2; \cdots 3; 3; 3; 3; 3; \cdots 2, 4; 2, 4.$$

$$[(22)_m 23]_3: 2; 2; \cdots 4; 4; 3; 4; 4; \cdots 2; 2.$$

$$[(44)_m 43]_3: 4; 4; \cdots 2, 3, 3; 2, 3; 3; 3, 2; 3, 3, 2; \cdots 4; 4.$$

这里各分号间的数字列如 $(2, 4)$; (3) ; $(4, 2)$ 等的重复次数与 m 有关, 若以括号下脚标的数字表示 Δp 数字的重复次数, 则各结构系列的 Δp 周期数列可表示为

$$[(33)_m 32]_3: (2, 4)_{m+1}(3)_m 3(3)_m (4, 2)_{m+1}.$$

$$[(33)_m 34]_3: (4, 2)_{m+1}(3)_{m+1} 3(3)_{m+1} (2, 4)_{m+1}.$$

$$[(22)_m 23]_3: (2)_{m+1} (4)_{m+1} 3(4)_{m+1} (2)_{m+1}.$$

$$[(44)_m 43]_3: (4)_{m+1} (2, 3, 3)_m (23) 3(32) (3, 3, 2)_m (4)_{m+1}.$$

可见数字列具有对称性. 很容易证明由于 Δp 数列的对称性, p 数列亦具有一种特殊的对称性, 即在 p 数列中有一 p 值则必有一对应的 $(n-p)$ 值. 因此 F_R 结构因子的指数函数中正弦项为零, 余弦项总和等于求 p 数列前半数 p_i 的余弦项和后乘以 2 并加上 $p_i = 0$ 的余弦值. 将 $F_R = \sum_i \cos 2\pi p_i \frac{l}{n}$ 的展开式经三角级数化简后可得到各结构系列的简化的 F_R 表达式

$$[(33)_m 32]_3: F_R = \csc 3\alpha \cdot \left[\sin \frac{2\pi l}{3} + \sin \alpha - \sin 6(m+1)\alpha \right]$$

$$[(33)_m 34]_3: F_R = \csc 3\alpha \cdot \left[\sin \frac{2\pi l}{3} - \sin \alpha - \sin 6(m+1)\alpha \right]$$

$$[(22)_m 23]_3: F_R = \csc 2\alpha \cdot [\sin 2(m+1)\alpha + \sin 2(3m+4)\alpha]$$

$$[(44)_m 43]_3: F_R = \csc 2\alpha \cdot [\sin (\beta + 2\alpha) + D \sin \beta \cos (2\beta + \alpha)] \\ - 2 \cos 3\beta,$$

式中 $\alpha = 2\pi \frac{l}{n}$, $\beta = 4(m+1)\alpha$, $D = \frac{2 \cos 3\alpha + 1}{\cos 2\alpha}$. 这一 F_R 简化式对于单位晶胞原子数目极大的高层碳化硅属结构系列的多型体结构计算工作大大地简化了. 要指出的是, 当余割项角度 3α 或 2α 为 π 的整数倍时该项数值为无穷大, 但符合此条件而又符合消光定则的晶面 (hkl) 恰使方括号内数值为零, 故用简化式计算的 F_R 为不定值. 属于这种情况的少数晶面仅为晶面总数的 $1/3n$, 不能用简化方法求 F_R , 只能用一般的求和办法求.

显然,一种三方碳化硅多型体是否可能属于上述那些特殊的结构系列必须满足三个条件

1. 多型类型的层数 n 必须符合这些结构系列所规定的数目,如

$$[(33)_m 32]_3: n = 18m + 15, \quad [(33)_m 34]_3: n = 18m + 21,$$

$$[(22)_m 23]_3: n = 12m + 15, \quad [(44)_m 43]_3: n = 24m + 21.$$

2. 多型斑点衍射强度必须符合下节所述的特有的规律.

3. 多型体所有衍射斑点的实验观测强度与理论计算强度相符.

只有符合前两个条件后才能假定该多型体有可能属于结构系列之一,这时可按特定的结构系列 F_R 公式及本文强度计算方法计算所有衍射点强度并与实验观测值比较. 同时还需根据碳化硅已知的结构规律和实验得到的衍射强度具体数值情况假定若干个可能的结构(堆垛次序),试算若干衍射斑点强度并与实验值比较. 用尝试法最后确定该多型体的晶体结构.

三、碳化硅晶体衍射强度的规律

对结构因子所作的分析可知,碳化硅多型体的衍射强度存在如下的一些规律.

1. 指数 $h - k = 3$ 的晶带中, $l \neq 3s$ 的点 $F_P = 0$, 而 $l = 3s$ 的点除 $l = ns$ 的点外 $F_R = 0$. 因此只存在 $l = ns$ 的很少点且所有多型体该晶带斑点都重合. 对于普遍存在着平行连生的碳化硅晶体^[20]来说,这些晶带对晶体结构测定没有用处.

2. 对 $h - k \neq 3$ 的晶带, $l = ns$ 的所有点都消光. 除这些点外,六方晶系多型体的所有 l 点都出现衍射. 而三方晶系多型体若 $h - k = 1$ 或 -2 则 $l = 3s + 1$ 的点出现衍射,即 l 可为

$$\dots -14, -11, -8, -5, -2, 1, 4, 7, 10, 13, \dots$$

而若 $h - k = -1$ 或 2 , 则 $l = 3s - 1$ 的点出现衍射, l 为

$$\dots -13, -10, -7, -4, -1, 2, 5, 8, 11, 14, \dots$$

很容易证明同一个多型体无论哪一个 $h - k \neq 3$ 的晶带,只要 l 的绝对值相同时结构因子相等. 因此无论是六方还是三方晶系的某一多型体,各个 $h - k \neq 3$ 晶带的结构因子随 l 的变化规律是相同的. 从这一点来说各个晶带是等价的. 为方便起见,一般只需研究一个晶带,如 $(10l)$ 晶带,但对劳厄法是 $(h0l)$ 晶带.

3. 从 F_P (或三方的 F_R) 可知,两点的 l 值相差为 n 的整数倍时其结构因子相同. 因此同一晶带各点的结构因子数值变化有周期性, l 的周期为 n (图4). 可见只需测定一个周期内所有衍射的强度即可推知全部衍射的情况. 一般情况下可研究 $(10l)$ 晶带的 (100) 到 $(10n)$ 范围内的衍射. 而对劳厄法,因 l 大时衍射 X 射线波长长,原级 X 射线谱强度弱,故一般可研究 $\left(10 \frac{\bar{n}}{2}\right)$ 到 $\left(10 \frac{n}{2}\right)$ 范围内的衍射,即为 $(h0l)$ 晶带中点 (100) 左、右各半个周期,相当于 $6H$ 碳化硅的 $(10\bar{3})$ 到 (103) 范围.

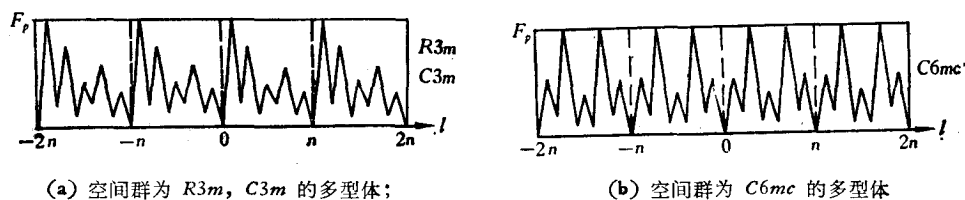


图4 碳化硅多型体同一晶带各衍射点结构因子的周期变化规律示意图

劳厄斑点各级衍射是重叠的, 故 $(h0l)$ 晶带上各点重叠有 $(2h, 0, 2l)$ 和 $(3h, 0, 3l)$ 等点. 但 $(3h, 0, 3l)$ 中只有 $3l = ns$ 的点才出现衍射. 对六方碳化硅在一个周期中只有两点需考虑三级衍射, 对三方碳化硅最多只有一点需考虑三级衍射. 这些点恰与 $6H$ 的斑点 (102) , (104) 或 $(10\bar{2})$, $(10\bar{4})$ 重合. 由于绝大多数多型体与基本类型 $6H$ 平行连生^[24], 故这些点一般不需计及. 因此, 劳厄斑点强度计算求和的 N 只要计及一级和二级衍射即可.

4. 对属于特殊结构系列 $[(33)_m32]_3$, $[(33)_m34]_3$, $[(22)_m23]_3$ 和 $[(44)_m43]_3$ 的三方多型体 ($n < 300$) 的结构因子 F_R 所作的计算表明, 多型斑点的强度分布与该结构系列的“母相”基本类型 ($6H$, $4H$ 或 $8H$) 的强度分布密切相关, 母相基本类型强度高的点附近的多型体斑点也强, 基本类型强度低的点附近多型点也弱. 此外, 随着 n 的增加, 越接近基本类型点的多型斑点越强, 越远离基本类型点的多型斑点越弱 (图5). 从多型体斑点的强度分布规律及其与各基本类型强度分布规律的关系可以对该多型体的可能结构堆垛次序作出初步的判断, 这可减少尝试分析的工作量.

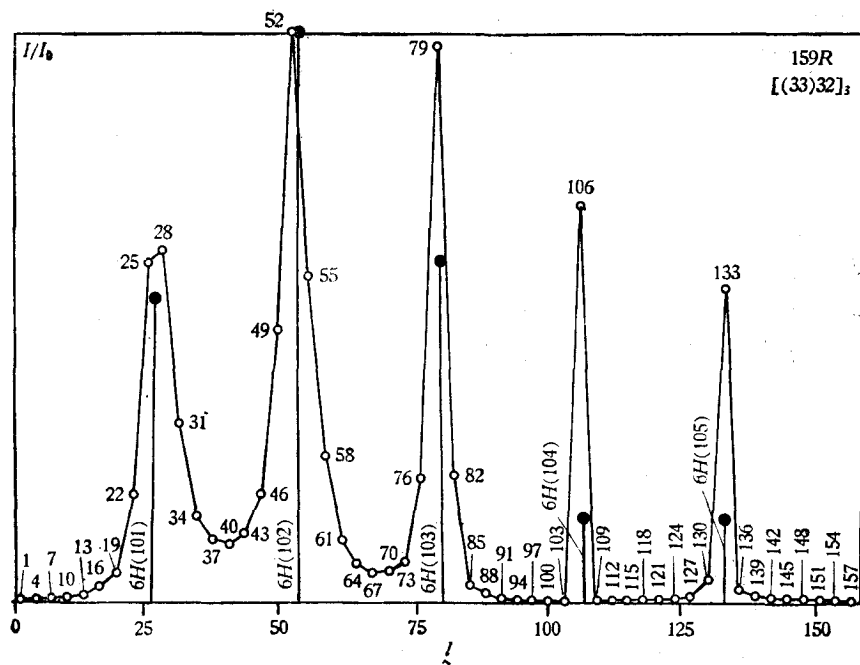


图5 特殊结构系列多型体衍射斑点强度与母相基本类型斑点衍射强度的关系

四、若干碳化硅多型体结构的测定

劳厄斑点衍射线波长 λ 为 θ 的函数即为 $x = 3l/4n$ 的函数, 因此衍射强度表达式中除 F_p^2 项外都是 x 的函数. 若令

$$G(x) = K\lambda^4 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta} \cdot I_0(\lambda) \cdot [f_{\text{Si}} + f_{\text{C}} e^{2\pi i x}]^2 \cdot J(\lambda),$$

则劳厄法一级衍射强度式可改写为

$$I_{hkl} = G(x) \cdot Q(x) \cdot F_p^2.$$

根据我们的实验条件, 计算了三方碳化硅 (10 l) 晶带的 $G_{10}(x)$ 随 x 变化的数据. 实验条件为 Cu 靶结构分析 X 射线管, 管压 40 kV, 晶体 c 轴平行入射 X 射线, 单面底片, $t_1 = 0.02\text{mm}$. $Q(x)$ 随晶片厚度而变. 对多种多型平行连生的晶体, t_2 必须是待测定结构的多型层离晶片表面 (X 射线出射的那一面) 的距离. 这一数值估计的精确度不太高^[25]. 这是无论哪一种测定碳化硅晶体结构都共同具有的困难.

对我们所发现的 85 种碳化硅新多型体^[5,20]中选取了一批用回摆法和魏森堡照相法进行结构测定, 确定了五个晶体结构^[40]. 但有多数晶体未能获得好的回摆或魏森堡照相, 而只能改用劳厄法作结构测定.

我们首先对比较容易测定的有可能属特殊结构系列的十多个多型体作了详细研究. 这些多型体的劳厄斑点强度分布具有较典型的属结构系列多型体衍射图的特征 (第三节第 4 点所述). 如图 6 中 339 R, 159 R 和 237 R.

详细计算了上述多型体 (10 l) 晶带从 $(10 \frac{\bar{n}}{2})$ 到 $(10 \frac{n}{2})$ 范围内的所有劳厄斑点衍射强度并与实验收集得的强度进行比较, 假设的结构就是对应的结构系列的可能结构. 例如 339 R 假设结构为 $[(33)_{18}32]_3$, 237 R 假设结构为 $[(33)_{12}34]_3$, 159 R 假设结构为 $[(33)_632]_3$. 为了验证其他结构的可能性, 还假设了母相基本类型结构单元 (33) 或 (44) 比较多的其他结构类型试算几个衍射点强度与实验值作比较. 最后确定了其中有九个多型体的晶体结构确属特殊结构系列, 它们的结构是

$$\begin{aligned} 231R: [(33)_{12}32]_3, & \quad 249R: [(33)_{13}32]_3, & \quad 321R: [(33)_{17}32]_3, \\ 339R: [(33)_{18}32]_3, & \quad 237R: [(33)_{12}34]_3, & \quad 417R: [(33)_{22}34]_3, \\ 453R: [(33)_{24}34]_3, & \quad 93R: [(44)_343]_3, & \quad 261R: [(44)_{10}43]_3. \end{aligned}$$

这九个多型体分属于六个多种多型平行连生的晶体

$$\begin{aligned} 6H + 417R + 453R, & \quad 6H + 15R + 231R + 249R \\ 6H + 339R + ?, & \quad 6H + 8H + 93R + 159R + 261R, \\ 6H + 15R + 237R, & \quad 6H + 15R + 21R + 321R + ? \end{aligned}$$

除 339 R 和 237 R 外, 其余多型体的劳厄照片见文献 [20, 23, 26].

对上述一个五种多型体连生的晶体 $6H + 8H + 93R + 159R + 261R$ 所作的电子显微镜高分辨率点阵象研究^[26], 也证实了多型体 93R 和 261R 的晶体结构确为 $[(44)_343]_3$ 和 $[(44)_{10}43]_3$. 除上述九个多型体外, 还有五个多型体 69R, 105R, 147R, 123R, 159R

也作了劳厄法测定。这五个多型体我们已用回摆法和魏森堡照相确定过晶体结构^[10], 劳厄法测定的结果证实了是原来发表的结构。这些说明了本文的方法在测定碳化硅多型体晶体结构上是成功的。

为了节省篇幅, 本文只列出 93R 的劳厄法衍射强度计算结果和实验值的比较作为例子(表 1)。

表 1 93R 多型体劳厄法 10 l 反射 X 射线强度的观测值与 [(44), 43], 结构计算值的比较

10, l	$I_{\text{计算值}}$	$I_{\text{观测值}}$	10, l	$I_{\text{计算值}}$	$I_{\text{观测值}}$
10, 1	0	0	10, 2	0	0
4	0	0	5	0	0
7	0.01	0	8	1.0	2
10	1.0	2(+)	11	12.8	20
13	11.0	15	14	3.3	2
16	2.7	5	17	49.2	30
19	2.6	5	20	2.9	2
22	15.8	20	23	80.4	80(+)
25	8.6	10	26	0.4	2
28	15.0	15	29	100	100(+)
31	6.6	+	32	0.4	5(+)
34	13.1	20	35	25.8	30(+)
37	1.3	ΔK_{α}	38	0.01	5(+)
40	0.8	2	41	1.0	2
43	0.03	<1	44	0.07	<1
46	1.0	4			

注: ΔK_{α} 为 K_{α} 奇异点与多型点重叠, + 为母相基本类型斑点与多型点重叠, (+) 为有其他衍射的干扰。

五、讨 论

1. 原则上本文提出的测定晶体结构的劳厄法是一种普遍适用的方法。但是由于原级 X 射线谱强度 $I_0(\lambda)$ 测定数据的误差^[21], 以及各级衍射劳厄斑点重叠, 使劳厄法测定结构的精度要低。因此一般都不采用这种方法。但在类似确定碳化硅多型体这样复杂的特殊层状密堆积和巨大晶胞的结构时, 本文的方法是很适用的。特别是碳化硅多型体的复杂平行连生及巨大的晶胞参数 (c 轴可高达 3000 Å) 常使通常的结构分析方法感到困难。如果 $I_0(\lambda)$, t_2 , t_1 等值测定得较精确, 则本文的方法可适用于各种复杂结构的碳化硅多型体结构测定。但若这些数据有一定的误差, 特别是 t_2 估计不准时, 只在确定一些有规律的多型体结构 (如属结构系列) 时容易成功。因为强度的规律性可使假定结构的数目大为减少。

2. 对一千多个晶体的 X 射线劳厄法多型鉴定^[20]表明, 碳化硅晶体中最经常出现的类型是 6H, 其次是 15R, 21R, 4H, 它们在这些晶体中出现的百分数分别是 99.5%, 42%, 7%, 3%。而 8H 较少见, 只占 0.3%。若把所有已测定过的碳化硅多型体结构按 (33), (32), (34), (22), (44) 这些结构单元出现过的次数作一统计, 它们出现几率的比

例为 $100:58:17:15:0.3$, 可见与 $6H$, $15R$, $21R$, $4H$, $8H$ 在晶体中出现的几率接近. 因此最经常出现的结构系列多型体应为 $[(33)_m32]_3$, 其次为 $[(33)_m34]_3$ 和 $[(32)_a(23)_b]_3$, 较少的为 $[(22)_m23]_3$ 和 $[(43)_m33]_3$, 而属于 $[(44)_m43]_3$ 的很少.

3. 已发现晶体结构相似的多型体常常连生在一起, 特别是与结构类似的基本类型连生^[20]. 本文的结果进一步证实这种同系列多型体与母相基本类型平行连生的“家族”效应或“遗传”效应. 例如属于 $[(33)_m32]_3$ 结构系列的

$$6H + 213R + 249R, \quad 6H + 15R + 231R + 249R;$$

属于 $[(33)_m34]_3$ 结构系列的

$$6H + 417R + 453R, \quad 6H + 21R + 57R, \quad 6H + 21R + 33R + 75R + 111R;$$

属于 $[(44)_m43]_3$ 结构系列的 $6H + 8H + 93R + 159R + 261R$ 以及 Ram 等人^[27]最近发现的一个基于 $33R$ 结构 $(3332)_3$ 的多型体 $147R_{(a)}[(3332)_432]_3$ 与 $33R$ 连生, $33R + 147R_{(a)}$, 而另一个基于 $21R$ 结构 $(34)_3$ 的多型体 $189R[(34)_43]_3$ 与 $21R$ 连生, $21R + 189R$. 可见这种多型体的“遗传”效应是比较普遍的现象, 是碳化硅多型体形成机理所决定的.

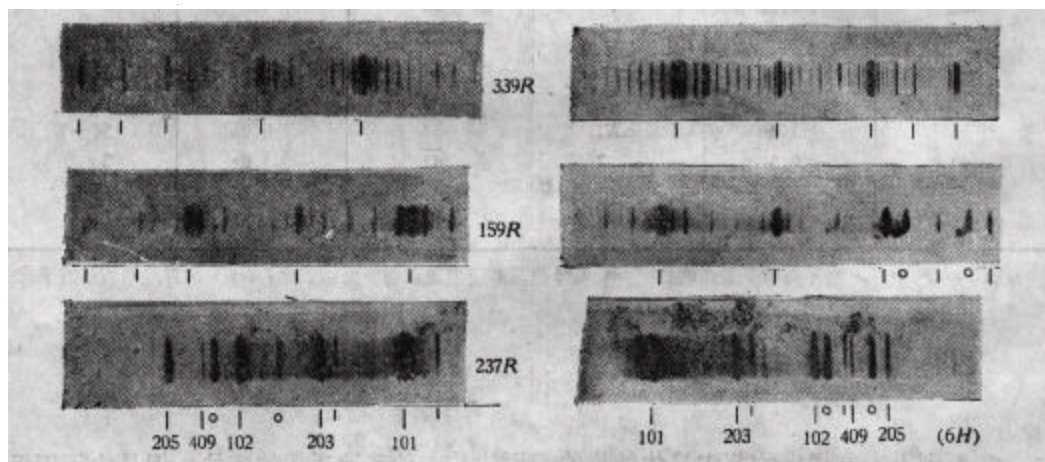


图 6 几个典型的属结构系列的碳化硅多型体劳厄照片
(只标出基本类型劳厄斑点的指标, 余下的是高层多型体劳厄斑点)

参 考 文 献

- [1] P. Krishna and A. R. Verma, *Phys. Stat. Sol.*, **17**(1966), 437.
- [2] A. H. Gomes De Mesquita, *J. Crystal Growth*, **3,4**(1968), 747; *Philips Tech. Rev.*, **30**(1969), 36.
- [3] P. T. B. Shaffer, *Acta Cryst. B*, **25**(1969), 477.
- [4] G. C. Trigunayat and G. K. Chadha, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **4**(1971), 9.
- [5] 郭常霖, 科学通报, **24**(1979), 829.
- [6] L. S. Ramsdell and J. A. Kohn, *Acta Cryst.*, **4**(1951), 111; **5**(1952), 215.
- [7] И. Б. Гасилова, *ДАН СССР*, **101**(1955), 671; **82**(1952), 57.
- [8] L. S. Ramsdell and R. S. Mitchell, *Amer. Mineralogist*, **38**(1953), 56; **29**(1944), 431; **30**(1945), 519.
- [9] P. Krishna and A. R. Verma, *Acta Cryst.*, **15**(1962), 383; *Proc. Roy. Soc.*, **272**(1963), 490.
- [10] 郭常霖, 中国科学, (13) (1964), 1706; 科学通报, **24**(1979), 1080; **25**, 数理化专辑, (1980), 209; **15**

- (1964), 826.
- [11] R. S. Mitchell, *J. Chem. Phys.*, **22**(1954), 1977; *Zeit. Krist.*, **109**(1957), 1.
- [12] L. S. Ramsdell, *Amer. Mineralogist.*, **32**(1947), 64.
- [13] Г. С. Жданов, *ДАН СССР*, **48**(1945), 39.
- [14] J-P. Gauthier and P. Michel, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 41*, 1978, Chapter 7, p. 397. ("Electron Diffraction 1927—1977").
- [15] J-P. Gauthier and P. Michel, *Acta Cryst. A*, **33**(1977), 676.
- [16] H. Sato, S. Shinozaki and M. Yessik, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 1630.
- [17] P. Michel, J. P. Gauthier and R. Riwan, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 318.
- [18] S. Shinozaki and K. R. Kinsman, *Acta Met.*, **26**(1978), 769.
- [19] S. Shinozaki and J. W. Sprys, "Proceedings Electron Microscopy Society of America", Ed. by G. W. Bailey, (1976), p. 630.
- [20] 郭常霖, 中国科学, (13) (1964), 1605; 1773.
- [21] 郭常霖、吉昂、陶光仪, 物理学报, **30**(1981), 1351.
- [22] A. Taylor and R. M. Jones, "Silicon Carbide", Ed. by J. R. O'Conner and J. Smiltens, (1960), p. 147.
- [23] 郭常霖, 物理学报, **20**(1964) 444.
- [24] 郭常霖、谭浩然, 物理学报, **20**(1964), 1037.
- [25] 郭常霖, 物理学报, **21**(1965), 503; 中国科学, (15) (1966), 604.
- [26] 郭常霖、周敬、叶恒强、郭可信, *J. Appl. Cryst.*, **15**(1982), 待发表.
- [27] U. S. Ram, M. Dubey and G. Singh, *Zeit. Krist.*, **13**(1973), 341.

CRYSTAL STRUCTURE OF SEVERAL SiC POLYTYPES BELONGING TO SPECIAL STRUCTURE FAMILY

Guo Chang-lin

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Silicon carbide is a typical layer compound. Up to the present more than 150 polytypes of SiC are known. The author has developed a special Laue method^[20] which is very efficient in identifying polytypes of SiC. Using this method, we have found eightyfive new polytypes of SiC^[21]. In order to determine the crystal structure of some of these new polytypes, oscillation method and Weissenberg method have been tried but without success, because only diffraction spots of the basic polytypes 6H, 15R and 8H can be found in these photographs. This is possibly due to the smallness of these new polytypes in bulk crystals and also to the fact that these tiny polytypes are imbedded in a large 6H or 8H, 15R polytypes.

A modified laue method to determine the crystal structure of SiC polytypes is developed, as well as a method for calculating the diffraction intensity of laue spot. The calculation of structure factor F_{hkl} in $[(33)_m 32]_3$, $[(33)_m 34]_3$, $[(22)_m 23]_3$ and $[(44)_m 43]_3$ structure families is simplified. Using this method, the crystal structure of nine new polytypes of silicon carbide have been determined. The crystal structure of these new polytypes can be designate by the Z stacking sequences (Жданов notation) as follows,

$$\begin{aligned} 231R: [(33)_{12}32]_3, & \quad 249R: [(33)_{13}32]_3, & \quad 321R: [(33)_{17}32]_3, \\ 339R: [(33)_{16}32]_3, & \quad 237R: [(33)_{12}34]_3, & \quad 417R: [(33)_{22}34]_3, \\ 453R: [(33)_{24}34]_3, & \quad 93R: [(44)_343]_3, & \quad 261R: [(44)_{10}43]_3. \end{aligned}$$