

碳化硅的多型性* 1)

郭 常 霖

提 要

本文利用鉴定碳化硅多型体的“点间关系法”^[1,2] 分析了一千一百多个碳化硅单晶体的劳埃照片, 发现了 61 种碳化硅新多型体, 其中六方晶胞 c 轴点阵常数最大的多型体 1041R 的点阵常数达 2622.8 \AA . 至此碳化硅多型体的数目达 110 种, 其中六方多型体 30 种, 三方多型体 80 种. 利用实验资料对现有的三种碳化硅多型体形成机理作了讨论, 即 1. 螺型位错理论; 2. 生长环境因素理论和 3. 热力学理论.

近来, 碳化硅多型体的数目急剧增加, 到目前为止, 计入本文将要报导的 61 种新多型体在内已达 110 种, 从而其变体之多居于一切物质之首位. 除基本类型 6H, 15R, 21R 和 4H 以外, 其他多型体, 特别是高层多型体, 是极其罕见的. 然而从已发现多型体出现的频率可以发现, 它与晶体结构有着密切的联系.

碳化硅的晶体结构也有着独特的规律. 已确定结构的二十多种多型体中, 属于 $(33 \cdots 32)_3$ 和 $(33 \cdots 34)_3$ 两种晶体结构系列的多型体特别多, 而且还常常发现两个晶体中, 同样层数的多型体 (因而晶胞参数完全一样) 具有两种不同结构的现象, 如 $36H_a$, $36H_b$ ^[3], $51R_a$, $51R_b$ ^[4-6] 和 $105R_a$, $105R_b$ ^[7].

因此深入研究碳化硅多型体出现规律、连生现象及晶体结构对阐明物质多型性的本质、SiC 多型体形成的机理以及了解复杂的 SiC 结构规律有着重要的意义. 本文将报导用鉴定 SiC 多型体的“点间关系法”^[1,2] 对 1100 多个 SiC 单晶体 X 射线劳埃照片分析的结果并对多型体形成的机理作一讨论.

一、实验手续

为了对大量碳化硅单晶进行普遍的检查, 可以采用普通的德拜-谢乐 (Debye-Scherrer) X 射线照相机 (直径 57.3 毫米或更小) 拍摄劳埃照相, 晶体 (0001) 面垂直入射 X 射线, 六方晶胞 b 轴平行于照相机机身圆筒轴. 这种照相方法的摄照速度, 比同直径照相机的振动法照相或大直径 (如大三倍) 细狭缝光阑照相机的劳埃照相快十多倍以上. 各种照相法中, 以大直径狭缝光阑劳埃照相分辨率最高, 衍射斑点最清晰, 可以显示出晶体最细微的多型体连生及缺陷的细节, 即使从照相时间来说亦比振动法和外森堡照相法要短, 而且样品调节方便得多, 因而是一种值得推荐的质量最高的照相法.

* 1964 年 10 月 30 日收到.

1) 参加实验工作的尚有郭荣发同志. 简报发表于科学通报 1964 年 1 月号 78—80 页, 1964 年 5 月号 459—460 页及 1964 年 9 月号 826—828 页.

因此在小直径照相机对晶体进行普遍的检查以后,将含有高层多型体的晶体取出,再用大直径(150毫米)优质细狭缝光阑的德拜-谢乐照相机拍摄高分辨率的劳埃照片以作仔细的测量。

为了显示晶体的一维无序缺陷,一般使用Cu靶或Fe靶照相^[8],X光管高压40千伏,管电流8—10毫安,小照相机照射时间10分钟—1小时,大照相机则用2—15小时。

二、鉴定 SiC 多型体的方法

鉴定碳化硅多型体的最有效的方法是“点间关系法”^[1,2]。由于三方碳化硅的消光规律($h-k-l \approx 3n$ 时消光),使三方类型与基本类型6H, 15R和4H的倒易点阵之间的关系与六方SiC者不同。总共有下列七类倒易点阵之间的关系:

1. 六方SiC多型体 xH 和6H倒易点阵之间的关系;
2. xH 和15R倒易点阵之间的关系;
3. xH 和4H倒易点阵之间的关系;
4. 三方SiC多型体 xR 和6H倒易点阵之间的关系;
5. xR 和与其反轴连生之15R倒易点阵之间的关系;
6. xR 和与其同轴连生之15R倒易点阵之间的关系;
7. xR 和4H倒易点阵之间的关系。

文献[1,2]详细分析了上述关系的前四种。基于绝大多数类型与6H类型规则平行连生^[9],因而第1,4种关系是最基本的。

在一定的生长条件下,有时会出现基本类型4H占优势的现象^[10]。下面将应用前文^[1,2]方法给出第5,6,7种倒易点阵之间的关系。

根据类似于文献[1]图2的倒易点阵截面图分析得4H与 xR 正向半直线的关系为

$$\begin{cases} \frac{mx-4}{12} \leq n < \frac{mx-4}{12} + 1, \\ \frac{AG_m}{G_mB} = \frac{mx-4(3n-2)}{4(3n+1)-mx}; \end{cases}$$

其中 x 为三方SiC的层数; n 为最靠近4H第 m 点的 xR 内侧[靠近(100)倒易点]的点的序数。 AG_m/G_mB 为4H第 m 点划分邻近两 xR 点所成两部分距离之比。

随层数的递增,点间关系重复周期间隔的层数为8层,仅有的八种关系列于表1。 xR 层数由下式求出:

$$x = 24W + 3Z, \quad (1)$$

其中 Z 为表1中关系序数, W 为任两6H($h0l$)阵点间 xR ($10l$)阵点数与表中相应的点数基数 N 之差。

类似于前文^[1,2]的分析方法得到 xR 与15R的关系如下。

xR 与反轴连生的15R正向半直线关系:

$$\begin{cases} \frac{(3m-2)x-30}{45} + 1 > n \geq \frac{(3m-2)x-30}{45}, \\ \frac{AG_m}{G_mB} = \frac{(3m-2)x-15(3n-1)}{15(3n+2)-(3m-2)x}; \end{cases}$$

表 1 xR 与 4H 基本类型的点间关系表

	201	N	101	N	203	N	102	N	205	N	103	N	207
7	$\frac{13}{24} \frac{11}{24}$	1	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	1	$\frac{7}{24} \frac{17}{24}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	1	$\frac{1}{24} \frac{23}{24}$	0	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$	1	$\frac{19}{24} \frac{5}{24}$
6	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$	1	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	1	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$
5	$\frac{7}{24} \frac{17}{24}$	0	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$	1	$\frac{13}{24} \frac{11}{24}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{19}{24} \frac{5}{24}$	1	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	1	$\frac{1}{24} \frac{23}{24}$
4	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$
3	$\frac{1}{24} \frac{23}{24}$	0	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	0	$\frac{19}{24} \frac{5}{24}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{13}{24} \frac{11}{24}$	0	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$	1	$\frac{7}{24} \frac{17}{24}$
2	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	0	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$	1	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$
1	$\frac{19}{24} \frac{5}{24}$	0	$\frac{11}{12} \frac{1}{12}$	1	$\frac{1}{24} \frac{23}{24}$	0	$\frac{1}{6} \frac{5}{6}$	0	$\frac{7}{24} \frac{17}{24}$	0	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	0	$\frac{13}{24} \frac{11}{24}$
0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$
	$20\bar{7}$	N	$10\bar{3}$	N	$20\bar{5}$	N	$10\bar{2}$	N	$20\bar{3}$	N	$10\bar{1}$	N	$20\bar{1}$

xR 与反轴连生的 15R 负向半直线关系:

$$\begin{cases} \frac{(3m' - 1)x - 15}{45} + 1 > n' \geq \frac{(3m' - 1)x - 15}{45}, \\ \frac{CG_{m'}}{G_{m'}D} = \frac{3(m' - 1)x - 15(3n' - 2)}{15(3n' + 1) - (3m' - 1)x}. \end{cases}$$

xR 与 15R 总共有三十种关系, 可以证明, 这三十种关系恰好就是 xH 与 15R 的三十种关系 (见文献[2]表 3), 只不过 xR 的层数由下式求出:

$$x = 30(W + 1) + 3Z, \quad (2)$$

W 仅可为 $3S$ (S 为整数和零).

同样可以证明 xR 与同轴连生之 15R 倒易点阵之间的三十种关系和 xH 与 15R 的三十种关系完全相同, 但 xR 层数亦由 (2) 式求出, W 仅可为 $1 + 3S$.

三、实验结果

从大批实验室升华法制备的碳化硅晶体中, 选出了不同生长条件和生长区域的八百个左右晶体¹⁾, 连同不同颜色的三百多个工业晶体, 进行了 X 射线实验.

所分析的晶体中只含 6H 单一类型的晶体占 35%, 含 6H 基本类型的晶体占 95.5%, 含 15R 基本类型的占 42%, 含 21R 基本类型的占 6.5%, 而含 4H 基本类型的占 0.3%. β -SiC 通常与 α -SiC 连生, 其(111)面与 α -SiC (0001) 面平行, 因而晶体仍呈六方形片状, 在一定生长条件下 (如某种生长条件下得到苹果绿色的晶片时), β -SiC 大量出现, 并在晶

1) 晶体由另一实验室提供.

表2 61种 SiC 新多型体

新多型	c 轴晶胞 参数 Å	连生情形	新多型	c 轴晶胞 参数 Å	连生情形
1041 R	2622.8	6H + 51R + 1041R	117 R	294.78	6H + 15R + 117R + ?(约1170R)
987 R	2486.7	6H + 15R + 141R + 987R	111 R	279.68	{6H + 111R + ? 6H + 15R + 111R
831 R	2093.7	6H + 15R + 831R			{6H + 21R + 33R + 75R + 111R 6H + 111R
696 R	1753.6	6H + 69R + 87R + 696R	108 R	272.11	{6H + 15R + 108R 6H + 15R + 108R
654 R	1647.8	6H + 21R + 120R + 654R			
636 R	1602.5	6H + 15R + 636R	105 R	264.56	{6H + 105R 6H + 105R
522 R	1315.2	6H + 522R + ?			{4H + 6H + 15R + 105R 6H + 105R
513 R	1292.6	6H + 513R			{6H + 105R 6H + 105R
498 R	1254.7	6H + 15R + 498R			
459 R	1156.5	6H + 459R + ?	99 R	249.43	{6H + 99R + ?(约792R) 6H + 15R + 99R + ?(约990R)
384 R	967.49	6H + 384R			
354 R	891.94	{6H + 15R + 354R 6H + 15R + 354R	93 R	234.32	{6H + 93R + ? 6H + 15R + 93R
339 R	854.14	6H + 339R + ?			{6H + 8H + 93R + 159R + ?
333 R	838.99	6H + 33R + 69R + 333R	81 R	204.09	6H + 27H + 81R + ?
321 R	808.76	6H + 15R + 21R + 321R + ?	78 R	196.52	{6H + 26H + 78R 6H + 78R
318 R	801.20	6H + 106H + 318R			
282 R	710.50	6H + 282R + ?	69 R	173.85	{6H + 69R + ? 6H + 21R + 39R + 69R
279 R	702.94	6H + 279R + ?			{6H + 69R 6H + 15R + 15R + 69R
270 R	680.29	(6H) + 270R			{6H + 69R + 87R 6H + 33R + 69R + 333R
267 R	672.71	{6H + 267R 6H + 15R + 267R + ?			{6H + 15R + 69R 6H + 69R
264 R	665.15	6H + 15R + 264R	60 R	151.18	{6H + 60R 6H + 15R + 60R
249 R	627.38	{6H + 15R + 231R + 249R 6H + 213R + 249R			
243 R	612.24	6H + 81H + 243R + ?	57 R	143.62	{6H + 57R 6H + 15R + 57R
237 R	597.12	6H + 15R + 237R	48 R	120.94	{6H + 21R + 57R 6H + 48R
231 R	582.03	{6H + 15R + 231R + 249R 6H + 15R + 231R + ? 6H + 15R + 231R + ?			{6H + 48R 6H + 48R
216 R	544.23	6H + 15R + 150R + 216R	45 R	113.38	{6H + 15R + 15H + 45R + ? 6H + 15R + 15R + 45R
213 R	536.25	{6H + 213R 6H + 213R + 249R	24 R	60.47	{6H + 24R 6H + 24R + 120H
210 R	529.10	6H + 210R + 201R	210H	529.10	6H + 15R + 21R + 123R+210H
201 R	506.42	{6H + 201R + ? 6H + 201R + 201H 6H + 210R + 201R	201H	506.42	6H + 201R + 201H
159 R	400.62	{6H + 159R 6H + 15R+159R	120H	302.34	6H + 24R + 120H
		{6H + 159R 6H + 8H + 93R + 159R + ?	106H	267.07	6H + 106H + 318R
		6H + 153R	97H	244.39	6H + 97H
153 R	385.50	6H + 153R	96H	241.87	6H + 15R + 21R + 96H
150 R	377.94	{6H + 15R + 150R + 216R 6H + 21R + 150R + ? 6H + 15R + 15R + 150R	81H	204.08	6H + 81H + 243R + ?
		{6H + 147R 6H + 147R + ?	72H	181.40	6H + 72H
		6H + 15R + 147R + 64H	64H	161.25	6H + 15R + 147R
147 R	370.38	{6H + 147R 6H + 15R + 147R + 64H	42H	105.82	6H + 15R + 42H + ?
144 R	362.82	{6H + 144R 6H + 15R + 144R	31H	78.105	6H + 15R + 31H + ?
		{6H + 15R + 21R + 123R+210H 6H + 123R	26H	65.507	6H + 26H + 78R
123 R	309.91	{6H + 15R + 15R + 123R			

片中含量百分比常常超过 α -SiC.

除基本类型以外, 约 10—15% 的晶体含有高层多型体, 經仔細測定, 发现了六十一種新多型体, 其中有十多种是层数极高的多型体, 晶胞参数都超过 1000 Å 以上, 其中 1041R 的六方晶胞 c 軸点陣常数高达 2622.8 Å. 新多型体的数据列于表 2. c 軸点陣常数系根据 Taylor 和 Jones^[11] 对基本类型 6H 点陣常数測定值計算得出. 部分新多型体的劳埃照相示于图 1. 各照片都仅列出一条 (h0l) 晶带的一部分, 即从 6H (101) 到 (102) 及 (10 $\bar{1}$) 到 (10 $\bar{2}$). 新多型符号列于照片旁边.

在鉴定多型体时要注意下列两种情形.

其一是在极偶然的情形下, 高层多型体单独存在于晶体中或仅与极少量的 6H 連生, 但 6H 衍射点很弱以致看不清, 或者 6H 与高层多型体非同軸連生. 如 270R 就是与 6H 以 a 軸相差 2° — 3° , 且 c 軸亦相差一小角度的連生(見附图). 但任何一三方类型 xR 以及层数为 3 倍数的六方多型体, 在 6H (10 $\bar{2}$) 和 (102) 位置总出現一 (30 x) 点, 这一現象是劳埃法分析 SiC 多型体优于其他 X 射綫方法的又一方面, 这两斑点是极其重要的参考斑点. 利用直径恆定的照相机預先精确測定 (101), (203) 离 (102) 的距离以及 (10 $\bar{1}$), (20 $\bar{3}$) 离 (10 $\bar{2}$) 的距离, 在照片上就可以标出这些点应在的位置.

另一种情形是斑点較不規則, 因而上一情形的方法准确性有时还不够时必須用另一方法. 若基本类型 6H 和 15R 都可以看出但很弱, 而用其中的任一种都不能作出判断, 这时可以用根据多型体与 6H 及 15R 可以看出的关系綜合分析方法來鉴定. 如 354R 之一(見图 1) 的晶体与弱的 6H 和 15R 連生. 可以分辨的关系如下:

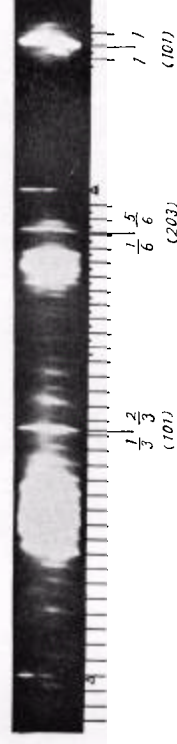
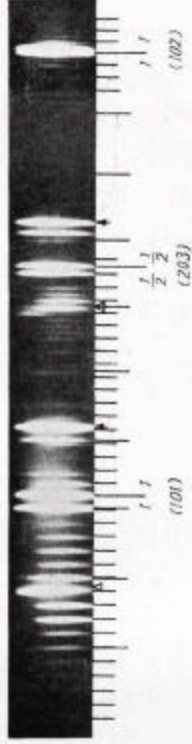
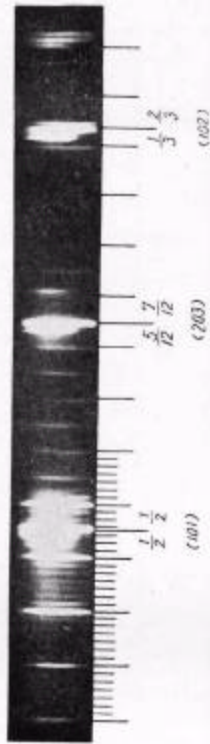
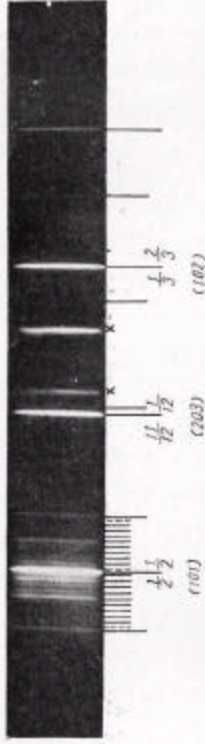
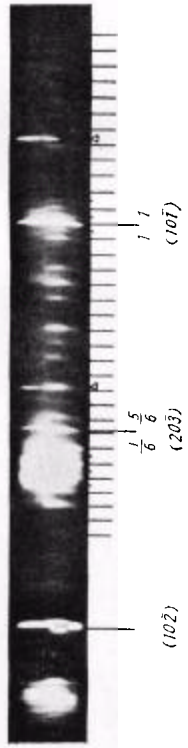
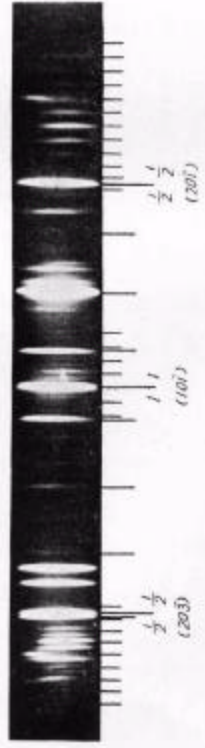
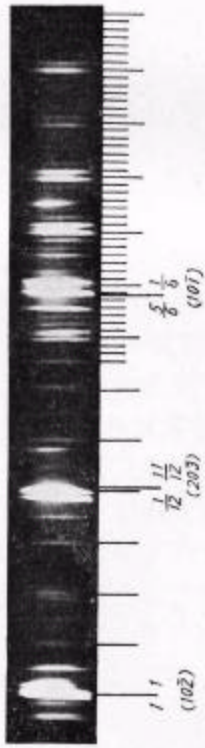
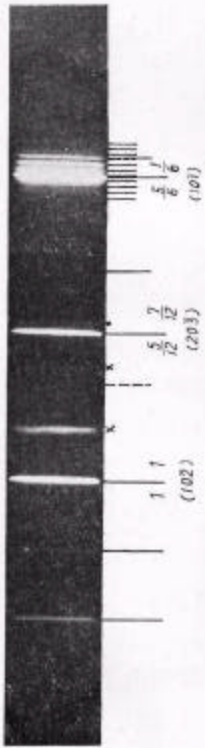
$$\begin{array}{ccc|ccc} 6H(10\bar{2}) & 15R(104) & \begin{array}{l} 15R(205) \\ 6H(10\bar{1}) \end{array} & 15R(10\bar{2}) & 6H(101) & \begin{array}{l} 15R(10\bar{5}) \\ 6H(102) \end{array} \\ \frac{1}{3} : \frac{2}{3} (8 \text{ 点}) & \frac{1}{5} : \frac{4}{5} (11 \text{ 点}) & 1:1 & \frac{2}{5} : \frac{3}{5} (4 \text{ 点}) & \frac{1}{3} : \frac{2}{3} (19 \text{ 点}) & 1:1 \end{array}$$

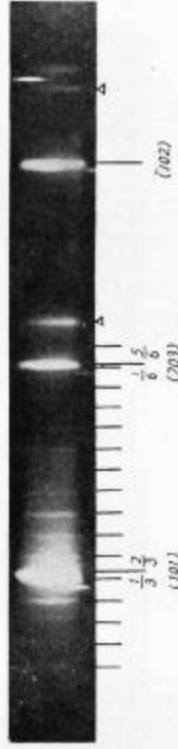
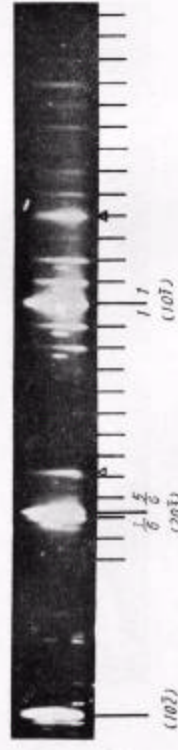
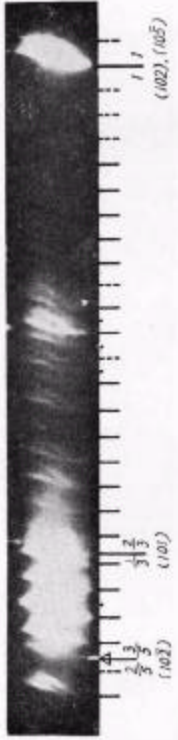
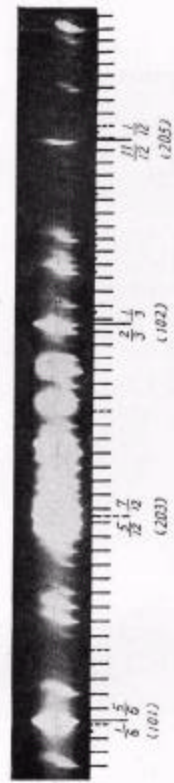
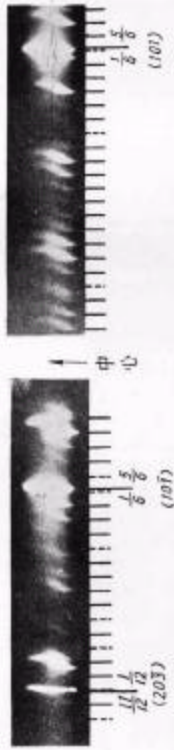
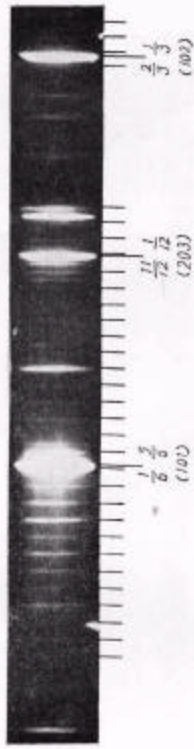
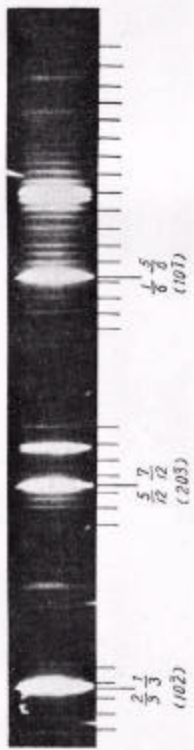
綜合分析后可以肯定属多型与 6H 的第 10 种关系 $W = 9$ 以及多型与 15R 的第 18 种关系, $W = 10$.

对于一些极高层数类型的鉴定往往十分困难. 主要是由于大多数衍射点很弱, 因而点間关系不明显或完全观察不到. 其次是由于晶片有一定的厚度, 基本类型 6H 与多型体所处的层有时相差零点几个毫米, 这相当于晶体到底片距离有了变化, 其結果使得 6H 衍射点与多型体衍射点之間位置相对移动了. 对于低层类型衍射点的这种移动完全不妨害鉴定, 因为点間关系只有有限的几种, 这一移动很容易发觉并在鉴定中予以糾正. 然而, 对于高层类型衍射点的微小移动都对分析引起极大的誤差, 因为这种移动可能达到多型体两衍射点的間距. 因而分析高层类型时首先要注意晶体厚度.

例如, 新多型体 117R 和 99R 都連生有一約十倍的高层类型, 即 1170R 和 990R. 然而这两个晶体分別厚达 1.2 毫米和 1.5 毫米, 此外 6H 点附近高层多型点很弱, 因而无法对它們作出准确的鉴定(見图 1 照片). 另一晶体有新多型 99R 以及一約八倍于它的高层多型体 792R, 虽然晶体只有 0.16 毫米厚, 然而在 6H 点附近高层多型点极弱或者看不见, 因而也无法鉴定.

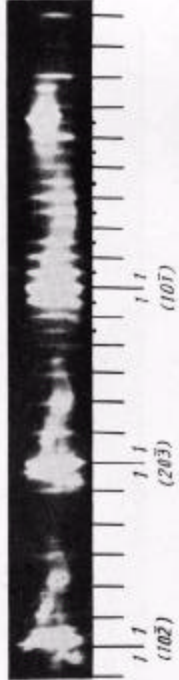
1041R 是极高层数类型准确鉴定的一个典型例子. 晶体的連生情形为 6H + 51R +



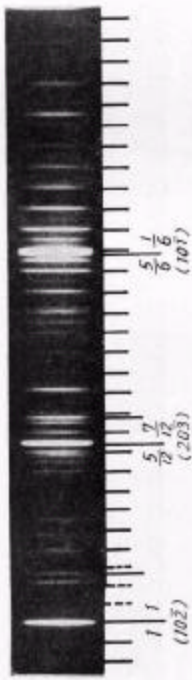




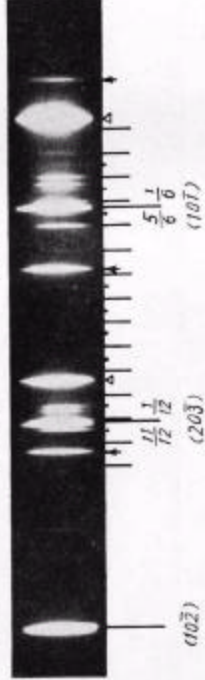
97H



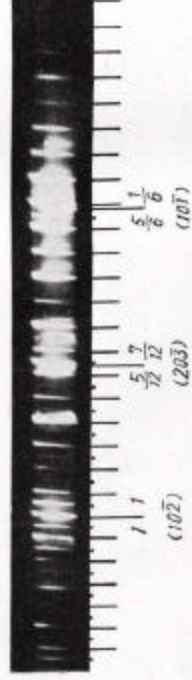
72H



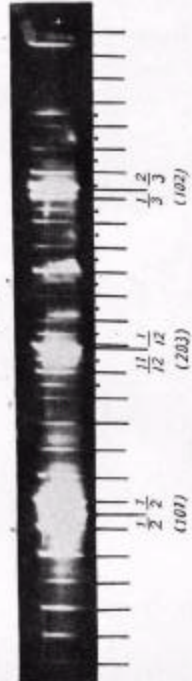
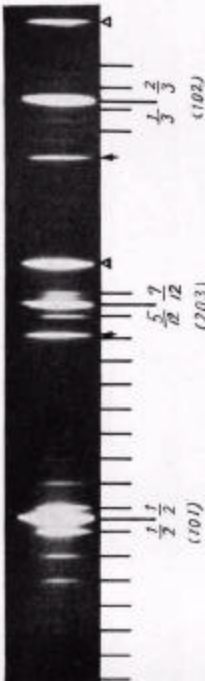
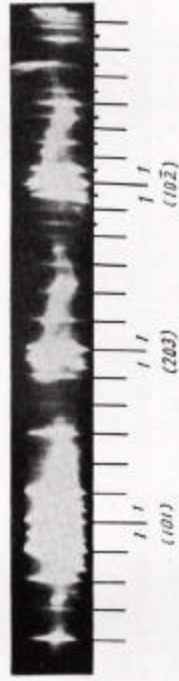
339R

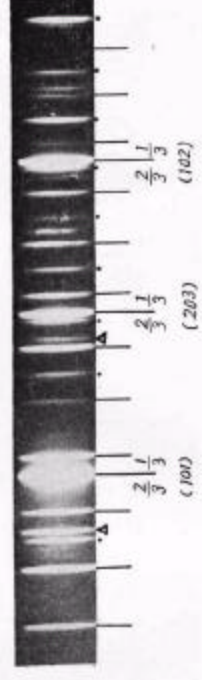
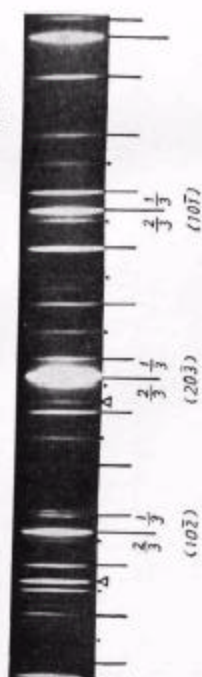
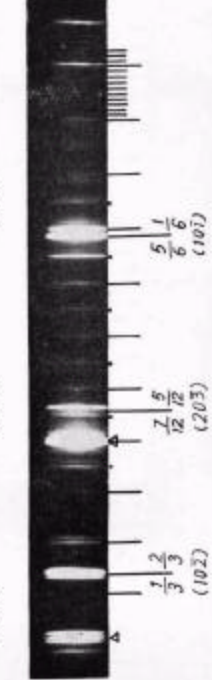
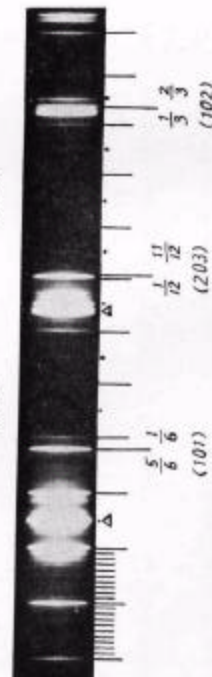
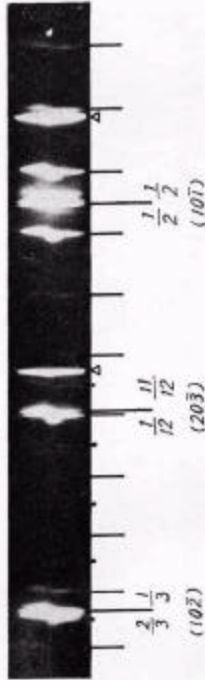
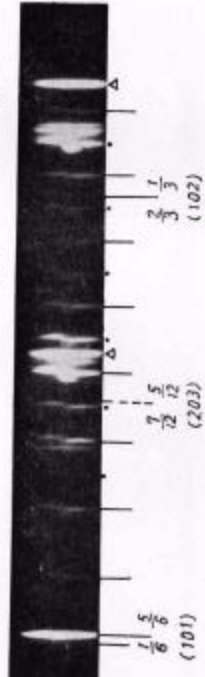
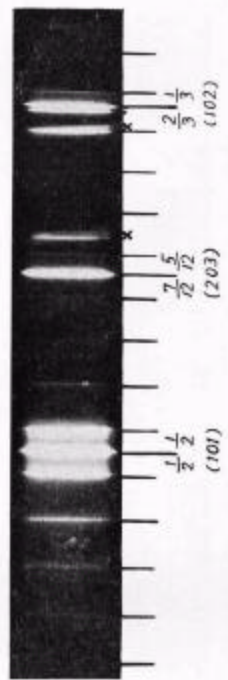
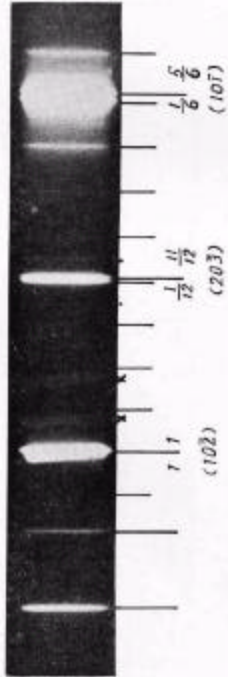
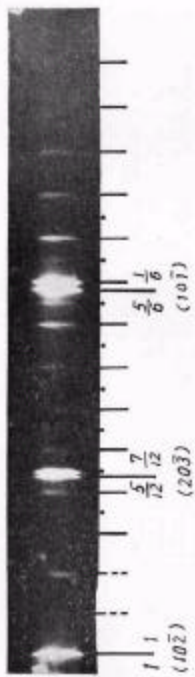


321R



231R





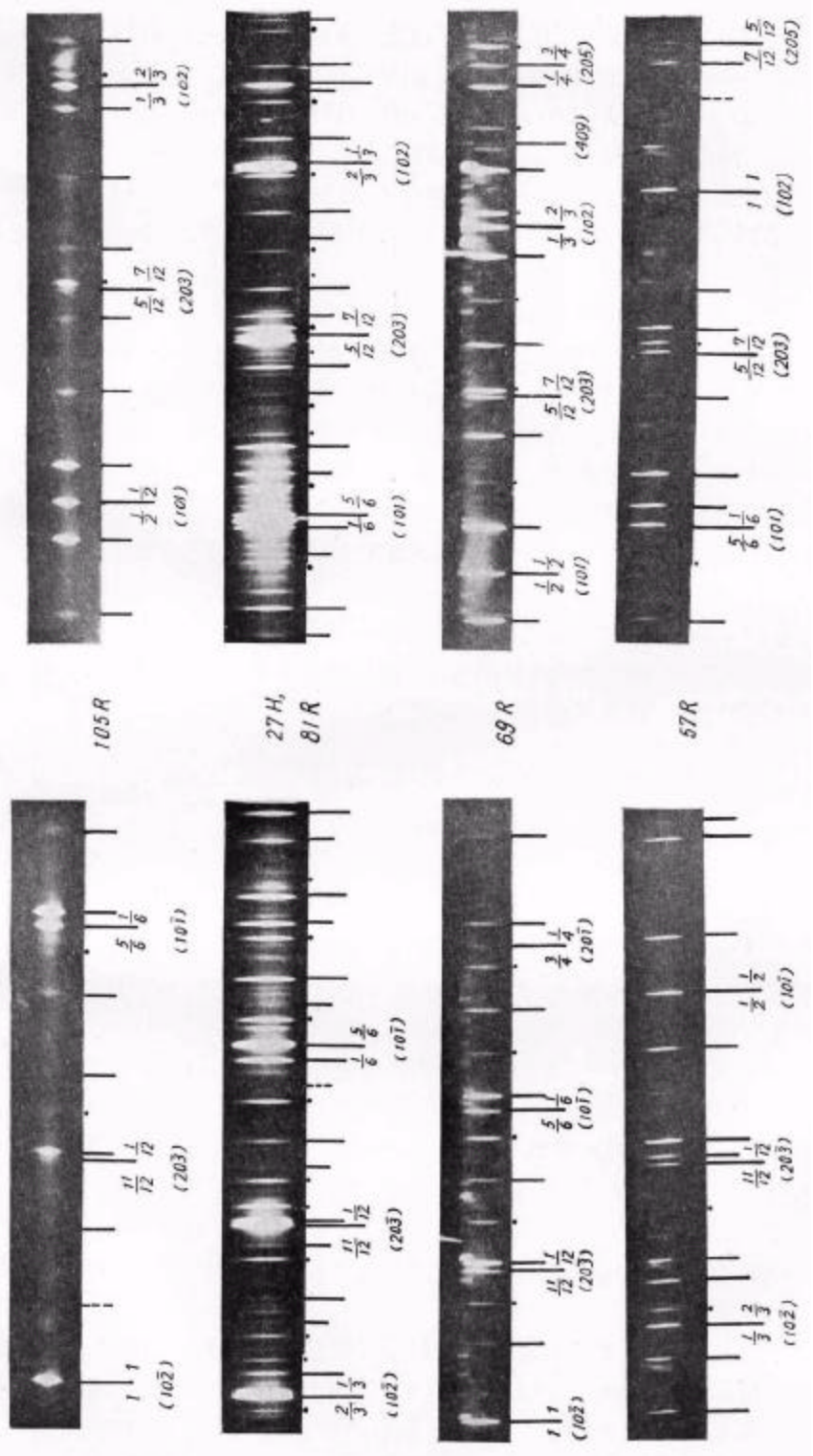


图 部分 SIC 新多型体劳埃照片[一条(hkl)晶带局部放大]
 长线——6H 基本类型衍射点,其下标以衍射指标和多型体与6H的点间关系; 中长线——15R 基本类型衍射点,其下标以衍射指标和多型体与15R的点间关系;
 Δ ——15R 衍射点; \uparrow ——21R 衍射点; \times ——奇异点⁽⁸⁾; \bullet ——多型体(201)点.
 短线及次短线——分别表示两种多型体清楚可见的(101)衍射点; 短虚线——多型体看不见的衍射点.

1041R. 晶体厚度为 0.13 毫米, 因而衍射点的移动应该是微乎其微的. 6H 衍射点很强, 而 51R 斑点与高层多型体斑点强度则相差不多. 高层多型体斑点在 6H(101) 及 6H(10 $\bar{1}$) 附近很强, 而且在 51R(107) 到 (10, 10) 之间几乎全部都出现. 用显微测长仪准确测定了各衍射点(可以说是衍射线, 由于衍射点极细、分辨率极高, 见图 1) 之间的距离. 首先确定了与 6H(101) 的点间关系为 $\frac{1}{2}:\frac{1}{2}$, 与 (10 $\bar{1}$) 的关系是 $\frac{1}{6}:\frac{5}{6}$. 这只能是第 5 或第 11 种关系(见前文^[1]表 1). 其次, 51R(107) 到 (10, 10) 的一个间距中含有高层多型体 20.35 ± 0.1 个间距, 因而层数约为

$$51 \times 20.35 = 1038.$$

1038R 属第十种关系与 6H 关系应为 $\frac{1}{3}:\frac{2}{3}$ 及 1:1, 根据晶体厚度照相机半径(约 70 毫米) 以及高层两斑点距离 0.35 毫米计算, 要偏离第十一种关系(即至少必须移动 1/6 高层点间距, 即 0.06 毫米)是不可能的. 因此可以肯定该高层多型体为 1041R.

987R 的鉴定是极高层多型体准确鉴定的又一种典型情形. 晶体虽然很厚(达 1 毫米), 但由于高层多型体斑点很强而且与另一连生多型体 141R 有极密切的关系. 无论在哪个两个 141R 斑点之间都有高层多型体七个间隔(见图 1), 因此很容易肯定层数为

$$x = 141 \times 7 = 987,$$

从点间关系再次肯定了是三方多型(若是六方多型层数应再被 3 除).

从现有的实验技术和碳化硅出现的规律来看, 可以发现高达 2000 层左右的多型, 更高层数类型出现的可能性较小, 也较难准确地鉴定.

四、关于 SiC 多型体形成的机理

目前已提出的 SiC 多型体形成的机理有三种:

1. 多型形成的螺型位错理论^[12,13];
2. 多型形成的生长环境因素理论(杂质^[10,14-16]和温度^[17,18]的影响);
3. 多型形成的热力学理论^[19](多型稳定的原因基于振动熵).

上述理论解释了一部分实验事实, 但都存在着不同程度的困难. 下面从已有的实验资料对 SiC 多型体形成的机理作一讨论.

除基本类型 6H, 15R 和 21R 以及表 2 所载的新多型体外, 对 1100 多个晶体的分析中尚发现如表 3 已报导过的 SiC 多型体.

除基本类型 6H, 15R, 21R, 4H 和 2H 以外, 所有三方类型的层数总和被这些三方多型体数目除所得到的平均层数为 153 层, 而六方类型平均层数为 57 层, 两者之比约为 1:2.7.

此外, 已发现的 110 种碳化硅多型体中六方类型占 30 种, 三方类型占 80 种, 两者数目之比约为 1:2.7.

如果注意到下面两个事实, 则上述统计结果的意义是比较明显的:

1. 对于三方多型体, 在结构单位重复三次后才构成单位晶胞, 因此统计地看来, 三方多型体层数比六方多型体大一倍;
2. 若用数字符号^[20]表示密堆积的 SiC 结构, 则三方类型与六方类型的不同在于前者的奇位数数字和与偶位数数字之差不为 3 的倍数, 而后者则为 3 的倍数, 因此形成三方多

表 3 已发现的高层多型体在分析中出现的频率

多型体	出现次数	多型体	出现次数	多型体	出现次数
174R	1	72R	3	33H	3
141R	3	51R	5	27H	1
120R	2	39R	4	24H	1
87R	6	33R	17	16H	1
84R	2	27R	4	15H	1
75R	2	66H	1	8H	3
		54H	1	4H	3

型体的机会比形成六方多型体的机会多一倍。

以上事实说明了除基本类型以外,多型的出现是具有统计性的,看来影响基本类型与其他多型形成的因素是不同的。

从高层多型体的连生情形,晶体结构和出现频率来看还可以注意到如下规律:

1. 六方多型体经常与一层数比它大三倍的三方多型体连生,如

$$6H + 26H + 78R, \quad 6H + 27H + 81R, \quad 6H + 7H + 21R,$$

$$6H + 81H + 243R + ?, \quad 6H + 106H + 318R,$$

$$6H + 15R + 58H + 174R, \quad 6H + 15R + 15H + 45R + ?,$$

这样两种多型的结构单位层数是相同的。

这种连生规律无法用多型形成的螺旋位错理论予以解释。因为根据这一理论,一切多型都应该由四种基本类型中的螺旋位错导出,在已产生一高层多型以后又如何连续再产生第二个高层多型用螺旋位错理论是无法解决的。况且,两种结构单位层数相同的多型的相继形成必须在生长过程中相继出现两个 Burgers 矢量恰好相等而位错结构(这里指的位错结构是与多型体结构相联系的,见文献[13])不同的支配位错,即使这一过程或许偶然出现了,但决不会如实验所指出的这种连生现象不止一次地一再出现。同时根据 Mitchell 的理论^[13],复杂晶体结构多型的形成必须存在由数个不同结构的同号螺旋位错彼此靠近到足以联合起来而构成混合结构位错。同号螺旋位错,特别是 Burgers 矢量很大的同号螺旋位错,在晶体生长过程中会稳定地结合在一起而不排斥分开是十分令人怀疑的。

这种连生的事实,说明了在生长过程中,构成了一种多型体后,还可能在外界生长因素的影响下,使结构单位中密堆积层局部产生错排,如果这种错排在以后的生长中重复了数次,则由于长程有序力的缘故,这种排列得以继续不断周期重复,最终构成了结构单位层数不变的两种多型体。若错排后单位晶胞对称变化了,则形成了三方、六方转变,这时两多型体的层数就相差三倍;如果对称性并没有变化,就得到层数相同但结构不同的两种多型体的连生,有时在 X 射线照片上是无法分辨的,因为衍射斑点位置相同仅衍射强度不同(这一问题应引起 SiC 晶体结构分析者的注意)。

2. 两层数相差为整数倍的多型的连生,其中包括相同层数的三方、六方两多型的连生,如

$$6H + 15R + 141R + 987R, \quad 6H + 15R + 15R + 45R,$$

$$6H + 15R + 15R + 150R, \quad 6H + 84R + 168R, \quad 6H + 24R + 120H,$$

$$6H + 21R + 141R + 141H, \quad 6H + 201R + 201H,$$

$$6H + 99R + 990R(?), \quad 6H + 69R + 87R + 696R.$$

这种連生現象用螺型位錯来解释时,必須認为在一种多型的基础上,产生了 Burgers 矢量为点陣矢量整数倍有时竟达十倍以上的支配位錯,而且倍数位錯的結構必須与单位位錯的結構不同(不然不会产生另一种多型体). 因此必須認为倍数位錯是由一些結構不同的同号位錯結合而成,如前所述,这一观点是难以接受的.

3. 晶体結構相似的多型的連生,如

$$6H + 15R + 354R, \quad 6H + 15R + 117R + ?, \quad 6H + 15R + 498R,$$

这里的 117R, 354R 和 498R 以及其他一些在 15R 斑点位置附近,多型斑点相对地很強的类型必与 15R 連生,这些多型晶体結構中必含有較多的(32)結構单元,而一些在 6H 斑点附近,多型斑点相对強的类型必与 6H 連生,这些多型体結構中必含有較多的(33)結構单元. 此外,結構类似的两多型亦常常連生,如

$$6H + 417R + 453R, \quad 6H + 15R + 231R + 249R, \quad 6H + 213R + 249R,$$

$$6H + 21R + 57R, \quad 6H + 21R + 33R + 75R + 111R.$$

从高层多型体在分析中出現的頻率(表 3 及表 2)来看,这一規律也相当明显. 以 6H 为基础的晶体結構系列有 (33……32)₃ 和 (33……34)₃, 前者与 15R (32)₃ 有一定的联系,后者則与 21R (34)₃ 有关. 属于这两个結構系列的有:

$$(33 \cdots 32)_3: \quad 15R, 33R, 51R, 69R, 87R, \\ 105R, 123R, 141R, 159R, (177R)^\dagger, \\ (195R), 213R, 231R, 249R, 267R, \\ (285R), (303R), 321R, 339R, 357R, \\ (375R), 393R, \cdots;$$

$$(33 \cdots 34)_3: \quad 21R, 39R, 57R, 75R, 93R, \\ 111R, (129R), 147R, (165R), (183R), \\ 201R, (219R), 237R, \cdots$$

由表 2 及表 3 显然可見,最常遇到的多型属 (33……32)₃ 結構系列,其次为 (33……34)₃. 从 6H, 15R 和 21R 出現的百分数来看,若認为所有多型是在基本类型的基础上偶然混排而以后又周期重复构成新結構,則上述事实将不难解释.

4. 結構单元中含数字 2, 3, 4 的多型出現可能性最大,而含数字 1 的結構看来不大可能出現. 如下列的低层多型可能的結構为

$$9R:(21)_3, \quad 12R:(31)_3, \quad 18R:(42)_3,$$

$$30R:(2224)_3, \quad 5H:(41), \cdots.$$

这些多型一直未被发现,看来 9R, 12R 和 5H 很可能在 SiC 一般的生长条件下并不存在,而 18R 和 30R 可能在一定生长条件下出現,但机会較少. Knippenberg^[18] 認为 2H [其結構为 (11)] 稳定的温度范围为 1300—1600°C,也許在这一温度范围内会出现一些带有較多数字 1 的結構的多型体.

† 括号内为尚未发现的多型体,作者相信,它们很快将会被发现.

5. 經常出現不同晶体中同层数的多型体具有不同的晶体结构的現象。除已报导的 $51R_a$, $51R_b$, $36H_a$, $36H_b$, $105R_a$, $105R_b$ 以外, 在重复出現的多型体, 特別是不属于晶体结构系列的多型体中, 也常发现结构不同的現象(衍射強度分布不同)。典型的如 $354R$, 这一高层多型体在两个晶体中发现, 它們均与 $6H$ 及 $15R$ 連生, 其中之一在靠近 $15R$ 斑点附近的 $354R$ 衍射斑点較強, 而另一个則在靠近 $6H$ 斑点附近的 $354R$ 点較強。这一事实說明碳化硅多型体的多型性(晶胞参数相同结构不同)是一种普遍的現象。

6. 大部分(95%以上)碳化硅晶体中存在一維无序的現象^[8], 自然对存在高层多型体的晶体也不例外。在X射綫照片中, (h_0k_0l) 晶带上出現不同程度的弥散散射痕迹。这一事实与只能解释理想完整多型体形成的螺型位錯理論是对立的。

以上所有实验事实很难唯一地归結为是由于生长环境因素不同的結果。对于如此众多的多型体根本无法逐一用温度、杂质的不同条件与之一一对应。这种理論也无法解释很薄的晶片內連生五、六种复杂多型体以及晶体生长炉內极接近的几个晶片的多型类型往往有很大差别的事实。然而, 正如許多实验事实所指出的^[10,14-18], 生长环境对基本类型的確有着重大的影响。

綜上所述, 我們认为对碳化硅多型体形成的机理应分两部分討論。

对于基本类型 $6H$, $15R$, $21R$, $4H$, $2H$ 以及 β -SiC 是有着一定的稳定条件的, 这些条件包括温度、保温时间、杂质以及其他一些生长环境的因素, 然而其中一些类型稳定条件差别不大, 如 $6H$ 和 $15R$ 常常連生于一小晶片中。目前文献中已报导的基本类型对生长条件的依賴往往只是比較孤立地分析某一种因素, 因而尚未能得出稳定条件的精确界限。

而罕見多型体的形成机理是基于层状排列錯誤与长程有序力的联合作用。由于各基本类型稳定条件差别不大, 实际生长过程中生长条件的微小变化, 都将引起密堆层排列的錯乱, 这种层錯排列在整个生长过程中一直延續不断, 如果其中并不連續出現数次相同排列, 則結果就得到基本类型加一維无序的晶体; 但如果在一維无序排列中偶然出現了数次相同的排列, 則由于长程有序力的約束, 在以后生长中将优先以这种排列繼續不断地重复, 最終就形成了一种多型体。同时, 这种錯排与长程有序力的約束是一种不断反复的过程, 所以 SiC 中常常出現多种类型連生。这一观点首先說明了多型与一維无序实际上是有着密切的内部連系的, 多型可以看作是一維无序的一种特殊情况。实验也証明, 在較大无序程度的生长条件下往往出現較多的高层多型体。其次也說明了多型体出現的偶然性和相邻晶体的高层多型体往往有很大的差别, 也不难說明多型体出現的規律性, 即属于一些结构系列的多型体經常出現, 这是由于在一定生长条件下最适宜某一些基本类型密堆积排列的出現, 因此晶体结构为这种基本类型排列的組合的多型体自然就优先出現了。用上述的观点同样易于說明連生体中两多型体或多型体与基本类型之間晶体结构上的联系, 这里长程有序力迫使多型按原有多型生长, 但层錯排列又时而趋向于对这种排列作某一定程度的破坏。

上述的观点是綜合考虑了实验事实、无序現象、生长环境因素的影响和热力学理論后得出的結果, 然而与多型形成的螺型位錯理論是矛盾的。最近不少研究者也用实验事实証明了螺位錯理論是难以接受的^[21,22]。至于螺型位錯引起的生长螺旋綫阶梯高度与多型体晶胞参数之間的一一对应关系的实验事实, 只能說明在多型体生成后存在一 Burgers 矢

量等于多型晶胞参数的位错，而并不说明多型体生成之前就先有了这一位错。我们认为碳化硅表面的生长螺旋是生长后期的现象，由于长程有序力的作用先生成多型体，而后在生长过程中引入了与晶胞参数有对应关系的位错，从而导致螺旋式的生长，得到通常所看到的生长螺旋。

参 考 文 献

- [1] 郭常霖, 物理学报, **20** (1964), 444.
- [2] 郭常霖, 物理学报, **21** (1965), 161.
- [3] Krishna, P. and Verma, A. R., *Proc. Roy. Soc.*, **272** (1963), 490.
- [4] Жданов, Г. С., Минервина, З. В., *ДАН СССР*, **48** (1945), 192.
- [5] Ramsdell, L. S., *Amer. Mineralog.*, **32** (1947), 64.
- [6] Ramsdell, L. S., Kohn, J. A., *Acta Cryst.*, **5** (1952), 215.
- [7] 郭常霖, 科学通报, 1964年9月号, 826.
- [8] 郭常霖, 物理学报, **21** (1965), 1308.
- [9] 郭常霖等, 物理学报, **20** (1964), 1037.
- [10] Жданов, Г. С., Минервина, З. В., *ЖЭТФ*, **15** (1945), 655.
- [11] Taylor, A., Jones, R. M., *Silicon Carbide*, Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 147.
- [12] Frank, F. C., *Phil. Mag.*, **42** (1951), 1014.
- [13] Mitchell, R. S., *Z. Krist.*, **109** (1957), 1.
- [14] Zhdanov, G. S. and Minervina, Z. V., *J. Phys. USSR*, **9** (1945), 244.
- [15] Lundquist, D., *Acta Chem. Scand.*, **2** (1948), 177.
- [16] 鈴木弘茂, 日本窯協, **66** (1958), 4.
- [17] Ramsdell, L. S., Kohn, J. A., *Acta Cryst.*, **5** (1952), 215.
- [18] Knippenberg, W. F., *Philips Research Reports*, **18** (1963), 161.
- [19] Jagodzinski, H., *Neues Jb. Miner. Mh.*, **3** (1954), 49.
- [20] Жданов, Г. С., *ДАН СССР*, **48** (1945), 40.
- [21] 郭常霖, 物理学报, **21** (1965), 503.
- [22] Singh, G., Verma, A. R., *Acta Cryst.*, **17** (1964), 49.

THE POLYTIPIISM OF SILICON CARBIDE

KUO CHANG-LIN

ABSTRACT

By using the method of point relation for identification of SiC polytype^[1,2], more than 1100 Laue patterns of SiC single crystals were analysed and 61 kinds of new modifications of α -SiC were found, in which the largest lattice parameter of c -axis in the hexagonal unit cell is 2622.8 Å. So far the number of SiC polytypes reaches 110 kinds, in which the hexagonal polytypes are of 30 kinds and the rhombohedral polytypes are of 80 kinds.

According to the experimental data, the three different mechanisms of forming the SiC polytypes at the present time were discussed:

- 1) the screw dislocation theory,
- 2) the growth condition theory,
- 3) the thermodynamic theory.