

## Различия в атомном окружении неэквивалентных узлов в структурах политипов SiC

© А.Е. Мадисон

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 18 февраля 1998 г.  
В окончательной редакции 10 июля 1998 г.)

Предлагается общий алгоритм вывода  $\Theta$ -рядов политипов SiC. Представленные  $\Theta$ -ряды основных политипов SiC могут быть полезны при вычислении решеточных сумм, в частности при использовании метода преобразования Меллина от  $\Theta$ -ряда. В результате разложения  $\Theta$ -рядов по параметру Якоби получены последовательности координационных чисел для кристаллографически неэквивалентных положений атомов в основных политипах SiC. Показана нетривиальная взаимосвязь этих числовых последовательностей с локальной симметрией неэквивалентных узлов решетки.

### Различия в атомном окружении неэквивалентных узлов в структурах политипов SiC

Политипы SiC имеют большое практическое значение как набор перспективных полупроводниковых материалов с различной шириной запрещенной зоны [1–6]. Кроме этого, они вызывают к себе определенный академический интерес как естественные сверхрешетки и как модельный материал для изучения собственно проблемы политипизма [7–9]. В аналогичных структурах кристаллизуется также ZnS.

Особенностью политипов является наличие в их структурах кристаллографически неэквивалентных положений, отличающихся локальной симметрией ближайшего окружения, а также количеством и взаимным расположением атомов в дальних координационных сферах. Их существование серьезным образом сказывается, в частности, на кинетике захвата примесей в процессе роста кристаллов [10,11], мультиплетной структуре примесных состояний [12,13], оптических, электрических и некоторых других свойствах политипов SiC.

Все политипные структуры отличаются друг от друга последовательностью укладки двойных Si–C слоев вдоль некоторой выделенной оси  $c$ . Особенности структуры основных политипов SiC и используемые нами обозначения неэквивалентных положений иллюстрирует рис. 1. Считаем необходимым обратить внимание на строгое взаимное соответствие неэквивалентных положений атомов разных подрешеток. В частности, для политипа  $6H$  последовательности чередования неэквивалентных положений  $(h, c_1, c_2, \dots)$  вдоль оси  $c$  в подрешетке кремния соответствует чередование неэквивалентных положений  $(h, c_2, c_1, \dots)$  в подрешетке углерода.

Различия в атомном окружении неэквивалентных узлов исследовались нами с помощью метода  $\Theta$ -рядов. Помимо того, что использование  $\Theta$ -рядов может существенно облегчить задачу вычисления решеточных сумм, они имеют самостоятельное значение в кристаллографии. В результате их разложения в ряд по параметру

Якоби могут быть без особого труда получены координационные числа для последовательных координационных сфер [14–17].

Значение подобной информации полезно, например, при анализе устойчивости атомных кластеров на начальных стадиях роста кристаллов [16], исследовании тонкой структуры примесных состояний [13] и в некоторых других случаях.

Из всех политипов SiC и ZnS  $\Theta$ -ряды известны только для самых простых структур — сфалерита и вюрцита [16,17]. В связи с этим основной задачей данной работы являлось определение  $\Theta$ -рядов основных политипов карбида кремния, а также определение координационных чисел для кристаллографически неэквивалентных положений атомов в структурах важнейших политипов.

Для получения  $\Theta$ -рядов политипов SiC и ZnS был использован общий подход, в основе своей изложенный в [17,18]. В первую очередь необходимо отметить следующий факт. Предположим, что  $\Theta$ -ряд уже известен для случая, когда начало координат совпадает с одним из узлов одной из подрешеток. Если после этого переместить начало координат в один из атомов другой подрешетки, то принципиальная картина атомного окружения не изменится, достаточно только все атомы Si заменить на атомы C и наоборот. Таким образом, достаточно рассмотреть  $\Theta$ -ряды, последовательно совмещая начало координат с неэквивалентными положениями только одной из подрешеток. Для случая, когда начало координат совпадает с одним из узлов другой подрешетки,  $\Theta$ -ряды можно получить формальной заменой атомов, необходимо только обратить внимание на строгое взаимное соответствие неэквивалентных положений разных подрешеток. Этот вывод справедлив практически для всех основных политипов SiC и ZnS. В качестве исключения можно привести пример достаточно редко встречающегося политипа  $21R$ -ZnS или  $(2311)_3$  в символах Жданова [7]. Для него  $\Theta$ -ряды подрешетки цинка в структуре  $(2311)_3$  эквивалентны рядам подрешетки серы в структуре  $(3211)_3$ , и наоборот.

Все  $\Theta$ -ряды можно выразить через  $\Theta$ -функции Якоби [16,19]. После существенных упрощений благодаря использованию некоторых их свойств и введения функций  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\varphi$ , приведенных в Приложении, удалось показать, что  $\Theta$ -ряды любого из неэквивалентных положений в структуре любого из политипов могут быть получены с использованием формул общего вида. В частности, если начало координат совместить с одним из неэквивалентных положений в подрешетке кремния, то совокупному расположению всех остальных атомов кремния будет соответствовать  $\Theta$ -ряд

$$\Theta_{\text{Si-Si}}(z) = \alpha(z) \sum_{k \in \mathbf{A}} \varphi \left( \frac{2}{3} n^2 z, \frac{k}{n} \right) + \beta(z) \sum_{k \in \mathbf{B}} \varphi \left( \frac{2}{3} n^2 z, \frac{k}{n} \right), \quad (1)$$

а  $\Theta$ -ряд, соответствующий совокупному расположению атомов углерода, может быть получен в соответствии с формулой

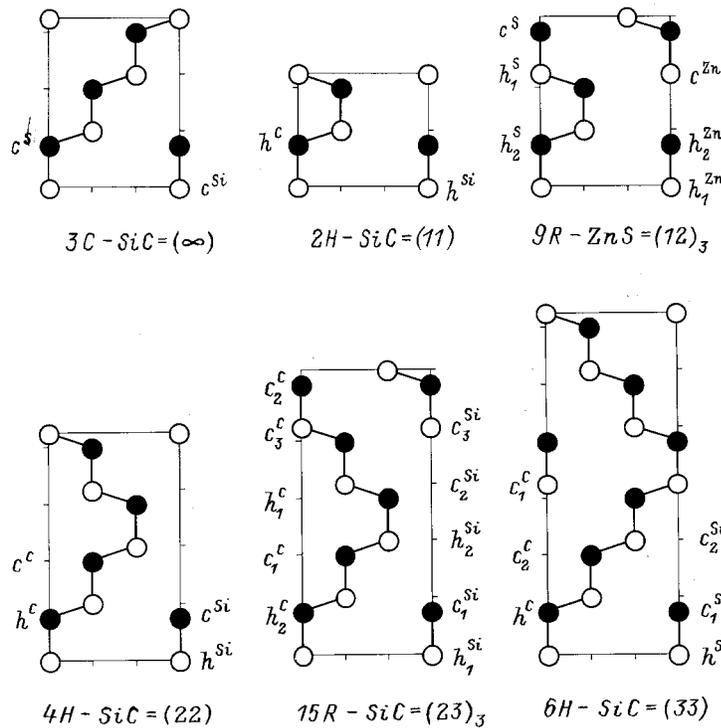
$$\Theta_{\text{Si-C}}(z) = \alpha(z) \sum_{k \in \mathbf{A}} \varphi \left( \frac{2}{3} n^2 z, \frac{k + \frac{3}{4}}{n} \right) + \beta(z) \sum_{k \in \mathbf{B}} \varphi \left( \frac{2}{3} n^2 z, \frac{k + \frac{3}{4}}{n} \right). \quad (2)$$

В этих формулах  $n$  — число слоев в элементарной ячейке данного политипа, а аргумент  $k$  последовательно принимает все значения из некоторого множества  $\mathbf{A}$  для первой суммы и из множества  $\mathbf{B}$  для второй суммы. Совместив начало координат с одним из неэквивалентных положений, будем рассматривать атомы в последовательных слоях  $0 \leq k \leq n - 1$ . Если атомы в  $k$ -м слое расположены непосредственно над атомами нулевого слоя, то соответствующее значение  $k$  записывается в множество  $\mathbf{A}$ , а в противном случае — в множество  $\mathbf{B}$ . При использовании так называемых АВС-обозначений политипов [7] эта процедура становится элементарной. При выводе формул (1) и (2) за единицу измерения всех линейных размеров была принята постоянная гексагональной решетки  $a$ , координационные тетраэдры предполагались идеальными и соотношение размеров элементарной ячейки для всех политипов полагалось равным также идеальному  $c/a = n(\sqrt{6}/3)$ .

Используя гексагональную установку осей и описанный выше метод для анализа кубического политипа 3С (сфалерит), получили  $\Theta$ -ряд подрешетки Si, который с точностью до выбора масштабного множителя совпадает с рядом ПЗК-решетки, опубликованным в [16], где применялась кубическая установка координатных осей. Подрешетке углерода соответствует аналогичный ряд при смещении начала координат в одну из тетраэдрических пустот [16]. После разложения  $\Theta$ -рядов структуры 2H-SiC (вюрцит) по степеням параметра Якоби видно, что наши результаты согласуются также с результатами [17].

Последовательности координационных чисел для неэквивалентных положений политипов SiC

$r^2$	3C		2H		4H		6H			15R			
	$c$	$h$	$h$	$c$	$h$	$c_1$	$c_2$	$h_1$	$c_1$	$h_2$	$c_2$	$c_3$	
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Si
3/8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	C
1	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	Si
$1\frac{1}{24}$	—	1	—	1	—	1	—	—	1	—	1	—	C
$1\frac{3}{8}$	12	9	12	9	12	9	12	12	9	12	9	12	C
2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	Si
$2\frac{1}{24}$	—	6	—	6	—	6	—	—	6	—	6	—	C
$2\frac{3}{8}$	12	9	12	9	12	9	12	12	9	12	9	12	C
$2\frac{5}{3}$	—	2	—	2	—	1	1	—	2	—	1	1	Si
3	24	18	24	18	24	21	21	24	18	24	21	21	Si
$3\frac{3}{8}$	16	9	15	9	16	9	16	16	9	15	9	15	C
$3\frac{5}{3}$	—	12	—	12	—	6	6	—	12	—	6	6	Si
$3\frac{17}{24}$	—	3	3	3	—	3	—	—	3	3	3	3	C
4	12	6	12	6	12	9	9	12	6	12	9	9	Si
$4\frac{1}{24}$	—	6	—	6	—	6	—	—	6	—	6	—	C
$4\frac{3}{8}$	24	18	18	18	24	18	24	24	18	18	18	18	C
$4\frac{17}{24}$	—	3	3	3	—	3	—	—	3	3	3	3	C
5	24	12	24	12	24	18	18	24	12	24	18	18	Si
$5\frac{1}{24}$	—	7	—	7	—	6	—	—	7	—	6	1	C
$5\frac{3}{8}$	12	3	12	3	12	6	12	12	3	12	6	9	C
$5\frac{5}{3}$	—	12	—	12	—	6	6	—	12	—	6	6	Si
$5\frac{17}{24}$	—	6	6	6	—	6	—	—	6	6	6	6	C
6	8	6	6	6	8	6	6	7	6	7	6	6	Si
$6\frac{1}{24}$	—	6	—	6	—	—	—	—	6	—	—	6	C
$6\frac{1}{3}$	—	6	6	6	—	6	6	3	6	3	6	6	Si
$6\frac{3}{8}$	24	12	18	12	24	15	24	24	12	18	15	15	C
$6\frac{2}{3}$	—	12	—	12	—	6	6	—	12	—	6	6	Si
7	48	24	36	24	48	30	30	42	24	42	30	30	Si
$7\frac{1}{24}$	—	1	1	1	—	—	—	—	—	1	1	1	C
$7\frac{1}{3}$	—	6	6	6	—	6	6	3	6	3	6	6	Si
$7\frac{3}{8}$	36	15	27	15	36	24	36	36	18	27	21	21	C
$7\frac{17}{24}$	—	6	6	6	—	6	—	—	6	6	6	6	C
8	6	—	6	—	6	3	3	6	—	6	3	3	Si
$8\frac{1}{24}$	—	24	6	24	—	12	—	—	18	6	18	12	C
$8\frac{1}{3}$	—	12	12	12	—	12	12	6	12	6	12	12	Si
$8\frac{3}{8}$	12	9	9	9	12	12	12	12	12	9	9	9	C
$8\frac{17}{24}$	—	3	3	3	—	3	—	—	3	3	3	3	C
9	36	12	24	12	36	18	18	30	12	30	18	18	Si
$9\frac{1}{24}$	—	6	—	6	—	—	—	—	6	—	—	6	C
$9\frac{3}{8}$	28	12	21	12	28	24	28	27	18	22	18	15	C
$9\frac{2}{3}$	—	24	—	24	—	12	12	—	24	—	12	12	Si
$9\frac{17}{24}$	—	9	9	9	—	9	—	3	9	6	9	9	C
10	24	12	12	12	24	12	12	18	12	18	12	12	Si



Расположение атомов в плоскости  $(11\bar{2}0)$  для основных политипов SiC при использовании гексагональной элементарной ячейки. Для ромбоэдрических политипов показана только одна треть элементарной ячейки. В связи с отсутствием в литературе единых обозначений кристаллографически неэквивалентных положений здесь приводятся обозначения, используемые нами. Ромбоэдрический политип  $9R-ZnS$  практически не встречается для карбида кремния, но является одним из типичных политипов сульфида цинка.

Координационные числа важнейших политипов SiC для первых нескольких десятков координационных сфер приведены в таблице. В первом столбце приводится квадрат радиуса координационной сферы, выраженного в единицах постоянной решетки  $a$ . Это число можно рассматривать как индекс координационной сферы  $m$ , который может быть и дробным. Далее в соответствующих столбцах приводятся числа атомов в ней  $S_m$  для важнейших политипов, в том числе и для структур  $2H$  и  $3C$ . В последнем столбце указано, атомами какого сорта (Si или C) эта сфера образована.

Наиболее распространенным политипом SiC является  $6H$ . Так же как и  $2H$ , он принадлежит к пространственной группе  $R\bar{6}_3mc$ , но в этой структуре имеется три кристаллографически неэквивалентных положения — одно гексагональное и два кубических (см. рисунок). Для них  $\Theta$ -ряды могут быть получены по формулам (7) и (8), если положить в них  $n = 6$ . Из анализа приведенных в таблице для  $6H-SiC$  координационных чисел видна их нетривиальная взаимосвязь с тем, в каком положении (гексагональном или кубическом) находится атом. В частности, атом в гексагональном положении имеет локальную симметрию двух первых координационных сфер такую же и в вюрцитите, а числа атомов в дальних координационных сферах полностью совпадают с соответствующими числами сфалерита (т.е. кубической модификации). Тожественность соответствующих  $\Theta$ -рядов наглядно иллюстрирует тот факт, что принципиально разным структурам могут соответствовать

одинаковые  $\Theta$ -ряды. Для одного из двух кубических положений последовательность координационных чисел не слишком сильно отличается от соответствующей последовательности сфалерита, а для второго кубического положения — от последовательности вюрцита. Первые отличия от идеальных последовательностей появляются, начиная с 8-й координационной сферы, что соответствует  $\approx 267$  ближайшим межатомным расстояниям. Подобные результаты выглядят на первый взгляд весьма неожиданно.

В структуре  $4H-SiC$  имеются два неэквивалентных положения: гексагональное и кубическое (см. рисунок). Последовательность координационных чисел для гексагонального положения лишь незначительно отличается от соответствующей последовательности сфалерита, причем различия имеют место, начиная с 10-й координационной сферы (3 ближайших межатомных расстояния). Аналогичная последовательность для кубического положения полностью совпадает с последовательностью координационных чисел вюрцита (т.е. гексагональной модификации).

В структуре  $15R-SiC$  имеются пять неэквивалентных положений: два гексагональных и три кубических (см. рисунок). Координационные числа для них также сведены в таблице. Отмеченная нами для  $6H$ - и  $4H-SiC$  нетривиальная взаимосвязь между координационными числами и локальной симметрией узла имеет место и для других политипов.

В заключение отметим следующее. Предложен общий алгоритм вывода  $\Theta$ -рядов любых политипов SiC и ZnS. Для важнейших политипов SiC  $\Theta$ -ряды проанализированы детально. Полученные в результате этого последовательности координационных чисел для всех кристаллографически неэквивалентных положений атомов в основных политипах SiC позволяют сделать вывод об их нетривиальной взаимосвязи с локальной симметрией их ближайшего окружения.

## Приложение

В общем случае  $\Theta$ -ряд определяется как голоморфная функция комплексного переменного

$$\Theta_{\Lambda}(z) = \sum_{\mathbf{r} \in \Lambda} q^{N(\mathbf{r})} = \sum_m S_m q^m,$$

где  $q = e^{i\pi z}$  — параметр Якоби,  $N(\mathbf{r}) = r^2$  — норма вектора решетки, а  $S_m$  — число векторов в решетке  $\Lambda$  с нормой, равной  $m$ . Коэффициенты разложения  $\Theta$ -ряда по степеням параметра  $q$  дают координационные числа в последовательно рассматриваемых координационных сферах радиусом  $\sqrt{m}$ .

Структуры всех политипов SiC можно рассматривать как объединение нескольких примитивных гексагональных подрешеток  $\Lambda_0$ , сдвинутых одна относительно другой на вектор  $\mathbf{u}$ . В этом случае для  $k$ -го неэквивалентного положения  $\Theta$ -ряд определяется суммой рядов подрешеток [18]

$$\Theta_{\Lambda}(z) = \sum_{j=1}^n \sum_{\mathbf{r} \in \Lambda_0} q^{N(\mathbf{r} + \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_k)}.$$

Все  $\Theta$ -ряды можно выразить через  $\Theta$ -функции Якоби [16,19]. Во избежание разночтений, встречающихся в литературе, вынуждены привести конкретные формулы

$$\vartheta_3(\xi, z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{i(2m\xi + \pi m^2 z)}, \quad \text{Im}(z) > 0;$$

$$\vartheta_3(z) = \vartheta_3(0, z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} q^{m^2};$$

$$\vartheta_2(z) = e^{i\frac{\pi}{4}z} \vartheta_3\left(\frac{\pi}{2}z, z\right) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} q^{(m+\frac{1}{2})^2}.$$

Развивая подход, изложенный в [16], мы посчитали целесообразным ввести в рассмотрение функцию

$$\varphi(z, \tau) = e^{i\pi z \tau^2} \vartheta_3(\pi \tau z, z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} q^{(m+\tau)^2}.$$

Легко показать, что параметр  $\tau$  всегда можно выбрать из интервала  $0 \leq \tau \leq 1/2$ . Видно также, что стандартные функции Якоби  $\vartheta_2(z)$  и  $\vartheta_3(z)$  являются частными

случаями введенной нами в рассмотрение функции  $\varphi$ , а именно  $\vartheta_3(z) = \varphi(z, 0)$ , а  $\vartheta_2(z) = \varphi(z, \frac{1}{2})$ . Для функции  $\varphi$  можно доказать тождество

$$\sum_{j=1}^{k-1} \varphi\left(z, \tau + \frac{j}{k}\right) = \varphi\left(\frac{z}{k^2}, \tau k\right),$$

где  $k$  — произвольное целое число. Функции Якоби связаны между собой целым лабиринтом различных полезных соотношений [19], многие из которых являются частным случаем последней формулы. Пользуясь ею, можно показать, что получающиеся при анализе структур политипов  $\Theta$ -ряды выражаются через комбинации соответствующих функций Якоби, для которых удобно ввести отдельные обозначения

$$\alpha(z) = \vartheta_2(z)\vartheta_2(3z) + \vartheta_3(z)\vartheta_3(3z),$$

$$\beta(z) = \frac{1}{2} \left[ \vartheta_2(z)\vartheta_2\left(\frac{z}{3}\right) + \vartheta_3(z)\vartheta_3\left(\frac{z}{3}\right) \right] - \frac{1}{2} \alpha(z).$$

## Список литературы

- [1] Yu.M. Tairov. Mater. Sci. Eng. **B29**, 83 (1995).
- [2] R.F. Davis, G. Kelner, M. Shur, J.W. Palmour, J.A. Edmond. Proc. IEEE **79**, 5, 677 (1991).
- [3] R.F. Davis, J.W. Palmour, J.A. Edmond. Diamond Rel. Mater. **1**, 109 (1992).
- [4] J.H. Edgar. J. Mater. Res. **7**, 1, 235 (1992).
- [5] R.F. Davis. J. Vac. Sci. Technol. **A11**, 4, 829 (1993).
- [6] C.M. Venvliet, G. Bosman, L.L. Hench. Ann. Res. Mater. **18**, 381 (1988).
- [7] А. Верма, П. Кришна. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. Мир, М. (1969). [A.R. Verma, P. Krishna. Polymorphism and polytypism in crystals. John Wiley & Sons, N.Y. (1966)].
- [8] Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov. Progr. Cryst. Growth Charact. **7**, 111 (1983).
- [9] M. Dubey, U. Shanker Ram, K. Nath Rai, G. Singh. Phys. Stat. Sol. (a) **18**, 2, 689 ((1973).
- [10] G.B. Dubrovskii, E.I. Radovanova. Phys. Stat. Sol. **48**, 875 (1971).
- [11] D.J. Larkin, P.G. Neudeck, J.A. Powell, L.G. Matus. Appl. Phys. Lett. **65**, 1659 (1994).
- [12] G. Pensl, W.J. Choyke. Physica B. **185**, 264 (1993).
- [13] Y.A. Vodakov, G.A. Lomakina, E.N. Mokhov, E.I. Radovanova, V.I. Sokolov, M.M. Usmanova, G.F. Yuldashev, B.S. Machmudov. Phys. Stat. Sol. (a) **35**, 37 (1976).
- [14] I.J. Zucker. J. Math. Phys. **16**, 11, 2189 (1975).
- [15] M.L. Glasser, I.J. Zucker. Theoret. Chem.: Adv. Persp. **5**, 67 (1980).
- [16] N.J.A. Sloane, B.K. Teo. J. Chem. Phys. **83**, 12, 6520 (1985).
- [17] N.J.A. Sloane. J. Math. Phys. **28**, 7, 1653 (1987).
- [18] A.M. Odlyzko, N.J.A. Sloane. Studia Sci. Math. Hungaria. **15**, 4, 461 (1980).
- [19] Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. Наука, М. (1979). [Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables / Ed. M. Abramowitz and I.A. Stegun. National Bureau of Standarts. Appl. Math. Series-55 (1964)].