

Политипообразование в неметаллических веществах

Г.С.Олейник, Н.В.Даниленко

*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
252680 Киев-142, ул.Кржижановского 3, факс (044)444–2078*

Систематизированы известные данные о политипизме в неметаллических веществах различного строения. Обсуждены известные гипотезы о природе политипизма. Показано, что политипообразование в неметаллических кристаллах — это твердотельная релаксационная перестройка, сопровождающаяся формированием плоских дефектов различных типов, вызывающих нарушение периодичности упаковки слоев атомов. Такими дефектами, а значит и элементами структуры политипов, могут быть структурные (ростовые, деформационные) и химические дефекты упаковки, микродвойники, антифазные границы, слои вакансий, а также других фаз, когерентно сопряженных с базовой структурой. Для алмазоподобных фаз (SiC, AlN, BN) наряду с внутризренными, имеют место межзеренные политипные превращения, вызванные миграцией границ.

Библиография — 294 ссылки.

Оглавление

I. Введение	615
II. Политипизм в неметаллических кристаллах	616
III. Практический аспект политипизма	634
IV. Заключение	636

I. Введение

Политипизм как свойство кристаллических твердых тел определяется возможностью нахождения вещества в виде множества структурных форм, отличающихся упаковкой идентичных слоев, которые представляют собой элементы структуры базовой решетки. Если для последней характеристикой является межслоевое расстояние (c_0), то для решетки политипа — это расстояние между блоками (C), которые состоят из нескольких слоев (n) базовой решетки

$$C = nc_0.$$

При n , равном целому числу, речь идет о соразмерных политипах, в случае дробного значения n — о несоизмерных.

По типу упорядочения политипы можно разделить на два вида: упорядоченные — с отчетливо выраженной повторяемостью блоков и неупорядоченные (одномерно разупорядоченное состояние (ОРС)), отличающиеся тем, что блоки с различным C располагаются случайным образом, т.е. без периодичности.

Известно множество способов обозначения политипов, отражающих их структуру.^{1–3} Чаще всего используются обозначения по Рамсделлу как наиболее простые и наглядные. Обозначение включает в себя число слоев в элементарной ячейке и букву, указывающую тип симметрии ячейки:

H — гексагональная, R — ромбоэдрическая, T — тригональная. Например, 6H — это политип с шестислойным периодом повторяемости вдоль оси c и примитивной гексагональной ячейкой. Для ромбоэдрических политипов число слоев кратно трем.

Недавно предложен новый способ описания политипов как структур с различным числом и типом правильных систем точек.⁴ В работах^{4,5} детально рассмотрен подход к такого рода описанию на примере ZnS, CdI₂, TiO₂ и некоторых силикатов. Однако данный способ описания политипов еще не нашел широкого распространения.

Для большинства политипов период повторяемости слоев изменяется в одном направлении. В связи с этим политипизм часто называют одномерным полиморфизмом.

Авторами работы² политипизм определен как способность вещества кристаллизоваться в нескольких различных модификациях, причем у всех этих модификаций два параметра элементарной ячейки одинаковы, а третий является переменным целочисленным, кратным одной и той же величине. Структурное состояние политипов также должно соответствовать трем необходимым условиям: во-первых, политипные формы должны состоять из идентичных структурных единиц и отличаться лишь упаковкой слоев; во-вторых, каждый слой должен иметь один химический состав, соответствующий стехиометрическому составу кристалла; в-третьих, каждая пара соседних слоев эквивалентна. Изложенное относится к классическому определению, основанному на изучении политипизма в десяти монокристаллических веществах. К числу рассмотренных соединений относятся SiC, ZnS, CdI₂, PbI₂, CdBr₂, AgI и др., считавшиеся ранее строго стехиометрическими. Приведенное выше определение политипизма, сформулировано, когда еще не были обнаружены несоизмерные политипы.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, подтверждающий склонность к политипообразованию в кристаллических твердых телах, отличающихся типами химической связи, кристаллической

Г.С.Олейник. Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник ИПМ НАН Украины.
E-mail: oleinikdep20@ipms.kiev.ua

Н.В.Даниленко. Младший научный сотрудник того же института. Область научных интересов авторов: физика и химия структурных превращений в неметаллических материалах при спекании и обработке в различных условиях.

Дата поступления 9 сентября 1996 г.

решетки, количеством различных атомов (от моноатомных, например алмаз, углерод, до пяти-, шестиатомных в минералах). Соответственно установлено, что политипизм характерен для различных классов веществ: металлов, керамик, минералов, интерметаллидов, органических веществ. Причем он обнаружен при изучении не только монокристаллов, но и пленок, частиц порошков, поликристаллических компактных материалов. Очень часто политипообразование связано с нестехиометрией веществ. Выявлена также нестехиометрия в таких веществах, как SiC,⁶ ZnS,⁷ CdS (см.⁸) и др.

В работе⁹ дано определение политипизма как особой формы полиморфизма, в которой новые модификации возникают в результате разной упаковки структурно совместимых единиц. Иными словами, политипы — это варианты упаковки простых элементов, характерных для базовой структуры. В отличие от определения политипизма, приведенного в работе², в данном определении условие структурной и химической идентичности элементов структуры в политипе не является необходимым.

В 1984 г. Комиссией международного союза кристаллографов было предложено новое определение: политипизм — это «явление существования элементов или соединений в виде двух или более многослойных кристаллических структур, которые отличаются последовательностью упаковки слоев. Слои не обязательно кристаллографически идентичны, но должны быть подобны. Политипизм отличается от полиморфизма разрешением малых отличий в химическом составе между структурами, не превышающих 0.25 атомов на формульную единицу любого составного элемента. Слоевые структуры, которые отличаются одна от другой большим, чем это, количеством, называются, скорее, политипоидами, чем политипами».¹⁰ Однако такая терминология в настоящее время не нашла широкого распространения. В качестве типичного примера можно привести нитрид алюминия, для которого установлена связь между составом и многослойными структурами. В то же время последние называются политипами и редко политипоидами, или псевдополитипами.

Политипизм впервые был обнаружен в 1912 г. Баумгауэром¹¹ в монокристаллах SiC. Однако изучение этого явления было начато только в 1940 г. В начале 50-х годов появилась первая теория политипизма (теория Франка). Она относилась к образованию политипов при росте кристаллов и называлась вследствие этого ростовой. В ее основе лежало предположение об определяющей роли винтовых дислокаций в формировании политипов различной слоистости, в частности то, что период политипа определяется высотой ступени роста. Эта теория хорошо объясняла появление короткопериодных политипов при росте кристаллов, но не могла объяснить возникновение длиннопериодных структур. Первый обзор о политипообразовании в кристаллах, в котором рассматривалась также указанная теория, был написан Вермой и Кришна.²

К настоящему времени накоплен обширный материал о явлении политипизма в кристаллических твердых телах различных классов и возможных механизмах его реализации. Физическая и химическая природа этого явления вызывает большой интерес как фундаментальное свойство кристаллических твердых тел. Важен и практический аспект этого явления. Имеющийся в настоящее время теоретический и экспериментальный материал по политипизму свидетельствует о том, что это явление может определяться множеством факторов. Очевидно также, что единого механизма политипообразования не может быть. На это указывает и то обстоятельство, что изменение периодичности решетки в кристаллах (как это будет показано ниже) может быть вызвано формированием плоских дефектов различной природы — структурных и химических дефектов упаковки, ростовых и деформационных микродвойников, антифазных

границ, слоев выделений других фаз, послойных изменений координационных чисел и мотивов упаковки составляющих атомов и др.

Большинство сведений о политипизме в металлических материалах, включая чистые (только редкоземельные) металлы, сплавы, интерметаллиды, в том числе и фазы Лавеса (соединения типа AB₂), упорядочивающиеся сплавы, обобщено в монографиях^{3,12}. В таких материалах автором работы³ выделено два вида политипов: стабильные, образующиеся при кристаллизации или отжиге при высокой температуре, и нестабильные, формирующиеся в результате мартенситных превращений. Для некоторых фаз Лавеса и упорядочивающихся сплавов (например, в системах Cu–Au, Ag–Mn, Pd–Mn) выявлена связь между периодом модуляции длиннопериодных структур и средним числом валентных электронов на один атом, так называемой электронной концентрацией e/a (e — общее число валентных электронов, a — число атомов в элементарной ячейке). На основе этих данных сделано заключение,³ что политипообразование в металлических кристаллах определяется зонным фактором, т.е. их зонной структурой.

В последние годы многообразие политипных структур и их устойчивость в кристаллических твердых телах рассматривается на основе модельного описания, учитывающего конкурентный характер взаимодействия между структурными единицами (блоками или полиэдрами), различные варианты упаковки которых и определяют политипообразование, в том числе двух- и трехмерное. Наиболее известны модели Френкеля–Конторовой и Изинга (спиновая модель).^{13,14} Последняя основана на представлениях о решающей роли в политипообразовании обменного взаимодействия между первыми и последующими структурными единицами как базисными элементами кристаллических решеток твердых тел (модель ANNNI — Axial Next Nearest Neighbour Ising).

Основные положения, на которых построена модель, следующие: политипы рассматриваются как серии различных вариантов упаковки структурно совместимых модулей (структурных единиц); структурные единицы образуются на основе координационных многогранников; политипообразование и устойчивость политипов являются следствием изменения эффективной энергии взаимодействия между структурными единицами; эффективная энергия является функцией давления, температуры, химического состава среды. На примере политипных структур шпинеллоидов показано соответствие рассматриваемой модели реальной системе. Удовлетворительное согласие наблюдается и для таких соединений как SiC, ZnS.^{13–15} Показана возможность применения этой модели для объяснения политипизма в твердых растворах металлов с ГПУ-решеткой.^{16,17}

II. Политипизм в неметаллических кристаллах

Сведения о политипизме в неметаллических кристаллах состава MX и MX₂ (SiC, ZnS, CdI₂ и др.), опубликованные до 1966 г., обобщены в обзоре². Некоторые данные о политипах в минералах содержатся в работах^{2,18}. К настоящему времени накоплена богатая информация о политипизме в таких материалах.

Классификация политипизма как физического явления в неметаллических веществах может быть проведена по различным признакам: термодинамическим условиям реализации, типу плоских дефектов, вызывающих упорядоченное чередование блоков слоев, классам веществ с одинаковым типом химической связи или кристаллической решетки, а также свойствам и областям применения веществ. Классификация с учетом названных признаков представляет собой самостоятельную задачу. Принимая во внимание факты открытия политипизма как явления роста и последующее его обнаружение в кристаллах, полученных в различных

условиях, можно выделить четыре группы политипизма: ростовой, термический, деформационный, концентрационный. Название отражает природу основного фактора политипообразования, хотя в большинстве случаев его развитие определяется сочетанием многих факторов. Кроме того, подобное разделение подходит только для группы веществ с решетками алмаза и алмазоподобных (вюртцита и сфалерита) фаз. Именно для этих веществ реализуются названные виды политипизма. Например, для SiC, ZnS, C (графит), C (лонсдейлит), Si, CdS характерен ростовой политипизм; для SiC, ZnS, 2H BN — термический; для SiC, ZnS, AlN, ZnO, BeO, BeSiN₂ — концентрационный; для SiC, ZnS, CdS, C (алмаз), 2H BN, 3C BN, Si — деформационный (для SiC, ZnS, CdS политипы образуются на основе 3C- и 2H-, для Si — 3C-фазы, для AlN, BeO, ZnO, BeSiN₂ — на основе 2H-фазы). Для других веществ сочетание таких видов политипизма не наблюдается.

Поскольку мы в дальнейшем коротко обсудим и практический аспект политипизма в неметаллических материалах, представляется целесообразным проблему политипизма в целом проанализировать для различных групп материалов, выделенных в неорганической химии как карбиды, нитриды, оксиды и др. В дальнейшем мы рассмотрим политипизм в отдельных группах веществ, однако предварительно отметим некоторые сведения о политипизме в органических веществах, а также изложим имеющиеся сведения об этом явлении в монокристаллических веществах; политипизм в карбидах и нитридах переходных металлов типа фаз внедрения¹⁹ рассмотрим вместе.

На возможность формирования политипов в органических веществах впервые было указано в работе². О прямом наблюдении политипов методом электронной микроскопии высокого разрешения в кристаллических органических веществах (на примере фталоцианина) сообщено в статье²⁰. Образование политипов фталоцианина сопровождалось сдвиговым $\beta \rightarrow \alpha$ -превращением. Авторами исследования²¹ была обнаружена внутрислойная политипия в селенсодержащих органических веществах C₁₆H₁₆O₄Se, C₁₃H₁₀N₄Se. Ее особенность состоит в том, что в структуре исходного вещества возникают блоки, имеющие идентичные внешние слои и отличающиеся строением «сердцевин». В результате могут формироваться гомослойные (построенные из тождественных слоев) и гетерослойные (построенные из различных слоев) фрагменты структуры.

1. Моноатомные вещества

К моноатомным веществам, склонным к политипии, относятся кремний и углерод. Есть упоминания о политипообразовании в германии,²² но конкретные сведения нам не известны.

а. Кремний

Политипы кремния были обнаружены при электронно-микроскопическом исследовании его образований в виде усов и волокон, полученных разложением SiH₄ при 500–520°C на покрытых золотом кремниевых подложках.²³ Для идентифицированных политипов экспериментальные и расчетные значения параметра элементарной ячейки *c* практически совпадают.

Политип	6H	27R	51R	141R
<i>c</i> (расчет), Å	18.84	84.65	159.89	442.05
<i>c</i> (эксперимент), Å	18.59	84.61	160.07	442.29

По-видимому, возможно также формирование политипов и при деформации кремния. Об этом свидетельствуют данные о сильном разупорядочении структуры Si с решеткой

алмаза при ударном нагружении и формировании при последующем отжиге на основе такого структурного состояния 2H-модификации.²⁴ Известны данные о переходе 3C → 2H в кремнии при высоком давлении²⁵ и под действием сосредоточенной нагрузки, т.е. под индентором.²⁶ Такой переход реализуется также при большой дозе имплантации ионов мышьяка в кремниевую подложку.²⁷

б. Углерод

Для кристаллического углерода характерны три полиморфные модификации — графит, лонсдейлит (гексагональный алмаз), алмаз. Все они склонны к политипообразованию.

Наиболее распространенным политипом для графита является 3R; возможно также образование политипов 6R, 10H, 12H.^{28,29}

Микрофракционными исследованиями обнаружено формирование смеси многослойных политипов (МП) в лонсдейлите, деформированном при высоких давлениях и температурах ($T = 1800^\circ\text{C}$, $P = 7.7$ ГПа) в условиях формирования поликристаллического алмазного материала.³⁰ О наличии МП свидетельствовала система точечных отражений на сплошных тжах *h0l* на микроэлектроннограммах от сечений типа {1120} частиц лонсдейлита. В дальнейшем электронно-микроскопическими исследованиями идентифицирован политип 6H лонсдейлита, образующегося при осаждении углеродных пленок из газовой фазы.³¹ В работе³² приведены расчетные рентгенографические данные для ряда политипов лонсдейлита — 3C, 2H, 6H, 4H, 8H, 10H, 15R и 21R.

О возможности формирования МП на основе кубического алмаза свидетельствуют данные исследования³³. Установлено наличие совокупности несистематических точечных отражений (в рядах, параллельных 111) на микроэлектроннограммах от сечений {110} зерен алмаза, деформированных при $T > 2200^\circ\text{C}$, $P = 8–10$ ГПа. В таких зернах обычно высока плотность дисперсных двойников по одной плоскости типа {111}, распространяющихся от границы до границы. Эти двойники, как правило, образуются только при деформации.

При кристаллизации углерода из газовой фазы, реграфитизации алмаза, лазерном облучении графита формируется разновидность углеродной фазы — карбины. Карбины рассматриваются как линейные политипы углерода.³⁴ Проведена классификация таких структур. За основу классификации брали различные параметры: линейное соотношение между числом атомов в цепи и длиной оси *c*, объем элементарной ячейки, отношение *a/c*.

2. Карбид кремния

Выше было отмечено, что SiC — это первое вещество, при исследовании которого обнаружен политипизм как физическое явление.¹¹ К настоящему времени в SiC идентифицировано более 150 политипов гексагональной, ромбоэдрической и тетрагональной симметрии. Параметр *c* в них изменяется от 0.5 нм для 2H до 1200 нм для 4680R. Политипы, обнаруженные до 1966 г., описаны в работе², сведения о политипах, найденных позднее, содержатся в статьях периодических изданий.

Политипы SiC отличаются отношением концентраций углерода и кремния и соответственно рентгеновской плотностью и концентрацией вакансий (табл. 1). Для стехиометрического SiC концентрация кремния должна составлять 70.05 мас.%, а для 3C SiC она равна 71.04; для 6H — 70.7 мас.%. Сведения об исследованиях нестехиометрии в SiC обобщены в работе³⁵.

Политипные превращения в SiC могут проходить в различных термодинамических условиях: только при нагреве (как в инертной среде, так и в присутствии растворяющихся в решетке примесей), при различных видах нагружения (исти-

Таблица 1. Характеристики некоторых политипов карбида кремния.

Политип	D	q	$[\text{Si}]/[\text{C}]$	$N \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$		$h, \text{эВ}$
				N_{Si}	N_{C}	
3C	0	0.74	1.046	2.0	2.3	2.2
8H	0.25	0.96	1.029	3.3	1.7	2.56
21R	0.29	—	—	—	—	2.77
6H	0.33	1.22	1.022	4.3	1.5	2.86
33R	0.36	—	—	—	—	—
15R	0.40	1.19	1.012	5.7	1.1	2.9
10H	0.40	—	—	—	—	—
27R	0.44	1.30	1.008	6.2	1.0	—
4H	0.5	1.37	1.001	7.1	0.7	3.1

Примечание. Приняты следующие обозначения: D — степень гексагональности, q — эффективный заряд на атоме кремния, N — концентрация вакансий, h — ширина запрещенной зоны. Значения ширины запрещенной зоны взяты из работы³⁶, значения остальных параметров — из работы⁶.

вание при комнатной температуре, термобарическая обработка, изгиб, сосредоточенная нагрузка под индентором), в условиях имплантации примесей и последующего отжига. Таким образом, для SiC характерны все известные виды политипизма, реализуемые в группе алмазоподобных фаз.

Политипообразованию в SiC при росте, а также частично при постотжиге посвящено множество публикаций (см. например,^{2, 36–40}). Коротко остановимся только на вопросах стабильности базовых политипов, в том числе при легировании и деформации.

Двухслойная (2H) вюртцитная фаза SiC известна, однако ее образование при росте и обработке наблюдается редко. Впервые эта форма обнаружена в процессе газофазного осаждения SiC при 1400–1500°C в среде водорода.⁴¹ В последующем ее идентифицировали в сочетании с 3C SiC при азотировании порошковых таблеток кремния, помещенных на графитовую подложку,⁴² а также при разложении Si_3N_4 в среде азота с примесью CO (см.⁴³). Стабилизация фазы 2H SiC объясняется растворением кислорода.⁴⁴ В условиях одноосно ориентированного (скольжение по системе (0001) (1010)) нагружения кристаллов SiC при 1600–1800°C возможны переходы 6H- и 3C-фаз в 2H-фазу.⁴⁵

В поликристаллических материалах из SiC, формирующихся в присутствии кислорода, а также алюминия или магния, также наблюдается образование 2H-фазы.^{46, 47} Эта фаза является весьма нестабильной. Уже при $T > 400^\circ\text{C}$ имеет место ее переход в ОРС или двухфазное (2H + 3C) состояние, характеризующееся высокой концентрацией дефектов упаковки (ДУ).⁴⁸

Форма 3C SiC считается стабильной при $T < 1400^\circ\text{C}$. При более высоких температурах (как в присутствии таких примесей как B, Al, так и без них) она переходит в 6H-политип. Высокотемпературной ($T > 2000^\circ\text{C}$) стабильной формой SiC в инертной газовой среде является 6H. Убедительное подтверждение этому получено в работе³⁶, в которой установлено, что при синтезе SiC из SiO_2 и C в интервале 2000–3000°C в наибольшем количестве образуется политип 6H.

Многочисленными исследованиями (см., например,^{49–52}) показано, что примеси алюминия и бора (в виде элементарных фаз или соединений — Al_2O_3 , B_4C , BN) способствуют переходам $3\text{C} \rightarrow 6\text{H} \rightarrow 4\text{H}$ и $3\text{C} \rightarrow 4\text{H}$. Превращение в 4H-политип имеет место при $T > 1800^\circ\text{C}$; при $T > 2000^\circ\text{C}$ этот политип является преобладающим. Предполагается, что примеси алюминия и бора стабилизируют 4H-политип. Наиболее эффективно действие названных примесей в сочетании с добавкой углерода. По мнению авторов статьи⁵³, алюминий и бор растворяются в решетке SiC с образованием твердых растворов замещения, причем бор может замещать

как кремний, так и углерод. В работе⁵⁴ положительная роль углерода на политипные переходы в SiC объяснена действием двух факторов: очисткой поверхности кристаллов от кислородной пленки и увеличением концентрации вакансий.

Переходы между 3C- и 6H-фазами, реализуемые внутри кристаллитов в различных условиях (только при нагреве, нагреве с легированием, деформации), проходят в большинстве случаев через ряд гетерофазных (3C + 6H + МП) состояний, отличающихся количеством фаз. Индивидуальные фазы и политипы представлены в виде пластин, ограниченных плотноупакованными плоскостями (111) и (0001), что определяет микродоменное строение гетерофазных кристаллов (рис. 1). Только при длительном отжиге могут формироваться монополитипные кристаллы; например, при переходе $3\text{C} \rightarrow 6\text{H}$ по типу монокристалл исходной фазы $\rightarrow$ монокристалл конечной фазы.⁵⁵ Подобный переход наблюдался и в случае превращения 2H SiC в виде усов в пластинчатый монокристалл 3C-фазы.³⁷

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что азот стабилизирует 3C-фазу SiC. Это проявляется в том, что при отжиге 3C SiC даже при 2600°C под давлением азота ($66.5 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$) превращение в многослойные структуры не происходит.⁵⁶ В случае исходной 6H-фазы при отжиге под давлением азота ($0.1 - 3 \cdot 10^6 \text{ см}^3$) и $4 \cdot 10^6 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ (см.⁵⁸), а также при горячем прессовании с добавками нитридов⁵⁹ происходит превращение 6H $\rightarrow$ 3C. При этом образование 3C-фазы сопровождается появлением в ней двойников.

Превращение 6H $\rightarrow$ 3C реализуется и в процессе отжига выше 2000°C в кремнийсодержащей среде,⁵⁵ а также при деформации. В последнем случае это возможно при истирании при нормальной температуре,⁶⁰ одноосном нагружении в интервале 1800–2000°C,⁴⁵ при высоком давлении ($1 - 10 \text{ ГПа}$), начиная с температуры 400°C.^{61–63} В работе⁶⁴ впервые установлено, что при $P = 7.7 \text{ ГПа}$, $T > 2000^\circ\text{C}$ это превращение имеет обратимый характер. Прямое 6H $\rightarrow$ 3C- и обратное 3C $\rightarrow$ 6H-превращения в зернах осуществляются кристаллографически подобно: плотноупакованные плоскости и направления исходной и конечной фаз параллельны — (0001) $\parallel$ (111); [1120] $\parallel$ [110].

Политипные переходы в SiC проходят и в результате имплантации. При этом в большинстве случаев после такого воздействия имеет место сильное разупорядочение (формирование ОРС), или аморфизация. По мнению авторов работы⁶⁵, при внедрении алюминия в эпитаксиальные слои 6H SiC (при 1400°C) происходит превращение 6H $\rightarrow$ 3C. Предполагается, что оно реализуется через разупорядоченное состояние. Образование сдвоенной 3C-фазы наблюдалось после постотжига кристаллов состава (4H + 6H) с имплантированным азотом.⁶⁶ Считается, что при имплантации меди в SiC-керамику также происходит политипное превращение в поверхностных слоях.⁶⁷ Установлено,⁶⁸ что имплантация ионов бора и алюминия в поверх-

**Рис. 1.** Строение гетерофазного (6H + 3C + МП) кристалла SiC.

ностные слои кристаллов 6H SiC со стороны плоскости (0001) приводит к аморфизации. При последующем отжиге (в зависимости от дозы облучения и температуры) образуется смесь фаз 6H + 3C или только 3C SiC.

Изучение политипизма началось более 50 лет назад с исследования карбида кремния. Однако до сих пор природа политипизма в SiC не установлена. Существует множество теорий, гипотез и просто мнений по этому вопросу. Укажем только на основные идеи, положенные в основу трактовки политипизма в SiC.

Первая (дислокационная) теория политипизма в SiC (и как явления в целом) предложена Франком. Она базируется на представлениях об определяющей роли винтовых дислокаций в формировании политипов при росте кристаллов. Поскольку эта теория была впервые опубликована в соавторстве с Бартоном,⁶⁹ то она связывается и с его именем. Полимерная теория Рамсделла и Кона объясняет появление политипов за счет роста кристаллов из различных атомных (полимерных) групп. Согласно термодинамической теории Ягодзинского, природа политипизма объясняется эффектами колебательной энтропии. Шнир рассматривал политипные превращения как переходы второго рода, основываясь на известных данных об энергетических различиях между политипами. По Пейбсту, политипообразование связано с тепловыми колебаниями в структуре растущего кристалла. Книппенберг обратил внимание на различие в ширине запрещенной зоны в политипах SiC и в связи с этим сделал заключение об определяющей роли в политипообразовании энергии электронов. Упомянутые выше теории детально рассмотрены в работе².

В последующих попытках объяснения политипизма в SiC определяющая роль отводилась структурным дефектам упаковки, генерируемым при превращениях в твердом состоянии в процессе периодического скольжения или перемещения дислокаций,⁷⁰ а также возникающим в месте контактирования слоев политипов, растущих на границах двойников 3C-фазы.⁷¹ В работе⁷² при электронно-микроскопическом исследовании тонких фольг получено прямое подтверждение определяющей роли ДУ и двойников 3C-фазы по плоскости (111) в переходе 3C → 6H в кристаллах.

Данные о величине энергии дефекта упаковки (ЭДУ) по (0001) имеются только для 6H SiC. При этом они весьма разноречивы: от 1.9 ± 0.25 (см.⁷³) до 13.00 (см.⁷⁴), $45-65$ (см.⁷⁵) и 72 ± 34 мДж·м⁻² (см.⁷⁶) при 20°C. Установлено⁷⁶ также, что с ростом температуры ЭДУ фазы 6H SiC возрастает от 0.4 при 1100°C до 0.45 ± 2 мДж·м⁻² при 2000°C. Сведения о влиянии примесей и деформации на ЭДУ отсутствуют. Однако наши исследования свидетельствуют, что политипным превращениям при легировании кристаллов 6H SiC бором, алюминием, а также при деформации под действием высокого давления ($P = 4-10$ ГПа при 1200–2000°C) всегда предшествует появление высокой концентрации базисных ДУ. Последнее является диагностическим признаком снижения энергии ДУ. Зависимость между вероятностью образования ДУ (α) и ЭДУ (γ) имеет следующий вид:⁷⁷

$$\alpha = \frac{Gb^2 h \rho}{24\pi \gamma},$$

где G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, h — межплоскостное расстояние, ρ — плотность дислокаций.

Предполагается, что политипы в SiC могут формироваться в результате мартенситных превращений.⁶ Однако экспериментального подтверждения реализации этого механизма не получено.

Гексагональные политипы SiC предложено рассматривать⁷⁸ как сдвойникованную 3C-фазу с различной концентрацией двойников. Двойниковые швы в такой фазе представляют собой прослойки 2H SiC. Исходя из этого, все

политипы (за исключением 2H) можно рассматривать как фазы, отличающиеся количеством 3C SiC. Содержание 3C SiC в различных политипах меняется от 50 до 75%; наибольшее количество 3C SiC (75%) содержится в 8H-политипе. Подобные представления о строении политипов различной слоистости были высказаны еще Рамсделлом,⁷⁹ который предполагал, что многослойные политипы формируются на основе базовых структур 6H и 15R в результате нарушения в них периодичности упаковки. Подтверждением этих представлений могут служить данные о строении длиннопериодных политипов SiC, полученные в процессе электронно-микроскопических исследований кристаллов методом прямого разрешения решетки. В соответствии с результатами работы⁸⁰ политип 126R состоит из блоков ромбоэдрических политипов более низкой слоистости — 33R, 32R и 48R, которые сформированы на базе ячеек 6H, 15R и 12R. В работе⁸¹ установлено, что политип 201R образован на основе ячеек 6H, 15R, 8H.

Как уже отмечалось, трактовка политипизма в SiC проводилась на основе модели ANNNI.¹⁵ Позднее авторы статьи⁸² развили новый подход при объяснении возникновения ростовых политипов SiC как равновесных фаз. Он базируется на модели дальнедействующего взаимодействия между слоями, которое контролируется фононной энергией решетки. При этом основным является положение, согласно которому все политипы могут быть образованы в результате различной упаковки двухатомных SiC-слоев в направлении [111] модификации 3C.

Анализ данных о политипных превращениях в кристаллах SiC при нагреве, и прежде всего в условиях легирования, показывает важную роль точечных дефектов. Действительно, в большинстве случаев (за исключением нагрева в N₂) проходит превращение 3C → 6H. В исходной 3C-структуре имеется избыток кремния и соответственно вакансий углерода (см. табл. 1). Примеси, активно воздействующие на политипные превращения в SiC, растворяются в решетке SiC также с образованием вакансий. Очевидно, что в случае растворения B, Al, N в SiC имеет место гетеровалентное замещение. При этом зарядовая компенсация в решетке будет обеспечиваться за счет образования вакансий в одной из подрешеток SiC,⁸³ а на основе вакансий неизбежно формирование комплексов.[†] Если вакансии как составляющие структуры SiC участвуют в политипообразовании, то указанный процесс можно рассматривать с позиции нестехиометрии, т. е. как превращение в твердом растворе. Имеется косвенное подтверждение этого предположения. Нами установлено, что превращения 6H → 4H (в присутствии бора или алюминия) и 2H AlN → МП (т.е. превращение в твердом растворе AlN) в поликристаллических материалах кристаллографически и морфологически подобны: образование конечной политипной структуры проходит в ограниченной базисными плоскостями прослойке, которая обогащена растворенной примесью (рис. 2).

Отметим установленные нами особенности превращений 3C → 6H и 3C → 6H → 4H в поликристаллических SiC-материалах. Переходы осуществляются не только внутри, но и между зернами на стадии рекристаллизационного укрупнения зерен. В первом случае они являются кристаллоориентированными: при этом конечный политип (на начальном этапе перехода обычно он образуется в сочетании с МП) выделяется в виде единичной пластины (толщиной 0.5–1 мкм), пересекающей зерно от границы до границы (см. рис. 2). Фактор формы такой пластины (отношение длины l к ширине d) может достигать 10–20. Она ограничена базисными плоскостями и сопряжена по этим плоскостям с матричной (исход-

[†] Заключение об образовании подобных комплексов в SiC при растворении бора и алюминия сделано в работе⁸⁴ на основе данных о скорости диффузии названных примесей в SiC.

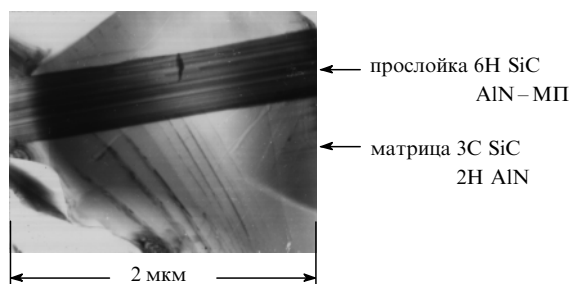


Рис. 2. Субструктура, формирующаяся в кристаллах SiC и AlN при политипных переходах (в 6H SiC → 4H SiC в условиях легирования бором, в AlN при переходе 2H AlN → МП).

ной) фазой. Формирование таких структурных состояний в зернах вызывает их аномальный рост, а в последующем и появление зерен конечной фазы в виде пластин. В процессе роста зерен проходит второй тип политипных превращений, характеризующийся миграцией границ между зернами, составленными различными политипами. Учитывая природу массопереноса, определяющего миграцию границ, можно предположить, что такие превращения реализуются за счет диффузионного механизма. На рис. 3 представлены схемы изменения микроструктуры SiC-материалов, полученных в условиях указанных политипных переходов. Видно, что в процессе собирательной рекристаллизации в зависимости от структуры растущего зерна могут реализоваться не только прямые, но и обратные (6H → 3C и 4H → 6H) переходы диффузионного типа. Эволюция микроструктурного развития SiC-материала в случае таких переходов аналогична

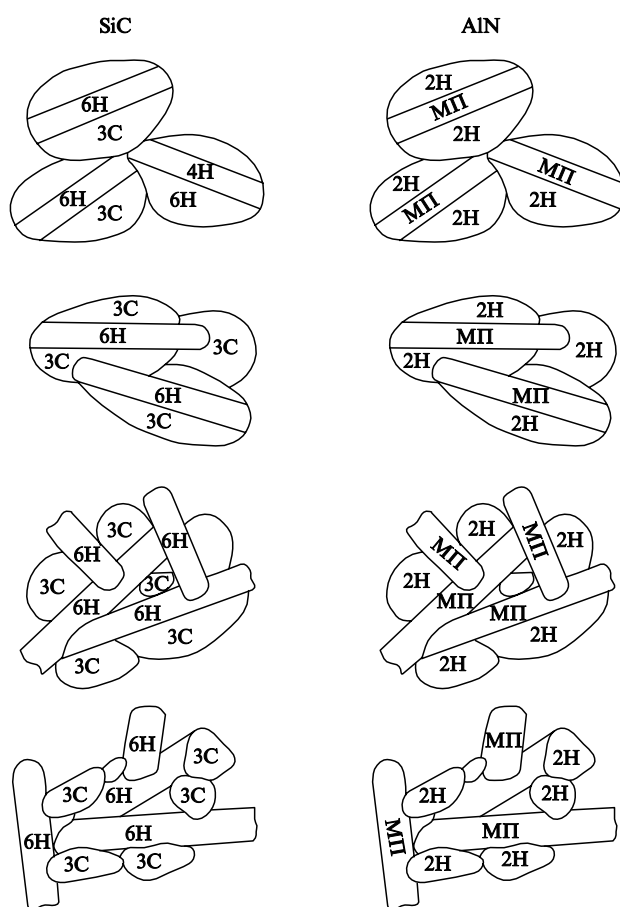


Рис. 3. Изменение зеренной структуры при развитии межзеренных политипных переходов в SiC и AlN.

наблюдаемой для AlN-материалов, получаемых при переходах 2H AlN → МП;⁸⁵ эти вопросы для SiC и AlN детально обсуждены в работе⁸⁶. Столь необычное формообразование субзеренной структуры и анизометричных (пластинчатых) зерен в SiC (а также AlN), вызванное политипными превращениями, способствует формированию самоармированных материалов.⁸⁷

3. Алюмокремниевый карбид

Известны два политипа алюмокремниевого карбида, отличающиеся содержанием составляющих атомов: 8H $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{C}_4$ и 15R $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$. Они обнаружены в продуктах взаимодействия смеси Al_4C_3 –SiC (см.⁸⁸) и смеси природный монтмориллонит–полиакрилонит.⁸⁹ На основе данных по определению размеров ячейки и межслоевого расстояния сделано заключение,⁹⁰ что структура алюмокремниевого карбида может быть сформирована путем замещения слоев AlN слоями SiC в карбонитридах типа $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$, $\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$. Последние относятся к соединениям с общей формулой $(\text{AlN})_n\text{Al}_4\text{C}_3$ и являются политипными формами нитрида алюминия в системе AlN–C.⁹¹

Известны также соединения составов $\text{Si}_3\text{Al}_5\text{N}_5\text{C}_3$, $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{N}_4\text{C}_3$ с решеткой вюртцита^{92,93} и $\text{Si}_3\text{Al}_5\text{N}_9$ (см.⁹⁴). Однако, несмотря на очевидную аналогию со структурами в системах Al–Si–C и Al–N–C, в настоящее время они не рассматриваются как политипы в системе Si–Al–N–C.

4. Карбид бора

В карбиде бора возможен деформационный политипизм. Косвенно это подтверждают данные о сильном разупорядочении в B_4C при истирании образцов.⁹⁵ В процессе электроно-микроскопических исследований B_4C , деформированного при высоких давлениях и температуре ($P = 7.7$ ГПа, $T = 1800^\circ\text{C}$), также наблюдалось подобное разупорядочение.⁹⁶ Кроме того, зафиксировано формирование смеси МП. При этом установлено, что разупорядочение связано с дисперсным двойникованием по одной системе ромбоэдрических плоскостей типа $\{10\bar{1}1\}$.

5. Нитрид алюминия

Среди нитридов наиболее представительный ряд политипов идентифицирован на основе нитрида алюминия со структурой вюртцита (2H). Только этой модификацией AlN представлен в порошках, синтезированных различными методами, и известных поликристаллических материалах всех типов. Сфалеритная фаза AlN (в отличие от его кристаллографических аналогов — SiC, ZnS, BN, лонсдейлита и др.) не обнаружена. Однако установлено образование в микрообъемах фазы AlN с ГЦК-решеткой типа NaCl. Она выделяется (в виде игл, пластин прямоугольного сечения) при отжиге азотированного кремнистого железа, параметр ее элементарной ячейки в этом случае $a = 4.10 \text{ \AA}$. При нагреве выше 600°C эта фаза переходит в 2H-форму.⁹⁷ ГЦК-Решетка AlN может быть образована из 2H-фазы под действием высоких давлений в процессах статического⁹⁸ и ударного⁹⁹ сжатия. В работе¹⁰⁰ отмечалось, что при 90 ГПа возможен переход AlN в металлическое состояние.

а. Система Al–N–C

Впервые явление политипизма в нитриде алюминия обнаружено в системе Al–N–C при рентгеновском исследовании монокристаллических образцов.¹⁰¹ Последние получены путем перекристаллизации AlN через газовую фазу при $T > 2000^\circ\text{C}$ в графитовом тигле. Политипы в этом случае были идентифицированы в виде серии карбонитридных фаз, отличающихся пространственными группами (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики карбонитридов алюминия состава $(\text{AlN})_n\text{Al}_4\text{C}_3$ при $n = 0-6$, представляющих собой многослойные структуры в системе $\text{AlN}-\text{C}$.^{91,101}

Система	Пр. гр.	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>c/a</i>	<i>l</i> , Å
Al_4C_3	$R\bar{3}m$	[13]	0012	7.474	2.074
$\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$	$P6mc$	[113]	0013	6.005	2.167
$\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$	$R\bar{3}m$	[1113]	0018	12.33	2.224
$\text{Al}_7\text{C}_3\text{N}_3$	$P6mc$	[11113]	0014	9.826	2.264
$\text{Al}_8\text{C}_3\text{N}_4$	$R\bar{3}m$	[111113]	0024	17.15	2.295
$\text{Al}_9\text{C}_3\text{N}_5^a$	$P6mc$	—	(0018)	(13.04)	(2.316)
$\text{Al}_{10}\text{C}_3\text{N}_6^a$	$R\bar{3}m$	—	(0030)	(21.97)	(2.333)

Примечание. Приняты следующие обозначения: пр. гр. — пространственная группа; *A* — последовательность упаковок слоев металла (символика по Жданову); *B* — сильный рефлекс в ряду 00 l ; *l* — межслоевое расстояние.

^a Гипотетические фазы.

Эти фазы описаны в работе⁹¹ как члены гомологического ряда $(\text{AlN})_n\text{Al}_4\text{C}_3$ ($n = 1-6$), крайние члены этого ряда AlN и Al_4C_3 . Постулировалось, что строение карбонитридов можно представить в виде сочетания трех видов блоков: $[\text{AlN}]_n$, $[\text{Al}_2\text{C}_2]_n$, $[\text{Al}_2\text{C}]_n$. Например, ромбоэдрическую структуру в соответствии с этим можно описать набором блоков в такой последовательности: $([\text{Al}_2\text{C}_2]_n[\text{AlN}]_n[\text{AlN}]_n[\text{Al}_2\text{C}]_n[\text{AlN}]_n[\text{AlN}]_n)_3$. Подобное представление структуры карбонитридов позднее подтвердилось тем фактом, что расчетные (согласно модели) и экспериментально найденные параметры элементарной ячейки *a* и *c* совпали. В работе⁹¹ карбонитриды описаны так же, как многослойные структуры в символах Жданова (см. табл. 2). Составы Al_4C_3 и $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ соответствуют 9R- (см.⁸⁸) и 8H-политипам.¹⁰² Последний политип аналогичен политипу 8H в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$.¹⁰² Аналогия заключается в том, что атом углерода, замещающий азот в случае системы $\text{Al}-\text{N}-\text{C}$ в четырех неметаллических слоях, имеет координационное число 6, другие неметаллические атомы расположены в искаженных тетрадрах между октаэдрическими слоями.

До настоящего времени работы^{91,101} являются единственными, в которых сообщено об обнаружении в системе $\text{AlN}-\text{C}$ многослойных структур.

6. Система $\text{Al}-\text{N}-\text{O}$

Детально процессы политипообразования в AlN изучены при исследовании поликристаллических материалов в системах $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AlN}-\text{SiO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}-\text{SiO}_2$, только в работе¹⁰³ проведено исследование на монокристаллах 2H $\text{AlN}-\text{O}$. Надежно установлено, что политипы в таких материалах образуются на основе фазы AlN со структурой вюртцита, поэтому они называются вюртцитными. Однако их часто называют сиалоновыми (в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$) и оксинитридными (в системе $\text{Al}-\text{N}-\text{O}$). Очевидно, что подобные названия политипов лишены смысла, так как сиалоны — это твердые растворы алюминия и кислорода в решетке Si_3N_4 типа фенакита, оксинитриды алюминия — соединения с кубической решеткой типа шпинели.

Известны три вида сиалонов. Фазы, образующиеся в области, расположенной вдоль линии $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4) при фиксированном отношении катион/анион (M/X , где $M = \text{Al}, \text{Si}$; $X = \text{N}, \text{O}$), равном $3/4$, описываются общей формулой $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ (при $x \leq 4.2$) и называются β' -сиалонами.¹⁰⁴ Эти фазы имеют решетку $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. При $x < 0.4$ и отношении $M/X = 2/3$ образуются фазы с орторомбической решеткой, характерной для Si_2ON_2 . Они описываются общей формулой $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ и называются O' -сиало-

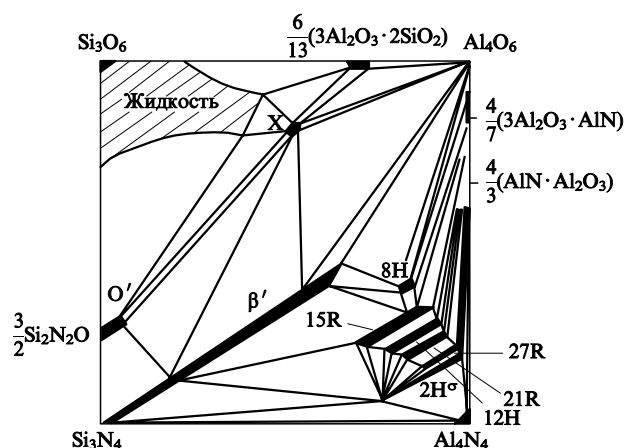
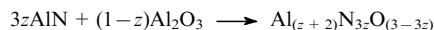


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ при 1750°C .¹¹²

нами.^{104,105} Оба вида сиалонов образуются на основе решетки $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В системах $M-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ ($M = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{V}, \text{Nd}, \text{La}$) на базе решетки $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ образуются α -сиалоны. Они описываются общей формулой $M_x(\text{Si},\text{Al})_{12}(\text{N},\text{O})_{16}$ ($0 \leq x \leq 2$). Указанные металлы *M* стабилизируют α -фазу Si_3N_4 .^{106,107}

Оксинитриды алюминия с решеткой шпинели образуются при содержании AlN в интервале от ~ 45 до 25 мол.%.¹⁰⁸ Шпинель как AlON содержит ~ 34.5 мол.% AlN (см.¹⁰⁹). В литературе она обозначается как AlON , но также можно встретить название «стабилизированный азотом оксид алюминия». Известна нестехиометрическая шпинель состава $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{AlN}$, для которой возможно образование сверхструктур.¹¹⁰ К идеальной относят шпинель состава $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$. Она может быть получена при полном заполнении азотом структурных вакансий в Al_2O_3 (см.¹⁰⁹). Фазы в системе $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются по реакции¹⁰³



(при $z = 1$ — это чистый AlN , при $z = 0$ — это Al_2O_3). Обнаружен целый ряд промежуточных фаз, отличающихся значением *z*. Для оксинитридных фаз характерен интервал $0.889 > z > 0.25$.

К первому сообщению об образовании политипов в системе $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ следует отнести работу¹¹¹, в которой была обнаружена новая фаза. Позднее¹¹² эту фазу идентифицировали как политип 21R AlN . Японские исследователи в материале на основе AlN (содержание Al_2O_3 до 12.3%), полученном при $800-2000^\circ\text{C}$, обнаружили твердый раствор 2H $\text{AlN}-\text{O}$ (авторы назвали его псевдополитип 2H) и политипы 27R, 16H, 21R и 12H.¹¹³ Практически одновременно появились сообщения о рентгенографической идентификации политипов 20H, 27R (см.⁹³) и 12H, 27R, 21R.¹¹⁴ В первом случае они были выявлены при изучении монокристаллов, полученных в процессе пересублимации AlN при $T \approx 2200^\circ\text{C}$ в среде ($\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$), во втором — при исследовании поликристаллической композиции, имеющей формульный состав $5\text{AlN}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$. В последнем случае они были обнаружены в области составов, где образуется жидкая фаза в системе $\text{Al}-\text{O}-\text{N}$.

В работе¹¹⁵ сообщалось об образовании при спекании высокодисперсного порошка AlN плазмохимического синтеза, содержащего ~ 2 мас.% кислорода, политипа 165R. Этот политип был обнаружен в зерне 2H AlN в виде пластинчатой прослойки, не содержащей других политипов (см. рис. 2).

Авторы работы¹¹⁶ в процессе электронно-микроскопических исследований материала состава $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ идентифицировали политипы 27R, 16H, 32H; последний политип наблюдался ими впервые. В подобных исследованиях мате-

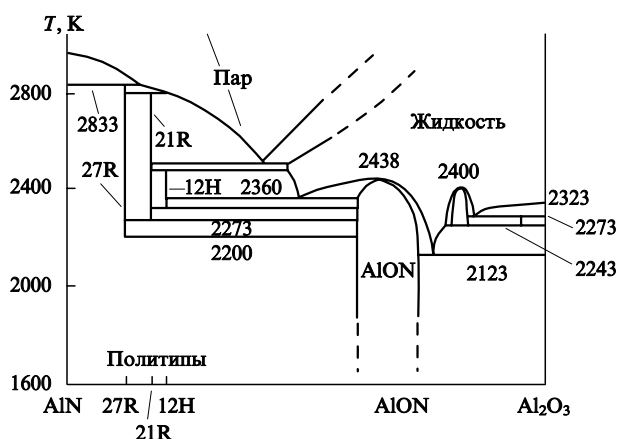


Рис. 5. Диаграмма состояния $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с выделенными областями образования полиитипов AlN .¹²⁰

риала, полученного на основе порошка AlN , загрязненного кислородом как сопутствующей примесью, идентифицированы полиитипы 33R и 20H.¹¹⁷ По сообщению авторов работы¹¹⁸, в системе $\text{AlN}-\text{O}$ образуется полиитип 51R, содержащий 6.6 ат.% кислорода. В присутствии MgO в этой системе выявлено образование полиитипов 27R, 21R.¹¹⁹

По уточненным данным исследователей¹¹⁴ в работе¹²⁰ предложена диаграмма состояния $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$, на которой выделены предположительные области образования полиитипов 12H, 27R, 21R (рис. 5).

в. Система $\text{Si}-\text{Al}-\text{N}-\text{O}$

Полиитипы AlN как новые фазы впервые обнаружены в системе $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ авторами работ^{104, 121} в области составов, богатых AlN . Эти фазы представлены¹⁰⁴ как химические соединения $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$, отличающиеся содержанием катионов и анионов. Последующими рентгеновскими исследованиями установлено,¹²² что все обнаруженные новые фазы имеют решетку типа вюрцита и могут быть описаны в символах Рамселла как многослойные структуры (полиитипы на базе решетки 2H AlN) (табл. 3). Параметры c полиитипов в зависимости от их слоистости (n) описываются следующими уравнениями:¹¹²

$$c_R = (n-3) \left(\frac{c}{2} \right)_{\text{AlN}} + 3(4.014),$$

$$c_H = (n-2) \left(\frac{c}{2} \right)_{\text{AlN}} + 2(4.014).$$

Таблица 3. Характеристики идентифицированных полиитипов в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$.

Полиитип	M/X	a , Å	c , Å	c/n , Å	Ссылки
8H	4/5	2.988	23.02	2.88	112
15R	5/6	3.010	41.81	2.79	112
12H	6/7	3.029	32.91	2.74	112
21R	7/8	3.048	57.19	2.72	112
27R	9/10	3.059	71.98	2.67	112
33R	11/12	—	86.46	2.62	122
24H	12/13	—	101.4	—	122
39R	13/14	—	—	—	122
2H ^б (см. ^а)	—	3.079	~5.30	2.65	112
2H	1/1	3.114	4.986	2.49	112

^а 2H^б — твердый раствор кислорода и кремния в 2H AlN .

В работе¹¹² предложена также диаграмма состояния $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$, на которой выделены области образования полиитипов (или X-фаз (см.¹⁰⁴)) AlN (см. рис. 4). Эта диаграмма, подтвержденная при дальнейшем изучении системы, в настоящее время широко известна. В соответствии с диаграммой полиитипы находятся в области, богатой AlN , вдоль линии постоянного отношения катион/анион. Электронно-микроскопическая идентификация полиитипов, описанных в работе¹¹², проведена¹²³ на примере изучения горячепрессованного при 1600–1750°C материала исходного состава $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Позднее в процессе таких же исследований материала, полученного спеканием $\text{AlN} + \text{SiO}_2$, были выявлены полиитипы 33R, 24H, 39R и определены их характеристики (см. табл. 3).¹²² В целом состав полиитипов в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ описывается общей формулой $\text{Al}_{x+y}\text{Si}_{6-x}\text{O}_x\text{N}_{8-x+y}$, где $x = 4$, а $y = 2n$ (n — целое число, изменяющееся от 0 до 10).

Обнаружены полиитипы и в системах $\text{M}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$. В материале горячего прессования на основе исходного состава $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4$ рентгенографическим методом идентифицированы полиитипы 12H, 15R, 21R, 20H.¹¹² Позднее электронно-микроскопическими исследованиями в материале такого же состава определены полиитипы 12H, 15R, 7(21)R, 8(16)H и установлено, что они различаются количеством $\text{Mg}-\text{Al}$ и $\text{Si}-\text{O}$.¹²⁴ По данным работы¹²⁴, в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ в сочетании с MgO формируется полиитип 12H с отношением $\text{Mg}:\text{Al}:\text{Si}$, равным 1:0.3:1.2. Он образуется уже при 1400°C и является стабильным до температуры появления жидкой фазы.

В системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ с литием обнаружен полиитип 15R,¹¹² с кальцием — 33R (см.¹²⁵). Наблюдались полиитипы и в системе с иттрием. Например, в работе¹²⁶ при температуре спекания менее 1800°C идентифицированы полиитипы 15R и 8H, в исследовании¹²⁷ — полиитип 27R.

Следует указать на особенности полиитипообразования в системе $\text{Y}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}$.¹²⁸ В образцах исходного состава $\text{AlN} + \text{SiO}_2$ при 1700–1800°C имело место образование полиитипа 27R; при введении Y_2O_3 в такой состав количество полиитипа уменьшалось. В процессе последующего отжига смеси измельченных образцов первого состава с добавкой Y_2O_3 , начиная уже с 1400°C, содержание полиитипа уменьшилось, а при более высоких температурах он вовсе исчезал. Подобная особенность обусловлена образованием в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ выше 1250°C стабильных фаз, богатых кислородом. Это и вызывает связывание кислорода, находящегося в исходной системе $\text{AlN} + \text{SiO}_2$, а также содержащегося в образцах, имеющих после спекания полиитип 27R.

г. Микроструктурные особенности формирования полиитипов

Полиитипообразование в системах $\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ и $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ характеризуется следующими общими особенностями.

Образование полиитипов в большинстве случаев наблюдается выше 1700°C, хотя есть сообщения об их появлении в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ при 1400 (см.¹²⁹) и 1600°C (см.¹³⁰). Полиитипообразование имеет место в материалах, получаемых спеканием пористых прессовок, обычным горячим и изостатическим прессованием. При обработке материалов в условиях высоких давлений и температур (начиная с 2 ГПа и 1700–1800°C) полиитипы не образуются.

Полиитипообразование на первом этапе всегда осуществляется внутризеренно. При 1700–1800°C полиитипы в большинстве случаев выделяются в виде пластинчатых прослоек в зернах (см. рис. 2), при более высоких температурах спекания в материалах формируются индивидуальные зерна такой же морфологии.⁸⁵ При спекании высокодисперсных порошков AlN , полученных методом плазмохимического синтеза, формирование тонких прослоек-пластин возможно в пределах всего зерна. В редких случаях в единичной прослойке в зерне образуется полиитип одной слоистости.¹¹⁵ Типичная ситуа-

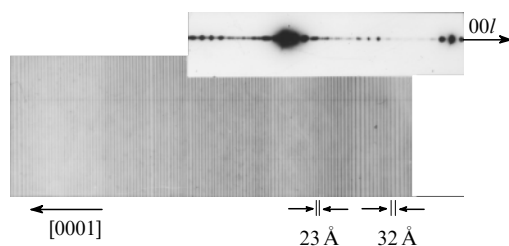


Рис. 6. Интерференционная картина разрешения плоскостей (0001) 2H AlN в прослойке, обогащенной кислородом, и микроэлектронограмма (сечение (1120)).

ция — это смесь политипов различной слоистости в сочетании с твердым раствором кислорода или кислорода и кремния в AlN (2H⁶). В пластине-прослойке они обычно находятся в виде когерентно сросшихся по плоскостям (0001) блоков различной толщины, т.е. образуют фактически композиционную модулированную структуру. На микроэлектронограммах от сечений типа (1120) таких зерен в рядах 00/ и h0/ наблюдаются серии несистематических точечных отражений (рис. 6). В процессе рекристаллизационного роста зерен политипный состав по длине как прослойки МП, так и индивидуальных зерен такого же состава не меняется. Все варианты развития зеренной структуры приведены на рис. 3. В процессе роста зерен доля МП в поликристаллическом материале увеличивается за счет диффузионной перестройки 2H-фазы в МП в мигрирующей границе. Важно, что в этом случае может иметь место и обратное превращение 2H → МП. В материалах на основе SiC также проходят обратимые зернограницные политипные переходы.

Необычный случай политипообразования отмечен в работе¹³¹ в системе Si₃N₄–SiC с добавкой Er₂O₃ и AlN: политип 21R (SiAl₆O₂N₆) эпитаксиально кристаллизовался на базисной поверхности пластин 6H SiC.

Сведения об областях стабильности политипов AlN в системах Al–O–N и Si–Al–O–N отсутствуют. Только в работе¹²⁰ приведены данные о предположительных областях нахождения трех политипов на диаграмме состояния AlN–Al₂O₃ (см. рис. 5). Однако тщательных исследований в этом направлении не проводилось. Надежно установлено, что по мере уменьшения содержания кислорода в исходном AlN слоистость политипов возрастает. К настоящему времени идентифицирован самый длиннопериодный политип 51R: он имеет 17-слойную последовательность, повторяющуюся три раза; содержание кислорода в нем составляет 6.6 ат.%.¹¹⁸ Идентифицированный в работе¹¹⁵ политип 165R скорее всего состоит из блоков низкочастотных структур, как это обычно наблюдается для политипов SiC высокой слоистости (126R (см.⁸⁰), 201R (см.⁸¹)). В работе¹³² также установлено, что при высоких давлениях и температурах (8–10 ГПа и > 2200°C) многослойные политипы в системе AlN–O являются нестабильными: имеет место их переход в 2H-фазу и кубический оксинитрид алюминия.

д. Модели строения политипов AlN

В работе¹¹² впервые предложена модель строения вюртцитных политипов AlN. В ее основе, как и в случае политипов в системе AlN–C (см.^{91, 101}), лежат представления о формировании многослойных структур из блоков различного химического состава. В единичной ячейке каждого политипа содержится n слоев, которые разделены на блоки: два в случае гексагональной и три — в случае ромбоэдрической симметрии. Каждый из блоков, в свою очередь, состоит из m слоев. Поэтому слоистости гексагональных и ромбоэдрических политипов представляются как $n = 2m$ и $n = 3m$ соответ-

ственно. Один слой в каждом блоке содержит лишний атом неметалла, остальные — базальные (0001) слои 2H AlN. Это означает, что названный слой имеет состав MX₂ в отличие от состава MX базовой структуры. Исходя из этого, состав политипов описывается общей формулой M_mX_{m+1}, где m — целое число; отношение M/X < 1. Отсюда очевидно различие в химическом составе политипов.

Формирование слоев состава MX₂ определяется локальным изменением к.ч. алюминия от четырех (характерно для 2H-структуры) до шести и вызвано растворением кислорода в AlN.¹¹² Изменение последовательности упаковки в политипах AlN связывается с числом и периодичностью расположения слоев MX₂, содержащих атомы Al с к.ч., равным шести. Предполагается, что последнее определяется появлением ДУ в подрешетке алюминия 2H AlN (изменение чередования атомов алюминия АВ, АВ на АВС, АВС), вызванным локализацией атомов неметалла и соответственно уменьшением расстояния между ними.

В последующих структурных исследованиях были получены данные, подтверждающие предложенную модель строения политипов. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено,¹²³ что изменение периодичности политипов в системе Si–Al–O–N определяется наличием плоских двухслойных дефектов по базисным плоскостям. На основе рентгеновских исследований двух политипов (8H и 15R) сделано заключение о наличии в них периодически расположенных в базисных плоскостях слоев 2H AlN, содержащих алюминий, окруженный шестью атомами кислорода (AlO₆).¹³³ Для политипов 12H и 15R расчетные изображения с учетом регулярного чередования октаэдрически координированного атома алюминия соответствовали изображениям, полученным методом электронной дифракции с помощью сходящегося пучка.¹³⁴

Основываясь на представлениях о строении многослойных структур в системе AlN–C, развитых в работах^{91, 101}, и данных исследования¹³³, авторы статей^{103, 116} предложили рассматривать MX₂-слои в политипах системы Al–N–O как прослойки α-Al₂O₃ толщиной, равной параметру c морфологической ячейки корунда (параметр c такой ячейки равен половине параметра c структурной ячейки). В данной модели для политипов 20H и 27R экспериментальные и расчетные значения c хорошо согласуются. Экспериментальные значения соответственно составили 53.10 и 72.24 Å. При расчетах учитывались данные по определению межслоевого расстояния и интервал известных значений c для морфологической ячейки Al₂O₃. Установлены следующие интервалы значений c , Å: для 20H-политипа — 50.92–53.58, для 27R-политипа — 68.77–72.76 (см.¹⁰³).

В более поздних исследованиях были получены новые данные о природе плоских кислородсодержащих MX₂-слоев (О-дефектов) в базисных плоскостях AlN и предложен ряд структурных моделей их формирования. По мнению авторов работы¹³⁵, такие слои представляют собой дефект упаковки, содержащий октаэдрически координированный атом алюминия и возникающий с участием вакансий, которые образуются при формировании твердого раствора 2H AlN–O. В работе¹³⁶ сделано предположение, что О-дефекты являются антифазными доменными границами и их толщина в направлении оси [0001] AlN соответствует 1/2 или 1/3 структурной ячейки α-Al₂O₃. Экспериментальными исследованиями установлено,¹³⁷ что названные дефекты представляют собой инверсионные доменные границы (ИДГ) и в них содержатся пластинчатые выделения, обогащенные кислородом.

По представлениям авторов работы¹³⁸ логическая последовательность процессов, определяющих формирование О-дефектов, следующая. При концентрации кислорода менее 0.75 ат.% в твердом растворе 2H AlN–O образуются комплексы состава V_{Al} + O_N, где V — вакансия. Экспериментально установлено, что процесс образования комплексов сопровождается уменьшением параметра c 2H AlN и сжа-

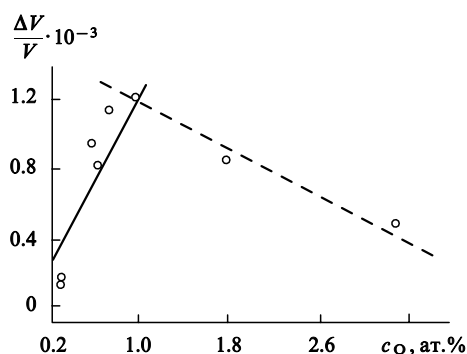


Рис. 7. Изменение объема ($\Delta V/V$) единичной ячейки AlN с ростом концентрации растворенного кислорода.¹³⁸

тием решетки (рис. 7). При более высоких концентрациях кислорода происходит изменение способа вхождения кислорода в AlN (на это указывает восстановление объема 2Н-решетки). Предполагается,¹³⁸ что в таком случае вначале возникают октаэдрические дефекты, формирующиеся с участием аннигиляции вакансий алюминия. Единичный дефект представляет собой сочетание атома алюминия с шестью атомами кислорода. С ростом концентрации кислорода имеет место коалесценция таких октаэдрических дефектов с образованием плоских ИДГ, регулярное расположение которых в 2Н-решетке AlN и обуславливает политипобразование.

В работе¹³⁸ предложена модель структурной перестройки, определяющей образование О-дефектов. В этой модели предполагается развитие процесса смещения с вектором $\mathbf{R} = (1/3)\langle 10\bar{1}1 \rangle$, который может быть расщеплен на две составляющие $\mathbf{R} = (1/3)\langle 10\bar{1}0 \rangle + (1/3)\langle 0001 \rangle$. Данная модель подтверждена авторами работы¹³⁹. В более поздних исследованиях экспериментально определено, что вектор смещения О-дефекта равен $\mathbf{R} = (1/3)\langle 10\bar{1}0 \rangle + 0.387\langle 0001 \rangle$, и это близко к расчетному значению $\mathbf{R} = (1/3)\langle 10\bar{1}0 \rangle + 0.394\langle 0001 \rangle$.

Изложенные представления¹³⁸ о формировании плоских ИДГ известны как модель дефекта Юнгмана. В работе¹⁴⁰ получено подтверждение этой модели: экспериментально определенное содержание кислорода в ИДГ (равное 6.0 ± 0.8 мас.%) близко к расчетному (5.7 мас.%) в соответствии с моделью Юнгмана. Отметим, что основное положение модели Юнгмана — изменение структурного состояния кислорода в 2Н AlN—О по мере увеличения его концентрации — подтверждается и результатами изучения структуры такого раствора в тонких пленках.¹⁴¹ Показано, что процесс растворения кислорода в AlN с ростом концентрации имеет три стадии: I — полное растворение; II — образование оксинитрида алюминия; III — образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Природа периодического выделения кислородсодержащих базисных слоев в 2Н-решетке и механизм политипобразования в твердом растворе 2Н AlN—О в целом рассмотрены нами в работе¹⁴². Основой для этого послужили результаты детального изучения методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией эволюции структурных превращений в твердых растворах 2Н AlN—О и 2Н AlN—О—Si, начиная с этапа появления единичных базисных ДУ в зернах и заканчивая формированием зерен пластинчатой формы, составленных смесью многослойных политипов AlN.

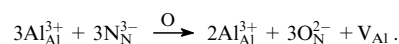
е. Модель формирования политипов

Формирование политипов в результате выделения О-дефектов в базисных слоях AlN связано с двумя стадиями распада твердого раствора 2Н AlN—О, который осуществляется выше 1700°C .¹⁴² Согласно экспериментальным данным, пер-

вая стадия — это изоструктурное расслоение, приводящее к выделению в монокристаллических зернах по плоскости (0001) прослоек-пластин, обогащенных кислородом. В зерне обычно выделяется одна пластина, пересекающая его от границы до границы; ее толщина в направлении [0001] составляет 0.5–1 мкм (см. рис. 2). Изменение концентрации кислорода в направлении [0001] обогащенной прослойки-пластины имеет неперIODический характер, поскольку расслоение в каждый момент времени проходит в твердом растворе различной концентрации, т.е. в прослойке формируется набор зон с различной концентрацией.

Расслоение твердого раствора 2Н AlN—О осуществляется по механизму восходящей диффузии (т.е. $\bar{D} < 0$, где $\bar{D}$ — коэффициент диффузии), обусловленной резким снижением энергии базисных ДУ в зернах твердого раствора 2Н AlN—О.¹⁴² Снижение энергии вызвано локализацией кислорода (сегрегации Сузуки) в области ДУ. Формирование таких сегрегаций определяет появление градиента напряжений как движущей силы восходящей диффузии. Последнее обусловлено следующими причинами.

С учетом условий изоморфного гетероаллотропного замещения⁸³ реакция образования 2Н AlNO следующая:



Кислород в таком твердом растворе находится в виде комплексов состава $2\text{Al}_{\text{Al}}^{3+} + 3\text{O}_{\text{N}}^{2-} + \text{V}_{\text{Al}}$. Формирование сегрегаций кислорода на ДУ связано с перемещением таких комплексов, т.е. с одновременной диффузией алюминия по катионной, кислорода — по анионной подрешетке, а значит, и непременно появлением напряжения сжатия (за счет присутствия вакансий) в окружении ДУ. Величина таких напряжений ε пропорциональна концентрации вакансий¹⁴³

$$\varepsilon = \sum \beta_i N_i,$$

где β_i — деформационные постоянные, пропорциональные разности ионных радиусов дефекта и матрицы, N_i — концентрация точечных дефектов. В условиях восходящей диффузии под действием градиента напряжений атомы с большим радиусом должны устремляться в растянутые области, с меньшим — в сжатые.¹⁴⁴ Последнее (учитывая $r_{\text{O}} < r_{\text{N}}$, где r — размер атома) имеет место в случае 2Н AlN—О и определяет формирование обогащенных кислородом слоев по плоскостям залегания ДУ.

Вторая стадия распада твердого раствора проходит в обогащенных кислородом прослойках, образующихся при изоморфном расслоении. Она определяется последовательностью структурных превращений, развитие которых и обуславливает выделение базисных О-дефектов и, как следствие, образование политипов. Эти превращения осуществляются в три этапа.

1. Образование кластеров кислорода. Наличие таких кластеров подтверждает геометрия отражений на микроэлектроннограммах от обогащенных прослоек (рис. 8). Кластеры формируются уже в процессе расслоения твердого раствора и представляют собой базисные слои AlN, в различной степени обогащенные кислородом, замещающим атомы азота. Упорядочение в системе, как считают авторы исследования¹⁴⁵, будет проходить за счет роста одних кластеров и исчезновения других. При этом между первыми кластерами будет определенное корреляционное расстояние (что обусловлено необходимостью реализации условия минимизации энергии их взаимодействия). Условием минимизации определяется и форма кластеров, а именно, в виде базисных слоев состава Al—О. В соответствии с представлениями, развитыми в работе¹⁴⁶, в твердых растворах с отрицательным параметром анизотропии минимальной упругой энергией обладают выделения в виде пластин, расположенных по направлению минимального модуля упругости. Для AlN параметр анизотропии равен -0.07 . Очевидно, что процесс

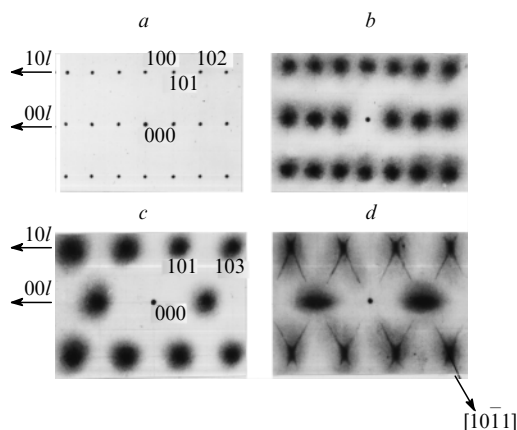


Рис. 8. Схемы микроэлектронотомограмм от сечения $(11\bar{2}0)$ зерна исходного твердого раствора 2H-AlN-O (*a*) и прослойки, образованной за счет расслоения (*b-d*). *b, c* — неупорядоченное кластерное состояние; *d* — состояние с направленными напряжениями.

упорядочения кластеров, как и расслоение твердого раствора, осуществляется по механизму восходящей диффузии. Как было отмечено, в прослойке, обогащенной кислородом, формируется набор концентрационных зон. В пределах каждой зоны проходит формирование кластеров с определенным корреляционным расстоянием.

2. Формирование на основе кластеров трехслойных кислородсодержащих дефектов. Этот процесс определяется упорядочением вакансий в катионной подрешетке AlN, неизбежно сопутствующем упорядочению кластеров, формирующихся из ассоциатов состава $(2\text{Al}_{\text{Al}}^{3+} + 3\text{O}_{\text{N}}^{2-} + \text{V}_{\text{Al}})$. Одна вакансия алюминия образуется при замене трех атомов азота кислородом, это означает, что рост кластеров будет приводить к формированию в плоскостях (0001) трехслойных дефектов — два кислородсодержащих базисных слоя Al-O, разделенных слоем V_{Al} -O. Выделение таких дефектов в обогащенной кислородом зоне будет проходить с периодичностью, задаваемой мотивом расположения кластеров. Наличие в дефектах пустых подслоев (V_{Al}) должно приводить к возникновению направленных напряжений. Это и подтверждается микродифракционными исследованиями (см. рис. 8, *d*).

3. Кристаллографические сдвиги по плоскости (0001) в трехслойных дефектах. Такие сдвиги приводят к исключению подслоя вакансий и локальной перестройке 2H-решетки в дефекте во фрагмент решетки фазы выделения состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Развитие сдвигов происходит с периодичностью, задаваемой мотивом расположения дефектов. Регулярное образование слоев фазы выделения модулирует базовую 2H-структуру в структуру с различными фазовым составом и параметром с единичной ячейки. Такие структуры и представляют собой полициты.

Возможный механизм перестройки трехслойных дефектов в фазу выделения состава Al-O в решетке 2H-AlN состоит в следующем. Связи между атомами в трехслойном дефекте отличаются от таковых в 2H-структуре, поскольку появление уже одной вакансии V_{Al} при образовании твердого раствора неизбежно приводит к возникновению связи O-O. Это видно из рис. 9, на котором представлена схема расположения атомов в единичном фрагменте 2H-структуры в сечении $(11\bar{2}0)$. Появление трехслойного дефекта с подслоем V_{Al} должно приводить к образованию связи O-O между слоями Al-O. Направление этой связи параллельно плоскости пирамиды первого рода тетраэдра (рис. 10). Подтверждением формирования такой связи можно считать особенности строения микроэлектронотомограмм от сечений $(11\bar{2}0)$ прослоек, содержащих твердый раствор и многослой-

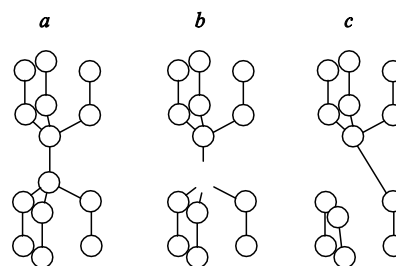


Рис. 9. Схема единичной связи между двухатомными слоями в 2H-решетке с образованием вакансии алюминия, сечение $(11\bar{2}0)$. *a* — нормальный узел; *b* — образование вакансий; *c* — релаксация связи при образовании вакансий.

ные полициты AlN, а именно, наличие диффузных тяжей в направлениях типа $[10\bar{1}1]$ (см. рис. 8, *d*). Такие тяжи, как известно,^{146, 147} являются признаком образования направленных напряжений.

При образовании сплошного слоя вакансий неизбежно их собирание в петлю, что означает образование химического ДУ.¹⁴⁸ Подобные дефекты характерны для нестехиометрических соединений слоистого строения, например Sb_2Te_3 . В рассматриваемых нами трехслойных дефектах в AlN-структуре вакансии расположены только в одном подслое двухатомных слоев. При этом они вызывают появление направленных напряжений. Подобные напряжения в 2H-решетке должны способствовать сдвигу по базисной плоскости. По данным работы¹⁴⁹, такой сдвиг реализуется при разориентировке (α) оси $[0001]$ и направления действия напряжений в интервале $0 < \alpha < 90^\circ$. В нашем случае угол между направлением типа $[10\bar{1}1]$ и осью $[0001]$ составляет 32° . Реализация такого сдвига будет способствовать устранению подслоя V_{Al} и может быть классифицирована как развитие кристаллографического сдвига Уодсли.¹⁵⁰

Устранение подслоя V_{Al} в дефекте может быть представлено двумя элементарными актами перемещений атомов алюминия под действием направленных напряжений (рис. 11, *a*). Первый — перемещение атомов алюминия из слоя I (Al-O) в слой II (V_{Al} -O). Формально это означает образование дефекта упаковки в ГПУ-подрешетке алюминия, что сопровождается локальным изменением чередования атомов с АВ АВ... на АВС АВС... Второй — перемещение атомов алюминия в слое III (Al-O) на межатомное расстояние. В таком случае имеет место сдвиг в плоскости (0001) . Такие перемещения обуславливают изменение координационного числа алюминия с четырех до

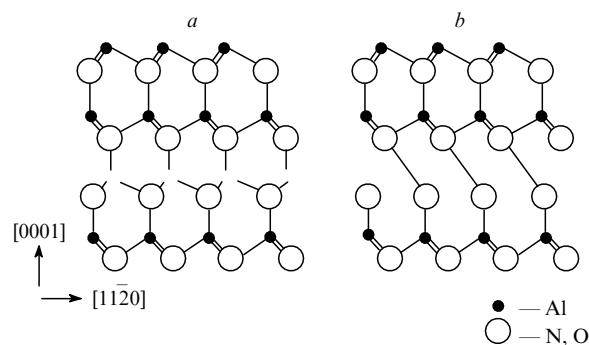


Рис. 10. Схема формирования связи O-O в трехслойном дефекте AlN, образуемом при упорядочении вакансий алюминия (сечение $(11\bar{2}0)$). *a* — появление вакансий в слое; *b* — релаксация связи при появлении вакансий.

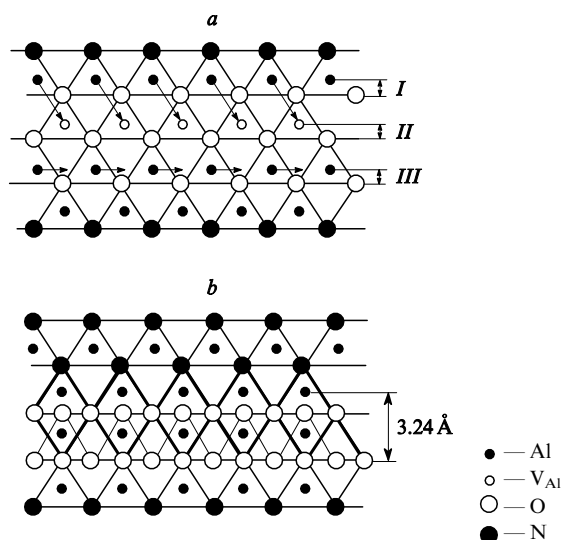


Рис. 11. Схемы перемещения атомов алюминия в трехслойном дефекте при устранении подслоя вакансий алюминия (а) и расположения атомов алюминия и кислорода в двухслойном выделении, сформированном после устранения указанного подслоя (b) (сечение 1120)).

шести и соответственно присоединение атомов кислорода из слоя II ($V_{Al}-O$). Формально это можно представить как объединение четырех тетраэдров (как элементов решетки вюртцита) в октаэдр, являющийся элементом структуры $\alpha-Al_2O_3$. Сравнение рис. 11, b с рис. 12 показывает, что расположение атомов алюминия и кислорода в сформированном за счет указанных перемещений фрагменте решетки соответствует их положению в двух слоях элементарной ячейки $\alpha-Al_2O_3$.¹⁵¹ Отличительная особенность строения такого фрагмента по сравнению со строением $\alpha-Al_2O_3$ заключается в том, что атом алюминия из одного слоя связан с пятью атомами кислорода и атомом азота, т.е. одновременно принадлежит решетке 2Н-AlN и фазе выделения Al_2O_3 . То же относится к атому кислорода из второго слоя, поскольку он связан с атомом алюминия, принадлежащим 2Н-AlN.

Толщина двух Al–O-слоев фазы выделения составляет $c/4 = 3.24 \text{ \AA}$ (c — параметр ячейки) (см. рис. 12). Заметим, что по данным авторов работы¹⁰³ величина $c/4$ может изменяться от 2.58 до 3.25 Å. Оценка толщины слоев этой фазы в 2Н-решетке AlN с учетом расстояния между атомами алюминия и азота дает значение 3.01 Å (расстояние между двухатомными слоями в направлении оси c — 1.97 Å, а между атомами в двухатомном слое — 0.52 Å). Это свидетельствует о возможности формирования фрагмента структуры

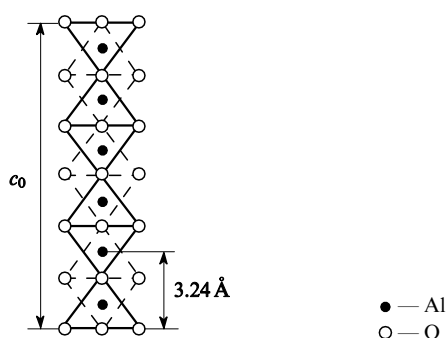


Рис. 12. Схема расположения атомов алюминия и кислорода в Al_2O_3 (сечение (1120)).

решетки $\alpha-Al_2O_3$ в виде двух слоев в решетке 2Н-AlN. Выделение Al_2O_3 в α -форме определяется близостью отношений c/a в AlN и в этой форме (в первом случае $c/a = 1.6$; во втором — 1.58), а также расстояний между атомами в них: в Al_2O_3 расстояние между близкими разноименными атомами составляет 1.97 и 1.86, в AlN — 1.917 и 1.885 Å. Упаковка цепочек атомов кислорода в базисных слоях решетки $\alpha-Al_2O_3$ близка к упаковке атомов азота в решетке AlN. Основное различие между этими структурами связано с величиной к.ч., а также расположением центрального атома алюминия: в $\alpha-Al_2O_3$ он имеет к.ч., равное шести, и находится в октаэдрическом окружении, в AlN для него характерно к.ч., равное четырем, и расположен в тетраэдрическом окружении. Таким образом, перестройка в трехслойном дефекте при развитии сдвига обеспечивает изменение местоположения и соответственно к.ч. алюминия.

Параметры решетки 2Н-AlN и $\alpha-Al_2O_3$ в плоскости сопряжения значительно различаются (для AlN $a = 3.11$, для Al_2O_3 $a = 4.748 \text{ \AA}$), поэтому неизбежно возникает вопрос: возможно ли образование слоев $\alpha-Al_2O_3$ в 2Н-решетке AlN? С формальной точки зрения напряжение несоответствия в плоскости их сопряжения, оцененное по зависимости

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{a_{Al_2O_3} - a_{AlN}}{a_{cp}},$$

($E = 350 \text{ ГПа}$ — модуль Юнга, $\nu = 0.18$ — коэффициент Пуассона), должно составлять 178 ГПа. Эта величина значительно превышает теоретический предел прочности при сдвиге $\mu/10$ (модуль сдвига $\mu = 30$ (см.¹⁵²) и 137 ГПа (см.¹⁵³)). Однако по представлениям автора работы¹⁴⁶, в случае выделения второй фазы в твердом растворе в виде тонких пластин при малом отношении d/l (d — толщина и l — длина пластин) межфазные напряжения должны быть весьма незначительными. В нашем случае это отношение имеет порядок 10^{-4} . Заметим, что осаждение слоев AlN на подложках $\alpha-Al_2O_3$ с эпитаксиальным срастанием по базисным плоскостям наблюдалось авторами ряда работ, например,¹⁰⁰.

ж. Расчет параметра c для политипов в системах Al–N–O и Si–Al–N–O

В соответствии с современными представлениями, элементом структуры классических политипов (SiC, ZnS и др.) гексагональной и ромбоэдрической симметрий являются соответственно два и три симметрично расположенных блока с одним структурным ДУ. По мнению авторов работы¹⁴², в политипах AlN на каждый блок должен приходиться не ДУ, а двухслойное выделение Al_2O_3 толщиной $c/4$. Число слоев 2Н-AlN на структурную ячейку политипа можно определить, если вычесть из общего числа слоев количество двухслойных фрагментов Al_2O_3 , которое для политипов гексагональной симметрии равно четырем, а ромбоэдрической — шести. Например, в 20-слойном гексагональном политипе, содержащем четыре фрагмента Al_2O_3 (толщиной $c/4$), должно быть 16 слоев 2Н-AlN. На основе такого подхода, были определены составы (соответствующие морфологической ячейке, т.е. одному блоку) политипов с увеличением количества слоев AlN в формульной единице от 1 до 15. Параметры c этих политипов были вычислены, исходя из данных о составе и размерности (параметр d_{002}) единичных слоев AlN и Al_2O_3 в направлении оси [0001]. Для AlN эта величина составляет 2.49 Å, для Al_2O_3 — равна толщине двухслойного фрагмента решетки, т.е. 3.24 Å. Названные характеристики политипов приведены в табл. 4. Видно, что все известные политипы вписываются в выведенную последовательность. Расчетные значения c хорошо согласуются с экспериментально определенными для некоторых политипов.

Таблица 4. Характеристики политипов в системе AlN–Al–O.

Политип ^a	M/X	Состав	Число слоев		с, Å	
			AlN	Al ₂ O ₃	расчет ¹⁴²	эксперимент ¹¹⁶
9R	3/4	Al ₃ O ₃ N, AlN·Al ₂ O ₃	3	6	26.91	—
8H	4/5	Al ₄ O ₃ N ₂ , 2AlN·Al ₂ O ₃	4	4	22.92	—
15R	5/6	Al ₅ O ₃ N ₃ , 3AlN·Al ₂ O ₃	9	6	41.85	—
12H	6/7	Al ₆ O ₃ N ₄ , 4AlN·Al ₂ O ₃	8	4	32.88	—
21R	7/8	Al ₇ O ₃ N ₅ , 5AlN·Al ₂ O ₃	15	6	56.81	—
16H	8/9	Al ₈ O ₃ N ₆ , 6AlN·Al ₂ O ₃	12	4	42.84	40.7
27R	9/10	Al ₉ O ₃ N ₇ , 7AlN·Al ₂ O ₃	21	6	71.75	72.0
20H	10/11	Al ₁₀ O ₃ N ₈ , 8AlN·Al ₂ O ₃	16	4	52.8	53.1 ^b
33R	11/12	Al ₁₁ O ₃ N ₉ , 9AlN·Al ₂ O ₃	27	6	86.89	—
24H	12/13	Al ₁₂ O ₃ N ₁₀ , 10AlN·Al ₂ O ₃	20	4	62.76	—
39R	13/14	Al ₁₃ O ₃ N ₁₁ , 11AlN·Al ₂ O ₃	33	6	101.61	—
28H	14/15	Al ₁₄ O ₃ N ₁₂ , 12AlN·Al ₂ O ₃	24	4	70.72	—
45R	15/16	Al ₁₅ O ₃ N ₁₃ , 13AlN·Al ₂ O ₃	39	6	116.55	—
32H	16/17	Al ₁₆ O ₃ N ₁₄ , 14AlN·Al ₂ O ₃	28	4	82.68	82.82
51R	17/18	Al ₁₇ O ₃ N ₁₅ , 15AlN·Al ₂ O ₃	45	6	131.49	—

^a Политипы, выделенные полужирным шрифтом, установлены экспериментально, остальные политипы — гипотетические.

^b Данные работы¹⁰³.

Политипы в системе Al₂O₃–AlN можно представить общей формулой $z\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, где z — любое целое число. Слойность политипов ромбоэдрической (n_R) и гексагональной (n_H) симметрий в выведенной последовательности (см. табл. 4) описывается следующими зависимостями:

$$n_R = 9 + 6n,$$

$$n_H = 8 + 4n,$$

n — целое число; в первом случае $0 < n < 7$, а во втором $0 < n < 6$.

Предложенный в работе¹⁴² механизм политипообразования в твердом растворе $2\text{H AlN} - \text{O}$ может быть реализован в четырехкомпонентном твердом растворе $\text{Al} - \text{N} - \text{Si} - \text{O}$. К такому выводу приводят следующие рассуждения.

При образовании указанного твердого раствора формируются положительно заряженные центры ($\text{Si}^{4+} - \text{N}^{3-}$) и ($\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$). Электронейтральность решетки, как и в случае твердого раствора $2\text{H AlN} - \text{O}$, может быть обеспечена за счет формирования ассоциатов состава $\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + 2\text{O}^{2-} + \text{N}^{3-} + \text{V}_{\text{Al}}$. В состав ассоциатов рассматриваемой системы входят два катиона и три аниона. Это позволяет предположить, что в системе с кремнием образуется аналогичное выделение на основе кластеров, но отличается формульным составом, который соответствует составу электронейтральных комплексов, т.е. AlSiNO_2 . Последнее является сиалоновой фазой. О существовании подобных фаз состава MSiNO_2 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Y}$) сообщалось

в работе¹⁵⁴, однако их структура не изучена. Исходя из условий изоморфного замещения в системе $\text{Si} - \text{Al} - \text{O} - \text{N}$, эта фаза может быть представлена как твердый раствор кремния и азота в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следовательно, толщина двухслойного выделения состава AlNSiO_2 в политипах на основе 2H AlNSiO должна быть близкой к значению 3.24 Å , характерному для выделений в твердом растворе 2H AlNO .

Толщина двухслойного выделения в политипах системы $\text{AlN} - \text{SiO}_2$ может быть вычислена с помощью экспериментальных данных о параметре c для известных политипов в этой системе по следующей зависимости:¹¹²

$$(d_{002})_{\text{AlNSiO}_2} = \frac{c - v(d_{002})_{\text{AlN}}}{w},$$

где v и w — число слоев AlN и AlNSiO_2 на единичную ячейку. Расчетная толщина выделения AlNSiO_2 составляет $\sim 3.25 \text{ Å}$, т.е. она близка к толщине фрагмента $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в политипах системы $\text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

С учетом состава и толщины выделения (3.25 Å) рассчитаны формульный состав и параметр c различных политипов в системе $\text{AlN} - \text{SiO}_2$ (табл. 5). Видно, что расчетные и экспериментальные значения параметров для известных политипов совпадают.

В работе¹⁵⁵ методом количественного анализа с помощью рентгеновской дисперсионно-энергетической спектроскопии и спектроскопии потерь электронов идентифицирован состав политипов 15R и 12H — соответственно $\text{Al}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{Si}$ и $\text{Al}_5\text{O}_2\text{N}_5\text{Si}$. В целом политипы в системе $\text{AlN} - \text{SiO}_2$ могут быть описаны общей формулой $\text{Al}_{x+y}\text{Si}_6 - x\text{O}_x\text{N}_{8-x+y}$, где $x = 4$, а $y = 2n$ (n — целое число, изменяющееся от 0 до 10).

Таблица 5. Характеристики политипов в системе AlN–SiO₂.

Политип	M/X	Состав	x	y	Число слоев		с, Å	
							см. ^a	см. ^b
9R ^c	3/4	Al ₃ SiN ₂ O ₂ , AlN(AlNSiO ₂)	4	0	3	6	26.97	—
8H	4/5	Al ₃ SiN ₃ O ₂ , 2AlN(AlNSiO ₂)	4	2	4	4	22.96	23.02
15R	5/6	Al ₄ SiN ₄ O ₂ , 3AlN(AlNSiO ₂)	4	4	9	6	41.91	41.81
12H	6/7	Al ₅ SiN ₅ O ₂ , 4AlN(AlNSiO ₂)	4	6	8	4	32.92	32.91
21R	7/8	Al ₆ SiN ₆ O ₂ , 5AlN(AlNSiO ₂)	4	8	15	6	56.85	57.19
16H ^d	8/9	Al ₇ SiN ₇ O ₂ , 6AlN(AlNSiO ₂)	4	10	12	4	42.88	—
27R	9/10	Al ₈ SiN ₈ O ₂ , 7AlN(AlNSiO ₂)	4	12	21	6	71.79	71.98
20H ^d	10/11	Al ₉ SiN ₉ O ₂ , 8AlN(AlNSiO ₂)	4	14	16	4	52.84	—
33R	11/12	Al ₁₀ SiN ₁₀ O ₂ , 9AlN(AlNSiO ₂)	4	16	27	6	86.73	86.46
24H	12/13	Al ₁₁ SiN ₁₁ O ₂ , 10AlN(AlNSiO ₂)	4	18	20	4	62.80	—
39R	13/14	Al ₁₂ SiN ₁₂ O ₂ , 11AlN(AlNSiO ₂)	4	20	33	6	101.67	101.4

Примечание. Приняты обозначения: I — расчет,¹⁴² II — эксперимент^{112, 122}.

^a Число слоев AlN. ^b Число слоев AlNSiO_2 . ^c Гипотетический политип. ^d Политип идентифицирован в системе $\text{Mg} - \text{Si} - \text{Al} - \text{O} - \text{N}$.¹¹⁹

3. Роль кислорода в политипообразовании AlN

Схема структурных превращений в $2\text{H AlN}-\text{O}$, рассмотренная выше, позволяет предположить, что политипообразование в AlN определяется регулярной эндотаксией слоев Al_2O_3 в матрице 2H в направлении $[0001]$, а политипы представляют собой микроструктуры срастания. Последние характеризуются тем, что фазы срастания имеют общую катионную подрешетку, но в одной из них атомы подрешетки расположены в тетра- (AlN), а в другой — в октаэдрических пустотах (Al_2O_3). В целом структурные изменения в твердом растворе $2\text{H AlN}-\text{O}$, определяющие политипообразование, аналогичны изменениям, характерным для процесса старения твердых сплавов. Последний сопровождается зонной стадией (расслоением) и последующей стадией — локальным формированием решетки фазы выделения.¹⁵⁶ Различные политипы AlN можно представить последовательным рядом стехиометрических упорядоченных фаз.

Изложенный механизм политипообразования AlN в системах только с кислородом и в системах с сочетанием кислорода и азота позволяет объяснить исключительную роль кислорода. Ключевые структурные превращения, определяющие формирование политипов AlN (расслоение твердого раствора с образованием обогащенной кислородом зоны, формирование трехслойных кислородсодержащих дефектов как упорядоченно расположенных концентрационных неоднородностей в таких зонах), связаны с развитием восходящей диффузии. В случае твердого раствора 2H AlNO она может быть реализована только за счет градиента напряжений, создаваемого вакансиями алюминия. Упорядоченные вакансии V_{Al} , расположенные в слое $\text{O}-V_{\text{Al}}$, также «ответственны» за сдвиг как окончательный этап политипообразования.

Таким образом, политипообразование в AlN — это вакансионно-стимулируемый процесс, т.е. он имеет место только при наличии вакансий в системе. Энергия образования структурных вакансий в AlN высока (по данным работы¹⁵⁷, ее величина для V_{Al} составляет 62.998, а для V_{N} — 52.108 эВ), поэтому они появляются в случае формирования твердых растворов. Среди химических элементов, растворение которых в AlN возможно с образованием вакансий, в наибольшей мере условиям изоморфного замещения (изоэлектронное строение, химическая индифферентность, близость размеров атомных радиусов и величин электроотрицательностей) соответствуют пары азот–кислород, алюминий–кремний и азот–углерод.

Экспериментальные данные об образовании твердых растворов в 2H AlN немногочисленны. Установлено,¹⁵⁸ что в тонких пленках AlN кислород может замещать до 1/3 атомов азота; при большей доле замещения и $T = 800-1000^\circ\text{C}$ имеет место аморфизация. В пленках AlN может насыщаться кислородом до составов AlN_xO_y и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹⁴¹ Растворение кислорода в AlN до 1 ат. % вызывает сжатие решетки,¹¹⁸ при более высоких концентрациях решетка восстанавливается (см. рис. 7). Общеизвестным является тот факт, что замена трех атомов азота кислородом приводит к образованию V_{Al} . Для твердого раствора 2H AlNO характерна положительная энергия смешения. Это подтверждается термограммой нагрева высокодисперсного порошка AlN, содержащего ~3 мас. % кислорода.⁸⁵ Анализ термограммы свидетельствует о наличии эндотермических эффектов при нагреве до 1450°C , что указывает на положительное отклонение твердого раствора от идеального состояния, т.е. от закона Рауля.¹⁵⁹ Последнее и определяет его расслоение, т.е. твердотельную структурную перестройку с образованием двух твердых растворов — обогащенного и обедненного растворенным элементом. Выделение первого раствора в форме пластины, ограниченной поверхностями (0001), вызывается гетерогенным механизмом расслоения (с участием базисных ДУ).

Растворимость кремния в AlN как индивидуального элемента не определена. В работе¹⁶⁰ сделана попытка изучить этот процесс в пленках AlN. Установлено, что с ростом концентрации кремния в AlN параметр элементарной ячейки a уменьшается, а c вначале возрастает, а затем уменьшается. На основе этих данных предполагается, что в пленках AlN наряду с кремнием присутствует и кислород.

Растворение SiO_2 в AlN надежно доказано. Как и в случае системы AlN–O, этот процесс протекает с образованием V_{Al}



С повышением концентрации SiO_2 в системе AlN– SiO_2 параметр c AlN уменьшается (рис. 13).¹⁶¹

Учитывая данные работ^{118, 160, 161}, можно допустить, что одновременное растворение кислорода и кремния в AlN следует рассматривать как результат взаимного влияния донорной (Si) и акцепторной (O) примесей. Замена алюминия на кремний способствует появлению электрона в системе, а это должно облегчать растворение акцепторной примеси.¹⁶² Из приведенной выше реакции растворения SiO_2 в AlN видно, что V_{Al} образуется при замещении двух атомов азота кислородом, а не трех, как это происходит при растворении только кислорода. Таким образом, кремний играет роль катализатора в растворении кислорода в AlN.

Сведения о растворении углерода в AlN отсутствуют. Можно полагать, что в соответствии с условиями изоморфного замещения⁸³ углерод замещает азот в AlN с образованием вакансий в анионной подрешетке (V_{N}). Структурные превращения в твердом растворе $2\text{H AlN}-\text{C}$ могут проходить по схеме, предложенной для твердого раствора 2H AlNO , с тем отличием, что их развитие будет контролироваться анионными вакансиями. Подтверждением этого предположения могут служить данные о политипообразовании в системе $\text{BeSiN}_2-\text{Be}_3\text{N}_2$. В этой системе вакансии возникают в анионной подрешетке вюртцитной фазы BeSiN_2 , на основе которой и появляются политипы за счет периодического выделения слоев состава Be_3N_2 в направлении оси $[0001]$ 2H -решетки.¹⁶³

При одновременном растворении кислорода и углерода в AlN политипообразования не происходит (например, в системе AlN– Al_2OC).¹⁶⁴ В этом случае при растворении возможно образование противоположно заряженных центров ($\text{Al}^{3+}-\text{C}^{4-}$) и ($\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$), что приведет к реализации зарядовой компенсации в решетке AlN без образования вакансий. Кроме того, поляризуемость анионов углерода выше по сравнению с поляризуемостью кислорода (по данным работы¹⁶⁵, поляризуемость прямо пропорциональна ионному объему, а радиусы ионов углерода и кислорода

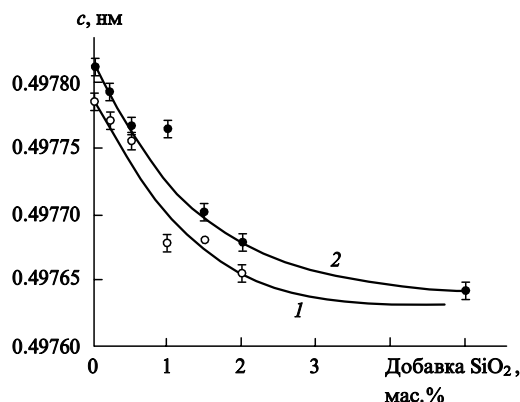


Рис. 13. Изменение параметра c элементарной ячейки AlN с ростом концентрации SiO_2 в поликристаллических образцах. Среда спекания: 1 — воздух, 2 — азот.

равны 2.6 и 1.35 Å соответственно), т.е. углерод в большей мере склонен к образованию химических соединений. Это подтверждается данными по изучению образования в системе Al–N–O–C соединения $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ с температурой плавления $< 1700^\circ\text{C}$, т.е. ниже температуры расслоения твердого раствора 2H AlNO (необходимого этапа структурной перестройки при политипообразовании). В работе¹⁶⁶ установлено, что при совместном присутствии в AlN кислорода и углерода может образовываться фаза состава $(\text{Al}_2\text{OC}) \cdot \text{AlN}$. В статье¹⁶⁷ такой состав рассматривается как твердый раствор AlN в Al_2OC . В этой же работе установлено, что при содержании AlN, соответствующем 40 мол.% азота, в твердом растворе выделяется упорядоченная фаза $\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{C}_9\text{N}_4$.

В пользу изложенного выше механизма политипообразования в AlN при растворении в нем кислорода свидетельствуют следующие известные экспериментальные факты, полученные при изучении материалов на основе AlN.

1. Снижение концентрации вакансий при содержании растворенного в AlN кислорода > 1 ат.% (т.е. в области составов, когда уже могут формироваться полилиты).¹¹⁸ Критический характер этой концентрации кислорода, оказывающей радикальное влияние на структуру AlN, подтверждает также анализ КР-спектров твердого раствора $2\text{H AlN}-\text{O}$.¹⁶⁸

2. Несоразмерность короткопериодных полилитов, что можно связать с высокой концентрацией слоев Al_2O_3 .¹⁶⁹

3. Наличие пластинчатых O-содержащих выделений в плоских дефектах AlN.¹³⁷

4. Отсутствие политипообразования в твердом растворе $2\text{H AlN}-\text{O}$ и распад полилитов при высоком давлении с появлением 2H AlN и оксинитрида алюминия.¹³² Это можно объяснить термодинамикой развития структурных перестроек при высоком давлении: невыгодны перестройки с образованием вакансий (как это необходимо при растворении кислорода в AlN) и, наоборот, выгодны перестройки с исчезновением вакансий (что имеет место при образовании оксинитрида алюминия за счет растворения азота в Al_2O_3).

5. Соответствие расчетных составов полилитов 12H и 15R в системе Si–Al–O–N экспериментально установленным в работе¹⁵⁵.

6. Отсутствие политипообразования в $2\text{H AlN}-\text{O}$ в присутствии примесей, обеспечивающих зарядовую компенсацию решетки при замещении азота на кислород (BeO , SiC).^{170, 171}

7. Наличие полосы Al_2O_3 в спектре люминесценции AlN, содержащем до 2.8% кислорода.¹⁷²

8. Наличие полосы Al_2O_3 в ИК-спектре от пластинчатого кристалла AlN, составленного многослойными полилитами.¹⁷³

9. Соответствие данных о содержании кислорода в полилите 51R результатам, приведенным в работах^{118, 142} (6.6 и 8.5 ат.% соответственно).

6. Бериллийкремниевый нитрид, оксид бериллия

В системе Be–Si–O–N существуют две серии полилитов. На диаграмме состояния они расположены вдоль линии постоянного отношения катион/анион в области составов $\text{BeSiN}_2-\text{BeO}-\text{Be}_3\text{N}_2$. В обобщенном виде сведения об этих полилитах (по данным работы¹⁶³) приведены в табл. 6 и 7. Одна серия полилитов формируется вдоль связующей линии $\text{BeSiN}_2-\text{Be}_3\text{N}_2$ на основе 2H-решетки BeSiN_2 , другая — вдоль связующей линии $\text{BeO}-\text{Be}_3\text{N}_2$ на основе 2H BeO .

Полилиты в рассматриваемой системе как индивидуальные тройные фазы (Be–Si–N и Be–O–N) были обнаружены авторами статьи¹⁷⁴ при изучении квазитройной системы $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiO}_2-\text{BeO}-\text{Be}_3\text{N}_2$ в изотермическом сечении (1700°C). Эти фазы были рентгенографически идентифицированы и в системе $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Be}_3\text{N}_2-\text{BeO}$. Они представлены как многослойные структуры с различным отношением M/X и

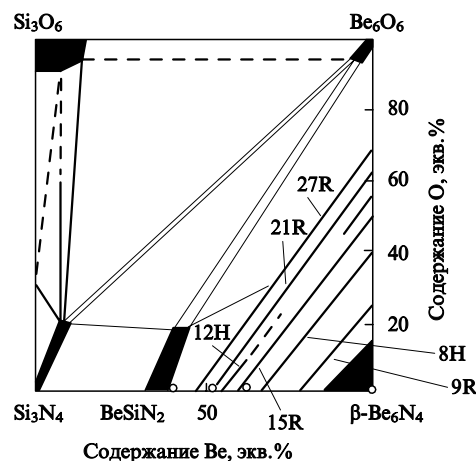


Рис. 14. Изотермическое сечение диаграммы состояния Be–Si–O–N при 1780°C .¹⁷⁶

описаны в символах Рамсделла.^{175, 176} Авторами работы¹⁷⁶ по результатам собственных исследований и данным статьи¹⁷⁴ построена фазовая диаграмма Be–Si–O–N, на которой выделены области нахождения различных полилитов (рис. 14).

В работе¹⁷⁷ впервые предложена модель строения полилитов в рассматриваемой системе. В ее основе — мотив регулярной дефектной вюртцитной структуры с общей формулой $\text{M}_m + \text{X}_m$, где минимальное значение m , равное двум, соответствует структуре Be_3N_2 . По мнению авторов работы¹⁷⁷, формирование полилитов определяется периодическим встраиванием слоев M_2X в MX-блоки базовой 2H-структуры BeSiN_2 . Эта модель была подтверждена электронно-микроскопическими исследованиями поликристаллических образцов, содержащих полилиты в системе $\text{BeSiN}_2-\text{Be}_3\text{N}_2$: авторы работ^{163, 178} наблюдали регулярно расположенные плоские дефекты в структуре полилитов на основе 2H BeSiN_2 . Предположено,¹⁶³ что подобная структура полилитов обусловлена образованием дефектов, имеющих структуру и состав, отличные от базовой структуры вюртцита. Каждый дефект представляет собой два кубически упакованных слоя Be_3N_2 , формирующих гексагональную единичную ячейку. Эти дефекты способствуют трансформации

Таблица 6. Составы и параметры элементарной ячейки c для полилитов серии $\text{BeSiN}_2-\text{Be}_3\text{N}_2$.

Поли- тип	М/Х	Номер слоя		Состав		<i>c</i> , Å	
		см. ^а	см. ^б	I	II ¹⁷⁴	I	II ¹⁷⁵
4Н Be ₃ N ₂ ^с	3:2	4	—	Be ₃ N ₂	Be ₃ N ₂	9.693	9.693
9R	4:3	6	3	Be ₇ SiN ₆	—	12.567	—
8Н	5:4	4	4	Be ₄ SiN ₄	Be ₄ SiN ₄	19.064	19.22
15R	6:5	6	9	Be ₉ Si ₃ N ₁₀	Be ₉ Si ₃ N ₁₀	35.625	36.32
12Н	7:6	4	8	Be ₅ Si ₂ N ₆	Be ₅ Si ₂ N ₆	28.44	29.10
21R	8:7	6	15	Be ₁₁ Si ₅ N ₁₄	Be ₁₁ Si ₅ N ₁₄	49.68	50.98
16H ^d	9:8	4	12	Be ₆ Si ₃ N ₈	—	37.81	—
27R ^d	10:9	6	21	Be ₁₃ Si ₇ N ₁₈	Be ₁₃ Si ₇ N ₁₈	63.74	65.11
BeSiN ₂ ^f	1:1	—	2	BeSiN ₂	BeSiN ₂	4.69	4.69

Примечание. Приняты обозначения: I — расчет, II — эксперимент.

^a Номер слоя Be_3N_2 . ^b Номер слоя BeSiN_2 . ^c Гексагональная фаза ($a = 2.842$, $c = 9.706$ Å), расстояние между плотноупакованными слоями 2.423 Å. ^d Гипотетический полилит. ^f Орторомбическая упорядоченная вюртцитная структура ($a = 4.977$, $b = 5.747$, $c = 4.674$ Å), расстояние между плотноупакованными слоями 2.343 Å.

Таблица 7. Составы и параметры элементарной ячейки *c* для политипов серии BeO–Be₃N₂.

Политип	M/X	Номер слоя		Состав		<i>c</i> , Å	
		см. ^a	см. ^b	I	II ¹⁷⁴	I	II ¹⁷⁵
4Н Be ₃ N ₂ ^c	3:2	4	—	Be ₃ N ₂	Be ₃ N ₂	9.693	9.693
9R	4:3	6	3	Be ₄ ON ₂	—	21.099	—
8Н	5:4	4	4	Be ₅ O ₂ N ₂	—	18.44	—
15R	6:5	6	9	Be ₆ O ₃ N ₂	Be ₆ O ₃ N ₂	34.22	34.58
12Н	7:6	4	8	Be ₇ O ₄ N ₂	—	17.19	—
21R	8:7	6	15	Be ₈ O ₅ N ₂	Be ₈ O ₅ N ₂	47.34	47.87
16Н ^d	9:8	4	12	Be ₉ O ₆ N ₂	—	35.94	—
27R ^d	10:9	6	21	Be ₁₀ O ₇ N ₂	—	60.47	61.05
BeO ^f	1:1	—	2	BeO	BeO	4.38	4.38

Примечание. Приняты обозначения: I — расчет, II — эксперимент.

^a Номер слоя Be₃N₂. ^b Номер слоя Be₂O₂. ^c Расстояние между плотноупакованными слоями равно 2.423 Å. ^d Гипотетический политип. ^e Расстояние между плотноупакованными слоями равно 2.187 Å.

ции 2Н-структуры в набор структур с различным фазовым составом и объемами единичных ячеек. Размер последней определяется расстоянием между дефектами. Возникновение слоев Be₃N₂, по мнению авторов работы¹⁶³, вызвано упорядочением вакансий в неметаллической подрешетке BeSiN₂ и последующим исключением образующихся подслоев вакансий в результате кристаллографического сдвига по направлению (0001). В структуре BeSiN₂ идентифицированы дислокации с вектором Бюргерса типа 1/6(2023), с помощью которых, вероятно, и реализуется сдвиг.¹⁶³ Развитие такого сдвига определяет появление плоских дефектов, обогащенных бериллием и соответствующих составу Be₃N₂.

Основываясь на изложенных выше положениях о строении политипов в системе BeSiN₂–Be₃N₂ и приняв подобную модель строения для политипов в системе BeO–Be₃N₂, авторы работы¹⁶³ определили предположительный состав серии политипов в этих системах и высчитали размеры элементарных ячеек в направлении оси *c* (см. табл. 7). Как видно, эти данные совпадают с экспериментальными результатами изучения политипов в системе Be–O–N.

7. Нитрид бора

В нитриде бора, как и в углероде, формируются политипы на основе трех модификаций: графитоподобной, вюртцитной и сфалеритной. Политипы на основе первой модификации образуются как промежуточные структуры при переходе 2Н BN → графитоподобный BN. Такой переход, реализуемый по механизму взрывного мартенситного превращения, наблюдался непосредственно при изучении частиц 2Н BN в просвечивающем электронном микроскопе. Он проходил по типу превращения частицы исходной фазы в частицу, состоящую из графитоподобного BN и политипов на его основе.¹⁷⁹ При спекании поликристаллических образцов 2Н BN подобное превращение осуществляется в поверхностных расслоях.¹⁸⁰

Переход 2Н BN → МП + 3С BN имеет место при высоких давлениях и температурах. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено,¹⁸¹ что при *P* = 5 ГПа переход начинается уже при 1200°C и реализуется внутризеренно по сдвиговому механизму с помощью частичных дислокаций Шоки с вектором Бюргерса типа 1/3a[1010]. Как правило, при превращении формируется смесь политипов, в редких случаях имеет место один политип. На основе 2Н BN в работе¹⁸² идентифицирован политип 15R, а в исследовании¹⁸³ — политип 4Н. На этапе первичной рекристаллизации, которая проходит в гетерофазных кристаллах (2Н BN + 3С BN + МП) при спекании поликристал-

лических материалов в условиях высокого давления, имеет место и межзеренное превращение 2Н → 3С, обусловленное миграцией межфазной границы.⁸⁶

Политипы на основе 3С BN, как и в случае плотной кубической фазы углерода (алмаза), образуются в условиях деформации при высоких давлениях и температурах. Их формирование связано с микродвойникованием (образованием тонких двойников высокой плотности) в кристаллах 3С BN по одной системе плоскостей типа {111}.³³

8. Карбиды и нитриды переходных металлов

Для нестехиометрических карбидов и нитридов переходных металлов IV–VI групп типа фаз внедрения также характерно формирование многослойных структур. В работе¹⁸⁴, с учетом кристаллогеометрии и химического состава фаз внедрения (главным образом карбидов), предложены ряд гипотетических монофазных соединений, а также схемы их формирования. Предполагалось, что эти фазы образуются в результате упорядоченного чередования гексагональных и кубических слоев. Они были обозначены в символах Ягодзинского и Рамсделла (табл. 8).

Многие из предполагаемых фаз (в том числе и в системе М–N–C) идентифицированы.^{19, 185, 186} Для некоторых карбидов состава МС_у (М = V, Nb, Ta) выявлена связь между составом и слоистостью политипных структур.¹⁸⁴

<i>y</i>	1	5/6	4/5	3/4	2/3	3/5	1/2
Структура	3C(∞)	(51) ₃	41	(31) ₃	(21) ₃	(32) ₃	2H(11)

Монофазные упорядоченные соединения образуются обычно при синтезе в области границы сопряжения между монокарбидами с ГПУ-решеткой и полукарбидами с ГЦК-решеткой (то же относится и к нитридам)^{185, 186} или в процессе упорядочения.¹⁹ В большинстве случаев эти соединения называются сверхструктурами. Для многих из них экспериментально установлена такая особенность микроструктуры, как одномерное микродоменное строение: например, в V₆C₅ (см.¹⁸⁷), Ta₆C₅ (см.¹⁸⁸), Ti₃N_{2–x} (см.¹⁸⁹), некоторых карбидах ванадия, ниобия, тантала.¹⁸⁵

В настоящее время известны две модели упорядочения в карбидах и нитридах типа фаз внедрения. Одна из моделей учитывает нестехиометрию этих веществ, а именно наличие вакансий в неметаллической подрешетке. Определяющая роль в формировании упорядоченного состояния (т.е. появления сверхструктур) отводится развитию процесса

Таблица 8. Многослойные структуры в карбидах и нитридах переходных металлов типа фаз внедрения.¹⁸⁴

Фаза	Максимальное содержание неметалла, ат. %	Типы и пространственные группы возможных упаковок
M ₂ X	33.3	<i>h</i> (2Н); <i>hc</i> (4Н); <i>h₃c</i> (8Н); <i>h₅c</i> (12Н'); <i>h₃chc</i> (6Н')
M ₅ C ₃	37.5	<i>h₃c₂</i> (10Н); <i>h₂chc</i> (10Н); <i>h₄c</i> (15R); <i>hc₂hc</i> (15R)
M ₃ X ₂	40.0	<i>hc₂</i> (6Н); <i>h₂c</i> (9R); <i>h₃c₃</i> (12Н); <i>h₂chc₂</i> (12Н); <i>h₄c₂</i> (18R); <i>hc₃hc</i> (18R); <i>h₂c₂hc</i> (12Н)
M ₄ X ₃	42.8	<i>hc₃</i> (8Н); <i>h₂c₂</i> (12R)
M ₅ X ₄	44.4	<i>h₂c₃</i> (5T); <i>hc₄</i> (10Н)
M ₆ C ₅	45.5	<i>hc₅</i> (12Н); <i>h₂c₄</i> (18R)
MC	50.0	<i>c</i> (3C)

Примечание. Приняты следующие обозначения пространственных групп: Н — *P6₃/mmc*, *D_{6h}*; Т — *P3m1*, *D_{3d}*; Н' — *P6m2*, *D_{3h}*; С — *Fm3m*, *O_h*; R — *R3m*, *D_{3d}*; *h* и *c* — слои с гексагональной и кубической упаковками соответственно.

упорядочения структурных вакансий и атомов N и C в подрешетке неметалла.¹⁹ Исходные фазы, по сути, являются твердыми растворами внедрения (растворение N и C в решетке M), последнее означает перераспределение атомов неметалла по октаэдрическим междуузлиям подрешетки M. Авторы работы¹⁸⁶ объясняют образование сверхструктур генерированием дефектов упаковки различных типов в металлической подрешетке исходных ГПУ- и ГЦК-фаз.

В сверхстехиометрических нитридах с отклонением от стехиометрии по металлу формирование сверхструктур связывают с перераспределением атомов M и структурных вакансий в металлической подрешетке.¹⁹ Предполагается, что образование таких структур возможно за счет развития различных механизмов упорядочения. Например, по данным работы¹⁹⁰, в системе Nb–N на пленочных объектах, полученных методом ионно-плазменного напыления, электронно-микроскопическими исследованиями идентифицированы политипы 3C, 6H₂, 6H и 4H. Они формируются в интервале составов с отношением M/X, близким к единице. 3C-Политип — это δ-NbN. Авторы статьи¹⁹⁰ считают, что упорядоченное образование ДУ в слоях атомов M этой структуры приводит к переходу в 6H- и 6H₂-структуры, а сочетание такого упорядочения и упорядочения вакансий приводит к появлению 4H-политипа (Nb₅N₆ — стехиометрический состав).

Образование многослойных структур характерно и для карбидов типа M₇C₃ (M = Cr, Fe). Формирование политипов на базе моноклинной и ромбоэдрической модификаций этих карбидов связано с упорядоченным генерированием ДУ и микродвойников.¹⁹¹ Действительно, установлено наличие в названных карбидах таких плоских дефектов, как двойники и антифазные границы.¹⁹² Эти дефекты могут распределяться в базовой решетке кристаллов периодически, квазипериодически, случайно и формировать в зависимости от этого модулированные, микродоменные и сдвойникованные субструктуры.

9. Кислородсодержащие материалы

Процессы политипообразования в кислородсодержащих материалах мало изучены. Поэтому рассмотрим лишь основные данные, которые имеются в литературе по этому вопросу.

а. Оксиды

BeO. Политипизм в BeO был обсужден выше. Известные и предполагаемые политипы на основе 2H BeO приведены в табл. 7.

2H ZnO. Сведения о политипизме в 2H ZnO в литературе отсутствуют. Нашими исследованиями установлено, что в поликристаллическом ZnO с добавкой ZrO₂ в зернах могут формироваться многослойные политипы, при этом геометрические и морфологические характеристики кристаллов при политипообразовании аналогичны характеристикам для AlN. В частности, политипы в зернах ZnO возникают в пластинчатых прослойках, выделяющихся по базисной плоскости, как это имеет место в AlN (см. рис. 2).

ZrO_{1/3}. В оксиде циркония состава ZrO_{1/3}, который получается при растворении кислорода в металлическом цирконии, при изменении содержания кислорода от 24 до 26% образуется ряд политипов.¹⁹³ Они являются промежуточными структурами между ромбоэдрической (3R) и гексагональной (2H) модификациями; 3R имеет состав ZrO_x ($x < 1/3$), 2H — ZrO_y ($y > 1/3$). На основе 3R возникают политипы 8H, 5H, 12R и 7H, а на основе 2H — 10H, 12H и 14H. Предполагается,¹⁹³ что формирование многослойных структур определяется изменением последовательности упаковки кислородных слоев. Кислород при растворении в цирконии занимает октаэдрические межслоевые пустоты

в ГЦК-упаковке. Структура ZrO_x характеризуется порядком упаковки слоев типа ABC ABC..., а ZrO_y — типа AB AB... С увеличением концентрации кислорода в оксиде циркония последовательность изменения слойности политипов следующая: 3R → 8H → 5H → 12R → 7H → 10H → 9R → 12H → 14H → 2H.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено формирование набора несоизмеримых длиннопериодных структур в системе ZrO₂–ZrN в области, богатой ZrO₂ (содержание ZrN составляло 2.5 мол.% и более).¹⁹⁴ Подобные политипы в этой системе обнаружены и в работе¹⁹⁵. Предполагается,¹⁹⁴ что длиннопериодные структуры представляют собой микроструктуры срастания слоев базовой структуры (кубического ZrO₂) и выделений ромбоэдрического оксинитрида Zr₇O₁₁N₂, т.е. отличаются фазовым составом.

Имеются сведения о формировании многослойных структур в оксидах титана, ванадия, ниобия,¹⁹⁶ марганца, кремния.² В последнем случае они образуются на основе полиморфной модификации тридимита. Идентифицированы такие политипы SiO₂ как 2H, 4H, 10H, 20H.

Многослойные структуры обнаружены в ромбическом муллите, обогащенном алюминием. По результатам исследований методом электронной микроскопии высокого разрешения сделан вывод,¹⁹⁷ что такие структуры образуются в результате упорядочения кислородных вакансий. Последние образуют каналы пустот (обуславливающие антифазные границы) вдоль оси *b*, периодическое чередование которых и способствует формированию многослойных структур. Компьютерное моделирование структурных переходов в муллите с участием кислородных вакансий подтвердило предложенную модель образования таких структур. Сделано заключение, что процессы формирования структур зависят от избытка алюминия.

Политипизм характерен и для β-глинозема.¹⁹⁸ Две базовые формы глинозема β' и β'', имеющие составы NaAl₁₁O₁₇ и Na_{5/3}Mg_{2/3}Al_{21/3}O₁₇ соответственно, рассматриваются в настоящее время как 2H- и 3R-структуры. На основе β''-форм обнаружено образование двух политипов — 15R и 30R. Политипы в β''-глиноземе отличаются числом и регулярностью повторения кислородных слоев двух типов. В первом кислород находится в окта- и тетраэдрических позициях, во втором — в положениях плотной кубической упаковки. Последний тип слоев является проводящим. Авторы работы¹⁹⁸, основываясь на строении политипов, предложили новую форму их обозначения: к обычному обозначению по Рамселлу добавлять в скобках цифру, соответствующую числу катионных слоев между проводящими слоями, например, 2H(5), 3R(5), 15R(5), 30R(5). При уменьшении содержания натрия в β-Al₂O₃ формируются структуры β''' и β'''. При этом увеличивается число катионных слоев в структуре политипов. Политипные формы β'''-Al₂O₃ обозначаются соответственно как 2H(7), а β'''-Al₂O₃ как 3R(7).

Политипизм в BaMnO_{3-x} связан с изменением концентрации кислорода. В работе¹⁹⁹ изучено изменение политипного состава этого соединения при нагреве в интервале 1000–1600°C в зависимости от парциального давления кислорода в окружающей среде от 2·10⁻⁴ до 2·10⁻¹ Н·м⁻². В области значений давления от 2·10⁻¹ до 3·10⁻² Н·м⁻² при изменении *x* от 0 до 0.3 в составе имеются следующие политипы: 15H, 8H, 6H, 10H, 4H. С ростом *x* от 0 до 0.3 в интервале температуры от 1000 до 1600°C формируется следующая серия политипов 2H → 15H → 15H + 8H → 8H + 15R → 8H → 6H → 10H → 4H. При *x* > 0.3 идет преимущественное образование 4H-структуры.

Для SrMnO₃ известны две политипные формы — α (4H) и β (3C); для состава SrMnO_{3-x} характерна структура перовскита²⁰⁰ (в отличие от BaMnO_{3-x}, базовой структурой которого является 2H).¹⁹⁹

В хромите бария состава BaCrO_3 идентифицированы политипы 4Н, 6Н, 14Н, 27R. В работе²⁰¹ предложена модель строения 6Н-политипа. В ее основе лежит гипотеза о периодическом формировании в базовой структуре плотноупакованных слоев BaO_3 , содержащих четырехвалентные атомы хрома во всех октаэдрических пустотах подрешетки кислорода.

6. Медьсодержащие металлооксиды

Политипизм характерен и для слоистых медь-кислородных соединений, принадлежащих к группе металлооксидных сверхпроводящих веществ. Такие соединения называются также купратами. Известные сведения о политипообразовании в данном классе веществ получены главным образом при исследовании соединений, образующихся в следующих системах: $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Bi}-\text{Sr}(\text{Pb})-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Tl}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Hg}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$. Политипы для этих веществ рассматриваются как индивидуальные фазы, поскольку они отличаются составами. Обозначаются политипы последовательностью цифр, отражающих количественное содержание атомов металлов в формульной единице, например, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ — это 123, $\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}$ — 125, $\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ — 1212.

Общей особенностью политипообразования в сверхпроводящих материалах является склонность к синтаксии, т.е. образованию в отдельных кристаллах смеси политипов ($\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$,^{202,203} $\text{Hg}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ (см.^{204,205})). На примере соединений, образующихся в системе $\text{Hg}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, показано, что срастание политипов в кристаллах осуществляется по одним и тем же плоскостям, т.е. является закономерно кристаллоориентированным.

О природе политипизма в металлооксидных сверхпроводящих материалах имеются следующие сведения. По мнению авторов статьи²⁰⁶, политипообразование связано с изменением состава перовскитных блоков. В политипах системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ состав может меняться при встраивании в базовую структуру дополнительных плоскостей, например $\text{Cu}-\text{O}$. Это могут быть и слои $\text{CuO}-\text{YO}-\text{CuO}$.^{207,208} Результаты электронно-микроскопического исследования структуры политипов показывают,²⁰⁹ что выделение таких слоев проходит обычно вблизи существующих в исходной структуре слоев $\text{Cu}-\text{O}$. Слои $\text{Cu}-\text{O}$ смещены относительно друг друга на $1/2$ периода b исходной тетрагональной структуры. Число и взаимное расположение плоскостей $\text{Cu}-\text{O}$ в политипах меняются. Это определяет различное содержание квазиперовскитных блоков (т.е. элементарных слоев, ограниченных плоскостями $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{O}_2$), а значит, и величину слойности.²¹⁰ В работе²¹¹ дополнительные слои $\text{Cu}-\text{O}$ в фазах системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ рассматриваются как дефекты упаковки. Регулярное введение таких слоев в структуру 123 (после каждого слоя $\text{Cu}-\text{O}$, имеющегося в исходной фазе), способствует образованию фазы 248.

По мнению авторов статьи^{212,213}, политипообразование в сверхпроводящих купратах определяется особенностями сопряжения перовскитных блоков как элементарных составляющих их структуры. Предложены два способа сочленения таких блоков, приводящих к образованию политипов и сверхструктур.

Основные характеристики наиболее распространенных политипов в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ обобщены в работе²¹⁰ (табл. 9). По данным работы²¹⁴ при замене Y на Ln в этой системе образуется новый ряд политипов как индивидуальных фаз: $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ — Ln123, $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ — Ln211, $\text{LnBa}_6\text{Cu}_3\text{O}$ — Ln163, $\text{LnBa}_4\text{Cu}_3\text{O}$ — Ln143.

Политипные переходы в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ могут проходить также при нагреве,²¹⁵ облучении тяжелыми ионами,²¹⁶ деформации,²¹⁷ легировании такими добавками как Co , Fe , Al ,²¹⁸ замене иттрия на комплексы состава $\text{Cu}_x\text{C}_{1-x}$ и частичной замене Ba на Ca .²¹⁹

Таблица 9. Характеристики политипов гомологического ряда $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{(14+n)\pm x}$.²¹⁰

n	Формула	Фаза (политип)	Количество плоскостей	K (см.а)	c , Å	c_0 , Å (см.б)	T_c , К (см.-)
0	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	123	1	3	11.763	3.891	91
2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	248 (124)	2	7	27.237	3.891	81.4
1	$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$	247	Чередование одной и двух плоскостей	13	50.544	3.888	85.5
4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}_9$	125	3	4	15.6	3.90	—
6	$\text{YBa}_2\text{Cu}_6\text{O}_{10}$	126	4	9	34.12	3.791	55

^a Количество элементарных слоев (квазиперовскитных блоков) в ячейке. ^b Толщина элементарного слоя, $c_0 = c/K$. ^c Температура перехода в сверхпроводящее состояние.

Имеется множество публикаций, в которых обсуждаются вопросы упорядочения атомов кислорода и кислородных вакансий в соединениях системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$. По мнению авторов работы²²⁰, процесс упорядочения атомов кислорода проходит в базисных плоскостях. Для описания этого процесса использована модель Изинга,²²¹ на основе положений которой обсуждались вопросы политипообразования в SiC и шпинеллоидах.^{13–15} Упорядочение вакансий, сопровождающееся образованием сверхструктур, может быть не только одномерным, но дву- и трехмерным.²²² В работе²²³ сообщается об образовании на базе фазы 123 сверхструктур.

Для системы $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ известны следующие политипы: 2201, 2212, 2223, 2234, 2302.^{224–226} Установлено, что на образование политипов в этой системе оказывает влияние Pb , который может замещать Bi ,²²⁶ а также концентрации Ca и Cu в среде кристаллизации. В работе²²⁵ показано, что фаза 2201, которая кристаллизуется в стеклах состава $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, выделяется только в областях, обедненных Ca и Cu . Последнее осуществляется за счет образования соединений системы $\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$. При этом выделяется также фаза 2223. Кристаллы, образующиеся в рассматриваемой системе, в большинстве случаев представляют смесь политипов, в основном 2223, 2234, 2212.²⁰³

В работе²²⁴ детально рассмотрены кристаллохимические особенности фаз, образующихся в системе $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$. Сделано заключение, что фаза 2201 является стехиометрической и ее можно рассматривать как базовую структуру в этой системе.

Наиболее характерными фазами для системы $\text{Tl}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ являются 2223 и 2212.²²⁷ При целенаправленном синтезе фазы 2223 под действием высокого давления образуется также фаза 2234.²²⁸ При замене Ca другими металлами имеет место образование новых фаз, например, при замене его на магний может быть получен ряд фаз — от 12304 до 12034,²²⁹ при замене таллия на медь появляется фаза 2201.²³⁰

Устойчивость политипных структур в Bi - и Tl -содержащих купратах в зависимости от химического состава рассмотрена автором работы²³¹ в рамках модели Изинга с многоспиновым взаимодействием. Соединения в этих системах представлены в виде гомологического ряда $\text{A}_{2x}\text{B}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_{4x+2}$ ($\text{A}, \text{B} = \text{Bi}, \text{Sr}$, или Tl, Ba). Показано, что в зависимости от величины x_0 может быть несколько равновесных фаз (или идеальных политипов):

Фаза	2201	2212	2223	4413	0011
------	------	------	------	------	------

x_0 1 1/2 1/3 2/3 0

При незначительных отклонениях x от x_0 такие фазы могут рассматриваться как периодические политипы, содержащие дефекты упаковки. При произвольных значениях x возможно сочетание набора разупорядоченных фаз.

В системе Hg–Ba–Ca–Cu–O идентифицированы следующие основные фазы: 1212, 1223, 1234, 1245.²³² Они образуются при синтезе сверхпроводящих фаз в случае как нормального,²³² так и высокого²³³ давления. При сочетании фаз 1212 и 1223, 1223 и 1234 имеет место кристаллоориентированное их срастание.²⁰⁴ Если заменить Hg и Ca на Pr, т.е. фактически при образовании новой системы (Hg,Pr)–(Sr,Ca,Pr)–Cu–O, при нормальном давлении наряду с фазами 1201 и 1212 образуется и фаза 1222.²³⁴

в. Минералы

Политипизм обнаружен у множества минералов: волластонита, плагиоклаза, бариевого полевого шпата, венкита, сапфирина;^{18,235} каолинита, хлорита, пиромелита, паризита, синхизита, кронстедтита, гидроталькита, тридимита, кокимбита;² слюдоподобных минералов, пиррофиллита;^{236,237} ферритов,^{238–240} цирконалита;²⁴¹ шпинели;² шпинеллоидов, пироксенов, пироксеноидов;^{13,14,242,243} биопиробол,²⁴⁴ нигерита,²⁴⁵ филлосиликатов²⁴⁶ и силикатов, содержащих слои железа — бертиерина, глауконитов, биотитов.²⁴⁷ (К сожалению, сведения о политипизме в минералах эпизодичны и разрозненны, поэтому указаны основные работы, в которых такие сведения представлены.)

Некоторые гипотезы о природе политипизма в хлоритах, слюдах, минералах группы каолинита, изложенные в работе², основаны главным образом на представлениях о различных способах укладки слоев, определяющих симметрию и параметры элементарных ячеек многослойных структур. Для слюд предполагается политипообразование за счет смещения слоев друг относительно друга, для волластонита — вследствие периодического введения структурных ДУ по (100), для бариевых полевых шпатов — в результате возникновения антифазных границ по (001).

В слюдах и слюдоподобных минералах (пиррофиллит, тальк) политипизм обусловлен разным расположением в соседних слоях пар катионов, которые лежат на одной нормали к этим слоям.²³⁶ Различие определяется как количеством, так и сортом катионов, налагающихся в проекции на плоскость слоя. Основываясь на этих представлениях, авторы вывели политипные модификации слюды, а также определили энергетическую выгодность их образования. Критерием последней является меньшее количество налагающихся катионов.

Для гексагональных ферритов идентифицированы такие политипы, как 84R, 102R, 40H, 138R.²³⁸ Представления о природе политипизма в подобных ферритах, содержащих Ca, Ba, Pb, Sr, K, изложены в работах^{239,240}. Предполагается, что структура этих ферритов построена из тождественных фрагментов шпинельного типа, так называемых S_n -слоев, которые имеют две ориентировки. В структуре ферритов могут сопрягаться слои как с одинаковой, так и с различными ориентировками. При сопряжении слоев возникают соединительные элементы структуры. В Ca-ферритах такие элементы при обоих типах сопряжения слоев являются идентичными, в ферритах, содержащих Ba, Pb, Sr, K, они отличаются строением и составом. Именно это обстоятельство и определяет тот факт, что в Ca-ферритах образуется семейство политипов, а в группе ферритов Ba и других — только фрагментарные слоевые структуры.

Для шпинели $Mg_2Al_4O_8$ известны следующие политипы: 4H, 5H, 6H, 15H, 15R и 18R.² В работе²⁴⁸ впервые установлено, что на базе шпинельной структуры образуется целое семейство новых структур — шпинеллоидов. В шпинеллои-

дах приблизительно кубическая упаковка атомов кислорода, образующая каркас; они имеют идеальную стехиометрию, соответствующую составу AB_2O_4 . В их структуре 2/3 катионов занимают позиции с октаэдрической координацией внутри каркаса кислорода; остальные 1/3 катионов имеют тетраэдрическую координацию. Катионы, распределенные в кислородном каркасе, образуют базисную структурную единицу шпинеллоидов. В большинстве шпинеллоидов на основе упаковки базисных структурных единиц, инвариантной в двух ортогональных направлениях, образуются полосы. Вариации укладки этих полос в трех направлениях и определяют формирование набора шпинеллоидных структур. Политипизм в шпинелях (главным образом в системе $NiAl_2O_4$ – Ni_2SiO_4) на основе представлений модели ANNNI обсужден в работах^{13,14,242}. Как уже было отмечено, именно на примере семейства шпинеллоидных структур получено хорошее соответствие спиновой модели политипизма и реальной системы.

10. Сульфиды

В настоящее время выявлена склонность к политипообразованию в следующих сульфиды: ZnS, CdS,² FeS, Fe_3S_4 ,^{12,18} CuS, NbS₂, TaS₂,^{12,249} TiS₃,¹² $Ti_{1+x}S_2$,²⁵⁰ CrNaS₂,¹² $ZnIn_2S_4$, $Zn_2In_2S_5$, $Zn_2In_2S_4$, $Zn_3In_2S_6$,^{12,251,252} GaInS₃,²⁵³ PtS₂, ZrS₂,¹⁵¹ SnS₂, $Ti_{1.2}S_2$,²⁴⁹ GaS,²⁵⁴ MoS₂ (см.^{2,18,249}). Наиболее изучено это явление в первых двух сульфиды, а также в сульфиде титана.^{249,250,255} Для остальных оно лишь установлено без детального обсуждения и анализа особенностей его реализации. Поэтому мы рассмотрим наиболее интересные данные для некоторых из названного ряда сульфидов.

К настоящему времени в ZnS, полученном в лабораторных условиях, идентифицировано 155 политипных структур; в природном ZnS выявлено лишь десять форм: сфалеритная фаза, пять гексагональных и четыре ромбоэдрических политипа.²⁵⁶

В ZnS проявляются все виды политипизма, которые характерны для веществ с решеткой алмаза (см. табл. 1).

При нагреве политипы ZnS обычно образуются как промежуточные структуры при переходах вюрцит → сфалерит и сфалерит → вюрцит. Первый реализуется, как правило, в процессе охлаждения после синтеза, второй — при нагреве. При первом переходе формируется промежуточная 4H-фаза;²⁵⁷ ее появление в сочетании с политипами высокой слоистости характерно и для второго перехода.

В целом, на политипный состав ZnS оказывают влияние растворяющиеся примеси (Cu, Al, O). Их концентрация может также стабилизировать тот или иной политип. Так, по данным работы²⁵⁸, слоистость политипов зависит от концентрации Al следующим образом: при 0.005 мас.% формируется главным образом 6H, при 0.04 — 4H, при 0.1 — 2H. С ростом содержания алюминия и меди концентрация ДУ в ZnS уменьшается. Установлено,²⁵⁹ что распад твердого раствора Cu и O в ZnS способствует стабилизации 3C-фазы.

Переходы гексагональных политипов ZnS в 3C-фазу имеют место в различных условиях нагружения без специального нагрева: при истирании в ступке,²⁶⁰ шлифовке-полировке,^{261,262} ориентированном (для развития базисного скольжения) одноосном нагружении,²⁶³ динамическом сжатии.²⁶⁴ По мнению авторов работы²⁶³, превращение метастабильных гексагональных политипов в сфалеритную фазу реализуется за счет пластических сдвигов в (0001) с помощью частичных дислокаций Шокли. Считается,²⁶⁵ что переход осуществляется послойной переориентацией и может быть назван деформационной перекристаллизацией.

Согласно общепринятой точке зрения, политипизм в ZnS обусловлен регулярным нарушением упаковки базисных слоев за счет упорядоченного введения ДУ по плоскостям (111) и (0001) для 3C- и 2H-фаз соответственно. В целом, в

большинстве случаев рассмотрение механизмов политипообразования в ZnS проведено не индивидуально, а в сочетании с SiC как структурным аналогом. Известные теории политипообразования, кратко рассмотренные выше при анализе политипизма в SiC, их авторы в одинаковой мере относят и к ZnS.

Для соединений составов $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_4$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ и $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$, которые образуются в системе $\text{ZnS}-\text{In}_2\text{S}_3$, также характерны многослойные политипы.^{251, 252} Для таких политипов выявлены следующие особенности строения: расположение атомов индия в октаэдрических и тетраэдрических, а атомов цинка — только в тетраэдрических пустотах; наличие слоев и пакетов катионных вакансий; сильное искажение идеальной шаровой упаковки атомов серы. В соединении $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_4$, по данным работы²⁵¹, проявляются политипы одного и того же состава как с одинаковыми, так и с различными параметрами c . Для политипов последнего вида характерен различный мотив чередования атомов серы.

Политипы образуются и в системе GaInS_3 .^{253, 266} Они имеют состав $(\text{A,B})_{n-x}\text{S}_{n+1}$ ($n > 3$) и характеризуются тем, что n -этажные слои, состоящие из октаэдрических и тетраэдрических сеток, расположены в плотной упаковке атомов серы.

Политипы сульфида железа в наибольшей мере изучены на примере пирротинных природного происхождения (общая формула Fe_{1-x}S), полученных из различных месторождений.¹⁸ Политипы этого вещества обычно различаются количеством атомов железа и серы и рассматриваются в большинстве случаев как индивидуальные стехиометрические фазы. Например, политипы 4C и 2C имеют составы Fe_9S_{10} и $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ соответственно. Имеются, однако, и политипы с широкой областью гомогенности, т.е. нестехиометрического состава. Предполагается, что формирование политипных структур в сульфидах железа связано с упорядочением вакансий металла в структуре.

Наиболее детальные данные о политипизме в системе $\text{Ti}-\text{S}$ приведены в работах^{249, 255}. Образование политипов различной слоистости в системе зависит от температуры.²⁵⁵ При 800°C выделяются политипы 12R, 12H, 48R, 696R, при 900°C — 4H, 2H, 8H, 24H, 40H. Политипы отличаются составом: TiS_2 — 2H, $\text{Ti}_{2+x}\text{S}_4$ — 4H, Ti_8S_{12} — 12R. Предполагается, что политипообразование связано с изменением концентрации атомов Ti и S в слоях. Исходя из этого, предложены схемы расположения атомов в направлении базисной оси для некоторых политипов.²⁵⁵

В соединении состава $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ идентифицировано десять политипов гексагональной и ромбоэдрической симметрии.²⁵⁰ В кристаллах $\text{Ti}_{1.18}\text{S}_2$ методом рентгеновской топографии обнаружено наличие винтовых дислокаций в базисной плоскости, что может служить подтверждением определяющей роли этих дефектов в политипообразовании.

Данные о возможности политипообразования в MoS_2 и GaS содержатся в работах^{2, 249, 254}. Политипы в MoS_2 могут формироваться в результате комбинации чередования слоев с гексагональной и ромбоэдрической упаковками.²

11. Галогениды

Среди галогенидов, склонных к политипообразованию, можно выделить CdI_2 , CdBr_2 , PbI_2 , AgI ; в этих веществах в наибольшей мере изучено явление политипизма.^{2, 249} Политипы обнаружены также в следующих галогенидах:¹⁵¹ дибромидах Mg , Mn , Fe , Co , диiodидах Ti , V , Mn , Fe , Zn , Co .

Дигалогениды кадмия и свинца являются веществами изоструктурного типа. Для них характерна октаэдрическая координация металлических ионов. Наиболее распространены политипы 4H, 2H, 6R (особенно 4H). Другие политипы названы в работах^{2, 249, 267}. Наибольшее число политипов (109) определено для CdI_2 .²⁶⁸ Предполагается, что политипизм в рассматриваемых галогенидах связан с упорядочен-

ным введением структурных ДУ.

В AgI идентифицирована следующая серия политипов: 2H, 4H, 8H, 12H, 16H.²⁶⁹ К особенностям политипообразования в этом веществе следует отнести отсутствие многослойных структур ромбоэдрической симметрии, а также наибольшую распространенность политипа 4H.²

12. Селениды, теллуриды

В группе селенидов политипизм характерен для следующих веществ: InSe ,^{12, 254} GaSe ,^{254, 270} CdSe ,²⁷¹ ZnSe ,²⁷² SnSe_2 ,²⁴⁹ TaSe_2 , NbSe_2 , Bi_2Se_3 , In_2Se_3 , $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ (см.¹²). Сведения о политипообразовании в этих веществах немногочисленны. В кристаллах CdSe , полученных из газовой фазы, рентгенографически идентифицирован политип 24H.²⁷¹ По данным работы²⁷⁰, в GaSe обнаружена следующая серия политипов: 4H, 9R, 12R, 15R. Для TaSe_2 известны политипы 2H, 4H, 3R, а для NbSe_2 — политип 2H (см.²¹⁰) и 4H (см.²).

Известны политипы и у группы теллуридов: CdTe , ZnTe ,²⁷³ In_3Te_4 , Sc_2Te_3 , Ge_2Te_3 (см.¹²). В кристаллах ZnTe , выращенных из газовой фазы, идентифицированы политипы 15R и 2H; в кристаллах CdTe , полученных в аналогичных условиях, — политип 12H, содержащийся в 3C-фазе.

Среди соединений галлия политипизм обнаружен у GaSe ,²⁵⁴ GaP (см.²⁷⁴) и GaAs (см.²⁷⁵). В последнем идентифицирован политип 6H.

III. Практический аспект политипизма

Влияние политипизма на свойства неметаллических кристаллических материалов мало изучено. Рассмотрим этот вопрос на примере нескольких материалов.

Различные политипы SiC (главным образом это 3C, 6H, 4H, 15R, 8H, 10H) отличаются следующими свойствами: шириной запрещенной зоны; шириной экситонной запрещенной зоны; эффективной массой свободных электронов; холловской подвижностью электронов; электропроводностью; люминесценцией; энергией фононов; энергией ионизации; диэлектрической проницаемостью; минимумом зоны проводимости как по положению, так и энергии.^{2, 6, 38, 39, 276–279} Различаются и другие свойства политипов.^{280–281}

Различия в электрофизических свойствах политипов SiC позволяют рассматривать их как семейство широкозонных полупроводниковых материалов. Однако из-за трудности выращивания кристаллов и пленок заданного политипного состава в настоящее время как полупроводниковый материал используется только политип 6H карбида кремния.²⁷⁹

Регулируя политипные переходы в SiC ($3\text{C} \rightarrow 6\text{H}$, $3\text{C} \rightarrow 4\text{H}$, $6\text{H} \rightarrow 4\text{H}$), можно контролировать субзеренную и зеренную структуры в поликристаллических материалах. Такие переходы способствуют формированию одномерной микропластинчатой субструктуры в зернах, развитию аномальной рекристаллизации, приводящей к образованию самоармированных материалов, протеканию собирательной рекристаллизации типа «зерно в зерне». Вопросы формирования самоармированных SiC-материалов различных типов рассмотрены в работах^{87, 282}. Показано, что для получения таких материалов эффективны добавки бора, алюминия и их соединений, которые активизируют переходы $3\text{C} \rightarrow 4\text{H}$ и $6\text{H} \rightarrow 4\text{H}$. Самоармированные SiC-материалы относятся к высокопрочным и отличаются химической и структурной стабильностью при повышенных ($> 1300^\circ\text{C}$) температурах. Последнее определяется наличием армирующих зерен в виде пластинок, ограниченных базисными поверхностями; фактор формы таких зерен может составлять 10–20. Как следует из данных, приведенных в работе⁸⁷, прочность при изгибе у самоармированных материалов может достигать 1000 МПа и незначительно изменяться с повышением температуры вплоть до 1500°C .

В нитриде алюминия политипообразование оказывает противоположное воздействие на такие свойства как теплопроводность и прочность. С ростом количества многослойных политипов в поликристаллических материалах составов $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN} + \text{SiO}_2$ теплопроводность уменьшается.^{283, 284} Это вызвано главным образом увеличением протяженности границ раздела различного структурного состояния в материале за счет выделения прослоек политипов в зернах или зерен, состоящих из многослойных политипов. Политипообразование в AlN, как и в SiC, способствует получению самоармированных материалов. Механизм формирования таких материалов детально рассмотрен в работе⁸⁵. Можно получить три типа микроструктуры самоармированного AlN. Такие микроструктуры могут быть составлены, во-первых, зернами, армированными прослойками политипов в виде пластин; во-вторых, сочетанием зерен с прослойками и фрагментов или индивидуальных зерен пластинчатой формы; в-третьих, преимущественно зернами пластинчатой формы. Наиболее характерной является микроструктура второго типа (рис. 15). Нашими исследованиями установлено, что в материале с такой микроструктурой можно выделить три типа зерен и шесть видов границ раздела.²⁸⁵ Природа различий зерен полностью определяется наличием политипов AlN в материале. На схеме (см. рис. 15) отмечены все разновидности зерен и границ, а также отражены наиболее типичные их сочетания и морфологические характеристики.

Формирование самоармированных AlN-материалов, обусловленное политипообразованием, как и в случае SiC, является положительным фактором. Такие материалы отличаются улучшенными прочностными свойствами как при нормальной, так и при повышенной температуре. В работе²⁸⁶ приведены данные, свидетельствующие об упрочнении AlN-материалов, получаемых в условиях политипообразования с такими кислородсодержащими добавками, как TiO_2 , MoSi_2 , TiC, TiN (в трех последних соединениях кислород содержится в виде примеси). Результаты, приведенные в работе⁸⁷, указывают, что самоармированные AlN-материалы сохраняют свою прочность вплоть до 1500–1600°C. Следовательно, такие материалы могут использоваться и при высоких температурах.

Основываясь на представлениях о политипообразовании в AlN, развитых в статье¹⁴², и анализе большого массива литературных данных об этом процессе в AlN-материалах,

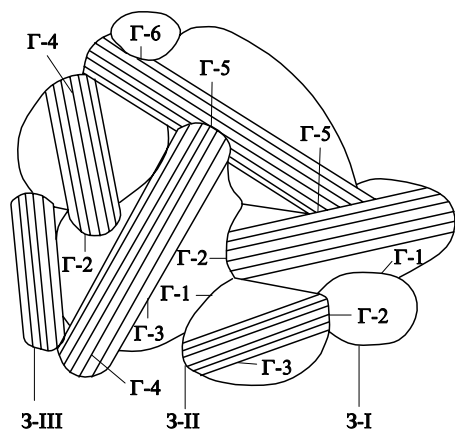


Рис. 15. Схематическое изображение микроструктуры самоармированного AlN-материала, для которого характерно три типа зерен и шесть разновидностей внутренних границ раздела. Состав зерен: 3-I — твердый раствор $2\text{H AlN}-\text{O}$; 3-II — 2H AlN -матрица в сочетании с пластиной, составленной МП; 3-III — индивидуальные зерна МП; Г-1, Г-2, Г-5, Г-6 — межзеренные и Г-3, Г-4 — внутризеренные границы раздела.

можно сформулировать физико-химические принципы подбора добавок к AlN для получения конструкционных и теплопроводящих материалов. Эти принципы учитывают два очевидных фактора. Во-первых, практически во всех порошках AlN, полученных различными методами, на поверхности имеется связанный кислород (оксиды, гидрооксиды или оксинитрид алюминия).²⁸⁷ Во-вторых, политипообразование как необходимая стадия структурной подготовки для получения самоармированного материала проходит в условиях формирования твердого раствора 2H AlNO , стабильного до 1700°C и образующегося с появлением вакансий в подрешетке алюминия.

Поскольку вакансии способствуют снижению теплопроводности AlN,²⁸⁸ для получения материалов теплопроводящего назначения необходимо осуществлять рафинирование AlN по кислороду или же проводить нейтрализацию вакансий. Для получения материалов с образованием политипов AlN нужно использовать в качестве добавок либо оксиды, не образующие с Al_2O_3 до 1700°C стабильных соединений и растворение катионов которых в AlN не способствует зарядовой компенсации в решетке при замещении азота на кислород; либо неоксидные соединения (являющиеся источником кислорода как сопутствующей примеси), которые не образуют с кислородом до 1700°C устойчивых соединений и растворение которых в AlN не способствует зарядовой компенсации в решетке при замещении азота на кислород.

Для создания материалов теплопроводящего назначения нужно использовать следующие подходы.

Во-первых, применять в качестве добавок оксиды, которые образуют с Al_2O_3 до 1700°C стабильные соединения, при этом при $T \geq 1700^\circ\text{C}$ их стабильность выше, чем твердого раствора 2H AlNO (наиболее эффективными являются Y_2O_3 , CaO); оксиды, не взаимодействующие с Al_2O_3 и совместное растворение катионов и анионов которых обеспечивает зарядовую компенсацию решетки AlN (типичный пример такой добавки — BeO).

Во-вторых, проводить спекание при высоких давлениях и температурах. Ввиду того, что при высоких давлениях образование вакансий затруднено, твердый раствор 2H AlNO не образуется. Кислород, содержащийся в исходном порошке AlN, связывается до Al_2O_3 , который выделяется в виде дисперсных частиц по границам зерен в спеченном материале.¹³² Убедительным подтверждением этого являются данные о создании AlN-материала с теплопроводностью до $185 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (см.²⁸⁹). Нашими исследованиями установлено,²⁹⁰ что предварительная обработка исходного порошка в ударных волнах способствует рафинированию AlN при последующем спекании путем образования кислородсодержащих дисперсных выделений в границах зерен.

Политипы медьсодержащих металлооксидных соединений (купратов) отличаются значением температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c). Это обусловлено различным содержанием в них проводящих медьсодержащих слоев. Для примера укажем приведенные в работе²⁹¹ данные по T_c для некоторых политипов гомологического ряда $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-n}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (n — число слоев CuO_2). Фазы 2201 ($n = 1$), 2212 ($n = 2$) и 2223 ($n = 3$) имеют $T_c = 7, 80$ и 110 К соответственно. На основе модельных расчетов показано, что в фазах с $n > 4$ указанного ряда T_c может достигать 142 К.

В работе²¹⁰ выявлена зависимость между c_0 и T_c (см. табл. 9).

Другую группу веществ, склонных к политипообразованию, в которых это явление имеет полезное применение, составляют карбиды и нитриды типа фаз внедрения. Известно, что микродоменизация структуры в этих фазах, связанная с образованием многослойных структур, способствует упрочнению фаз. При этом степень упрочнения определяется размерами (толщиной поперечного сечения) доменов, которые можно регулировать, меняя скорость охлаждения.²⁹²

IV. Заключение

Изложенные данные позволяют сделать несколько общих и частных (относящихся к определенным группам веществ) выводов о политипообразовании в неметаллических материалах.

Процесс политипообразования имеет место как при нормальных, так и при высоких температурах и давлениях. Он реализуется в веществах, находящихся в виде порошков, пленок (моно- и поликристаллических), единичных монокристаллов, компактных поликристаллических материалов; характерен для веществ с различными энергиями дефекта упаковки (от 5.4 ± 1.8 для ZnS до 279 ± 41 мДж·м⁻² для алмаза²⁹³), типом кристаллической решетки и характером химической связи; может проходить как при росте кристаллов, пленок, так и при различного рода обработках (нагрев, легирование, деформация, облучение и др.).

По природе развития политипные переходы могут быть двух видов: внутри- и межкристаллитные. Внутризеренное политипообразование связано с периодическим формированием в базовой структуре плоских дефектов различных типов.

Например, для SiC, ZnS, CdS, CdI₂, CdBr₂, PbI₂, Si, C (графит, 2H), BN (графитоподобный, 2H), волластонита такими дефектами являются структурные ДУ; для B₄C, BN (3C), C (3C), M₇C₃ (M = Fe, Cr) — микродвойники; для муллита, бариевого полевого шпата — антифазные границы; для FeS, Zn₃In₂S₆ — слои упорядоченных вакансий; для карбидов и нитридов переходных металлов IV–VI групп, MoS₂ — слои с ГЦК- или ГПУ-упаковкой; для BeO, BeSiN₂, ZrO₂, AlN, YBa₂Cu₃O_{7-x} — слои других фаз. Для некоторых керамик характерны дефекты, представляющие собой слои, отличающиеся от базовой структуры элементарным составом и упаковкой атомов (β-Al₂O₃), расположением катионов в смежных слоях (слоды, тальк), мотивом чередования одноименных слоев (Zn₂In₂S₄), количеством составляющих одноименных атомов (соединения в системе Ti–S), координационным числом одноименных атомов (BaCrO₃), укладкой базисных структурных единиц (шпинеллоиды, цирконалит); для гексагональных ферритов, биопирибол типичны дефекты сопряжения идентичных слоев, для MgSiO₃ — плоские дефекты в расположении цепочек тетраэдров SiO₂.

Наличие таких дефектов как элементов структуры политипов во многих веществах (например, SiC, AlN, BeSiN₂, BN) экспериментально подтверждено, в ряде случаев их формирование предполагается на основе кристаллохимических и субструктурных характеристик веществ. Межзеренные политипные переходы выявлены в настоящее время только для веществ с алмазоподобными решетками (SiC, AlN, BN). Они обуславливаются диффузией и реализуются в следующих случаях: а) при миграции границы между зернами, состоящими из различных политипов (SiC, AlN, см. рис. 3); развитие таких переходов всегда предшествует протеканию внутризеренных кристаллоориентированных фазовых и (или) политипных превращений;⁸⁶ б) в условиях перекристаллизации через жидкую фазу (осаждение слоев 6H SiC на 6H SiC-подложку при перекристаллизации 3C-фазы через эвтектические расплавы металлов);²⁹⁴ в) при перекристаллизации через газовую фазу (сублимационный рост кристаллов и пленок).²⁷⁹

Во многих веществах политипы отличаются составом, т.е. фактически представляют собой набор стехиометрических фаз. Наиболее типичные представители таких веществ — AlN, BeO, BeSiN₂, ZrO₂, сверхпроводящие керамики, соединения в системах Ti–S, Fe–S и др.

В группе алмазоподобных фаз энергия ДУ оказывает значительное влияние на тип плоских дефектов в базовой решетке, т.е. границ сопряжения блоков, состоящих из слоев с идентичной упаковкой атомов.

В случае низкой энергии структурных ДУ формирование политипов определяется этим видом плоских дефектов независимо от условий реализации. Типичным примером могут служить SiC и ZnS, в которых имеют место все виды политипизма (ростовой, деформационный, концентрационный).

В веществах с алмазоподобной структурой с высокой долей ионной связи и высокой энергией ДУ (AlN, BeO, BeSiN₂) реализуется особый тип концентрационного политипизма за счет регулярного выделения двумерных слоев другой фазы в базисных слоях 2H-структуры. Различные политипы в этой группе веществ можно представить последовательным рядом упорядоченных стехиометрических фаз, соответствующих определенному отношению M/X.

Формирование при высоких давлениях и температурах многослойных политипов на основе кубических фаз углерода и BN свидетельствует о возможности перехода этих фаз в плотные гексагональные, т.е. лонсдейлит и 2H BN соответственно. Это можно объяснить следующим образом. В процессах политипообразования в алмазе и 3C BN в области их термодинамической стабильности определяющее действие на развитие этого процесса оказывают не химическая движущая сила (являющаяся движущей силой фазового перехода), а напряжения, возникающие под действием внешней нагрузки. Последнее обусловлено тем, что геометрия пластических сдвигов, неизбежно реализующихся при деформации в кубических фазах алмаза и BN, совпадает с геометрией скольжения, вызывающего деформационные перестройки этих фаз в плотные гексагональные.

Политипообразование при росте и политипные переходы при обработке (нагрев, легирование, деформация) в объеме неметаллических кристаллов — это процессы релаксационной структурной перестройки, которая осуществляется путем регулярного формирования плоских дефектов различной природы в кристаллической решетке. Такие дефекты образуются главным образом только в одном кристаллографическом направлении. Это обуславливает регулярную модуляцию параметра решетки базовой структуры и формирование на ее основе и модулирующих дефектов новой структуры. Природа плоских дефектов определяется кристаллогеометрией решетки вещества, которая обуславливает энергетически выгодный механизм структурной релаксации. Минимум приращения энергии решетки при введении дефектов обуславливается тремя факторами: природой дефектов, механизмом их сопряжения с базовой (матричной) структурой, а также характером распределения дефектов, определяющим минимизацию энергии их взаимодействия (упругого, электронного, фононного и др.).

Для алмазоподобных фаз (SiC, AlN, BN) могут осуществляться межкристаллитные политипные переходы. Их развитие обусловлено ориентирующим действием силового поля решетки кристалла-подложки. В этом случае имеет место только наследование порядка упаковки атомов политипа-подложки в слое, сформированном на подложке за счет перекристаллизации другого политипа через твердую, жидкую и газовую фазы.

Представляется, что в настоящее время есть основания отнести политипизм к четвертому виду (наряду с классическими тремя — пластическая деформация, полиморфное превращение, рекристаллизация) фундаментальной структурной перестройки. Как и указанные известные типы перестроек, политипообразование может осуществляться не одним, а несколькими структурными механизмами превращений.

Литература

1. Н.В.Белов. *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*. Изд-во АН СССР, Москва, 1947
2. А.Верма, П.Кришна. *Полиморфизм и политипизм в кристаллах*. Мир, Москва, 1969

3. Б.И.Николин. *Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах*. Наукова думка, Киев, 1984
4. Г.Б.Бокий, В.И.Лаптев. *Кристаллография*, **39**, 464 (1994)
5. В.И.Лаптев. *Кристаллография*, **41**, 711 (1996)
6. В.Ф.Цветков. Дис. д-ра физ.-мат. наук. Ленинградский электротехнический институт, Ленинград, 1985
7. Р.Т.В.Шэффер. *Mater. Res. Bull.*, **4**, 97 (1969)
8. И.Б.Мизецкая, Н.Д.Олейник. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **10**, 733 (1974)
9. J.V.Thompson. *Structure and Bonding in Crystals, Vol.II*. (Eds M.O'Keeffe, A.Navrotsky). Academic Press, New York, 1981
10. A.Guinier, G.B.Bokiy, K.Boll-Dornberger, J.M.Cowley, S.Durovic, H.Jagodzinski, P.Krishna, P.M.de Wolff, B.B.Zvyagin, D.E.Cox, P.Goodman, Th.Hahn, K.Kuchitsu, S.C.Abrahams. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **40**, 399 (1984)
11. H.Baumhauer. *Z. Kristallogr.*, **50**, 33 (1912)
12. У.Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч.2*. Мир, Москва, 1977
13. G.D.Price, J.M.Yeomans. *Acta Crystallogr., Sect.B*, **40**, 448 (1984)
14. G.D.Price, J.M.Yeomans. *Competing Interaction and Microstructure: Statics and Dynamics. Proceedings CMS Workshop*, 1987. Los Alamos, NM, 1988
15. C.Cheng, R.J.Needs, V.Heine. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, 1049 (1988)
16. А.И.Устинов, А.Ю.Гаевский. *Физика металлов и металловедение*, **62**, 519 (1986)
17. А.Ю.Гаевский. *Металлофизика*, **12**, 31 (1990)
18. *Электронная микроскопия минералов*. (Под ред. Г.-Р.Венка). Мир, Москва, 1979
19. А.И.Гусев. *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*. Наука, Москва, 1991
20. D.G.Howitt. *J. Mater. Sci.*, **16**, 1249 (1981)
21. П.М.Зоркий, Л.М.Нестерова. *Журн. физ.химии*, **67**, 217 (1993)
22. Г.К.Суханек, В.Ф.Цветков. *Изв. ЛЭТИ*, **263**, 16 (1980)
23. Y.Miyamoto, M.Hirata. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 181 (1978)
24. R.H.Wentorf, J.S.Kasper. *Science*, **139**, 338 (1963)
25. И.Л.Аптекарь, Е.Ю.Тонков. *Физика твердого тела*, **17**, 1488 (1975)
26. V.G.Eremenko, V.J.Nikitenko. *Phys. Status Solidi A*, **14**, 317 (1972)
27. T.T.Tan, H.Foll, S.M.Hu. *Philos. Mag. A*, **44**, 127 (1981)
28. Я.И.Ман, Ю.А.Малиновский. *Кристаллография*, **35**, 1029 (1990)
29. С.О.Фирсова, С.И.Ципурский. *Акцессорные минералы горных пород*. Наука, Москва, 1985
30. А.С.Голубев, Г.А.Дубицкий, А.В.Курдюмов, Г.С.Олейник, Ф.Островская, А.Пилянкевич. *Докл. АН УССР. Сер. A*, (12), 50 (1984)
31. R.Kematchick, D.Huang, M.Frenklach. *J. Appl. Phys.*, **66**, 395 (1989)
32. D.Ownby, X.Yang, J.Lice. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1876 (1992)
33. В.Ф.Бритун, Г.С.Олейник, А.Н.Пилянкевич. *Сверхтвердые материалы*, (2), 7 (1988)
34. R.B.Heinmann, J.Kleiman, N.M.Salansky. *Carbon*, **22**, 147 (1984)
35. P.Dunbar, P.Birnei III, W.D.Kingery. *J. Mater. Sci.*, **25**, 2827 (1990)
36. W.F.Knippenberg. *Philos. Res. Rept.*, **18**, 161 (1963)
37. G.F.Bootsma, W.F.Knippenberg, G.Verspui. *J. Cryst. Growth*, **8**, 341 (1971)
38. *Карбид кремния*. Мир, Москва, 1972
39. *Silicon Carbide — 1973. Proceedings of the 3rd International Conference, Miami Beach, FL, 1973*. (Eds R.C.Marshall, J.W.Faust, C.E.Ryan). Univ. S.C.Press, Columbia, SC, 1974
40. Yu.M.Tairov, V.F.Tzvetkov. *Crystals. Vol.10*. Springer-Verlag, Berlin, 1984
41. R.F.Adamsky, M.Merz. *Z. Kristallogr.*, **111**, 350 (1959)
42. М.И.Сохор. *Кристаллография*, (3), 418 (1965)
43. J.Li, G.Peng, S.Chen, Z.Chen, J.Wu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 919 (1990)
44. Nobuo Setana, Koichi Ejiri. *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 61 (1969)
45. А.А.Кальнин, П.Пецельдт, Ю.М.Таиров. *Физика твердого тела*, **29**, 575 (1987)
46. T.Hase, H.Suzuki, T.Iseki. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **87**, 576 (1979)
47. R.A.Gutler, K.M.Rigtrup, A.V.Virkar. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 36 (1992)
48. J.A.Powell, H.A.Will. *J. Appl. Phys.*, **43**, 1400 (1972)
49. S.Shinozaki, R.M.Williams, B.N.Juterbock, W.T.Donlon, J.Han-gas, C.R.Peters. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1389 (1985)
50. R.M.Williams, B.N.Juterbock, S.Shinozaki. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1385 (1985)
51. T.Sakai, H.Watanabe, T.Aikawa. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 865 (1987)
52. T.Sakai, T.Aikawa. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C7 (1988)
53. Y.Tajima, W.D.Kingery. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C27 (1982)
54. W.Rijswijk, D.J.Shaneffeld. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1), 146 (1990)
55. С.И.Власкина, В.А.Кравец, К.В.Назаренко, А.Т.Сергеев. *Докл. АН УССР. Сер. A*, (3), 49 (1981)
56. A.Addamijano, L.S.Staikoff. *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 669 (1965)
57. N.W.Jepps, T.F.Page. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (12), 177 (1981)
58. R.Kieffer, E.Gugel. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **43** (10), 280 (1966)
59. Tanaka Hidehiko, Takekawa Shunji, Tsutsumi Masuyuki. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 376 (1991)
60. В.В.Болдырев, Е.Г.Аввакумов. *Успехи химии*, **49**, 1835 (1971)
61. T.Nakamura, K.Shimizu. *J. Osugi. Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **39**, 104 (1969)
62. M.I.Sochor, A.A.Kalinina, L.J.Feldgun, V.A.Frank-Kamenezkiy. *Krist. Tech.*, **7**, 445 (1972)
63. E.D.Whitney, P.T.B.Schaffer. *High Temp. — High Press.*, **1**, 107 (1969)
64. В.Ф.Бритун, Г.С.Олейник, А.Н.Пилянкевич. *Укр. физ. журн.*, (6), 86 (1988)
65. А.В.Суворов, Л.В.Морозенко, В.И.Макаров, П.А.Иванов. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. совещ. «Физика и технологии широкозонных полупроводников»*. Дагестанский государственный университет, Махачкала, 1986
66. И.Пецольдт, Д.Р.Москвина. *Письма в ЖТФ*, **18**, 81 (1992)
67. Y.Monabu, J.Massaya. *J. Metal. Finish. Soc. Jpn.*, **39**, 615 (1988)
68. Э.У.Виолин, К.Д.Деманов, А.А.Кальнин, Ф.Ройберт, Е.Потопов, Ю.М.Таиров. *Физика твердого тела*, **26**, 1575 (1984)
69. W.K.Burton, N.Cabrera, F.C.Frank. *Trans. R. Soc. A, London*, **243**, 299 (1951)
70. N.W.Jepps, T.F.Page. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **7**, 259 (1983)
71. L.U.Ogbuji. *Phys. Status Solidi A*, **72**, 455 (1982)
72. A.H.Heuer, G.A.Fryburg, L.U.Ogbuji, T.E.Mitchell, S.Shinozaki. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (9–10), 406 (1978)
73. R.Stevens. *J. Mater. Sci.*, **7**, 517 (1972)
74. L.B.Griffiths. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 257 (1966)
75. К.П.Костикова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 1218 (1991)
76. А.Н.Пилянкевич, В.Ф.Бритун, В.А.Котко. *Укр. физ. журн.*, **33**, 1085 (1988)
77. В.А.Павлов, Н.И.Носкова, Р.И.Кузнецов. *Физика металлов и металловедение*, **24**, 945 (1967)
78. М.И.Сохор. *Высокотемпературные карбиды*. Наукова думка, Киев, 1975
79. L.S.Ramsdell, J.A.Kohn. *Acta Crystallogr.*, **5**, 215 (1952)
80. M.Dubey, G.Singh. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **34**, 116 (1978)
81. R.Rai, G.Singh. *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 528 (1984)
82. C.Cheng, R.J.Needs, V.Heine, I.L.Jones. *Phase Transit.*, **16** (7), 263 (1989)
83. В.С.Урусов. *Теория изоморфной смесимости*. Наука, Москва, 1977
84. Ю.А.Водаков, Г.А.Ломакина, Е.Н.Мохов, В.Г.Одинг, В.В.Семенов, В.И.Соколов. *Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников*. ЛИЯФ, Ленинград, 1979
85. Г.С.Олейник, О.А.Шевченко, М.А.Кузенкова. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. ИПМ НАН Украины, Киев, 1994
86. Г.С.Олейник, Н.В.Даниленко. *Актуальные проблемы в материаловедении*. ИПМ НАН Украины, Киев, 1996
87. Г.С.Олейник. *Самоармированные керамические материалы*. (Препринт ИПМ НАН Украины, № 9). Киев, 1993
88. R.J.Oscroft, D.P.Thompson. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 224 (1992)
89. Y.Sugahara, K.-I.Sugimoto, K.Koroda. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (7), 325 (1988)
90. L.Inoue, Y.Injmata. *J. Mater. Sci.*, **15**, 575 (1980)
91. G.A.Jeffrey, V.Y.Wu. *Acta Crystallogr.*, **20**, 538 (1966)
92. A.Zangeril, R.Ruh. *J. Mater. Sci.*, **3**, 249 (1984)
93. K.Tsukuma, M.Shimada, M.Koisumi. *J. Mater. Sci. Lett.*, **249** (1982)

94. G.Schneider, L.J.Gauckler, G.Petzow. *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 32 (1980)
95. Ch.Wood. *Proceedings of the 9th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, 1987*. (Ed. H.Werheit). Universitat Deisburg Gesamthochschule, Deisburg, 1989
96. В.Ф.Бритун, Г.С.Олейник, Н.П.Семененко. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. ИПМ АН УССР, Киев, 1989
97. А.В.Гаврилов, С.А.Герасимов, Г.Ф.Косолапов, Ю.Д.Тяпкин. *Металловедение и терм. обраб. металлов*, (3), 14 (1974)
98. H.Vollstadt, E.Ito, M.Akaishi, S.-J.Akimoto, O.Fukinaga. *Proc. Jpn. Acad. B*, **66**, 7 (1990)
99. K.Kondo, A.Sawaoka, K.Sato, M.Ando. In *Proceedings of Conference. Shock Waves Condens, Menlo Park, CA, 1981*. New York, 1982
100. А.В.Добрынин, Н.К.Казаков, Г.А.Найда, Е.И.Поддєнежный, Е.Р.Райцин, Е.Б.Соколов. *Зарубеж. электрон. техника*, (4), 45 (1989)
101. G.A.Jeffrey, V.Y.Wu. *Acta Crystallogr.*, **16**, 559 (1963)
102. D.P.Thompson. In *Nitrogen Ceramics*. (Ed. F.L.Riley). Noordhoff Inter. Publ., Noordhoff-Leiden, 1977
103. S.F.Bartram, G.A.Slack. *Acta Crystallogr. Sect. B.*, **35**, 2281 (1979)
104. J.Gauckler, H.Lukas, G.Petzow. *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (8), 346 (1975)
105. R.R.Wills, I.Sekerciogly, D.E.Niesz. *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (7–8), 401 (1980)
106. J.Fujio, M.Momory, S.Jinichiro. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 533 (1982)
107. K.H.Jack. In *Science of Hard Materials. Proceedings of the International Conference on Rhodes, 1984*. Institute of Physics, Adam Higler, Bristol, Boston, 1989. No 75
108. J.W.McCauley. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 301 (1977)
109. J.W.McCauley. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (7–8), 372 (1978)
110. A.Lefevre, J.C.Grilles, R.Collonques. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 557 (1972)
111. A.M.Lejus. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **1**, 53 (1964)
112. K.H.Jack. *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135 (1976)
113. T.Sakai. *J. Jpn. Soc. Powder Metall.*, **25** (8), 272 (1978)
114. J.W.McCauley, N.D.Cowin. *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (9–10), 433 (1979)
115. А.В.Курдюмов, Г.С.Олейник, Н.Ф.Островская, И.Г.Роговая. *Кристаллография*, **26**, 850 (1981)
116. K.M.Krishnan, R.S.Rai, G.Thomas. *Defect. Prop. and Process. High-Technology of Nonmetallic Materials (Proceedings of Symposium, Boston, 1985)*. Pittsburg, PA, 1986
117. H.Serge, I.Voichi, T.Shunichiro. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**, 1119 (1988)
118. R.A.Youngman, J.H.Harris. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3238 (1990)
119. K.H.Jack. In *Nitrogen Ceramics*. (Ed. F.L.Riley). Noordhoff Inter. Publ., Noordhoff-Leyden, 1977
120. J.C.Schuster. *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 676 (1987)
121. K.H.Jack. *J. Br. Ceram. Soc.*, **72**, 376 (1973)
122. G.Van Tendeloo, K.T.Faber, G.Thomas. *J. Mater. Sci.*, **18**, 525 (1983)
123. P.M.Johnson, A.Hendry. *J. Mater. Sci.*, **14**, 2439 (1979)
124. S.F.Kuang, Z.K.Huang, W.Y.Sun, T.S.Yen. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 69 (1990)
125. Z.K. Huang, W.Y.Sun, D.S.Yan. *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 255 (1985)
126. T.Ekstrom, P.O.Kall, M.Nygren, P.O.Olson. *J. Mater. Sci.*, **24**, 1853 (1989)
127. H.Topfer, G.Muller. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, (3–4), 70 (1988)
128. T.Yagi, K.Shinozaki, N.Muzutani, M.Kato. *J. Mater. Sci.*, **24**, 1332 (1985)
129. T.Yagi, K.Shinozaki, N.Ishizawa. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (7), 334 (1988)
130. S.Umebayashi. In *Nitrogen Ceramics*. (Ed. F.L.Riley). Noordhoff Inter. Publ., Noordhoff-Leyden, 1977
131. M.E.Brito, K.Hirao, M.Yasuoka, S.Kanzaki. *Key Eng. Mater.*, **89–91**, 413 (1994)
132. А.Н.Пилянкевич, В.Ф.Бритун, Г.С.Олейник, М.А.Кузенкова. *Порошковая металлургия*, (3), 38 (1991)
133. D.P.Thompson. In *Nitrogen Ceramics*. (Ed. F.L.Riley). Noordhoff Inter. Publ., Noordhoff-Leiden, 1977
134. V.Bando, M.Mitomo, Y.Kitami, I.Izumi. *J. Microsc.*, **142**, 235 (1986)
135. S.Hagege, S.Tanaka, Y.Ishida. *J. Jpn. Inst. Metals*, **52**, 1192 (1988)
136. S.McKernan, C.B.Carter. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **167**, 289 (1989)
137. A.D.Westwood, M.R.Notis. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1226 (1991)
138. J.H.Harris, R.A.Youngman, R.G.Teller. *J. Mater. Res.*, **5**, 1763 (1990)
139. M.R.McCartney, R.A.Youngman, R.G.Teller. *Ultramicroscopy*, **40**, 292 (1992)
140. A.D.Westwood, J.R.Michael, M.R.Notis. *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco, 1991
141. F.S.Onuchi, R.H.French. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Pt.2, **6** (3), 1695 (1988)
142. Г.С.Олейник, О.А.Шевченко. *Металлофизика*, (2), 75 (1994)
143. Ю.А.Тхорик. *Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах*. Наукова думка, Киев, 1983
144. В.Б.Брик. *Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах*. Наукова думка, Киев, 1985
145. В.И.Архаров, З.Н.Самойленко, Т.А.Дьяченко. *Физика металлов и металловедение*, (10), 168 (1990)
146. А.Г.Хачатурян. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*. Наука, Москва, 1974
147. К.В.Чуистов. *Старение металлических сплавов*. Наукова думка, Киев, 1985
148. Ж.Фридель. *Дислокации*. Мир, Москва, 1967
149. W.Funk, H.G.Sochel. *Sci. Ceram.*, **9**, 519 (1977)
150. *Проблемы нестехиометрии*. (Под ред. А.Рабенау). Металлургия, Москва, 1975
151. М.П.Шаскольская. *Кристаллография*. Высшая школа, Москва, 1976
152. D.Gerlich, S.L.Dole, G.A.Slack. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 431 (1986)
153. П.С.Кислый, М.А.Кузенкова, Н.И.Боднарук, Б.К.Грабчук. *Карбид бора*. Наукова думка, Киев, 1988
154. P.D.Morgan. *Comments Mater. Sci. Lett.*, **5**, 372 (1986)
155. Y.Bando, M.Mitomo, Y.Kitami, F.Izumi. *J. Microsc.*, **142**, 233 (1986)
156. К.В.Чуистов. *Модулированные структуры в стареющих сплавах*. Наукова думка, Киев, 1975
157. A.N.Cormack. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1739 (1989)
158. Ф.Г.Греков, Д.М.Демиров, А.И.Зыков. *Журн. прикл. химии*, **51**, 1450 (1978)
159. Ю.И.Устиновщиков. *Выделение второй фазы в твердых растворах*. Наука, Москва, 1988
160. Y.Uemura, M.Iwata. *J. Mater. Sci.*, **13**, 208 (1978)
161. P.S.De Baranda, A.K.Knudsen, E.Ruh. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1761 (1993)
162. Р.А.Свелин. *Термодинамика твердого состояния*. Металлургия, Москва, 1968
163. T.M.Shaw, G.Thomas. *J. Solid State Chem.*, **33**, 63 (1980)
164. J.-L.Huduy, F.C.Hurford, R.H.Gutler, A.V.Virkar. *J. Mater. Sci.*, **21**, 1448 (1986)
165. У.Слейбо, Е.Персонс. *Общая химия*. Мир, Москва, 1979
166. И.А.Грачева. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **23**, 315 (1987)
167. I.M.Lihrman, T.Lambetakis, M.Daire. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1704 (1989)
168. L.E.McNeil, M.Grimsditch, R.H.French. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1152 (1993)
169. А.Н.Пилянкевич, В.Ф.Бритун, Г.С.Олейник. *Докл. АН УССР. Сер. А*, (8), 82 (1988)
170. V.L.Richards, T.Y.Tien, R.D.Pehlke. *J. Mater. Sci.*, **22**, 3385 (1987)
171. G.Куо, А.В.Виркар. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 540 (1989)
172. В.Е.Орановский. *Физика твердого тела*, **18**, 772 (1976)
173. Г.Г.Цебуля, М.А.Кузенкова, Е.К.Козина, А.П.Захарчук, А.А.Смехнов. *Порошковая металлургия*, (1), 12 (1990)
174. J.C.Heseby, H.L.Lukas, G.Petzow. *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (9–10), 377 (1975)
175. D.P.Thompson. *J. Mater. Sci.*, **11**, 1377 (1976)
176. D.P.Thompson, L.J.Gauchler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (9–10), 470 (1977)
177. D.R.Clarke, T.M.Schaw, D.P.Thompson. *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 217 (1978)
178. T.M.Shaw, G.Thomas. *Science*, **202**, 625 (1978)

179. А.Н.Пилянкевич, Г.С.Олейник. *Сверхтвердые материалы*, (4), 7 (1988)
180. А.В.Курдюмов, Г.С.Олейник. *Кристаллография*, (4), 792 (1984)
181. А.Н.Пилянкевич, Г.С.Олейник, В.Ф.Бритун. *Сверхтвердые материалы*, (1), 18 (1988)
182. А.В.Курдюмов, Г.С.Олейник, Н.Ф.Островская, А.Пилянкевич, С.Громыко, И.Францевич. *Докл. АН СССР*, **265**, 66 (1982)
183. V.F.Britun, A.V.Kurdjumov, I.A.Petrusha. *J. Mater. Sci.*, **28**, 6575 (1993)
184. E.Parthe, R.Ivon. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **26**, 153 (1970)
185. Р.К.Чужко, С.Г.Брайловский, В.А.Колягин, А.А.Гавриш. *Поверхность*, (7), 116 (1983)
186. В.Н.Колягин, С.Г.Брайловский, Р.К.Чужко. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **26**, 1871 (1990)
187. M.E.Hannink, M.J.Murray, M.E.Packer. *Philos. Mag.*, **24**, 1179 (1971)
188. А.А.Ремпель, В.И.Липатников, А.И.Гусев. *Докл. АН СССР*, **310**, 878 (1990)
189. W.Lengauer, P.E.Amayer. *Mater. Sci. Eng. A*, **105/106** (1/2), 257 (1988)
190. В.Г.Пушин, Е.В.Шагаев. *Физика металлов и металловедение*, **61**, 136 (1986)
191. W.Dudzinski. *Pr. Nauk. Inst. Mater. Mech. Techn.*, (45), 138 (1986)
192. J.P.Morniroli, M.Khachfi, A.Courtois, M.Gantoins. *Philos. Mag. A*, **56**, 93 (1987)
193. Sadae Yamaguchi, Mikoto Hirabayachi. *J. Appl. Crystallogr.*, **3**, 319 (1970)
194. G.Van Tendeloo, G.Thomas. *Acta Metall.*, **31**, 1611 (1983)
195. T.Stoto, J.-C.Duchan, A.Macellin. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1453 (1989)
196. А.А.Сокол, В.М.Косевич, Ю.П.Дьяконенко. *Кристаллография*, **27**, 320 (1982)
197. J.Yla Jaashi, H.-U.Nissen. *Phys. Chem. Miner.*, **10** (2), 47 (1983)
198. J.-O.Bovin, M.O.Keeffe. *J. Solid State Chem.*, **33**, 37 (1980)
199. Uematsu Keizo, K.Kuroda, N.Mizutami, M.Kato. *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (9–10), 466 (1977)
200. K.Koroda, K.Shinozaki, K.Uematsu, N.Mizutaki, M.Kato. *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1–2), 109 (1980)
201. B.L.Chamberland. *J. Solid State Chem.*, **48**, 318 (1983)
202. Т.И.Иванова, О.В.Франк-Каменецкая, В.Н.Дриц. В кн. *7-е Совец. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. (Тез. докл.)*, Санкт-Петербург, 1995
203. Ю.Ю.Булышев, В.К.Казанцев, А.И.Селявко. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, 1533 (1991)
204. J.C.L.Chow, P.C.W.Fung, C.C.Lam. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 8878 (1995)
205. C.C.Lam, S.D.Wang, H.M.Shao, G.J.Chen, J.C.Show, P.C.W.Fung, S.L.Ho, H.Y.Lai, K.C.Hung. *Physica C*, **274**, 43 (1995)
206. R.Ramesh, D.M.Hwang, T.S.Ravi. *Mater. Lett.*, (10), 357 (1990)
207. M.A.Senaris-Rodriguez, A.M.Chippendall, A.Varez, E.Moran, M.A.Alaerio-Franco. *Physica C*, **172**, 477 (1991)
208. R.Ramesh, D.Hwang, T.S.Ravi, A.Jnam. *Physica C*, **171**, 14 (1992)
209. V.X.Guo, R.Xoier. *Physica C*, **199** (3/4), 435 (1992)
210. Е.А.Антонова, Н.В.Киселева. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, 2255 (1991)
211. Н.Д.Рудь, А.И.Устинов. *Металлофизика*, **6** (6), 58 (1994)
212. Н.Е.Алексеевский, А.В.Митин, Г.М.Кузьмичева, Т.Тарасова, Е.П.Хлыбов, В.В.Евдокимова. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **2** (5), 81 (1989)
213. Н.Е.Алексеевский, А.В.Митин, Г.М.Кузьмичева, Т.Тарасова, Е.П.Хлыбов, В.В.Евдокимова. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **2** (5), 60 (1989)
214. Osamura Kozo, Zhang Wei. *Z. Metallkunde*, **84**, 522 (1993)
215. Е.А.Антонова, О.В.Александров, Н.В.Киселева, А.А.Минаков. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, 1627 (1991)
216. V.Zhu, H.Zhang, M.Suenaqu. *Philos. Mag. A*, **68**, 1079 (1993)
217. M.Goldman, C.P.Burmester, L.T.Wille. *Phys. Rev. B*, **50**, 1337 (1994)
218. V.Zhu, J.M.Cowley. *Philos. Mag. A*, **69**, 397 (1994)
219. C.Chailout, M.A.Alario Franco, P.Bordet. *Physica C*, **235–240**, 993 (1994)
220. Я.Г.Чушак, З.А.Гурский. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, 2119 (1991)
221. C.V.V.Mati. *Physica A*, **194**, 571 (1992)
222. М.А.Аларио-Франко. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**, 1689 (1990)
223. Д.А.Лысаченко. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **6**, 1757 (1993)
224. Р.Хорынь, И.Филатов, Я.Зяя, М.Волцыж, А.И.Залески, Я.Олейничак, П.В.Клямут, И.Бензар. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**, 1969 (1990)
225. Г.Х.Розенберг, Л.А.Клычко, Р.Ю.Ицкович, П.В.Матейченко, Р.Ф.Фамакаева, Т.С.Теплицкая, Г.Белоусов. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **6**, 635 (1993)
226. S.Bernik, M.Hrovat, D.Kolar. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 920 (1994)
227. А.М.Хермини. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**, 3 (1990)
228. А.И.Акимов, А.Л.Карпей, А.Г.Получанкина, В.И.Реевтович, Е.К.Стрибук, А.Чернякова. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **6**, 1515 (1993)
229. В.В.Громов, В.В.Иванов, И.Б.Попов. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**, 1685 (1990)
230. В.И.Симонов, В.И.Молчанов. *Кристаллография*, **41**, 31 (1996)
231. А.Ю.Гаевский. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**, 1589 (1990)
232. M.Cantoni, H.-U.Nissen, A.Schilling, H.R.Ott. *Physica C, Pt.2*, **235–240**, 899 (1994)
233. Y.J.Su, Y.S.Vao, G.S.Che, S.L.Jia, C.Dong, G.H.Cao, Z.X.Zhao. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 48 (1995)
234. G.Van Tendeloo, M.Hervieu, X.F.Zhang. *J. Solid State Chem.*, **114**, 369 (1995)
235. N.K.Nikolskaja, E.A.Goilo. In *International Conference «Powder Diffraction and Crystal Chemistry»*. (Abstracts of Reports). St-Petersburg, 1994
236. В.А.Щитов, Б.Б.Звягин. *Кристаллография*, **17**, 1162 (1972)
237. D.Eberl. *Am. Miner.*, **64**, 1091 (1979)
238. J.A.Kohn, D.W.Eckart. *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl.*, **16**, 118, (1963)
239. А.В.Аракчеева, О.Г.Карпинский. *Кристаллография*, **33**, 642 (1988)
240. А.В.Аракчеева, О.Г.Карпинский. *Кристаллография*, **33**, 646 (1988)
241. T.J.White, R.L.Segall, J.L.Huchison, J.C.Barry. *Proc. R. Soc. London, A*, **392**, 343 (1984)
242. M.Akaogi, S.Akimoto, K.Horioka, K.Takahashi, H.Horiuchi. *J. Solid State Chem.*, **44**, 257 (1982)
243. Y.G.Wang, Y.D.Yu, H.O.Ye, W.K.Huang. *J. Mater. Sci.*, **28**, 4037 (1993)
244. И.Л.Смирнова, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **27**, 296 (1982)
245. А.В.Аракчеева, Д.Ю.Пушаровский. *Кристаллография*, **40**, 639 (1995)
246. S.Durovic. In *The 16th European Crystallography Meeting*. (Abstracts of Reports). Lund, 1995
247. E.A.Goilo. In *International Conference «Powder Diffraction Crystal Chemistry»*. (Abstracts of Reports). St-Petersburg, 1994
248. H.Horiuchi, K.Horioka, N.Moritomo. *J. Mineral. Soc. Jpn.*, **2**, 253 (1980)
249. B.Palos. *Phys. Status Solidi*, **80**, 11 (1983)
250. J.J.Legendre, R.Moret, F.Trone, M.Huber. *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **7**, 309 (1983)
251. Ф.Г.Донина, С.И.Радауцан, С.А.Семилетов, Т.В.Донина, И.Г.Мустья, В.Ф.Житарь. *Кристаллография*, **15**, 813 (1970)
252. Ф.Г.Донина, С.И.Радауцан, Г.А.Киоссе, С.А.Семилетов, Т.В.Донина, И.Г.Мустья. *Кристаллография*, **15**, 816 (1970)
253. И.Р.Амирасланов, Ю.Г.Асадов, Р.Б.Валиев, А.А.Мусаев, Г.Г.Гусейнов. *Кристаллография*, **35**, 1198 (1990)
254. J.C.Terhell. *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **7**, 55 (1983)
255. E.Trone, M.Huber. *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 2045 (1973)
256. I.T.Steinberger. *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **7**, 7 (1983)
257. В.В.Куколь, Е.Е.Лакин, В.Д.Путятин. *Монокристаллы и техника*, (12), 14 (1975)
258. В.В.Куколь. *Монокристаллы и техника*, (2), 82 (1973)
259. И.К.Морозова, В.Г.Галстян, В.И.Муратова, М.М.Веселкова, Ю.А.Пашенко. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **21**, 1639 (1985)
260. F.G.Smith, Y.G.Hill. *Acta Crystallogr.*, **9**, 821 (1956)

261. Y.J.Russell, A.T.Fellows, S.Oktik, E.Ture, J.Woods. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 176 (1982)
262. M.Farkas-Jahnkl, P.Gacs. *Krist. Tech.*, **14**, 1475 (1979)
263. Б.А.Абдикамалов, С.И.Бредихин, М.П.Кулаков, В.М.Шехтман, С.З.Шмурак. *Физика твердого тела*, **18**, 2468 (1976)
264. М.Р.Кулаков, С.З.Шмурак. *Phys. Status Solidi, A*, **59**, 147 (1980)
265. С.А.Омельченко, С.И.Бредихин, П.А.Берлов. *Физика твердого тела*, **24**, 2803 (1982)
266. Б.Б.Звягин, М.Р.Кязумов. *Кристаллография*, **35**, 1290 (1990)
267. S.K.Chandhary, G.C.Trigunaya. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **43**, 125 (1987)
268. V.Palos. *Cryst. Res. Technol.*, **19**, 15 (1984)
269. P.R.Prayer. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **30**, 369 (1974)
270. R.Ollitrault-fichet, J.Rivet, J.Flahaut. *J. Solid State Chem.*, **33**, 49 (1980)
271. А.С.Пашинкин, Л.М.Ковба. *Кристаллография*, **7**, 316 (1962)
272. M.Michihiko. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **55**, 163 (1977)
273. А.С.Пашинкин, Г.Н.Тищенко, И.В.Корнеева, Б.Н.Рыженко. *Кристаллография*, **2**, 261 (1960)
274. A.Maas. In *First European Conference on Crystal Growth. (Materials of Symposium)*. Zurich, 1976
275. Р.М.Курдюмова, С.А.Семилетов. В кн. *Тез. докл. 2-го совещ. по электронографии*. Ин-т кристаллографии АН СССР, Москва, 1962
276. И.Н.Францевич, Г.Г.Гнесин, С.М.Зубкова, В.А.Кравец, В.З.Романова. *Карбид кремния*. Научная думка, Киев, 1975
277. *Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников (II Всесоюзное совещание по широкозонным полупроводникам)*. Ленинград, 1979. ЛИЯФ, Ленинград, 1980
278. *Silicon Carbide and Related Materials*. (Eds M.G.Spencer, R.P.Devaty). Inst. Phys., Bristol; Philadelphia, (137), 1993
279. Г.А.Иванов, В.Е.Челиков. *Физика и техника полупроводников*, **29**, 1921 (1995)
280. B.P.Pandey, B.Dayal. *Phys. Status Solidi, B*, **58**, K53 (1973)
281. С.Ю.Давыдов, С.К.Тихонов. *Физика твердого тела*, **37**, (7), 221 (1995)
282. Г.С.Олейник, Н.В.Даниленко. *Электронная микроскопия и прочность*. ИПМ НАН Украины, Киев, 1996
283. К.Комея. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 1158 (1984)
284. Y.Takeshi, K.Shinojaki, N.Ichizawa, N.Mizutaki, M.Kato. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 334 (1988)
285. Г.С.Олейник, А.В.Котко, Н.В.Даниленко, О.А.Шевченко. *Металлофизика*, **17** (4), 45 (1995)
286. Ю.Г.Ткаченко, Д.З.Юрченко, Г.С.Олейник, О.А.Шевченко, С.А.Сатанин. *Порошковая металлургия*, (9), 69 (1992)
287. И.П.Боровинская, Л.В.Кустова, Т.М.Моравская, В.К.Прокудина, Т.В.Шестакова, Ю.М.Шульга. *Порошковая металлургия*, (5), 1 (1987)
288. A.V.Virkar, T.B.Jackson, R.A.Gutler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2031 (1989)
289. В.С.Урбанович. Дис. канд. физ.-мат. наук, Ин-т физики твердого тела и полупроводников, Минск, 1989
290. Г.С.Олейник, Н.В.Даниленко, В.Д.Добровольский. *Металлофизика*, **18** (9), 63 (1996)
291. В.В.Петрашко, Ю.А.Семенов, Б.В.Новыш, В.П.Яруничев. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника. Ч.1*, **3**, 1670 (1990)
292. R.H.J.Hannink, M.J.Murray. *Acta Metall.*, **20**, 123 (1972)
293. Г.Суханек. Дис. канд. физ.-мат. наук. Ленинградский электротехнический ин-т, Ленинград, 1983
294. В.И.Павличенко, И.В.Рыжков. *Физика и техника полупроводников*, (11), 1644 (1968)

POLYTYPEFORMATION IN NONMETALLIC SUBSTANCES

G.S.Oleinik, N.V.Danilenko

I.N.Frantsevich Institute for Problems of Material Sciences, National Academy of Sciences of Ukraine, 3, Ul. Krzhizhanovskogo, 252680 Kiev, Ukraine, Fax +38(044)444-2078

Available data about the polytypism in nonmetallic substances with different nature of chemical bonding and lattice type are systematized. Main attention is paid to consideration of the phenomenon in silicon carbide and aluminium nitride, including practical aspect. Known conceptions of polytype formation in this materials are discussed. It is concluded that polytypism in nonmetallic crystals is a solid state relaxative reconstruction with formation of various planar defects which cause regular disturbance of periodicity of atomic layers stacking. Structure (growth, deformational) and chemical stacking faults, microtwins, antiphase boundaries, layers of vacancies and other coherent with matrix phases (including phases with different coordination number or stacking sequence) may be such defects and therefore elements of polytype structure. In diamond-like phases (SiC, AlN, BN) side by side with intragranular polytypic transformations, intergranular transitions take place, which are induced by a migration of grain boundaries. Such transformations are controlled by an action of lattice power field of polytype-substrate, on which mass-transfer occurs from the initial polytype.

Bibliography — 294 references.

Received 9 September 1996