

SiC の高温における相転移

科学技術庁 黒炭炭質研究所 井上 善三郎

§1 はじめに

SiC は ZnS , CdI_2 等と同じく多形現象を現出する代表的物質の一つである。これまでに約 170 種類の SiC 多形の存在が報告されてきている。^{1~3)}

SiC の多形の中には, C 軸方向の周期が短いものでは 2H 型の $2 \times 2.518 \text{ \AA}$ から, 長いものでは 4860 R 型の $4860 \times 2.518 \text{ \AA}$ のものに至るまで種々様々

なものが存在する。その中では, 2H, 3C, 4H, 6H, 8H, 15R と云った短周期の多形は SiC を合成する際に, 他の長周期多形に比べてより頻繁に多く析出してくるので, 基本的多形と称されている。これらの基本的多形の析出温度とその析出量は Fig 1 に与えられている。これらの基本的多形の中でも 2H 型多形は, 1600°C 以下の温度領域のみで析出する^{4~5)} ので, 他の多形と区別して低温相の多形とも称されている。この 2H 型多形の積層構造は Zhdanov の記号を用いると (11) と

表示される。Zhdanov 記号の "1" を積層構造中に内包するが故に, この 2H 型多形は他の SiC 多形に比べて極めて特異なものと考えられてきた。今回の報告は "1" を含む 2H 型及び 9R 型多形の高温での転移を観察したものである。

§2. 実験

2H 及び 9R 型 SiC 多形を高温 X 線回折法の手法を用いて X 線を観察した。装置は Fig 2 に示されている。これは Precession カメラと YAG レーザー 出射装置とを組合せたものである。YAG レーザー光の焦点を絞って事によって 2000°C 以上の高温も極めて容易に得ることが出来る。SiC は炭化物であるから空気

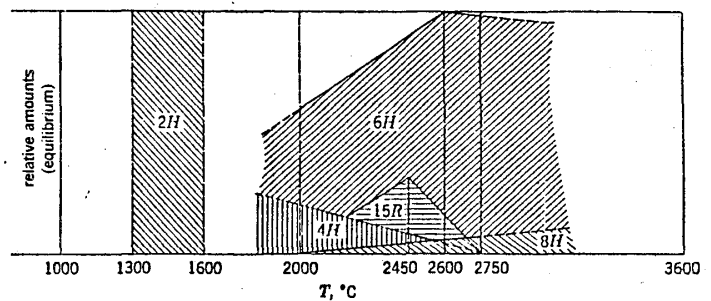


Fig 1. The relation between structure and temperature of occurrence in SiC. The relative amounts of different hexagonal structures are shown. (After Knippenberg.)

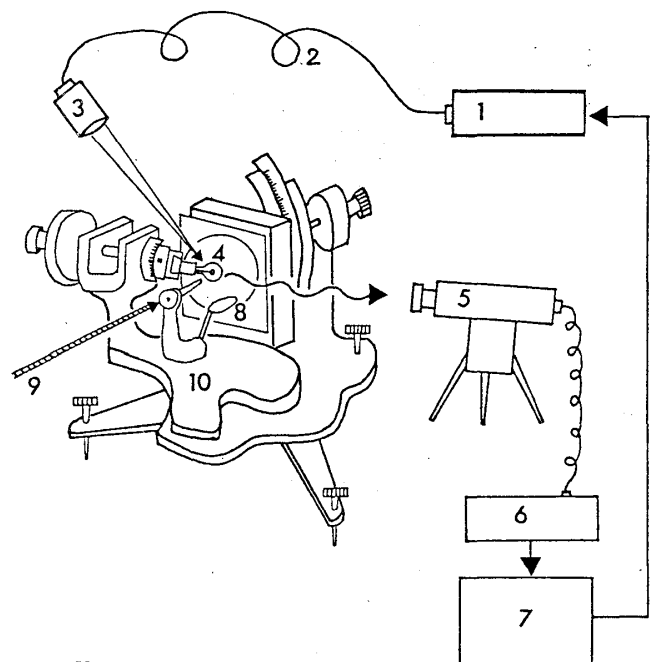


Fig 2

- 1. YAG Laser gun 2. Optical fiber 3. Lens
- 4. Sample and glass bulb 5. Micro-focus thermometer
- 6. Interface 7. YAG Laser power controller
- 8. Mirror 9. X-ray 10. Precession camera

中で加熱出来ない。そこで Fig. 2 に示した如く、試料をガラス小球の中に不活性ガスと共に封入し、これによって高温での SiC の酸化・分解を防止することに成功した。試料の温度制御はレーザー出力制御によって行われる。

§ 3. 結果

Fig. 3 には 1600°C で加熱中の 2H 型 SiC の X 線回折パターンが示されている。2H 型の回折パターンに混って 3C 型の SiC の回折パターンが現われ始めたところを撮影したものである。即ち 2H 型から 3C 型への相転移が始まった瞬間の高温 X 線回折写真である。2H 型の相転移に関しては、以前に、結晶を高周波炉で加熱した後それを速やかに取り出して、 24°C の室温状態での X 線回折法で多形の転移を検べた報告がなされている^{6~7)}が、今回のこの報告は、高温 X 線回折の手法を用いて、 1600°C の高温で 2H の相転移をその場観察として確認したものである。Fig. 4 には 9R 型多形が 3C 型へと転移し始めたところを 2000°C の高温にて観察したものである。9R 型の強い回折斑点に混って 3C 型の diffuse した回折斑点が現われている。積層構造中に Zhdanov 記号の "1" を含んだ多形は 2000°C 以上の高温領域では安定に存在し得ないとの仮説が以前からなされていたが^{8,9)}、本研究は 2H 型、9R 型という "1" を含んだ多形を用いてその仮説の正しいことを証明したものである。

Fig. 3

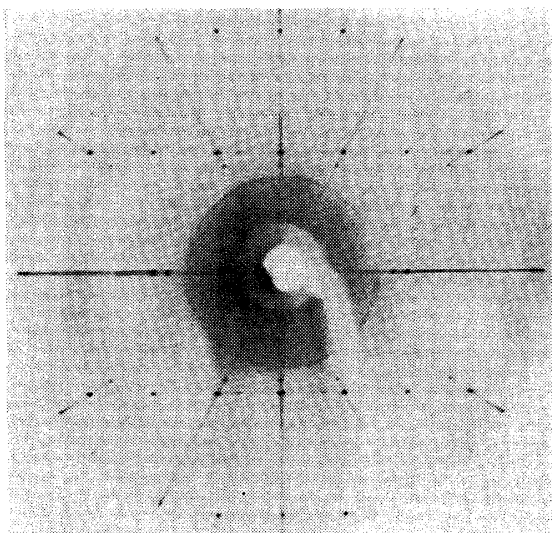
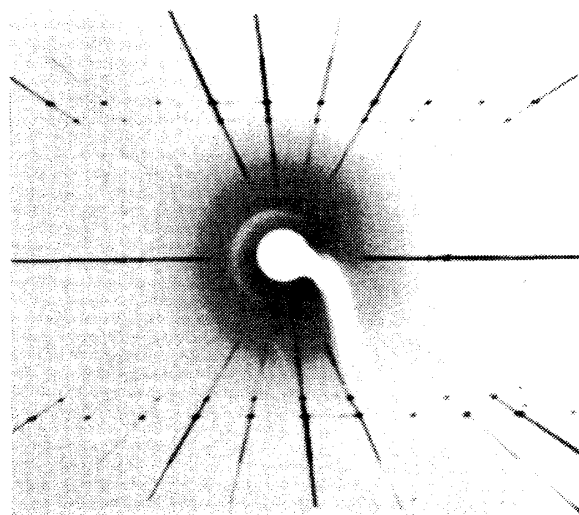


Fig. 4



謝辞 SiC 多形の 2H と 9R 単結晶を提供して頂いた豊橋材質研究所、瀬高信雄総合研究室に感謝を申し上げます。

References

- 1) A.R.Verma and P.K.Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals, Wiley, New York, 1966.
- 2) P.T.B.Schaffer, Acta Cryst. B25, 477 (1969).
- 3) Z.Inoue in preparation.
- 4) R.F.Adamsky and K.M.Merz, Zeit. Krist., 111, 350 (1959).
- 5) Y.Inomata, Z.Inoue, M.Mitomo and S.Sueno, Jour. Ceram. Assoc. Japan 77, 143 (1969).
- 6) P.Krishna, R.C.Marshall and C.E.Ryan, J.Cryst.Growth 8, 129 (1971).
- 7) T.Tagai, S.Sueno and R.Sadanaga, Mineral. Jour., 6, 240 (1971).
- 8) Z.Inoue, Y.Inomata and H.Tanaka, Mineral. Jour., 6, 486 (1972).
- 9) Z.Inoue, Y.Inomata, H.Tanaka and H.Komatsu, J. Mat. Sci., 17, 3199 (1982).