前者の主張は、長周期の多型についても、そのエネルギー曲線を第1図に記入して論じようとするものである。しかし結晶成長を主眼とする限り、ギブスエネルギー等の容積性の状態量から安定性を論ずることは無意味である。実在する長周期結晶は、4H型、15R型、6H型の何れかの母体結晶に簡単な変化が生じ、それが成長方向にらせん転移等の機構で反復されて生じたに過ぎない。

結論としては、SiCには、安定もしくは準安定な数種の多型があって、そのうち三種類は結晶構造の上からは極めて多くの亜種に分けられるものだといえる。ここで熱力学的には構造の差異を無視するのは、一般の物質に於て形態の差を相の認識に含めないことと同等である。

SiC ポリタイプ間の転移

Polymorphic Transitions in SiC

末 野 重 穂* (Sigeo Sueno)

現在 SiC には多数の多形が報告されているが、これらは熱に対する安定度からは、シンクブレンド型構造の β -SiC (3C)、ウルツァイト型構造の α -SiC (2H)、及びその他の長周期の α -SiC (6H, 15R等) の3つに大きく分類して考えられる。 β -SiC は低温型で 2000°C 以下で生成され、又安定であるが、2000°C 以上になると 4H, 6H, 15R 等の長周期多形に転移する¹⁾。但し β -SiC が 2000°C 以上でも存在し得る事を実験で確かめ²⁾、従って β -SiC は、あらゆる温度で不安定な相であるとする説もあるが、最近の研究³⁾では窒素気流中において β -SiC が、2600°C でも生成し、又安定である事が見出されたので先の実験も、不純物の影響があったのではないかと思え、 β -SiC はやはり低温相であるという見方をとりたい。2H型は、市販されている SiC 中には見当らず、又他の多形にも (11) という積層を含むものが、見出されていない。が、この事は SiC の特長の一つである。1959年、Adamsky は gaseous cracking 法により、生成温度僅か 1400°C で、2H型の合成に成功した⁴⁾。その生成温度、その他の条件より 2H型は β -SiC と同様低温で生成し、存在するものであると思われ、従って他の α -SiC とは区別して考えるべきものである。事実、2H型は他の多型とは異った点が多く、例えば形態的には、長周期多形の如く板状に成長せず、 c 軸方向に伸びた針状結晶となる。又、 c 軸の振動写真を見ると、ほとんどの結晶が (001) 方向に、散漫散乱線を引いている事より、その積層に相当の不整が考えられ、又、格子定数よりの計算では、結晶中の C 又は Si の四面体は理想値より相当ひずんでいる事⁵⁾等が挙げられる。市販の SiC は長周

* 東大理学部

期の α -SiCが、大部分であり、それらは生成の過程に於いて、 β -SiCより転移して生じたものとされり、そのほとんどは6H, 15R, 4Hで、それに僅かのより長い周期の多形を含んでいる。

β -SiCより α -SiCへの加熱転移の場合、固体-固体の直接転移は、時間的に非常に遅いと考えられり、実際の転移には β -SiCは2000°C以上で一旦昇華して改めて、 α -SiCが晶出するような気相を経る事が必要とされている⁷⁾。最近の研究⁸⁾では、2000°C以上で表面拡散が盛んとなり、それによっても α -SiCへの転移が起る事が見出されたが、何れにしてもSi又はCの層が回転を起して行なわれるような直接固体-固体間の転移はSiCの β - α 転移では報告されていない。最近の我々の研究では、2H型を1600°C 75時間加熱した場合、(001)方向への散漫散乱線が著るしくなると共に、 β -SiCの反射が生ずる事が認められた。このような転移は機構的には、原子が結晶格子の欠陥を利用して、順次移動してゆき、結局はSi又はCの層が回転したような状態を引き起すものと考えられる。このような機構による β - α 転移の問題は今後の課題として残されるが β - α 間の固体-固体間の転移の可能性を示したものと思われる。

- 1) Whitney, E.D.: Nature **199**, 278 (1963).
- 2) Scace, R.I. and Slack, G.A.: J.Chem. Phys., **30**, 1551 (1959).
- 3) Knippenberg, W.F.: Philips Res. Repts., **18**, No.3, 161.
- 4) Kawamura, T.: Min. Jour., **4**, No.5, 333 (1965).
- 5) Adamiano, A. and Staikoff, L.S.: J.Phys.Chem.Solids., **26**, 669 (1965).
- 6) Adamsky, R.F. and Merz, K.M.: Zeit. für Krist., **111**, 350 (1959).
- 7) Scace, R.I. and Slack, G.A.: Proc. Conf. Silicon Carbide, Boston, Mass., April 2-3, 1959, 24-30 (Pergamon Press).

雲母の複雑なポリタイプ

Review of Complex Mica Polytypes

武 田 弘* (Hiroshi Takeda)

雲母のポリタイプがSiCのそれと異なるところは、積重ねられる一枚の層が、対称の低い約10Åの厚さを持つものからなることである。また層を結びつけているKイオンのま

* 東大理学部