

炭化ケイ素の同定のための結晶学的データと X 線回折データの再検討

伊藤 醇一*, 岩附 正明®, 深 沢 力**

(1993 年 2 月 24 日受理)

炭化ケイ素には多数のポリタイプが存在し、通常の炭化ケイ素製品はこれらの混合物である。一方、JCPDS カードその他に記載されている炭化ケイ素の結晶学的データや X 線回折データには必ずしも一貫性がなく、実際試料との不一致も見られ、各ポリタイプの同定を困難にしている。そこで本研究では、従来の炭化ケイ素の格子定数データをできるだけ多く集めて比較し、本来変わらないはずの六方格子の a 軸長を、著者らの実験結果や文献値を参考に一定値 (3.081 Å) にして整理統一した。更に、代表的ポリタイプについて、この格子定数と原子配列データを用いて、面間隔と X 線回折強度を計算して実験値とも比較した。これによりポリタイプ間の回折図形の差が明確になり、ポリタイプの同定が容易になった。

1 緒 言

炭化ケイ素 (SiC) は六方晶系又は菱面体晶系の α 相と立方晶系の β 相とに分かれ、前者は更に層の積み重ねの組み合わせやその周期の違いにより、理論的には極めて多数のポリタイプが存在し、現在まで 100 種以上が報告されている^{1)~43)}。通常の炭化ケイ素製品はポリタイプの混合物である。

JCPDS カード^{1)~12)}、Wyckoff の著書¹³⁾その他の報告^{14)~43)}には、種々の炭化ケイ素ポリタイプの結晶学的データや粉末 X 線回折データが記載されているが、その値は必ずしも一致していない。特に同一相、同一ポリタイプのデータでも、格子定数や回折データの面間隔や相対強度の異なるものがあるが、後者の違いは計算強度と回折計やカメラによる測定強度との差、微結晶の配向の影響、測定誤差などによると思われる。又、これらのデータと実際試料の回折データとの不一致も見られ、各ポリタイプの同定やその混合物である炭化ケイ素製品の新しい研究を困難にしている。

そこで本報では、まず炭化ケイ素の格子定数に関する今までの研究データをできるだけ多く集めて比較し、問題点を明らかにした。次いでこれらのデータのうち、本来ほとんど変わらないはずの六方格子の a 軸長が異な

っていることが分かった。これは kX 単位と Å 単位との混同や測定誤差に起因していると考えられたので、これを一定値 (3.081 Å) に統一し、ポリタイプ間の結晶学的データの相互比較を容易にした。更に、主なポリタイプについて、この格子定数と原子配列データから、格子面間隔と X 線回折強度を計算して互いに比較するとともに、著者らが得た実際試料のデータとも比較し、計算値の妥当性を確認した。この格子面間隔と強度とを用いると、ポリタイプ間の回折図形の差は明確になり、ポリタイプの同定がより容易になった。

2 結晶学的データ

2.1 文献に見られる各ポリタイプの格子定数の比較

β 相の炭化ケイ素は立方晶系のもの一種類であるが、 α 相の炭化ケイ素には六方晶系と菱面体晶系の両方が多数ある。従来の研究では菱面体晶系のものについても多くは六方格子として表示されており、一部は菱面体格子と六方格子の両方で表示されたものもあり、必ずしも一定していない。そこで、炭化ケイ素に関する従来の主な研究から、原報の格子定数データをそのまま集録し、比較して Table 1 に示す。ただし、1946 年に kX 単位で表した波長には 1.00202 を乗じて Å 単位に直すことを国際的に取り決めているので、それ以前の文献値は、換算したことの記述がないものについては、Å で記載されていても kX と読み替え、Å 単位に換算した。更に、比較を容易にするため、立方晶系の β 相も含め、

* 昭和電工(株)総合技術研究所: 146 東京都大田区多摩川 2-24-25

** 山梨大学工学部: 400 山梨県甲府市武田 4-3-11

Table 1 Comparison among lattice constants data in the literatures^{a)}

Phase (crystal system)	Polytype	Cubic or rhombohedral lattice			Hexagonal lattice				Literature	
		$a_0/\text{\AA}$	α	Z	$a_h/\text{\AA}$	$c_h/\text{\AA}$	c_h/a_h	Z_h	Year	Author
β (cubic)	3C	4.358		4	3.082 ^{b)}	7.548 ^{b)}	2.449	3	1944	Thibault ²⁸⁾
		4.352		4	3.077 ^{b)}	7.538 ^{b)}	2.449	3	1948	Reuter ³⁸⁾
		4.3590		4	3.0823 ^{b)}	7.5500 ^{b)}	2.4495	3	1950	Taylor ³⁹⁾
		4.3589		4	3.0822 ^{b)}	7.5498 ^{b)}	2.4495	3	1979	JCPDS ¹⁾
α (hexa- gonal)	2H				3.0817	5.0394	1.6353	2	1950	Taylor ³⁹⁾
					3.076	5.048	1.641 ₁	2	1959	Merz ⁴⁰⁾
					3.076	5.028	1.634 ₆	2	1965	Sokhor ¹⁶⁾
					3.081	5.031	1.6329	2	1979	JCPDS ²⁾
					3.0763	5.0480	1.6409	2	1979	JCPDS ³⁾
					3.0815	5.0307	1.6325	2	1981	JCPDS ⁴⁾
	4H(III)				3.079	10.073	3.271	4	1944	Thibault ²⁸⁾
					3.082	10.066	3.266	4	1945	Zhdanov ⁴¹⁾
					3.0800	10.081	3.2731	4	1948	Lundqvist ¹⁷⁾
					3.081	10.061	3.2655	4	1979	JCPDS ⁵⁾
	6H(II)				3.079	15.109	4.907	6	1944	Thibault ²⁸⁾
					3.081	15.095	4.899	6	1945	Zhdanov ⁴¹⁾
					3.0800	15.098	4.9019	6	1948	Lundqvist ¹⁷⁾
					3.0817	15.1183	4.9058	6	1950	Taylor ³⁹⁾
					3.0806 ₅	15.1173 ₈	4.9072 ₀	6	1967	Gomes de Mesquita ¹⁸⁾
					3.073	15.08	4.9073	6	1979	JCPDS ⁶⁾
					3.0815	15.0921	4.8979	6	1981	JCPDS ⁷⁾
					3.0806	17.637	5.725 ₂	7	1965	Kuo ¹⁹⁾
					3.079	20.147 ₀	6.543	8	1952	Ramsdell ²⁰⁾
					3.0806	22.676	7.360 ₉	9	1965	Kuo ¹⁹⁾
	10H				3.079	25.18 ₄	8.179	10	1951	Ramsdell ²⁵⁾
	15H				3.0806	37.794	12.268	15	1965	Kuo ¹⁹⁾
	19H				3.079	47.84 ₉	15.54 ₀	19	1953	Ramsdell ²¹⁾
	27H				3.079	67.996	22.08 ₂	27	1958	Mitchell ²²⁾
	33H				3.079	83.097	26.99	33	1954	Mitchell ²³⁾
	36H				3.078	90.65	29.45	36	1963	Krishna ²⁴⁾
	48H				3.079	120.868	39.25	48	1954	Mitchell ²³⁾
	54H				3.079	135.976	44.16	54	1957	Verma ²⁶⁾
	55H				3.0806	138.58	44.98 ₅	55	1965	Kuo ¹⁹⁾
	66H				3.079	166.193	53.97	66	1957	Verma ²⁶⁾
	78H				3.079	196.410	63.79	78	1954	Mitchell ²³⁾
	80H				3.0806	201.57	65.432	80	1965	Kuo ¹⁹⁾
	141H				3.0806	355.26	115.32 ₂	141	1965	Kuo ¹⁹⁾
	400H				3.079	1007.2	327.1	400	1954	Mitchell ²³⁾
α (rhom- bohedral)	15R(I)	12.71 ₈	13.90 ₅	5	3.079	37.78	12.27	15	1944	Thibault ²⁸⁾
		12.730	13.896	5	3.0800	37.817	12.278	15	1948	Lundqvist ¹⁷⁾
		12.69 ₁ ^{b)}	13.90 ₇ ^{b)}	5	3.073	37.70	12.26	15	1972	JCPDS ⁸⁾
		12.69 ₁ ^{b)}	13.90 ₇ ^{b)}	5	3.073	37.70	12.2681	15	1989	JCPDS ⁹⁾
	21R(IV)	17.71 ₉	9.97	7	3.079	52.89	17.18	21	1944	Thibault ²⁸⁾
		17.68 ₃ ^{b)}	9.97 ^{b)}	7	3.073	52.78	17.18	21	1972	JCPDS ¹⁰⁾
	24R	20.23 ^{b)}	8.73 ^{b)}	8	3.0806	60.47	19.62 ₉	24	1965	Kuo ²⁷⁾
		20.24 ^{b)}	8.73 ^{b)}	8	3.082	60.49	19.62 ₇	24	1965	Gomes de Mesquita ⁴³⁾
	27R	22.735	7.77 ^{b)}	9	3.079	67.996	22.08 ₂	27	1952	Ramsdell ²⁰⁾
	33R(VI)	27.76	6.36	11	3.079	83.11	26.99	33	1944	Thibault ²⁸⁾
		27.70 ^{b)}	6.36 ^{b)}	11	3.073	82.94	26.99	33	1972	JCPDS ¹¹⁾

(continued)

	48R	40.353 ^{b)}	4.37 ₅ ^{b)}	16	3.0806	120.94	39.25 ₉	48	1965	Kuo ²⁷⁾
	51R(1)(V)	42.85 ^{b)}	4.12 ^{b)}	17	3.079	128.43	41.71	51	1947	Ramsdell ³²⁾
		42.76	4.12	17	3.073	128.17	41.710	51	1954	JCPDS ¹²⁾
	51R(2)	42.849	4.12	17	3.079	128.437	41.71	51	1952	Ramsdell ²⁰⁾
	57R	47.906 ^{b)}	3.68 ₅ ^{b)}	19	3.0806	143.62	46.62 ₁	57	1965	Kuo ²⁷⁾
		47.876 ^{b)}	3.68 ₅	19	3.078	143.53	46.63	57	1962	Krishna ³⁴⁾
	66R	55.424 ^{b)}	3.18 ^{b)}	22	3.078	166.188	53.99	66	1982	Yamamoto ³⁷⁾
	69R	57.977 ^{b)}	3.04 ₅ ^{b)}	23	3.0806	173.85	56.43 ₄	69	1965	Kuo ²⁷⁾
	75R	62.984	2.80	25	3.079	188.878	61.34	75	1952	Ramsdell ²⁰⁾
	81R	68.053 ^{b)}	2.59 ₅ ^{b)}	27	3.0806	204.09	66.25 ₀	81	1965	Kuo ²⁷⁾
	84R	70.537	2.50	28	3.079	211.543	68.70	84	1952	Ramsdell ²⁰⁾
	87R(VII)	73.05 ₃ ^{b)}	2.41 ₅ ^{b)}	29	3.079	219.099	71.16	87	1947	Ramsdell ³²⁾
	90R	75.554 ^{b)}	2.33 ₅ ^{b)}	30	3.078	226.6	73.62	90	1963	Krishna ²⁴⁾
	93R	78.127 ^{b)}	2.26 ^{b)}	31	3.0806	234.32	76.06	93	1965	Kuo ²⁷⁾
	105R	88.148 ^{b)}	2.00 ^{b)}	35	3.078	264.39	85.90	105	1964	Singh ³³⁾
	111R	93.18 ^{b)}	1.89 ^{b)}	37	3.078	279.5	90.81	111	1962	Krishna ³⁴⁾
	120R	100.74 ^{b)}	1.75 ^{b)}	40	3.079	302.17	98.13	120	1954	Mitchell ²³⁾
		100.82 ^{b)}	1.75 ^{b)}	40	3.080	302.4	98.18	120	1968	Gomes de Mesquita ³⁰⁾
α (rhombohedral)	123R	103.32 ^{b)}	1.71 ^{b)}	41	3.0806	309.91	100.60	123	1964	Kuo ²⁷⁾
	126R	105.77 ^{b)}	1.67 ^{b)}	42	3.079	317.278	103.04	126	1957	Verma ²⁶⁾
	141R	118.359	1.50	47	3.079	355.04 ₉	115.31	141	1954	Mitchell ²³⁾
	144R	120.95 ^{b)}	1.46 ^{b)}	48	3.0806	362.82	117.78	144	1965	Kuo ²⁷⁾
	147R	123.47 ^{b)}	1.43 ^{b)}	49	3.0806	370.38	120.23	147	1965	Kuo ²⁷⁾
	159R	133.55 ^{b)}	1.32 ^{b)}	53	3.0806	400.62	130.05	159	1965	Kuo ²⁷⁾
	168R	140.7 ₄ ^{b)}	1.25 ^{b)}	56	3.079	422.184	137.39	168	1954	Mitchell ²³⁾
	174R	145.6 ^{b)}	1.21 ^{b)}	58	3.079	436.7	141.83	174	1963	Wyckoff ¹³⁾
	192R	161.15 ^{b)}	1.09 ₅ ^{b)}	64	3.079	483.471	157.01	192	1953	Ramsdell ²¹⁾
	216R	181.42 ^{b)}	0.97 ₅ ^{b)}	72	3.0806	544.23	176.66	216	1965	Kuo ²⁷⁾
	231R	194.02 ^{b)}	0.91 ^{b)}	77	3.0806	582.03	188.93	231	1965	Kuo ²⁷⁾
	339R	284.72 ^{b)}	0.62 ^{b)}	113	3.0806	854.14	277.26	339	1965	Kuo ²⁷⁾
	393R	329.87	0.53	131	3.079	989.60 ₄	321.3 ₈	393	1954	Mitchell ²³⁾
	417R	350.5 ^{b)}	0.50 ₅ ^{b)}	139	3.0806	1050.7	341.0 ₇	417	1964	Kuo ³⁶⁾
	453R	380.4 ^{b)}	0.46 ₅ ^{b)}	151	3.0806	1141.4	370.5 ₁	453	1964	Kuo ³⁶⁾
	513R	430.9 ^{b)}	0.41 ^{b)}	171	3.0806	1292.6	419.5 ₉	513	1965	Kuo ²⁷⁾
	1041R	874.3 ^{b)}	0.20 ^{b)}	347	3.0806	2622.8	851.39	1041	1965	Kuo ²⁷⁾
	1200R	1007.2 ^{b)}	0.17 ₅ ^{b)}	400	3.079	3021.69	981.3	1200	1954	Mitchell ²³⁾

a) Kuo²⁷⁾ reported also the data of the following polytypes on the base of $a_h = 3.0806 \text{ \AA}$ and $c_h/Z_h = 2.5195 \sim 2.5197 \text{ \AA}$: 26H, 31H, 42H, 64H, 72H, 81H, 96H, 97H, 106H, 120H, 201H and 210H; 45R, 60R, 78R, 99R, 105R, 108R, 111R, 117R, 150R, 153R, 213R, 237R, 243R, 249R, 264R, 267R, 270R, 279R, 282R, 318R, 321R, 333R, 354R, 384R, 459R, 498R, 522R, 636R, 654R, 696R, 831R and 987R. b) Values calculated by the authors.

すべて六方格子としての格子定数 (a_h , c_h), 軸比 c_h/a_h 及び六方単位格子に含まれる SiC 数 (Z_h) を示すとともに, 菱面体晶系のものについては菱面体格子としての値 (a_o , α , Z) を, 原報にないものでも換算して示した。

2・2 格子定数 a_h の統一と c_h の補正

六方格子の格子定数 a_h を決める Si-C の結合距離と結合角は, SiC 網面の積み重なり方によって, 通常の X 線回折計で測定できるほど変わるとは考え難い。従って, どのポリタイプでも測定値はほとんど同じ値を示すはずである。しかし, Table 1 の a_h の値を見ると,

3.073 Å から 3.0823 Å までのばらつきがみられる。これらのうち, 比較的最近の多くの JCPDS カード^{6)8)~12)}の a_h が 3.073 Å として記載されている。このようなデータ (すなわち, $a_h = 3.073 \text{ \AA}$) の出所をさかのぼると, kX 単位を Å 単位と混同したものと推定され, kX から Å 単位への換算係数 1.00202 を乗じた 3.079 Å であると解釈してよいと思われた。それでもなお, 3.076 Å から 3.0823 Å までの値が存在するが, これらの研究をした時代では特別な精密測定をしないかぎり, 試料位置や装置の調整のずれなどにより, $\pm 0.004 \text{ \AA}$ 程度までの誤差が生じ得ることから, 誤差範囲とも考えられる。以上に述べたことから, a_h の値は一つの値に統一してよいと

Table 2 Corrected lattice constants of polytypes of silicon carbide and mean distance between layers

Phase (crystal system)	Polytype	Cubic or rhombohedral lattice			Hexagonal lattice			Mean distance between layers/Å
		$a_{0c}/\text{Å}$	α	Z	$a_{hc}/\text{Å}$	$c_{hc}/\text{Å}$	Z_h	
β (cubic)	3C	4.357		4	3.081	7.547	3	2.516
	2H				3.081	5.055	2	2.528
					3.081	5.038	2	2.519
					3.081	5.030	2	2.515
	4H(III)				3.081	10.085	4	2.521
					3.081	10.061	4	2.515
	6H(II)				3.081	15.120	6	2.520
					3.081	15.103	6	2.517
					3.081	15.090	6	2.515
	7H				3.081	17.639	7	2.520
	8H				3.081	20.16	8	2.520
	9H				3.081	22.67	9	2.520
	10H				3.081	25.20	10	2.520
	15H				3.081	37.79	15	2.520
	19H				3.081	47.88	19	2.520
	27H				3.081	68.04	27	2.520
	33H				3.081	83.14	33	2.520
	36H				3.081	90.74	36	2.521
	48H				3.081	120.94	48	2.520
	54H				3.081	136.06	54	2.520
	55H				3.081	138.60	55	2.520
α (hexagonal)	66H				3.081	166.29	66	2.520
	78H				3.081	196.53	78	2.520
	80H				3.081	201.6	80	2.520
	141H				3.081	355.3	141	2.520
	400H				3.081	1007.9	400	2.520
	15R(I)	12.72 ₆	13.90 ₅	5	3.081	37.80	15	2.520
	21R(IV)	17.73 ₁	9.97	7	3.081	52.92	21	2.520
	24R	20.23	8.73	8	3.081	60.48	24	2.520
	27R	22.74	7.76 ₅	9	3.081	68.03	27	2.520
	33R(VI)	27.78	6.36	11	3.081	83.15	33	2.520
	48R	40.36	4.37 ₅	16	3.081	120.96	48	2.520
	51R(1)(V)	42.87	4.12	17	3.081	128.50	51	2.520
	51R(2)	42.88	4.12	17	3.081	128.51	51	2.520
	57R	47.91	3.68 ₅	19	3.081	143.64	57	2.520
	66R	55.48	3.18	22	3.081	166.35	66	2.520
	69R	57.99	3.04 ₅	23	3.081	173.87	69	2.520
	75R	63.02	2.80	25	3.081	188.98	75	2.520
	81R	68.06	2.59 ₅	27	3.081	204.1	81	2.520
	84R	70.58	2.50	28	3.081	211.6	84	2.519
	87R(VII)	73.10	2.41 ₅	29	3.081	219.2	87	2.520
	90R	75.62	2.33 ₅	30	3.081	226.8	90	2.520
α (rhombohedral)	93R	78.14	2.26	31	3.081	234.4	93	2.520
	105R	88.24	2.00	35	3.081	264.7	105	2.521
	111R	93.27	1.89	37	3.081	279.8	111	2.521
	120R	100.81	1.75	40	3.081	302.4	120	2.520
	123R	103.34	1.71	41	3.081	310.0	123	2.520
	126R	105.75	1.67	42	3.081	317.5	126	2.520
	141R	118.43	1.49	47	3.081	355.2	141	2.519
	144R	120.97	1.46	48	3.081	362.8	144	2.520
	147R	123.49	1.43	49	3.081	370.4	147	2.520

(continued)

$\alpha(\text{rhombohedral})$	159R	133.57	1.32	53	3.081	400.7	159	2.520
	168R	141.10	1.25	56	3.081	423.3	168	2.519
	174R	146.16	1.21	58	3.081	437.0(438.5)	174	2.511(2.520)
	192R	161.25	1.09 ₅	64	3.081	483.7	192	2.519
	216R	181.45	0.97 ₅	72	3.081	544.4	216	2.520
	231R	194.95	0.91	77	3.081	582.1	231	2.520
	339R	284.8	0.62	113	3.081	854.3	339	2.520
	393R	330.0	0.53 ₅	131	3.081	990.1	393	2.519
	417R	350.5	0.50 ₅	139	3.081	1050.9	417	2.520
	453R	380.4	0.46 ₅	151	3.081	1141.5	453	2.520
	513R	431.0	0.41	171	3.081	1292.7	513	2.520
	1041R	874.4	0.20	347	3.081	2623.1	1041	2.520
	1200R	1007.9	0.17 ₅	400	3.081	3023	1200	2.519

思われる. Table 1 の比較的新しいデータでは, a_h は 3.081 Å 前後の値が多く, 著者らの測定でも, 3.081 Å \pm 0.001 Å の値が得られた. そこで本報では, a_h の統一した値 (a_{hc}) として, 3.081 Å を採用することとした.

同様に, c_h についても長さの単位の混同, 試料位置や装置の調整のずれなどから異なった値が生じていると思われる. しかし, 軸比 c_h/a_h の値は長さの単位によらず, 又試料位置や装置の調整のずれなどによる誤差もある程度打ち消されるので, 信頼性が高いと考えられる.

しかし実際, Table 1 のデータを見ると, c_h がかなり異なっても c_h/a_h は近い値をもつデータがある一方, 2H, 4H 及び 6H ポリタイプでは, 同じポリタイプでも c_h/a_h の異なるデータも幾つかある. そこで, 各ポリタイプの c_h/a_h の異なるデータについて, c_h の補正值 c_{hc} を式(1)により計算して, a_{hc} とともに Table 2 に示す.

$$c_{hc} = a_{hc} \times (c_h/a_h) = 3.081 \times (c_h/a_h) \quad (1)$$

2H, 4H 及び 6H ポリタイプの c_{hc} の値には有意な差があることが分かった. これは c_{hc} を積層の繰り返し数 (Z_h に等しい) で割った平均層間隔が異なることを示し, 興味あることと思われたので, 次に更に詳しく検討した.

2・3 平均層間隔

各ポリタイプの平均層間隔を c_h/Z_h として計算し, Table 2 第 9 欄に示した. 立方格子 (a_o) を六方格子 (a_h, c_h) に変換したとき, $a_h = a_o/\sqrt{2}$ であり, $c_h = \sqrt{3} a_o$ に 3 層含まれることから, 立方晶の β 相 (3C) の平均層間隔は a_{hc} の値を用いて 3.081 Å $\times\sqrt{2/3}$ = 2.516 Å になる. 一方, 六方晶のウルツ鉱型構造である 2H タイプの平均層間隔は, 3C とほぼ同じ

2.515~2.516 Å の他に, 2.519 Å と 2.528 Å のデータがあり, 4H タイプでも 2.515 Å の他に 2.521 Å があり, 6H タイプでは 2.515 Å から 2.520 Å まで分布していることが分かった. 又, その他のポリタイプではごく一部を除き六方晶系, 菱面体晶系を含め, 約 2.520 Å で, ほぼ一定であった. なお, 文献値から計算した 174R の平均層間隔は 2.511 Å であるが, 立方晶的積層より更に小さいのは異常と考えられる. 他の多くのポリタイプと同じ 2.520 Å として補正格子定数 c_{hc} を求めると 483.5 Å となり, このほうが文献からの換算値 437.0 Å より信頼性が高いように思われる.

このように, 立方晶的積層 (3C) より 0.004~0.012 Å (約 0.2~0.5%) も層間隔が広いことは測定誤差のみによるとは考えにくい. 炭化ケイ素では立方晶的積層と六方晶的積層の両方を取り得ることから積層不整ができやすく, その存在が報告されている⁴⁴⁾⁴⁵⁾. 従って, これらの平均層間隔の有意な差が見られることは積層不整によると思われる. すなわち, 積層不整がない場合には層間隔は 2.516 Å であるが, 積層不整を含む場合にはより大きな値をとると考えると説明しやすい.

以上の考え方が正しければ, 平均層間隔は積層不整の尺度となり, 今後積層不整など炭化ケイ素の詳細な研究に役立つものと思われる.

2・4 各ポリタイプの積層周期と部分六方晶性

代表的なポリタイプの積層周期について, Zhdanov¹⁴⁾, Wells¹⁵⁾, Wyckoff¹³⁾ の各表記法を用い, Table 3 に比較して示した. Wells の表記による a, b は Si-C-Si-C-網面の表裏の関係にあり, aaa 又は bbb は立方晶的積層であり, ab は六方晶的積層である. この表記法の場合, 繰り返し周期の長いものでは非常に煩雑なため, ここでは便宜上繰り返し数を添え字で示して簡略化した. 又, Wyckoff の表記法では, C は立方晶的

Table 3 Stacking sequence and proportion of hexagonal stacking in polytypes of silicon carbide

Phase (crystal system)	Polytype	Stacking sequence			Proportion of hexagonal stacking, x_h
		Zhdanov (1946)	Wells (1950)	Wyckoff (1963)	
β (cubic)	3C		a_3	CCC	0.000
	2H	11	ab	HH	1.000
	4H	22	a_2b_2	CHCH	0.500
	6H	33	a_3b_3	CCHCCH	0.333
α (hexagonal)	8H	44	a_4b_4	CCCHCCCH	0.250
	10H	3322	$a_3b_3a_2b_2$	$(CCH)_2(CH)_2$	0.400
	19H	$(32)_322$	$(a_3b_2)_3a_2b_2$	$(CCHCH)_3(CH)_2$	0.421
	27H	$(23)_3(33)_2$	$(a_2b_3)_3(a_3b_3)_2$	$(CHCCH)_2CH(CCH)_5$	0.370
	36H	$(33)_234(33)_232$	$(a_3b_3)_2a_3b_4(a_3b_3)_2a_3b_2$	$(CCH)_5C(CCH)_6CH$	0.314
	15R	$[32]_3$	$[a_3b_2]_3$	$[CCHCH]_3$	0.400
	21R	$[43]_3$	$[a_4b_3]_3$	$[C(CCH)_2]_3$	0.286
	24R	$[53]_3$	$[a_5b_3]_3$	$[CC(CCH)_2]_3$	0.250
	27R	$[3222]_3$	$[a_3b_2a_2b_2]_3$	$[CCH(CH)_3]_3$	0.444
	33R	$[3332]_3$	$[a_3b_3a_3b_2]_3$	$[(CCH)_3CH]_3$	0.364
α (rhombo- hedral)	51R(1)	$[(33)_232]_3$	$[(a_3b_3)_2a_3b_2]_3$	$[(CCH)_5CH]_3$	0.353
	51R(2)	$[32(22)_3]_3$	$[a_3b_2(a_2b_2)_3]_3$	$[CCH(CH)_7]_3$	0.471
	57R	$[(33)_234]_3$	$[(a_3b_3)_2a_3b_4]_3$	$[C(CCH)_6]_3$	0.317
	66R	$[(23)_2(33)_2]_3$	$[(a_2b_3)_2(a_3b_3)_2]_3$	$[CHC(CH)_2(CCH)_5]_3$	0.364
	69R	$[(33)_332]_3$	$[(a_3b_3)_3a_3b_2]_3$	$[(CCH)_7CH]_3$	0.348
	75R	$[(32)_2(23)_3]_3$	$[(a_3b_2)_2(a_2b_3)_3]_3$	$[(CCHCH)_2(CHCCH)_3]_3$	0.400
	84R	$[(23)_2(33)_3]_3$	$[(a_2b_3)_2(a_3b_3)_3]_3$	$[(CHCCH)_2(CCH)_6]_3$	0.357
	87R	$[(33)_432]_3$	$[(a_3b_3)_4a_3b_2]_3$	$[(CCH)_9CH]_3$	0.345
	105R	$[(33)_532]_3$	$[(a_3b_3)_5a_3b_2]_3$	$[(CCH)_{11}CH]_3$	0.343
	111R	$[(33)_534]_3$	$[(a_3b_3)_5a_3b_4]_3$	$[C(CCH)_{12}]_3$	0.324
	120R	$[32(22)_532233]_3$	$[a_3b_2(a_2b_2)_5a_3b_2a_2b_2a_3b_3]_3$	$[(CH)_{11}CCH(CH)_3(CCH)_3]_3$	0.450
	123R	$[(33)_632]_3$	$[(a_3b_3)_6a_3b_2]_3$	$[(CCH)_{13}CH]_3$	0.341
	141R	$[(33)_732]_3$	$[(a_3b_3)_7a_3b_2]_3$	$[(CCH)_{15}CH]_3$	0.341
	147R	$[(3332)_432]_3$	$[(a_3b_3a_3b_2)_4a_3b_2]_3$	$[(CH)_3CH)_4CCHCH]_3$	0.367
	159R	$[(33)_832]_3$	$[(a_3b_3)_8a_3b_2]_3$	$[(CCH)_{17}CH]_3$	0.340
	174R	$[4(33)_35(33)_5]_3$	$[a_4(b_3a_3)_3b_5(a_3b_3)_5]_3$	$[C(CCH)_7CCC(CCH)_{11}]_3$	0.310
	231R	$[(33)_{12}32]_3$	$[(a_3b_3)_{12}a_3b_2]_3$	$[(CCH)_{25}CH]_3$	0.338

積層を、H は六方晶的積層を表している。この Wyckoff の積層表記に明りように示されているように、各ポリタイプは立方晶的積層の C の部分と六方晶的積層の H の部分とから成り立っていると考えることができる。ここで、部分六方晶性 x_h を各ポリタイプの中の H の割合と定義すると、

$$x_h = \text{H の数} / (\text{C の数} + \text{H の数}) = \text{H の数} / Z_h \quad (2)$$

各ポリタイプについて、この値を計算して Table 3 最右欄に示した。 x_h は立方晶の 3C では 0、ウルツ鉱型六方晶である 2H では 1 であり、他のポリタイプでは 0.25~0.5 である。

2・5 部分六方晶性と平均層間隔及び積層不整との関係

部分六方晶性 x_h と平均層間隔との関係を Fig. 1 に示す。 $x_h=0$ の β 相 (3C) には四つのデータがあったが、 a_h を統一した結果、平均層間隔はいずれも 2.516 Å になった。 x_h が大きいほうが平均層間隔が広がる傾向があって、そのばらつきが大きくなることを示していると言える。このような関係は製造条件、徐冷などによって影響されると思われ、更に詳細な検討を要するが、六方晶的積層では積層不整ができやすいことを示唆しているように思われる。

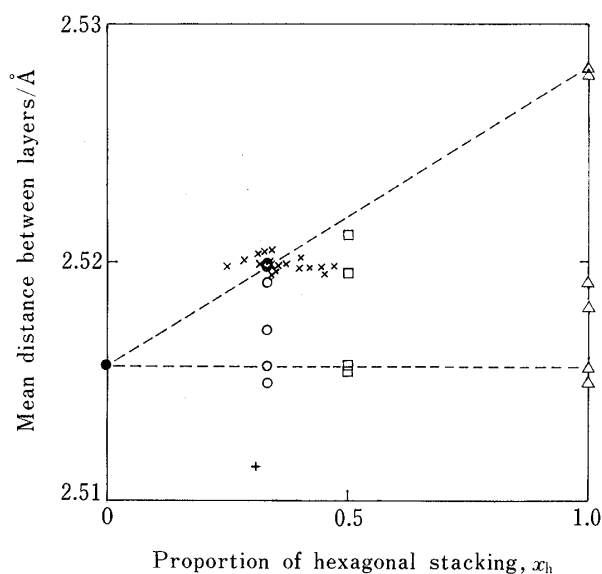


Fig. 1 Relationship between the proportion of hexagonal stacking (x_h) and mean distance between layers

●: 3C, △: 2H, □: 4H, ○: 6H, +: 174R, ×: other polytypes

3 X 線回折データの比較

3.1 JCPDS カードによる回折データの比較

JCPDS カードに記載されている炭化ケイ素ポリタイプ 3C, 2H, 4H, 6H, 15R, 21R, 33R 及び 51R につ

いて各回折線の面間隔, $\text{Cu K}\alpha_1$ 線 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) に対する回折角及び相対強度のデータを, 格子定数と共に比較して Table 4 に示す. この表では, ポリタイプの間の関連する回折線が必ずしも同じ位置に並ばなかったり, 異なるはずの回折線が同じ位置になったりして, 実際試料中に共存しているポリタイプの同定を困難にしていることが分かる.

3.2 主なポリタイプの面間隔と強度の計算

そこで, 代表的なポリタイプについて, Table 2 に示した補正格子定数の値を用いて, 面間隔と $\text{Cu K}\alpha_1$ 線に対する回折角を算出した. このうち, 2H, 4H, 6H ポリタイプについては, それぞれ 2 種の a_h の値を用いた. 更に, Wyckoff¹³⁾ の原子配列データを用いて, 回折線の強度を次のように計算した. 積分回折強度 I は式 (3) で表される.

$$I = K \cdot |F|^2 \cdot (\text{LP}) \cdot mAV \cdot e^{-2M} / v_c^2 \quad (3)$$

ここで, K は物理定数, 入射 X 線強度, X 線回折計の光学半径などで決まる定数, F は構造因子, $(\text{LP}) = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$ はローレンツ偏光因子, m は多重度因子, A は吸収因子, V は試料の照射体積, e^{-2M} は温度因子, v_c は単位格子の体積である. 通常の X 線回折計を用いる場合, 試料の線吸収係数を μ とすると, $A = 1/(2\mu)$ となり, 吸収因子は回折角に依存しない. 炭化ケイ素ポリタイプ間の比較を行う場合に

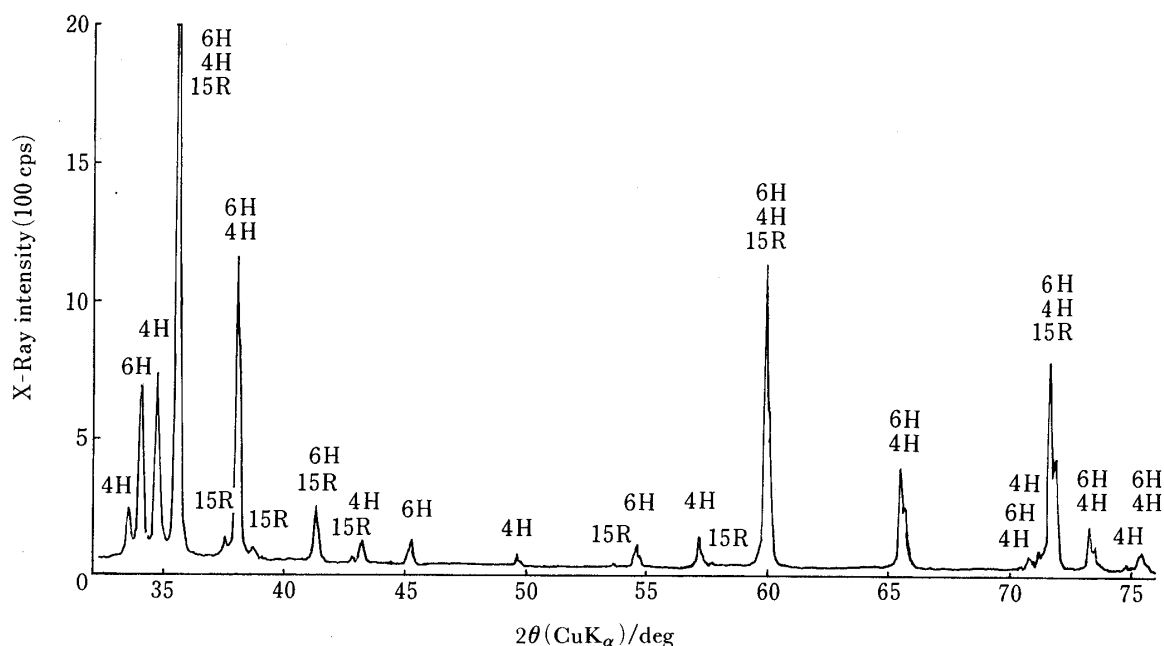


Fig. 2 X-Ray diffraction pattern of silicon carbide abrasive grains (C#3000)

(3) Representative polytypes of rhombohedral system (α -SiC)									
15R(I)					33R(VI)				
hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$
201	1.29	73.32	20	11	73.34	1.2897	73.34	10	73.34
004	1.26	75.37	20*	2	75.53	1.2577	75.53	2	75.51
004				4	81.60	1.1787	81.60	4	
202	1.18	81.50	10	4					
* Lines correspond to β -SiC									
(3) Representative polytypes of rhombohedral system (α -SiC)									
15R(I)					33R(VI)				
hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$
101	2.65	33.66	40	48	33.73	2.6547	33.73	104	2.63
012				104	33.99	2.6351	33.99	105	2.60
104	2.58	34.74	80	78	35.01	2.5611	35.01		2.57
0015	2.51	35.74	80	100	35.69	2.5133	35.69		2.53
015				107	35.75	2.5095	35.75		2.51
107	2.40	37.44	70	68	37.67	2.3859	37.67		2.48
107									2.42
018	2.32	38.78	60	42	38.83	2.3173	38.83		2.36
1010	2.19	41.18	10						2.34
1010									2.21

0 1 11 0 1 11	2.11	42.82	30	2.1020	42.99	23	0 1 26	2.09	43.25	20	2.03	44.60	10
1 0 13 0 1 17 0 1 17	1.97	46.03	10	1.7036	53.76	19	1 0 28	2.00	45.30	20	1.98	45.79	10
0 1 20 1 1 0	1.54	60.02	100	1.5382 1.5365	60.10 60.17	86	0 1 38	1.69	54.23	20	1.70	53.88 54.23	<10 10
1 0 19	1.59	57.95	60	1.5907	57.93	27	1 0 40	1.64	56.02	20	1.65	55.66	10
0 1 22 1 0 22	1.444	64.47	60	1.4407	64.64	32	1 0 46	1.497	61.93	10	1.46	63.68	<10
0 1 23 0 1 23	1.398	66.87	40	1.3956	67.00	24	0 1 50	1.410	66.22	30	1.41	66.22	20
0 2 4 1 0 25 1 1 15	1.320	71.40	20	1.3120 1.3109	71.90 71.97	55	1 0 55	1.313	71.84	70	1.31	72.03	50
2 0 5 0 2 7	1.297	72.86	20	1.3104	72.00	13	0 1 56 0 2 16	1.291	73.26	10	1.30	72.67	10
0 2 7 2 0 8	1.281	73.92	20	1.2918	73.21	13					1.29	73.32	10

$00\overline{30}$ }	1.257	75.58	20	1.2566	75.61	6	$00\overline{42}$	1.259	75.44	30	$00\overline{66}$ }	1.260	75.37	30	1.26	75.37	10
$02\overline{10}$ }				1.2547	75.75						$02\overline{22}$						
$20\overline{11}$	1.246	76.37	10				$01\overline{38}$	1.229	77.62	10					1.25	76.08	10
$20\overline{17}$	1.143	84.87	10												1.21	79.07	<10
															1.14	85.01	10
															1.13	85.94	<10
$02\overline{19}$	1.106	88.28	30	1.1051	88.38	5	$20\overline{26}$	1.114	87.49	10					1.10	88.89	10
											$02\overline{43}$ }	1.091	89.82	20			
$20\overline{20}$	1.089	90.03	20				$02\overline{28}$	1.089	90.03	20	$20\overline{44}$				1.09	89.93	10
							$20\overline{29}$	1.076	91.43	20	$01\overline{71}$ }						
											$02\overline{46}$	1.072	91.86	10	1.07	92.09	<10

Table 5 Comparison among diffraction lines of polytypes of silicon carbide which were calculated in this study as $a_h = 3.081 \text{ \AA}$

(1) Representative polytypes of cubic and hexagonal systems																
3C($c_h=7.547\text{ \AA}$)					2H($c_h=5.055[5.030]\text{ \AA}$)					4H($c_h=10.085[10.061]\text{ \AA}$)					6H($c_h=15.120[15.090]\text{ \AA}$)	
hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$	$2\theta/\text{deg}$	I/I_1	
				100	2.668	33.56	65(57)	100	2.668	33.56	22(14)	101	2.628 [2.627]	34.09 [34.10]	33(33)	
								101	2.579 [2.579]	34.75 [34.76]	89(60)					
				002	2.528 [2.515]	35.49 [35.67]	45(40)	004	2.521 [2.515]	35.58 [35.67]	60(40)	006 } 102 }	2.518 [2.515]	35.63 [35.67]	100(100)	
111	2.515	35.66	100(438)	101	2.360 [2.357]	38.11 [38.15]	100(89)	102	2.358 [2.357]	38.13 [38.15]	100(67)	103	2.358 [2.357]	38.13 [38.15]	40(40)	
200	2.178	41.42	14 (62)									104	2.180 [2.178]	41.39 [41.41]	17(17)	
								103	2.090 [2.088]	43.25 [43.30]	19(13)					
				102	1.8349 [1.8301]	49.64 [49.78]	26(23)	104	1.8325 [1.8302]	49.71 [49.78]	8.6(5.7)	105	2.0008 [1.9990]	45.29 [45.33]	6.2(6.2)	
												107	1.6788 [1.6768]	54.62 [54.69]	7.7(7.7)	

NII-Electronic Library Service

1013	1.9659	46.13	1.5(0.9)	0117	2.026	44.69	3.5(2.8)	1028	1.9848	45.67	4.5(2.9)	1043	1.9903	45.54	4.3(2.9)
								0129	1.9533	46.45	1.4(0.9)	0144	1.9699	46.04	1.5(1.0)
0114	1.8979	47.89	1.5(0.9)	1019	1.9268	47.13	1.1(0.9)								
1016	1.7688	51.63	1.6(1.0)	0123	1.7425	52.47	1.3(1.0)	1037	1.7189	53.25	1.7(1.1)				
0117	1.7082	53.61	5.7(3.4)									1058	1.7045	53.73	1.8(1.2)
				1025	1.6583	55.35	4.5(3.5)	0138	1.6920	54.16	5.5(3.6)	0159	1.6872	54.33	5.3(3.5)
				0126	1.6183	56.85	6.3(5.0)	1040	1.6398	56.03	4.5(2.9)	1062	1.6534	55.53	3.4(2.3)
1019	1.5949	57.76	19 (11)					1043	1.5658	58.94	12 (7.5)	1064	1.6043	57.39	1.3(0.9)
0120	1.5407	59.99	75 (45)	1028	1.5409	59.99	62 (49)	0144	1.5408	59.99	72 (47)	1067	1.5573	59.29	11 (7.1)
110				110				110				0168			
				0129	1.5063	61.51	9.5(7.5)	1046	1.4965	61.96	3.5(2.3)	110	1.5408	59.99	71 (47)
1022	1.4446	64.45	23 (14)	1031	1.4380	64.78	8.7(6.9)	1049	1.4319	65.09	16 (10)	1070	1.5124	61.24	2.7(1.8)
								0150	1.4113	66.16	14 (9.3)				
0123	1.3990	66.80	19 (11)	0132	1.4057	66.46	7.6(6.0)					1076	1.4282	65.28	14 (9.3)
								0153	1.3524	69.44	1.8(1.2)	0177	1.4149	65.97	13 (8.8)

は μ は等しく、 A 及び V は一定と見なせる。又、温度因子は高角の回折線の強度を低下させるが、ポリタイプ間で温度因子の差はほとんどないと考えられることから、ここでは一定とした。更に、炭化ケイ素ポリタイプ間では、 a_h は等しいから、 v_c は c_h に、ひいては Z_h に比例すると見なせる。なお、積層不整は関係する回折線のピーク強度を低下させ、幅を広くするが、積分強度への影響は小さいと考えられる。従って、回折強度は式(4)で与えられる。

$$I = K' \cdot |F|^2 \cdot (m/Z_h^2) (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta) \quad (4)$$

以上の計算結果を Table 5 に示す。回折強度は各ポリタイプの最強線の強度を 100 とした相対強度のほか、6H ポリタイプの最強線を 100 としたときのポリタイプ間の相対強度も () 内に示した。

3・3 実際試料中のポリタイプの同定

銅管球を装着した X 線回折計を用いて通常の条件で測定した炭化ケイ素砥粒 C#3000 の X 線回折図形を Fig. 2 に示す。これには主成分と考えられる 6H と 4H のポリタイプによるピークの他に若干の弱いピークが認められる。例えば、 37.57° のピークがどのポリタイプのものかは Table 4 の JCPDS カードのデータからは回折角の一致する回折線が見つからず、直ちには決められない。しかし、Table 5 によれば、15R ポリタイプの (107) 回折線に一致することが直ちに分かった。同様に 53.62° と 57.77° のピークも Table 4 では一致する回折線が見つからなかったが、Table 5 では 15R と一致した。従って、Table 5 によれば、これらのピークは 15R によるものと容易に同定できることが分かった。又、6H (107) と 4H (105) 回折線の回折角がそれぞれ 54.62° , 57.21° であったことから、この試料中の 6H と 4H ポリタイプは共に層間隔が広い $c_h = 15.120 \text{ \AA}$ と 10.085 \AA のものにほぼ一致することが分かった。

更に、炭化ケイ素砥粒 GC#3000 の X 線回折図形でも、主成分の 6H ポリタイプの他に、同様に微量の 4H と 15R が容易に同定できた。又、これらの回折図形における各ポリタイプ回折線の積分強度比も計算結果と大体一致した。

以上のことから、本研究で計算した Table 5 の X 線回折データでは、異なるポリタイプ間の回折角の差が実際に近く示されていて同定が容易になるとともに、回折強度についてもポリタイプ間の相互比較ができ、炭化ケイ素ポリタイプの研究に有用であると思われる。

文 献

- 1) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 29-1129 (1979).
- 2) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 29-1126 (1979).
- 3) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 29-1130 (1979).
- 4) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 31-1231 (1981).
- 5) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 29-1127 (1979).
- 6) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 29-1131 (1979).
- 7) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 31-1232 (1981).
- 8) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 22-1301 (1972).
- 9) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 39-1196 (1989).
- 10) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 22-1319 (1972).
- 11) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 22-1316 (1972).
- 12) JCPDS: Powder Diffraction File, No. 4-0756 (1954).
- 13) W. G. Wyckoff: "Crystal Structure", 2nd ed., Vol. 1, p. 113 (1963), (Interscience Publishers, New York).
- 14) G. S. Zhdanov, Z. V. Minervina: *Comptes Rendus (Doklady) Acad. Sci. U. R. S. S.*, **48**, 182 (1945).
- 15) A. F. Wells: "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., p. 788 (1975), (Oxford University Press, London).
- 16) M. I. Sokhor, V. P. Glukhov: *Sov. Phys. Crystal.*, **10**, 341 (1965).
- 17) D. Lundqvist: *Acta Chem. Scand.*, **2**, 177 (1948).
- 18) A. H. Gomes de Mesquita: *Acta Crystallogr.*, **23**, 610 (1967).
- 19) C.-L. Kuo: *Acta Phys. Sinica*, **21**, 161 (1965).
- 20) L. S. Ramsdell, J. A. Kohn: *Acta Crystallogr.*, **5**, 215 (1952).
- 21) L. S. Ramsdell, R. S. Mitchell: *Am. Mineral.*, **38**, 56 (1953).
- 22) R. S. Mitchell, N. Barakat, E. M. E. Shazly: *Z. Krist.*, **111**, 63 (1958).
- 23) R. S. Mitchell: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1977 (1954).
- 24) P. Krishna, A. R. Verma: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A272**, 490 (1963).
- 25) L. S. Ramsdell, J. A. Kohn: *Acta Crystallogr.*, **4**, 111 (1951).
- 26) A. R. Verma: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A240**, 462 (1957).
- 27) C.-L. Kuo: *Acta Phys. Sinica*, **21**, 1089 (1965).
- 28) N. W. Thibault: *Am. Mineral.*, **29**, 249, 327 (1944).
- 29) C. Frondel, U. B. Marvin: *Nature (London)*, **214**, 587 (1967).

- 30) A. H. Gomes de Mesquita: *Acta Crystallogr.*, **B24**, 1461 (1968).
- 31) C.-L. Kuo: *Sci. Sinica* (Peking), **13**, 1773 (1964).
- 32) L. S. Ramsdell: *Am. Mineral.*, **32**, 64 (1947).
- 33) G. Singh, A. R. Verma: *Acta Crystallogr.*, **17**, 49 (1964).
- 34) P. Krishna, A. R. Verma: *Acta Crystallogr.*, **15**, 383 (1962).
- 35) T. Tomita: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15**, 99 (1960).
- 36) C.-L. Kuo: *Acta Phys. Sinica*, **20**, 444 (1964).
- 37) A. Yamamoto, Z. Inoue: *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1703 (1982).
- 38) B. Reuter, H. Knoll: *Naturwiss.*, **34**, 372 (1948).
- 39) A. Taylor, D. S. Laidler: *Brit. J. Appl. Phys.*, **1**, 174 (1950).
- 40) K. M. Merz, R. F. Adamsky: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 250 (1959).
- 41) G. S. Zhdanov, Z. Minervina: *Acta Physicochim. URSS*, **20**, 386 (1945).
- 42) A. Taylor, R. M. Jones: *Progr. Abstr. Am. Cryst. Assn. Ann. Meet, June 1958, Milwaukee, Wisc.*, p. 53 (1958); *Str. Rept.*, **22**, 219 (1958).
- 43) A. H. Gomes de Mesquita: *Acta Crystallogr.*, **18**, 128 (1965).
- 44) U. S. Ram, G. Singh: *J. Cryst. Growth*, **32**, 197 (1976).
- 45) S. Shinozaki, K. R. Kinsman: *Acta Metall.*, **26**, 769 (1978).



Reinvestigation of crystallographic data and X-ray diffraction data of silicon carbide for polytype identification purposes. Jun'ichi ITO*, Masaaki IWATSUKI and Tsutomu FUKASAWA** (*General Technical Research Laboratory, Showa Denko K. K., 2-24-60, Tamagawa, Ota-ku, Tokyo 146; **Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400)

Ordinary products of silicon carbide are mixtures of the polytypes, consisting of the β -phase of the cubic system and many kinds of α -phase of both the hexagonal and rhombohedral systems. In addition, their crystallographic and X-ray diffraction data lack consistency among important literatures, such as JCPDS files and Wyckoff's book. These factors have, so far, made the study of silicon carbide difficult. In this paper, many data of the lattice constants collected from the literature are compared and discussed. The a -axis length of hexagonal lattices, which should be constant, was standardized as 3.081 Å in consideration of experimental results by the authors and the values in the literature. The c -axis lengths were corrected using the standardized a -value and c/a axis ratios in the literature. Furthermore, interplanar spacings and intensities of diffraction lines were calculated using the standardized and corrected lattice constants and atomic position data. The results were compared with each other and with data of real samples measured by the authors. The present study makes the identification and study of the polytypes easy.

(Received February 24, 1993)

Keyword phrases

identification of polytypes of silicon carbide; X-ray diffraction data; crystallographic data.