に初期値と最終値との差が大きく、したがって実測の密度から離れた密度を与える構造に変わり、六方密充てんモデルが硫酸リチウム融体の最適モデルとは考えにくいことを示した。また、カーブフィッティングをよくするために各原子間距離を独立に変化させたために S-O 原子間距離は短くなるが S-S 原子間距離は長くなるなど 3 次元的な個々の原子の配置を考慮すると不合理な点も認められる。一方、ルチル型充てんは密度から計算した仮想的な格子定数に基づいて求めた原子間距離を用い、それらの温度因子だけを最小 2 乗法で精密化し、実測の $S \cdot i(S)$ 曲線とよく一致するパラメーターを得た。Li 原子は 3 個の SO_4 に囲まれ、2 個の SO_4 と頂点を共有し、1 個の SO_4 と稜を共有する。 SO_4 は 6 個の Li 原子に囲まれている。このようなルチル型充てん構造が硫酸リチウム融体中で最も多く存在すると結論する。Li 原子が 4 個の SO_4 に囲まれる CaF_2 型充てん構造は Li 原子のイオン半径が小さいために、硫酸ナトリウムや硫酸銀融体中に認められたように頻繁には存在しないであろう。著者らは Ohno らが提案した六方密充てんモデルや CaF_2 型充てんモデルのような硫酸リチウム融体の構造を完全に否定してしまうものではない。一義的なモデルで結論できないのは融体の構造に周期性がないこと、したがって多様な構造が共存することから当然のことである。

謝 辞 本研究の計算に関し、東京工業大学 情報処理センターの M-180 コンピューターを使用することができたことを感謝する。

文 献

- 1) H. Ohno and K. Furukawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **74**, 795 (1978).
- 2) K. Okada, M. Miyake, S. Iwai, H. Ohno and K. Furukawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1141 (1978).
- 3) M. Miyake, K. Okada, S. Iwai, H. Ohno and K. Furukawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 1169 (1979).
- 4) H. Morikawa, M. Miyake, K. Okada, H. Ohno and K. Furukawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 1185 (1980).
- 5) H.A. Levy, M.D. Danford and A.H. Narten, ORNL-3960 (1966).
- 6) R. Kaplow, S.L. Strong and B.L. Averbach, *Phys. Rev.*, **138**, 1336 (1965).
- 7) 岩井津一, 森川日出貴, X線分析の進歩, **4**, 15 (1972).
- 8) J.A. Ibers and W.C. Hamilton ed., "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham (1974) p. 99.
- 9) F. Hajdu, *Acta Cryst. A*, **28**, 250 (1972).
- 10) A.G. Nord, *Acta Cryst. B*, **32**, 982 (1976).
- 11) W.A. Dollase, *Acta Cryst. B*, **25**, 2298 (1969).
- 12) B. Morisin and D.L. Smith, *Acta Cryst.*, **22**, 906 (1967).
- 13) A.C. Larson, *Acta Cryst.*, **18**, 717 (1965).

論文・Paper

SiC 結晶の六方格子面内の回転によって 得られる粒界のエネルギー

猪 股 吉 三・上村揚一郎・井上善三郎・田 中 英 彦

(無機材質研究所)

SiC の六方格子面内の回転によって得られる粒界について、実在する高純度な bicrystal の方位関係のデータ及び格子点の対応の度合の角度依存性に関するモデル計算の結果から次のことを結論した。

(1) SiC, ダイヤモンド及びシリコン等に関する、この種の粒界形成による表面エネルギーの緩和量は、格子点の対応の度合によって近似的に評価できるであろうことを示した。

(2) この種の粒界の平均的なエネルギーは、これらの物質の (111) 面 (α -SiC の場合は (0001) 面) の表面エネルギーの 1.88 倍以上であろうと推論した。

(1980 年 3 月 11 日受付)

Energy Stored in a Grain Boundary Formed by a Rotation along a Hexagonal Lattice Plane in SiC Crystals

Yoshizo INOMATA, Yohichiroh UEMURA, Zenzaburo INOUE
and Hidehiko TANAKA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Niihari-gun 305)

Grain boundaries of SiC crystals formed by a rotation of a part of a single crystal with respect to the rest of it along a hexagonal lattice plane and the energy stored in such a boundary are discussed on the basis of rotation angles observed in highly pure bicrystals and calculated results on the relation between rotation angle and coincidence of hexagonal lattice points. Conclusions are as follows:

(1) In the cases of SiC, diamond and silicon, the relaxation of surface energy by the formation of such a boundary is considered to be appropriately estimated with the coincidence of lattice points in the grain boundary, and

(2) Average energy stored in such a grain boundary is supposed to be higher than 1.88 G_{SV} (surface energy of a (111) surface of these materials or a (0001) surface of α -SiC).

[Received March 11, 1980]

Key-words: SiC, Grain boundary, Hexagonal lattice, Boundary energy

1. 緒 言

SiC は共有結合性の大きな化合物 (88~91% 共有的¹⁾ともいわれる) である。共有結合は、金属結合やイオン結合に比べ結合の方向に大きな束縛を伴う結合様式である。SiC の六方格子面は β -SiC の場合 (111) 面、 α -SiC の場合 (0001) 面である。(0001) 面は Base 面とも称される。いずれの場合も結晶表面には、一つの不對電子を有する Si 又は C が位置し、各格子点は、6 回対称の中心となっている。以下の記述では、これらの面を Base 面と呼ぶ。

昇華再結晶法等によって SiC 単結晶の育成を行うと、 c 軸方向に積層欠陥を含むものが得られることがある²⁾。結晶の成長速度が大きい場合に、この欠陥を含む確率は高い。この積層欠陥は、単結晶の Base 面に 60° , 180° 及び 300° の回転操作を施して得られるようなもので、 β -SiC の場合には、この操作によってスピネル型双晶が得られる。

この種の欠陥あるいは双晶境界での格子点の対応は完全で、欠陥の形成によるエネルギー損失は極めて小さいものと考えられる。このことは、SiC の多形間の生成エネルギー差が小さいと考えられること^{1), 3)}や、 α -SiC 結晶が多形の共存や、前記積層欠陥を含みやすい事実によって理解できる³⁾。

一方、 α -SiC には、まれにはあるが、このような例に該当しない Base 面間の接合が見いだされている。回転角、 $38^\circ 22'$, $27^\circ 48'$ 及び $10^\circ 54'$ の接合は既に末野ら⁴⁾によって報告され、同じ報告に、結晶学的な意味付けもなされている。これらの接合の検討結果から、彼らは、

“格子点の一致度が高いほど安定度が高く、出現しやすい”であろうとの考察を行っている。

重要な気付きであり、 $38^\circ 22'$ (著者らの計算値 $38^\circ 13'$) 及び $27^\circ 48'$ の接合は確かに一致度の高いものである。これに反し、 $10^\circ 54'$ の接合は必ずしも一致度が高いとは言いきれないことから、彼らは、この場合には“偽対応”、つまり、必ずしも完全な一致が得られなくとも、格子点がある程度近接していれば、一致した場合に準ずる効果が得られるのであろうと推察している。これも重要な気付きである。

著者らも、共有結合性物質の焼結等に関連して、このような議論が重要であると認識し、SiC に関する若干の実例とモデル計算により、“偽対応”の意味を考え、粒界エネルギーに考察を加えてみた。記述を単純化するため、とりあえず SiC を 100% 共有性化合物であるとして話を進め、問題点は最後に反省してみることにする。

2. 実験と結果

2.1 bicrystal の実例

図 1 は昇華再結晶法によって得られた高純度 (結晶中の不純物濃度、 $10^{17}/\text{cm}^3$ 程度) な bicrystal の X 線回折写真である。接合の回転角はそれぞれ $11^\circ 08' \pm 5'$, $18^\circ 03' \pm 10'$ 及び $22^\circ 07' \pm 5'$ であり、後の二つの例の場合には接合した二つの結晶の c 軸がそれぞれ約 3° 及び約 6° の傾きを示していた。図 1 (c) の例は 6H と 15R の接合、他の二つは 6H の組み合わせである。

昇華再結晶法による単結晶の合成実験を通じてこのような bicrystal が得られる確率は小さく、経験的に平行

Fig. 1. Precession photographs, $hk0$, of plate-like SiC bicrystals. (a): 6H/6H, $a_1^* \wedge a_2^* = 11^\circ 08' \pm 5'$, $c_1 \wedge c_2 \doteq 0^\circ$; (b): 6H/6H, $a_1^* \wedge a_2^* = 18^\circ 03' \pm 10'$, $c_1 \wedge c_2 \doteq 3^\circ$; (c): 6H/15R, $a_1^* \wedge a_2^* = 22^\circ 07' \pm 5'$, $c_1 \wedge c_2 \doteq 6^\circ$.

Table 1. Calculated relation between theoretical degree of coincidence α , rotated angle θ , and position of lattice point (h, k) which shows the coincidence.

No. *	(h, k) **	θ ***	α
1	(1, 3)	21.79	0.1429
2	(1, 4)	27.80	0.0769
3	(2, 5)	13.17	0.0526
4	(1, 6)	17.90	0.0323
5	(3, 7)	9.43	0.0270
6	(1, 7)	15.18	0.0233
7	(3, 8)	16.43	0.0204
8	(4, 9)	7.34	0.0164
9	(2, 9)	24.43	0.0149
10	(1, 9)	11.64	0.0137
11	(3, 10)	26.01	0.0127
12	(1, 10)	10.42	0.0110
13	(5, 11)	6.01	0.0110
14	(3, 11)	29.41	0.0103
15	(2, 11)	19.65	0.0097
16	(5, 12)	10.99	0.0092
17	(6, 13)	5.09	0.0079
18	(1, 12)	8.61	0.0075
19	(4, 13)	25.04	0.0075
20	(3, 13)	25.46	0.0072

*Order of the degrees of coincidence.

**Typical lattice point which shows the coincidence in the way of expression according to S. Sueno et al.⁴⁾

*** θ is in a range from zero to 30° .

連晶の 1/1000 程度ではないかと考えている。

2.2 一致度の高い回転角

回転中心で格子点を一致させた状態で、無限格子の Base 面内の回転によって得られる格子点の一致度の比較的高い回転角⁴⁾を一致度の高い順に整理し、20 番目までを表 1 に記しておいた。表には一致度、回転角と同時にそれぞれの角度で一致を示す格子点の回転中心からの位置を記した。位置は、平面上の逆格子を用いて末野ら⁴⁾の記法にならい代表例で示した。等価な格子点は Base 面上に 6 回対称で位置する。

角度 θ は $0 < \theta \leq 30^\circ$ の範囲で示しておいた。Base 面は 60° の回転操作で元に戻るから、表記した θ と等価な接合は $\theta \pm n \times 60^\circ$ (n : 整数) の回転によっても得られ

ることになる。

2.3 モデル計算

先に述べた偽対応の度合を判別するため、次のようなモデルについて数値計算を行った。

六方格子点約 500 個を含む円形平面 (半径上に 12~13 個の格子点が位置することになる) を考え、これを 2 枚重ねて互いに逆方向に回転した時の 2 次元的な格子点の対応の状況を調べることにし、次のパラメーターを考慮した。

(1) 各格子点に配した一定体積を有する球の直径 d 。 d は平面上の最近接格子点間距離を 1 とし、それとの比で示した。したがって理想的な 4 面体結合による Si-C 原子間距離は $\sqrt{3}/2\sqrt{2} = 0.6124$ と評価したことになる。

(2) 回転中心で二つの面の中心の格子点を一つ共有させ、この周りに両面を密着させた状態で互いに回転させた時の相対的回転角 θ 。

以下の議論では、二つの面の格子点が完全に一致した時の小球の重量体積の総計で、各回転角で得られた重量体積の総計を除いた値を便宜的に“対応度”と呼び、二つの面の小球の総数で、各回転角で接触を保った小球の総数を除いて得られる値を同様に“偽対応度”と呼ぶことにする。したがって、偽対応度 $\geq$ 対応度である。

理論的に $\theta = 30^\circ$ を境に高角側と低角側とは対称となることが期待されるから、計算は $0 < \theta \leq 30^\circ$ の範囲で行った。図 2 は結果の一部で、 $d = 0.06, 0.10$ 及び 0.15 とした場合の例である。 d の増大は模式的に金属的な結合様式の増大に、 d の減少は共有結合様式の増大、強化、例えば Ge $\rightarrow$ Si $\rightarrow$ ダイヤモンドに対応すると考えることもできる。

当然のことであるが、一般に d が大きい場合には θ の全域で比較的高い対応度が期待できるが、 d の減少とともに減少し、次第にごく狭い領域でしか対応がみられなくなることが分る。同じ傾向は偽対応度にもみられ、 d

Fig. 2. Computed relation of the rotation angle versus the degrees of coincidence (dotted line) and pseudo-coincidence (solid line). For each figure, d indicates the diameter of the sphere positioned at each hexagonal lattice points, and expressed in a fraction of the distance between the nearest pair of lattice points.

$=0.06$ の場合には、対応度の傾向にかなり近づいてきていることも分る。

図2の低角度側 ($\theta < 5^\circ \sim 7^\circ$) のデータは、計算に用いた格子点の数を反映していて、無限平面について予測されるものとは異なっている。図2で $d=0.06$ とした場合の弱いピークの対応度が、表1の結果と異なっているのも同じ理由によるものである。

末野らが報告している $38^\circ 22'$ (図2では 22° 付近) 及び $27^\circ 48'$ の対応も図によく現れている。2.1 節に実例を示した $18^\circ 03' \pm 10'$ 及び $22^\circ 07' \pm 5'$ の接合も図の明りようなピークにほぼ対応していることも分る。この二つの実例の理想角度 (表1参照) からの若干のずれ (前者で $9'$, 後者で $20'$) は、これら二つの例にみられた接合時の c 軸の不一致 (前者で約 3° , 後者で約 6°) と関連するものかもしれない。

3. 考 察

3.1 $11^\circ 00'$ 付近の接合

末野らはこの接合を $1/37$ の偽対応 (37 個の格子点に

ついて1個の偽対応点があるの意で偽対応度 $1/37$) による効果で説明を試みている。一方、表1には $11^\circ 08' \pm 5'$ の対応がみられるから、2.1 節に示した $11^\circ 08' \pm 5'$ の接合及び末野らの $10^\circ 54'$ の接合をこのピークと関連するものととらえることも可能である。表1にみられる $11^\circ 00'$ の接合の一致度は 0.92% である。図2にもこの角度に、表1に対応したピークが認められる。図2にみられる $11^\circ 00'$ の対応度は、 d が大きくなるにつれ若干大きくなる傾向はあるが、 $d=0.15$ の場合でも約 2% である。

偽対応度が $d=0.10 \sim 0.15$ の領域で $11^\circ 00'$ 付近で特に高くなることはない。 $d=0.06$ 程度になると対応度と偽対応度とは似た傾向を示すようになる。 $d \geq 0.20$ とした計算結果には、もはやこの角度の対応度に極大は認められなくなり、偽対応度にも特に注目すべき変化は現れなかった。

この事実は、 $11^\circ 00'$ 付近の接合の背景をここに述べた対応度で論ずるとするならば d は 0.15 付近かそれ以下に見積もる必要があり、偽対応度で論ずるとすれば d を 0.06 程度かそれ以下に見積もる必要があることを示している。

bicrystal の実測角を末野らは $10^\circ 54'$ と報告し、2.1 節では $11^\circ 08' \pm 5'$ なる値が得られている。実測角の理想角からこのわずかのずれの意味はまだ理解できないでいる。測定誤差かもしれないし、接合の際、両結晶の c 軸が、X 線回折で確認できないくらい ($< 15'$) わずかに傾いていて、この傾きの影響を受けているのかもしれない。2.1 節に示した c 軸が傾斜した接合の場合にも、2.3 節で指摘したように理想角度からのずれがみられる。

この節の冒頭に記した二つの例の c 軸が互いに一致しており、真の回転角が理想位置からずれているとすれば、対応度と偽対応度は、 $11^\circ 00'$ の対応とは若干違ったものとなる訳だが、基本的には $11^\circ 00'$ のそれに準じたものになるのだろうと考えている。詳細は今後の課題である。

昇華再結晶の過程でなぜこのような角度で接合が生じたのか不明であるが、理由として、それぞれ別の方向に成長した結晶の成長過程での合体及び成長途中の板状結晶上への別の板状結晶の落下、接合の二つの場合が考えられる。まさに接合を形成しようとする段階で両結晶は、それぞれの置かれた位置関係の近傍で少しでもエネルギー的に有利な位置を占めようとして、対応のよい位置関係を模索するのであろう。

3.2 4 面体結合の角度ひずみの許容度

偽対応を論ずることは、4 面体結合の角度ひずみの許容度を論ずることである。SiC の Base 面の接合の際に、これがどのようにになっているのかは分らないが、4 面体結合による化合物の原子間角度のデータは参考になる。表2は、化学便覧⁹⁾から引用したものであるが、ここに

Table 2. Distortion of tetrahedral bond angles observed in simple compounds.⁶⁾

compound	bond angle	compound	bond angle
CH ₃ F	HCH 108.45°	SiH ₃ F	HSiH 109.3°
	HCF 110.47°		HSiF 109.64°
CH ₃ Cl	HCH 110.90°	SiH ₃ Cl	HSiH 110.2
	HCCl 108.0		HSiCl 108.73°
CH ₃ Br	HCH 111.62°	SiH ₃ Br	HSiH 111.3
	HCBBr 107.23		HSiBr 107.57°
CH ₃ I	HCH 111.85°	SiH ₃ I	HSiH 109.9
	HCI 106.97		HSiI 109.04°
CF ₃ I	FCF 108.2	SiHF ₃	FSiF 108.3
	FCI 110.71°		HSiF 110.62°
CF ₃ Br	FCF 109.5	SiHBr ₃	BrSiBr 110.5
	FCBr 109.44°		HSiBr 108.42°
CCl ₃ F	ClCCl 111	SiF ₃ Br	FSiF 110.42°
	ClCF 107.89°		FSiBr 108.5
CBr ₃ F	BrCBr 114	SiCl ₃ Br	ClSiCl 111
	BrCF 104.44°		ClSiBr 107.90°

*Calculated values based on other data.

記した一連の化合物には、4 面体角 (109°28') からのずれで約 5° までの値が実現している。

SiC 結晶内における Si 又は C と結合中心⁵⁾のなす角に注目すると、このひずみの許容度はもっと狭い範囲に限定されるのであろうと考えている。

このひずみがある角度範囲内であれば正常な結合と同程度の緩和が期待でき、この範囲外で急激に緩和量が減少するといった不連続的な関係が角度ひずみと緩和エネルギーとの間に成立しているとなれば、接合によるエネルギーの緩和度は 2.3 節で述べた偽対応度で論ずるのが適当である。逆に緩和量への角度ひずみの影響が連続的に起こるのであれば、2.3 節で述べた対応度で論ずるのがよいであろう。

SiC の Base 面の接合の際にも、表 2 に認められる 5° 程度の角度ひずみが、原子-結合中心の間に許容されるものとするなら (前記したように、これは実際より大きな見積もりであろう)、2.3 節で述べたモデルで $d=0.10$ (最近接原子間距離の約 16.3%) を見込んだ場合の結果が意味を持つことになる。

前節で、11°00' 付近の接合の背景を対応度で論ずるなら d は 0.15 以下、偽対応で論ずるなら d を 0.06 以下程度に見積もる必要があると記したが、ここで得られた気付きもほぼ同様なものであるとすることができる。

3.3 SiC の六方格子面の接合によって生ずる結晶粒界のエネルギー

これまでの議論は、この面の接合によって生ずる粒界エネルギーの緩和 (粒界形成による表面エネルギーの緩和) を 2.3 節で述べた対応度あるいは偽対応度で評価することができることを示している。

3.1 節及び 3.2 節に述べたところから、この緩和度を図 2 の $d=0.15$ で表される対応度及び $d=0.10$ で表される偽対応度と回転角との関係によって評価すると、平均値として前者で 4.04%、後者で 5.92% なる値が得ら

れる。図 2 には示さなかったが $d=0.20$ として計算される平均対応度は 5.56% であった (格子点が完全に一致した時を 100% とする)。

3.1 節に述べたように $d=0.20$ の対応度、 $d=0.10$ の偽対応度と回転角との関係を示すグラフには、それぞれの対応度及び偽対応度に 11°00' 付近の極大は認められなくなるので、前記した 5.56% 及び 5.92% の平均緩和度は過大に評価されていることになる。

ここで再び大きい方をとって、この粒界の平均的なエネルギーを見積もると、表面エネルギーの 1.88 倍なる値 ($=2-0.059 \times 2$) が得られる。つまり SiC の Base 面の回転によって得られる粒界のエネルギーは少なくとも表面エネルギーの 1.88 倍以上になるであろうことが結論される。3.1 節及び 3.2 節に述べたところからごく自然に考察すると、緩和度は、 $d=0.06$ とした場合の偽対応度及び $d=0.10$ とした場合の対応度で論ずるのが適当かと思われる。この場合の平均緩和度は、それぞれ 2.82% 及び 2.77% であり、この時予想される平均的な粒界のエネルギーは、表面エネルギーの約 1.94 倍 ($=2-0.028 \times 2$) である。

SiC の Base 面は極性を有する。これまでの議論は、Si 面と C 面との接合に関するものであったが、同じ極性を有する面間の接合もあり得るだろう。そしてこの場合には Si-C の組み合わせに比べて一般に緩和度を割り引いて考える必要が生ずるだろう。3.2 節では、角度ひずみについては考えたが、結合距離の理想位置からのずれについては考えなかった。これも緩和度を減少させる要因で、一般粒界の場合には考慮する必要があるだろう。これらの事柄は、SiC の一般粒界でもエネルギーの緩和は余り期待できないことを予測させる。

3.4 議論の反省

これまでの議論は、SiC が 100% 共有結合的であるとの前提に立ったものである。しかしながら、結晶内の Si-C 結合には 1 章で触れたように 9~12% のイオン性があるとされている。まずこの点を反省しておこう。ここで言うイオン性とは、共有結合を形成する異種原子間の電子の偏りに対応している。これは、結合が形成されて生ずるもので、不對電子一つを有し、結晶表面や粒界に存在する原子のイオンの凝集エネルギーへの寄与は、現在の知識では評価できない。したがって、これまでの議論では、この寄与は、第 2 近接以上の長距離のイオンの凝集エネルギーとともに無視されている。この点で、SiC の粒界エネルギーの見積もりには若干の疑問を残すが、単体であるダイヤモンドやシリコンには、良い近似で 3.3 節の結論があてはまるものと考えている。

次にモデル計算の前提条件とした、各格子点に球を配し、同一平面上で回転させたことの意味についてである。共有結合の中心近傍での電子の分布状況が、ダイヤ

モンドやシリコンについては球対称的である³⁾ことからそうしたのだが、このような電子のコアは、結合が生じて初めて形成されるものと考えるべきで、始めから結晶表面の不對電子がこれを形成している訳ではない。模式的に、この球は対応や偽対応が生ずるまで接合すべき結晶表面上にはなくて、対応の条件や偽対応の条件が満たされた時に現れるものと考えの方がよいのであるが、計算の便宜上このようにしたものである。単純に球を採用したことには異論もあろうが、あくまでも近似的な議論であることを了解されたい。単純な仮定であるが、現象はよく説明できている。

最後に2.3節の計算に当たり、回転中心で両表面の格子点を一致させた点である。回転中心から一方の面の格子点をずらせた場合に関する計算も試み、このような場合には、平均的な対応度や偽対応度は、一致させた場合に比べ低下する傾向が認められている。計算を試みた場

合の数が少ないので今後の検討が更に必要であるが、この事実は、3.3節の議論が安全側で行われていることを支持している。厳密に平均的な粒界エネルギーを議論するのなら、このような場合も考慮しなければいけないからである。

文 献

- 1) A.R. Verma and P. Krishna, "Polymorphism and Polytypism in Crystals" John Wiley and Sons, Inc. (1967).
- 2) 猪股吉三, 三友 護, 井上善三郎, 田中広吉, 窯協, **77**, 130-35 (1969).
- 3) 猪股吉三, 松本精一郎, 窯協, **79**, 30-36 (1971).
- 4) S. Sueno, H. Takeda and R. Sadanaga, *Mineral. J.*, **6**, 172-85 (1971).
- 5) B. Dawson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 298**, 264-88, 379-401 (1967).
- 6) 化学便覧, 日本化学会編, 丸善 (1966) p. 1203-22.