たられることが明らかになった。

4. 総 括

空气中、1400°C、1500°C、及び 1600°C で種々の時間焼成して得た相対密度 80~98% のスピネル焼結体を、引き続いて 100 MPa のアルゴン気体中、1145°~1400°C でカプセルを使用せずに HIP 処理した。この HIP 処理前後で測定した試片の密度、硬度、及び微構造の変化から次のような結論を得た。

(1) いずれの温度で焼成した焼結体も、二、三の例外はあるが、カプセルを使用しない、その後の HIP 処理により密度の増加が認められた。

(2) この密度の増加に伴って、微小硬度の増大が観察された。

(3) 1500°C で 30 分間、並びに 1600°C で 30 分間、空气中で焼成した焼結体を 1400°C で 3 時間 HIP 処理したとき、その処理前後で観察した破断面の代表的な SEM 写真はそれぞれ結晶粒子をほとんど成長させないで、気孔を排除していることを示した。

(4) 空气中で焼成した焼結体の密度がかなり低いときにも、それはカプセルを使用しなくても HIP 処理により密度を増加していた。

文 献

- 1) E. Lardner, *Powder Met.*, **18**, 47-52 (1975).

- 2) T.A. Neumeyer and A. Kasak, *Metall. Trans.*, **3**, 2281-87 (1972).
- 3) 篠原 肇, 村上志郎, 飯村 勉, 粉体および粉末冶金, **25**, 298-306 (1978).
- 4) L.J. Bowen, W.A. Schulze and J.V. Biggers, *Powder Metall. Int.*, **12**, 92-5 (1980).
- 5) H. Larker, "High-Pressure Science and Technology" Vol. 2, Edited by K.D. Timmerhaus and M.S. Barber, Plenum Press (1979) p. 651-55.
- 6) Hun C. Yeh and Paul F. Sikora, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 444-7 (1979).
- 7) Chemical Abstracts, Vol. 92, No. 6, Abstract 46280 (1980).
- 8) K.H. Härdtl, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 201-05, 207 (1975).
- 9) 服部豪夫, 毛利純一, 窯協, **89**, 287-91 (1981).
- 10) 宗宮重行, 平野真一, 福田 保, 沢田昌久, 高圧ガス, **10**, 368-79 (1973).
- 11) 木下 実, 日本学術振興会高温セラミック材料第 124 委員会第 2 回会議資料, 1-5 (1980).
- 12) 田中敦彦, 島田昌彦, 小泉光恵, 昭和 56 年度窯業協会年会講演予稿集 (1981) p. 173.
- 13) Alfred W. Allen, "Ceramic Microstructures" Edited by Richard M. Fulrath and Joseph A. Pask, John Wiley & Sons, Inc. (1968) p. 121-59.
- 14) 井村 徹, "材料科学講座 3, 結晶の強度" 朝倉書店 (1968) p. 1-75.
- 15) 角野浩二, 文献 14) の p. 108-37.
- 16) Y. Moriyoshi, T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Bando, Y. Sekikawa, and S. Shirasaki, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, **119**, 239-49 (1980).

論 文・Paper

α -SiC の (10 $\bar{1}$ 0) 粒界での結合手の一致度

猪 股 吉 三・井上善三郎・上村揚一郎

(無機材質研究所)

c 軸を共有した α -SiC 結晶が形成する (10 $\bar{1}$ 0) 粒界の構造及び Si-C 結合手の一致度を、実験事実と模形実験の結果とから検討した。検討の対象として 2H, 3C, 4H, 6H 及び 15R を取り上げ、典型的な例について議論し、次の結論を得た。

- 1) 少なくとも一つの積層を共有するという条件下で、3C は 6H 及び 15R と結合手の一致度の高い粒界を形成する。一致度は 6H に対して最大約 33% である。
- 2) 1) と同じ条件下で平均的にみて 6H は他の短周期多形と比較的一致度の高い粒界を形成する。
- 3) 同一多形の組み合わせは除き、1) と同じ条件下で得られる最大の一一致度は 2H と 4H が形成する粒界で認められ、一致度は 50% であった。
- 4) (10 $\bar{1}$ 0) 一般粒界の形成による表面エネルギーの緩和は平均的にみて小さく、粒界エネルギーも (0001) 一般粒界と同様にかなり大きなものになるであろうことが予測された。

(1981 年 6 月 10 日受付)

Coincidence of Si-C Bonds at the $(10\bar{1}0)$ Grain Boundary of α -SiC Crystals

Yoshizo INOMATA, Zenzaburo INOUE and Yohichiroh UEMURA

(National Institute for Research in Inorganic Materials,
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

Grain boundary structure and the theoretical coincidence of Si-C bonds at the $(10\bar{1}0)$ grain boundary formed between typical SiC polytypes (2H, 3C, 4H, 6H, and 15R) are discussed under the condition, their *c*-axis being common. The conclusions obtained are as follows:

1) β -SiC (3C) showed good coincidence with 6H and 15R polytype under the condition, at least one layer being common between polytypes adjacent at the boundary. The highest coincidence observed at the boundary between 3C and 6H is ca. 33%.

2) The 6H polytype generally showed good coincidence of bonds with other polytypes at the grain boundary under the same condition with 1).

3) The coincidence, 50% is observed at the boundary formed between 2H and 4H polytype under the same condition with 1).

4) The average energy for $(10\bar{1}0)$ boundary is expected to be as high as that for (0001) boundary.

[Received June 10, 1981]

Key-words: Grain boundary, $(10\bar{1}0)$ plane, SiC, Boundary energy

1. 緒 言

SiC やダイヤモンドのように共有結合性の大きい物質の粒界形成による表面エネルギーの緩和度は、粒界を形成する面間に有効な結合が形成されるか否かを評価することによって近似的に見積もることができる^{1)~4)}。そしてこの評価には、結合を形成する原子間の距離と結合手の方位の一致度を調べ上げることが重要な意味をもってくる。なぜなら、この種の化合物の場合には、有効な結合力を維持するという条件下で、4面体結合角や結合距離に許容されるひずみは非常に小さい(角度ひずみの場合で $3^\circ \sim 6^\circ$ 程度^{2), 3)}) からである。

一方、イオン結合性物質の粒界エネルギーの算出には、粒界近傍の原子のそれぞれについてイオンの凝集エネルギーを算出し、粒界全体として積算しながら最小値を求める操作が必要となるであろうから、粒界エネルギーの近似的な評価は、SiC のような共有結合性物質の方が容易であるともいえる。

SiC の六方格子面 (α -SiC の (0001) 面ないし β -SiC の (111) 面) の結合手の一致度⁵⁾ と粒界エネルギーとの関係については、実験事実を基に、既に若干の気付きが得られているので^{2), 3)}。ここでは *c* 軸を共有した α -SiC の $(10\bar{1}0)$ 面の接合で得られる粒界について、短周期多形, 2H, 3C, 4H, 6H 及び 15R を例にとり、模型的な考察を行い、これまでに得られている実験事実との係わりを考察してみたいと思う。

α -形多形の $(10\bar{1}0)$ 表面は、(0001) 表面 (β -SiC の (111) 表面もほとんど同じ) に次いで表面エネルギーの

小さい低指数面⁶⁾、昇華再結晶法⁷⁾ 等によって合成される高純度 SiC 結晶には、この面がかなり良く発達した柱状結晶が得られることがある^{8), 9)}。以下の記述では、議論を単純化するため、結晶内及び表面近傍における注目する原子と、それに配位する四つの最近接原子間の結合距離や結合角は全く等価であるとして話を進める。多形間でも変わらないと、とりあえず考えるわけである。

2. 模 型 実 験

2.1 粒界模型

原子的な尺度で α -SiC の最安定な $(10\bar{1}0)$ 自由表面を考えると、それは表面上の遊離結合手密度が最も小さい状態に対応すべきであり、そのような面は、一般にジグザグな表面となる⁶⁾。このような表面上に存在する1原子当たりの遊離結合手は、いずれも1本で、多形間で変わらない。

図1には3C (β -SiC) と6H からなる粒界模型の1単位を例として示した。以下では、このような粒界を主として検討する。6H の安定な $(10\bar{1}0)$ 表面は、図の左端に現れている。図の右端を構成する紙面に垂直な斜面は3C の (111) 表面であり、図から6H の $(10\bar{1}0)$ 表面との関係も読みとることができる。 α -SiC の $(10\bar{1}0)$ 面と等価な3C の低指数面は $(11\bar{2})$ 面で、この表面の遊離結合手密度は、 α -SiC のジグザグ表面の $4/3$ 倍である。図1で、3C と6H との組み合わせを示したのは、この関係を理解するのに便利だと考えたためである。

図1の第1及び第2層には粒界に遊離結合手は認められないが、第3～第6層には遊離結合手が生じていることが分る。図示した粒界模型における単位面積当たりの遊離結合手の数は、図示した二つの構造の組み合わせで最小である。6Hと3Cの組み合わせの粒界で遊離結合手の密度を最小にする方法は他にもあるが本質は変わらない。

この種の粒界の遊離結合手密度、あるいは結合手の一致度（粒界を構成する原子数に対する結合手の一致したものの比、Degree of coincidence, 以下には D.O.C. と略記する）を知るのに図1のように模型を用いるのもよいが、図2のような2次元モデルでこれを検討することも可能である。図2(a), (b), (c)は、図1に示したような粒界近傍の積層を(11 $\bar{2}$ 0)面に投影したものである。完全な結晶なら Si-C 結合を α -SiC の c 軸方向（図1及び2の紙面に平行な上下方向）に、同じ積層に位置

Fig. 1. An example of the (10 $\bar{1}$ 0) grain boundary structure formed between 6H and 3C polytype.

Fig. 2. Three examples of two dimensional model of the (10 $\bar{1}$ 0) grain boundary expected to be formed between 6H and 3C.

する原子を繰り返し数えることなく結晶の端から端まで、つまり (0001) 表面から (000 $\bar{1}$) 表面まで、1次元的にたどることができる。したがって粒界上でこのルートを1次元的に一つ決めれば、前記した遊離結合手密度は1単位の粒界におけるこの1次元の鎖に付随する遊離結合手を相接する二つの面について数え上げ、両ルートが通過した原子数で除すことによって求めることができる。

図2(a)を例にとってこれを説明すると、3Cと6Hのこの(10 $\bar{1}$ 0)粒界の1単位は、図示した6層からなり、3Cと6Hのそれぞれの側について、粒界で対向する2原子当たりで、第4、第5の両層で各3本づつ、第6層で2本の遊離結合手が生じていることが分る。したがって、この場合の遊離結合手密度は8/12、D.O.C.は4/12(=1-8/12)となる。3Cと6Hのこの種の粒界では、この値がD.O.C.の最大値である。

図2(b)に(a)の左右を入れかえた場合の一例を示した。この場合はD.O.C.がやはり4/12で(a)に等しいが、多形の組み合わせによりこの操作により異なった値が得られる場合もある。(c)は3Cの(111)面と6Hとが接した場合である。D.O.C.はこの場合も4/12であるが、3Cの(111)面と6Hの(10 $\bar{1}$ 0)面の関係を示すために記した。

このように3Cと6Hのこの種の粒界では、D.O.C.の最大値は4/12に限られるが、同じ多形の組み合わせであっても異なったD.O.C.の極大が得られる場合もある。次にこれを検討しよう。

2.2 短周期多形間で生ずる(10 $\bar{1}$ 0)粒界の結合手の一致度

ここでは、2H, 3C, 4H, 6H, 15Rの間で実現すると考えられる粒界模型を、粒界で少なくとも一つの(0001)面を、粒界を形成する二つの結晶が共有するという条件下で考えてみよう。これは、例えば3Cの(111)面または α -SiCの(0001)面上で積層の異なる多形が、それぞれ別の位置に核形成し、エピタキシャルに成長しながら互いの成長層が(10 $\bar{1}$ 0)面で接触した場合に形成される粒界を考えることに対応している。

図3(a), (b)には6H(33)と4H(22)の組み合わせで生ずる二つの(10 $\bar{1}$ 0)粒界模型を例示した。ここで多形の組み合わせを記するのに、(a)では、図上で6Hが左にあり、4Hが右に位置するから{(33)|(22)}と記し(b)では(a)の6Hの積層が下方に2層だけずれているからこれを{(33)↓2|(22)}と表すことにすると、{(33)|(22)}のD.O.C.の最大は、図示したように6/24で、(a)図の第11層のX点から、等価な状態は、{(22)|(33)↓1}でも得られることが分る。同様に(b)図の{(33)↓2|(22)}のD.O.C.は2/24で同図Y点の状況から、等価な状態は{(22)↓1|(33)}でも得られることが

分る。

6H と 4H からなる $(10\bar{1}0)$ 粒界模型には、この二つのほかに、独立な他の二つの場合がある。{(22)|(33)} = {(33)|1|(22)}, D.O.C. : 6/24 及び {(22)|(33)|2} = {(33)|(22)|1}, D.O.C. : 0/24 であるが、図は省略した。後者の場合の D.O.C. : 0/24 は、二つの積層が近接しても、粒界形成による表面エネルギーの緩和はほとんど

Fig. 3. Two examples of the $(10\bar{1}0)$ grain boundary expected to be formed between 6H and 4H. (a) and (b) correspond to the notation, {(33)|(22)} and {(33)|2|(22)} respectively.

Table 1. Maximum degree of coincidence (D.O.C.) between typical polytypes at the $(10\bar{1}0)$ grain boundary such as that shown in Fig. 1~3.

Right Left	2H (11)	4H (22)	15R (32) ₃	15R (23) ₃	6H (33)	3C (∞)
2H (11)	1	4/8 2/8 +1	6/60 " +1 " +2	8/60 " +1 " +2	4/12 2/12 +1 " +2	0/12
4H (22)	2/8 1+4/8	1 0/8 +1 1+2/8	12/120 " +1 " +2 1	12/120 " +1 " "	6/24 " +1 0/24 +2	0/24
15R (32) ₃	8/60 1+ 2+ "	12/120 " +1 1+ "	1 2/10+1 0/10+2	6/30 0/30+1 14/60	14/60 2/60 +1 0/60 +2	2/30
15R (23) ₃	6/60 1+ "	12/120 " +1 1+ "	6/30 " +1 0/30+2	1 0/30+1 1+2/10	14/60 " +1 " +2	6/30
6H (33)	2/12 1+ 2+4/12	6/24 0/24+1 1+6/24 2+4/24	14/60 2/60+1 0/60+2 1+ 1+0/60	14/60 " +1 2+ "	1 2/12 +1 0/12 +2 1+4/12	4/12
3C (∞)	0/12	0/24	2/30	6/30	4/12	1

ど起こらないことを意味している。

同様に、2H, 3C, 4H, 6H, 及び 15R の組み合わせによって生ずる $(10\bar{1}0)$ 粒界の D.O.C. の極大値を計算、整理したものが表 1 である。表中上段に示した多形は図上で右側に位置させたもの、左端に示した多形は、左側に位置させたものの意である。表中の分数表示は、ここに述べた D.O.C. の記法と同じで、分母の 1/2 が単位粒界の積層数に対応している。分数の左側の数字と矢印は、左側の多形を数字の積層数だけ下にずらせた場合を示し、右側の矢印と数字は、右側の多形について同様な処置をしたことを示している。

3. 考 察

3.1 α -SiC の $(10\bar{1}0)$ 表面の遊離結合手密度と $(10\bar{1}0)$ 粒界の D.O.C.

SiC の Si-Si または C-C の結合距離を a_0 とし 4 面体結合を理想化して考えると、代表的な低指数表面の結合手密度は表 2 のようになる。表から、 α -SiC の $(10\bar{1}0)$ 表面と (0001) 表面とは、エネルギー的にかかなり近接しており、(0001) 表面とともに α -SiC の結晶外形として現れやすい理由も、この結果から理解できる。

表 1 で、一組の多形について考えた個々の状態が、それぞれ等確率で起こるとした場合、多形の組み合わせのそれぞれに想定される平均的な D.O.C. を表 1 から算出し整理したものが表 3 である。表 3 から 2H 及び 4H は、15R 及び 3C となじみが悪く、6H は、多くの多形と共存して比較的大きな D.O.C. を与えることが分る。

3.2 $(10\bar{1}0)$ 粒界の実例と多形の共存

図 4 は、3C の微細結晶が高温で成長しながら α -形に

Table 2. Density of dangling bonds on the typical surface of SiC crystal.

	surface	bonds/ a_0^2	ratio
α -SiC	(0001)	1.1547	1.000
	$(10\bar{1}0)^*$	1.2247	1.061
	$(11\bar{2}0)$	1.4142	1.225
β -SiC	(111)	1.1547	1.000
	(110)	1.4142	1.225
	(100)	2.0000	1.732

*zigzag surface is considered.

Table 3. Average D.O.C. between polytypes at the $(10\bar{1}0)$ grain boundary calculated from Table 1.

Right Left	2H (11)	4H (22)	15R (32) ₃	15R (23) ₃	6H (33)	3C (∞)
2H (11)	1	0.375	0.100	0.133	0.222	0
4H (22)	0.375	0.416	0.100	0.100	0.167	0
15R (32) ₃	0.133	0.100	0.360	0.100	0.060	0.067
15R (23) ₃	0.100	0.100	0.100	0.400	0.233	0.200
6H (33)	0.222	0.167	0.060	0.233	0.333	0.333
3C (∞)	0	0	0.067	0.200	0.333	1

Fig. 4. An example of surface structure of β -SiC platy crystal initially grown in the cavity of sublimation method (positive phase-contrast photomicrograph).

変化してゆく過程を示す写真である¹⁰⁾。この結晶表面で、直線的な模様からなる部分は 3C、同心円状の成長丘は α -SiC である。両構造の接触部では、 $(10\bar{1}0)$ 粒界が生じていると考えられる。焼結体中で β -SiC (3C) が α -形に転移してゆく過程でも、同様な粒界を介してこの転移が進行することが最近報じられた^{11), 12)}。

3C は高温で長時間加熱するとまず 6H を生じ、少し遅れて 15R の生成を示すことが知られている^{13), 14)} が、この現象は表 3 にみられる 3C (∞) と 6H (33) ないし 15R (23)₈、及び 6H (33) と 15R (23)₈ の組み合わせによって生ずる粒界の D.O.C. の大きさと関係した現象なのかも知れない。なお、この種の粒界における転位の状況を、ABC 記法で論じている例^{11), 12)} もあるが、この方法を用いる場合、間違いを犯しやすいので注意を要する。

3.3 α -SiC の $(10\bar{1}0)$ 粒界のエネルギー

SiC の六方格子面 (3C の (111) 面または α -SiC の (0001) 面) の回転によって得られる粒界の結合手の一致度と、実在する bicrystal の状況から、ひずみと結合手の有効性に関する議論が既になされているが²⁾、これを追試したところ、結合力がほとんど認められなくなる臨界的なひずみ角は $3^\circ \sim 6^\circ$ の間にあることが分った²⁾。

この値は、単純な CH_4 あるいは SiH_4 のハロゲン置換体に認められるひずみ角の上限とほぼ同程度である²⁾。この結果を用いて六方格子面の回転によって得られる平

均的な、粒界の形成に伴う表面エネルギーの緩和量を計算すると大きく見積もって約 1.3% 程度、つまり $G_{GB}/G_{SV}(0001) \div 1.975$ なる値が得られる。

対称性の高い (0001) 粒界でこの状況なのであるから、結合角度の許容ひずみが $(10\bar{1}0)$ 面でも似た状況にあるのであれば、 $(10\bar{1}0)$ 粒界の形成による平均的な表面エネルギーの緩和も、同様に極めて小さいであろうことが予想される。もっとも表 1 に示したように、特定の位置では、むしろ前記した (0001) 粒界の D.O.C. の最大値 (約 14.3%) よりも大きな値が得られている点には注意してよいかも知れない。

最後になったが、これまで、SiC の 4 面体結合角や結合距離は、すべての多形間で等価であるとして論じてきたが、厳密には、この仮定は正しくない¹⁵⁾。したがって大形粒子ないし結晶の接合を論ずる場合には、この点にも留意する必要がある。なお、SiC の多形に関しては引用文献¹⁶⁾が参考になる。

文 献

- 1) S. Sueno, H. Takeda and R. Sadanaga, *Mineral. J.*, **6**, 172 (1971).
- 2) 猪股吉三, 上村揚一郎, 井上善三郎, 田中英彦, 窯協, **88**, 628 (1980).
- 3) Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2333 (1981).
- 4) Z. Inoue, Y. Uemura and Y. Inomata, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2297 (1981).
- 5) W. Bollman, *Phil. Mag.*, **16**, 363 (1967); 383 (1967).
- 6) 猪股吉三, 松本精一郎, 窯協, **79**, 40 (1971).
- 7) J.A. Lely, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **32**, 229 (1955).
- 8) W.F. Kuippenberg and Gomes De Mesquita, *Z. Krist.*, **121**, 67 (1956).
- 9) Y. Inomata, H. Komatsu, M. Mitomo and Z. Inoue, *J. Crystal Growth*, **2**, 322 (1968).
- 10) 猪股吉三, 三友 護, 井上善三郎, 田中広吉, 窯協, **76**, 355 (1968).
- 11) L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell and A.E. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 91 (1981).
- 12) L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell, A.E. Heuer and S. Shinozaki, *ibid.*, **64**, 100 (1981).
- 13) 猪股吉三, 井上善三郎, 木島式倫, 窯協, **77**, 313 (1969).
- 14) 猪股吉三, 井上善三郎, 窯協, **77**, 405 (1969).
- 15) Gomes De Mesquita, *Acta Cryst.*, **23**, 610 (1967).
- 16) A.R. Verma and P. Krishna, "Polymorphism and Polytypism in Crystals", John Wiley & Sons (1966).