6 H SiC 単結晶の高温強度と転位運動

前田 康二

(東京大学 工学部 物理工学科)

Dislocation Glide Induced Plasticity of 6 H SiC Single Crystals

Koji MAEDA

(Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo)
3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The plastic behavior of 6 H SiC single crystals was studied by constant-rate compression tests between 1150°C and 1750°C and Knoop indentation tests between room temperature and 1400°C. Defects introduced by deformation were investigated with using a transmission electron microscope (TEM) operating at 1000 kV. SiC crystals deformed mainly via glide of basal dislocations which were dissociated to Shockley partials. Owing to a low formation energy of basal stacking faults (evaluated to be 1.6 mJ/m² from the dissociation width), partials with high mobility can glide almost freely even when the mobility of their counterparts is limited. At temperatures below ~800°C, glide of mobile partials leaving wide stacking faults behind them causes limited plasticity. Above ~1000°C partial dislocations with lower mobility become mobile enough for dislocation multiplication and normal ductility is gained. The flow rate above 1150°C measured as a function of applied shear stress τ and temperature T was found to be proportional to $(\tau - \tau_i)^{m+2} \exp(-U/kT)$, where $m = 1.1 \pm 0.4$, $U = 3.4 \pm 0.7$ eV and $\tau_i = 3$ MPa. It was concluded from the stress exponent $m \sim 1$ and dislocation morphology observed by TEM that dislocation motion is controlled by the Peierls mechanism.

[Received February 17, 1986]

Key-words : 6 H SiC, Dislocation glide, Compression test, Knoop indentation, TEM, Partial dislocations, Stacking faults, Peierls mechanism

1. はじめに

SiC が高温強度セラミックスの有望な材料の一つに数えられるようになって既に久しい。SiC の機械的強度について多結晶体である実用材に関する実験研究は数えきれない。良く知られているように、多結晶材の機械的強度にはいわゆる微細構造が重要な役割を果たすため、ほとんどの研究は微細構造の研究といってよい。しかし、微細構造の制御が今後進むにつれて、単相の SiC 結晶が本来持つ固有の強度特性が材料の最終的な強度特性をますます強く支配するようになることも間違いない。にもかかわらず、強度に関与する諸因子、なかでも転位運動の果たす役割に関する基礎的研究は、この結晶に限らず非酸化物系材料全般にわたって少ない。一般に、温度が高くなれば転位のすべり運動も熱的助けを受けて活発となるはずであるから、特に高温強度を考えるにあたっては、転位運動は無視できないはずである。この種の研究を遅れさせた原因は、一つにはその必要性の面で機が熟していなかったことであろうが、SiC 中の転位の移動度がもともと極めて低くて、例えば 2000°C 前後でも転位の発生は認められないといった悲観的(?) 報告^{1), 2)}が研究の初期になされたという事情にもよるかも知れない。しかし一方では、SiC 多結晶材の靱性値や曲げ強度がおよそ 800°C をさかいに温度

とともに上昇を始めるなど、かなり低温で転位のすべりが始まることを示唆する実験事実も報告されており^{3)~6)}、転位の運動能に関し基本的な点で混乱があるのが現状である。

幸いなことに、SiC のなかでも 6 H 構造は基礎的研究に適した比較的大きな単結晶がえられる。本研究では、この 6 H SiC 単結晶を用いてなるべく単純な条件下で実験を行い、熱活性化エネルギーなど転位すべり運動の素過程に関係するパラメーターを定量的に把握することを試みている。強度試験法としては、1150°C~1750°C の高温域では定速度圧縮試験を、室温~1400°C の温度域では微小硬度試験を用いた。前者では主として変形応力の温度依存性とひずみ速度依存性を系統的に測定し、塑性変形の素過程にかかわる物理量を評価した。後者ではスプーズキ圧子を用いて硬度の異方性を測定し、800°C 付近から始まると思われる塑性流動の活発化の現象を転位すべりの立場から調べた。変形試料はいずれも導入された欠陥組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) により直接観察し、その特徴を調べ上記実験の結果と比較した。

2. 高温圧縮実験

2.1 実験方法

用いた試料はアチソン法で作製したバルクの α -SiC

単結晶（大太平洋ランダム提供）で、緑色透明、熱探針法で n 型の電気伝導を、電子線回折は 6 H 構造を示す。これより圧縮実験用の矩形試料（ $\sim 3 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ ）を図 1 に示す 2 種類の方位に切り出した。一般に六方晶では底面すべりが容易すべりである。図 1(a) は底面が圧縮軸に対して 45° 傾いていて、二つの等価な底面すべり系 ($11\bar{2}0$) (0001) が活動しやすい方位となっており、一方、図 1(b) は底面が圧縮軸に平行で、底面すべりが抑制される方位になっている。

圧縮試験はカンタルヒーター直接通電加熱の高温炉を取り付けたインストロン型試験機を用いた。図 1(a) の場合は SiC 単結晶の底面を、図 1(b) の場合は純 TiC 焼結体ブロックをそれぞれ圧縮板にして、この間にはさんだ試験片をモリブデン製の圧縮治具を用いて一定速度 0.05 mm/min で変形した。試料と圧縮板との接触を均一ならしめ、かつ転位を導入して低温での塑性変形を容易にする目的で、最初 1600°C 前後の高温で試料をいったん降伏させて pre-strain を与えたのち、 1100°C までの種々の試験温度に下げて圧縮実験を行った。変形応力のひずみ速度依存性を調べるため、塑性流動中に変形速度を上記の 10 倍に変えその前後の変形応力の変化を測定した。実験はすべて 10^{-5} Torr 台の真空中で行った。

圧縮後の試験片からすべり面に沿って薄板を切り出し、厚さ数十 μm まで機械研磨後、アルゴンイオンエッチングで TEM 用試料を作製した。TEM 観察は日本電子 JEM 1250 を用い、加速電圧 1000 kV で行った。

2.2 実験結果

図 1(a) 方位の試料は、 1500°C 以上では十数%の塑性変形が可能なほど充分 ductile であった。変形した試料表面に現れたすべり線の方角から、塑性変形はもっぱら底面すべりで起こっていることが分かる。図 2 に降伏応力（底面すべり系に分解した剪断応力で表す）の温度依存性を示す。これに対し、図 1(b) 方位の試料では、図 1(a) 方位試料の降伏応力の 10～15 倍の応力まで塑性変形が起こらず、最終的には底面すべりを起こして座屈する。すなわち、非底面すべりは底面すべりにくらべてはるかに起こりにくい。

Fig. 1. Specimen orientations for compression tests. The basal slip is easy in orientation (a) and difficult in (b).

変形応力のひずみ速度依存性の測定が可能であった図 1(a) 方位の試料について、10 倍のひずみ速度の変化に

Fig. 2. Temperature dependence of yield stress resolved to operating basal slip systems obtained in crystals in orientation (a). Different marks correspond to different specimens.

Fig. 3. Temperature dependence of flow stress increment associated with a strain rate increase by 10 times. Different marks correspond to different specimens.

Fig. 4. TEM micrograph of dislocations introduced by deformation at 1120°C . Note that dislocation lines, mostly 30° or 90° partials, are aligned in a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ crystallographic direction suggesting operation of the Peierls mechanism.

伴う分解剪断応力の増分 $\Delta\tau$ を図3に示す。 $\Delta\tau$ は低温ほど大きくなる。

図4のTEM写真に示すように、変形試料中には大量の転位が導入されており、塑性変形を担っているのが転位のすべり運動であることを裏付けている。図1(a)方位の試料に導入された転位は底面上に積層欠陥をはさんで拡張した一対のShockley部分転位である。図4に見るように1100°C程度の比較的低温で変形した試料中には、30°部分転位と90°部分転位からなる60°転位が<1120>方向に長く伸びたものが非常に多い。拡張幅から底面の積層欠陥エネルギー γ_{st} は約1.6 mJ/m²と非常に低い値が見積もられ、積層多形が頻繁にみられる事実と対応している。部分転位には成分によってスムーズな形状を示すものと、1500°C以上の高温で非常にジグザグした形状を示すものがあり、転位の運動障害が部分転位成分によって異なることを意味する。

2.3 熱活性化パラメーター

転位のすべり運動によって生じる塑性変形速度 $\dot{\gamma}$ は、転位の平均運動速度 v 、可動転位密度 ρ 、バーガースベクトルの大きさ b を用いて

$$\dot{\gamma} = \rho b v \quad (1)$$

と表される。 v は転位に働く有効応力 τ_{eff} と温度 T の関数であるが、Si、GeやⅢ-V族化合物半導体など共有結合性の強い結晶では、有効応力によらない活性化エネルギー U を使って、実験的に

$$v \propto \tau_{\text{eff}}^m \exp(-U/kT) \quad (2)$$

と表せることが転位速度の直接測定から知られている⁷⁾。

転位に働く有効応力 τ_{eff} は可動転位の及ぼす内部応力

場 ($\sqrt{\rho}$ に比例) と、別の原因で生ずる長距離応力場 τ_i を、それぞれ外部応力 τ から差し引いて得られる。

$$\tau_{\text{eff}} = \tau - a\mu b \sqrt{\rho} - \tau_i \quad (3)$$

(2)、(3)式を(1)式に代入すると

$$\dot{\gamma} \propto \rho (\tau - a\mu b \sqrt{\rho} - \tau_i)^m \exp(-U/kT) \quad (4)$$

が得られる。ひずみ速度一定という拘束条件のもとではそれを実現するのに必要な変形応力が最小になるように可動転位密度 ρ が決まる⁸⁾とすると、(4)式は

$$\dot{\gamma} \propto (\tau - \tau_i)^{m+2} \exp(-U/kT) \quad (5)$$

と書きなおされる。したがって、 $\tau - \tau_i$ と T の間には

$$\ln(\tau - \tau_i) = \frac{U}{(m+2)kT} + \text{const.} \quad (6)$$

の関係が期待される。図5は τ_i を adjustable parameter にして実験データをプロットしたもので、 $\tau_i \approx 3$ MPa のとき(6)式の関係が成立する。これより $U/(m+2) = 1.1 \pm 0.1$ eV を得る。応力指数は

$$m+2 = \frac{\ln(\dot{\gamma}_1/\dot{\gamma}_2)}{\ln[(\tau_1 - \tau_i)/(\tau_2 - \tau_i)]} \quad (7)$$

の関係を使って、ひずみ速度変化実験から評価できる。

図6は $\tau_i \approx 3$ MPa としたときの結果で、 $m+2 = 3.1 \pm 0.4$ 、したがって $U = 3.4 \pm 0.7$ eV と見積もられる。

2.4 変形律速過程

TEM観察から明らかなように、塑性変形の担い手は底面転位のすべり運動である。多結晶材と異なり変形の律速過程も転位すべりであると考えて良い。転位速度がほぼ有効応力に比例 ($m \sim 1$) していることは、転位の運動が粘性的であることを示しているが、活性化エネルギーの大きさ $U \sim 3.4$ eV から判断して、不純物のドラッグ効果は考えにくい。2.3節でふれたように、(2)式は高純度の共有結合性結晶でよく成り立つことが知られているが、実験的に転位速度の応力指数 m は ~ 1 であることが多い⁹⁾。高純度共有結合性結晶中の転位の運動はパイエルス機構で律速されていることは間違いないから、同じ共有結合性結晶であるSiCの場合も同様であ

Fig. 5. $\ln(\tau - \tau_i)$ vs. $1/T$ plots for various τ_i 's as an adjustable parameter.

Fig. 6. $m+2$ evaluated by Eq. (7) using $\tau_i = 3$ MPa.

ると期待される。共有結合結晶のパイエルス機構では、理論的にも $m=1$ が導かれ¹⁰⁾、実験的に変形速度について $3(m=1)$ に近い応力指数が得られたことはパイエルス機構律速を支持している。転位分布は拡張幅が広い場合は、Si などパイエルス機構で転位運動の律速される結晶を高温の延性域で変形したとき得られる転位組織と良く似ている。 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に長くのびた部分転位は、他の転位成分に比べこの部分転位の移動度が小さいことを意味し、これが変形を律速していると考えられる。

3. 微小硬度試験¹¹⁾

3.1 実験方法

試料は高温圧縮実験で用いたものと同じである。試験面は (0001) 面と $(\bar{1}100)$ 面で、 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで光学研磨した。ヌープ硬度試験を日本光学製 QM 型高温硬度計を用い、純アルゴンガス中、荷重 500 g、荷重時間 50 秒で行った。変形によって導入される欠陥の熱回復を最小限に抑えるため、各試験片はいったん最高試験温度 (1400°C) まで昇温し、その後順次温度を下げて硬度試験を行った。硬度の異方性を調べるため、ヌープ圧子の長手方向を図 7 中のさし絵に示す 3 方向を選んで実験をした。更に、荷重時間が硬度値に及ぼす影響を調べるため、A, B 2 試料につき複数の温度で負荷時間を 0.5 から 200 秒まで変えて硬度試験を行った。試験後の試料は、試験面の裏面より機械研磨とアルゴンイオンエッチで薄片化し TEM 観察用の試料とした。

3.2 実験結果

新原による詳細な報告¹²⁾にもあるように、6H SiC 単結晶の硬度値は、A 方位試料の低温域を除けば、温度上昇とともにかなり低下する (図 7)。硬度を決めている塑性変形過程には、低温からなんらかの熱活性化機構が関与しているのは明らかである。A 方位試料は 400°C

Fig. 7. Temperature dependences of Knoop hardness number for three indenter orientations indicated in the inset¹¹⁾.

Fig. 8. Partial dislocations trailing wide stacking faults introduced by an indentation at 800°C .

Fig. 9. Basal dislocations introduced by an indentation at 1200°C . The dislocation multiplication indicates that glide of partials with lower mobility have become thermally activated at this temperature.

以下の低温では硬度値が温度や荷重時間にほとんど依存しないなど、変形が非熱的機構で起こっていることが分かっている¹¹⁾。もしこの非熱的変形機構が低温で働かないならば、A 方位試料の硬度値は温度低下とともに、むしろ他の方位以上に上昇を続けると考えられる。

圧子の方向と試験面の組み合わせにより、硬度値に顕著な異方性が認められる。しかも、 1200°C を境に高温側と低温側で硬度値の順序に違いが見られる。

TEM 観察の結果、低温域で刻印した圧痕の周囲には、やはり大量の底面転位が見いだされる (図 8)。ただし、転位は非常に幅の広がった積層欠陥を伴ったショックレイ部分転位である。ショックレイ部分転位のうち一方は低温でも非常に移動度が高く、この成分の運動で変形はもっぱら起こっている。高温で付けた圧痕の周りには、底面転位の増殖が認められる (図 9)。これに伴って、 $(\bar{1}100)$ 試料面上に底面すべりに対応した明瞭なすべり線が観察されるようになる。また、この温度領域になると部分転位は対になって運動しているものが多い。

3.3 硬度の異方性の解釈

上に述べたように、室温付近の硬度の異方性は、A 方位の硬度が非熱的機構で決まっていると考えられるか

Table 1. Effective resolved shear stress factors for possible slip systems. The top two are basal slip systems and the bottom two non-basal systems.

slip system	indenter orientation		
	A	B	C
(0001) (1 $\bar{2}$ 10)	0.033	0.296	0.378
(0001) (01 $\bar{1}$ 0)	0.031	0.380	0.282
(10 $\bar{1}$ 3) (1 $\bar{2}$ 10)	0.404	0.300	0.131
(10 $\bar{1}$ 0) (1 $\bar{2}$ 10)	0.465	0.191	0.019

ら、その解釈には注意を要する^{12)~14)}。TEM 観察により、室温付近でも底面転位の発生が始まっているから、底面すべりの難易度が異方性の原因と考えるのは自然であろう。スラブ硬度の異方性については、Daniels と Dunn¹⁵⁾ を始めとして、いわゆる実効分解剪断応力 (ERSS) の概念が種々の結晶について成功を取めている。ここでは、Brookes ら¹⁶⁾ によって提案された表式に従い、ERSS のうち方位に関係した因子 (シュミット因子) のみを取りだして、考えられる種々のすべり系について計算したものを表 1 に示す。この値が大きいほどスラブ硬度値は小さい。

一般に、積層欠陥エネルギーに由来する部分転位対間の引力より外力が大きいと、運動方向に対し後方の部分転位がなんらかの理由で運動が止められていても、移動度の高い前方の部分転位は積層欠陥を広げながら単独で運動することが可能である。普通の結晶では γ_{sf} が大きいので、このようなことは極端に高い応力にならないと起こらないが、SiC では γ_{sf} が $\sim 1.6 \text{ mJ/m}^2$ と非常に小さく、対応する臨界分解剪断応力が $\sim 9 \text{ MPa}$ と低いので部分転位の単独運動が起こりやすい。800°C 以下では、底面すべりと言ってもショックレイ部分転位のうち移動度の高い方の成分のみが積層欠陥を跡に残すかたちで運動している。したがって、表 1 で考えるべきすべり系は (0001) $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ である。ERSS はこの場合大きい順に B, C, A となっている。これは図 8 で A 方位の温度依存性を高温から外挿すると得られる仮想的異方性と良く一致する。温度とともに硬度値が低下するのは可動部分転位の運動が熱活性化過程で起こるためと解釈できる。しかし部分転位の運動だけでは次に述べる転位の増殖は起こらないから、変形量は限られている。

一方、図 9 に見られるように、約 800°C を超えると底面転位は増殖できるようになる。このことは部分転位のうち動きにくい成分もすべり運動を起こし始めることを意味する。この領域では底面すべりは低い応力でも容易に起こりうるので、底面すべりの難易度は硬度の異方性を余り支配しなくなる。それよりむしろ、転位増殖が起こりやすいか否か、増殖源が発生しやすいか否かが重要になる可能性がある。増殖源のできるひとつの機構は二重交差すべりであるが、底面に対する交差すべり系の

ERSS は表 1 にあるように A で大きく C では小さい。したがって、交差すべりが方位上起きにくくて転位増殖に限度のある C 方位は硬度値の低下がにぶつてくると期待される。実際、高温側の硬度の異方性はこのことと合致する。このように、6 H SiC 単結晶の高温硬度の異方性は転位機構の立場から解釈が可能である。

4. SiC の塑性と転位運動

転位すべりによる顕著な塑性変形能は約 800°C 以上から現れはじめ、これは多結晶 SiC の破壊靱性値がこの温度をさかいに温度とともに上昇し始める事実^{4)~6)} を良く説明する。また曲げ強度が逆に温度上昇にとまない下がる^{3), 6)} のも、転位すべりの熱活性化の結果として理解できる。

SiC 中の転位はこのように従来考えられていたよりもずっと低温からすべり運動を開始する。2130°C の変形によっても転位の発生が認められなかったという以前の報告²⁾ は、底面転位がエッチピットの出やすい底面とは交わっていないという事情によると考えられる。もちろん、多結晶材の高温塑性例えば高温クリープを律速している過程は自己拡散 (転位の上昇運動) など転位すべり運動そのものではない場合が多いであろう。事実、これまで測定された SiC 多結晶のクリープ実験で得られている活性化エネルギーの値は、今回得られた値 ($U \sim 3.4 \text{ eV}$) と、一部の例外²⁾ を除き、かなり異なる^{17)~21)}。しかしそれでも、塑性ひずみの大部分は転位すべりにより担われている^{19), 20)} ことも多いはずで、強度を論ずるに当たっても転位すべりの寄与を無視することはできないであろう。

実験温度範囲では転位運動はバイエルス機構で律速されていると結論してよさそうである。この機構はもともと不純物など外来的要因によらない障害機構で、そこに現れる活性化エネルギーもその結晶固有の値を普通なら示すはずである。ところが、一般に半導体 (SiC もそうである) 中の転位運動の活性化エネルギーは結晶のフェルミ準位の位置すなわち多数キャリアの符号と量によって著しく変わるという特徴がある⁷⁾。そのため、同じ SiC でも転位すべりによる変形の活性化エネルギーは、ものによってかなり異なるかもしれない。また、GaAs, InP など化合物半導体や Si など共有結合性結晶では、電子線やレーザー光を照射するなどして結晶の電子系を強く励起してやると、転位移動度が著しく増大する現象 (照射促進転位すべり効果) がある²²⁾。同じ共有結合結晶である SiC でも同様な現象が期待され、現にその種の効果が観察されたという報告例もある²³⁾。このように、SiC 結晶に変形能を与える転位のすべり運動は、適当な人為的手段を用いてかなりコントロールすることができる可能性がある。多結晶実用材の開発におい

でも、微細構造の制御だけでなく、こういった構成結晶自身の塑性特性の改質にも今後注意が向けられていくべきものと考ええる。

謝 辞 本研究にあたり有益な助言を頂いた東京大学工学部の兵藤申一教授、同物性研究所の竹内 伸教授に感謝いたします。大平洋ランダム(株)の高尾 毅氏、日本光学工業(株)の加藤博信氏、東京大学物性研究所の橋本辰男氏には、それぞれSiC単結晶の提供、硬度試験機の使用、高温圧縮試験機の使用に当たり多大の御協力を頂いた。ともにお礼申し上げます。本研究は、一部日本板硝子材料工学助成会の援助により、藤田 忍氏(東京大学大学院)、鈴木邦夫博士(同物性研究所)、市原正樹氏(同)との共同研究としておこなわれたものであることを付記致します。

文 献

- 1) D. P. H. Hasselman and H. D. Batha, *Appl. Phys. Lett.*, **2**, 111-13 (1963).
- 2) P. L. Fransworth and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 264-68 (1966).
- 3) T. D. Gulden, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 585-90 (1969).
- 4) J. L. Henshall, D. L. Rowcliffe and J. W. Edington, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 373-75 (1977).
- 5) G. Popp and R. F. Pabst, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C18-19 (1981).
- 6) K. Niihara, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 1160-64 (1983).
- 7) 鈴木 平, 吉永日出男, 竹内 伸, “転位のダイナミック
スと塑性”, 裳華房 (1985) p.120.
- 8) S. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 929 (1969).
- 9) M. Imai and K. Sumino, *Phil. Mag.*, **47**, 599 (1983).
- 10) J. P. Hirth and J. Lothe, “Theory of Dislocations”, McGraw-Hill, New York (1968) p.484.
- 11) S. Fujita, K. Maeda and S. Hyodo, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 450-52 (1986).
- 12) K. Niihara, *J. Less-Common Metals*, **65**, 155-66 (1979).
- 13) P. T. B. Shaffer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 466 (1964).
- 14) G. R. Sawyer, P. M. Sargent and T. F. Page, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1001-13 (1980).
- 15) F. W. Daniels and C. G. Dunn, *Trans. ASM*, **41**, 419-42 (1949).
- 16) C. A. Brookes, J. B. O'Neill and B. A. Redfern, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **322**, 73-88 (1971).
- 17) P. Marshall and R. B. Jones, *Powder Met.*, **12**, 193-208 (1969).
- 18) V. Krishnamachari and M. R. Notis, *Mater. Sci. Eng.*, **27**, 83-88 (1977).
- 19) C. H. Carter, Jr., R. F. Davis and J. Bentley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 409-17 (1984).
- 20) C. H. Carter, Jr., R. F. Davis and J. Bentley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 732-40 (1984).
- 21) 田中英彦, 猪股吉三, 窯協, **93**, 45-50 (1985).
- 22) K. Maeda, M. Sato, A. Kubo and S. Takeuchi, *J. Appl. Phys.*, **54**, 161-68 (1983).
- 23) A. N. Pilyankevich and V. F. Britun, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **82**, 449-57 (1984).