X線粉末プロファイル法による炭化ケイ素の積層不整の定量方法

立山 博・須藤信行*・村川紀博*

(九州工業技術試験所, 841 佐賀県鳥栖市宿町
*三井東圧化学(株), 750 山口県下関市彦島迫町 7-1-1)

Quantitative Analysis of Stacking Faults in the Structure of SiC by X-Ray Powder Profile Refinement Method

Hiroshi TATEYAMA, Nobuyuki SUTOH* and Norihiro MURAKAWA*

(Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi 841
*Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 1-1-7, Hikoshima Sako-machi, Shimonoseki-shi 750)

Submicron powders of SiC were synthesized at different temperatures (1700°-2000°C) by reaction of a mixed powder of carbon and silicon dioxide prepared by the spray thermal decomposition method. The structural and quantitative analyses of the synthesized SiC were carried out using the Rietveld method on the basis of the cubic and hexagonal close packed models. The calculated X-ray powder profiles, however, did not coincide with the experimental patterns. The disagreement seemed to be due to the fact that synthesized SiC includes stacking faults. A general method for calculating the X-ray powder profiles by matrices was developed for the quantitative analysis of stacking faults in the SiC structure. The profile calculated on the basis of Paterson model showed that the peak of (102) reflection moved toward the lower angle with increasing amount of stacking faults, which was not observed in the experimental patterns. The present calculation assumed that continuing probability of positive sequence was not the same as that of negative sequence in the Wilson model. The profiles calculated on this model were in good agreement with the experimental patterns, indicating that the structure of the present SiC contained stacking faults in which the proportions of continuing probabilities were different. The values of the positive and negative continuing probabilities decreased as the synthetic temperature increased. The negative probability was always larger than that of positive one under the present synthetic conditions.

[Received May 11, 1988; Accepted June 24, 1988]

Key-words : Quantitative analysis, Stacking faults, Silicon carbide, X-ray powder profile refinement method, Crystal structure, Different continuing probabilities

1. 緒 言

炭化ケイ素 (SiC) は優れた高温構造材料として各方面で研究が進められている^{1)~4)}。また最近では高強度の焼結体を得るために高純度かつ超微粒の SiC 粉末の合成が試みられている^{5)~10)}。SiC には多数のポリタイプ (多形) があり、その生成温度によりポリタイプの種類が異なるが¹¹⁾、結晶構造は大別して β 晶 (立方晶系, Ramsdell 記号 3 C) と α 晶 (六方晶系又は三方晶系菱面体構造, Ramsdell 記号 4 H, 6 H, 15 R, 21 R, 他) の 2 種類に分類できる^{12)~14)}。このような立方詰め込み構造と六方詰め込み構造の両者を取り得る結晶は積層不整を起しやすく、SiC についても X 線回折法^{15)~17)}、あるいは電子線回折法^{18), 19)} により積層不整の研究が行われている。特に最近では高分解能電子顕微鏡の発達により直接格子像として積層不整の存在が確認されている^{20)~22)}。しかし、これらは SiC の局所的な解析であり、バルクの性質は表していない。特にファインセラミックス原料として合成された SiC 粉末の場合にはバルクの性質の把握が製品の品質管理上重要である。このような粉末原料の性質を明らかにする方法として X 線粉末法が最も

優れているが、X 線粉末法を用いて SiC の不整構造の解析を定量的に行った例はない。

1969 年に中性子線回折法により Rietveld 法が開発されて以来²³⁾、本方法を X 線粉末法に適用し、各種の結晶の構造解析が行われた^{24)~27)}。しかし、Rietveld 法は後述するように積層不整のない結晶にしか適用できないため、その適用範囲に限界があった。そこで本研究では積層不整を有する結晶についても、X 線粉末法により不整構造の解析が行えるように X 線粉末法の基本強度式を検討し、その基本式を基に今回合成された SiC 粉末について不整構造の解析を行った。

2. 実験方法

2.1 SiC 粉末の調製

加水分解性ケイ素モノマーと炭素数 9 の石油留分との液状混合物を 1000°~1200°C のプロパン火炎中で噴霧熱分解し⁹⁾、生成したエアロゾルより固型物をバッグフィルターで捕集して二酸化ケイ素と炭素のすす状の混合粉末 (比表面積 37.4 m²/g, C/SiO₂(重量比)=1.6) を得た。この混合粉末を圧縮成形して黒鉛製のつば内に設置し、

高周波誘導電気炉にて窒素ガス雰囲気中、所定温度で30分間加熱して合成品を得た。合成品は余剰炭素を空气中で700°C、20時間加熱して燃焼・除去した後、フッ化水素酸にて処理し、水洗乾燥して測定用試料とした。試料は1700°, 1800°, 1900°, 及び2000°Cの4水準の温度で調製した。それぞれの試料をT-A, T-B, T-C及びT-Dと以後呼称する。また、上記と同様に1600°Cで1時間加熱して合成したSiC粉末を窒素ガス雰囲気中で所定温度に30分間再加熱した試料も調製した。再加熱には上記と同一の加熱炉を用い、再加熱温度は1700°, 1800°, 1900°, 2000°Cの4水準とし、それぞれの試料をT-17, T-18, T-19及びT-20と以後呼称する。

2.2 比表面積の測定

N₂ガス吸着によるBET法で比表面積を測定した。

2.3 X線粉末パターンの測定

フィリップス社製APD 15型グラファイトモノクロメーター付きX線回折装置を用いて、測定はステップスキャン法で行い、得られたデータはすべて磁気テープに収めた。測定条件は、ステップスキャン幅: 0.05°, 各ステップ毎の測定時間: 10秒, 試料スピン: 150 rpm, スリット: 1°-1-0.3°, 電流・電圧: 20 mA, 30 kVである。

磁気テープに収められたデータは、日立製作所製HITAC 220 K型電子計算機で処理し、不整構造解析のための計算を行った。また、X線光学系のスリットなどによる装置関数のパラメーターは薄片状にした白雲母を用いて(0014)反射のプロファイルから求めた²⁸⁾。またピーク位置の補正はブラジル産水晶(3~5 μm)を用いて行った。

3. 計算方法

3.1 一般強度式

結晶の構造解析を行う際、結晶内の原子配列がdomain内で3次元的に周期的であれば通常のX線粉末強度式が使え、Rietveld法²³⁾により構造解析が行える。しかし、2次元方向での原子配列は周期性を保持しているが、その層に垂直な方向での原子配列、すなわち層の積み重なりが規則的でない場合(積層不整)にはRietveld法による解析は行えない。積層不整が存在する場合のX線回折法による理論的考察は単結晶法により検討された^{23)~32)}。また、粉末法による解析は硫化チタン^{33)~34)}、カオリナイト³⁵⁾、混合層鉱物³⁶⁾等があるが、主に積層不整に関係のある反射についての解析であった。これまで積層不整を有する結晶について、不整のある反射からない反射までX線粉末法を用いて定量的に解析した例はない。今回はまず積層不整を含む結晶のX線粉末法における一般強度式の導入を仁田³⁷⁾の式を基に行った。

1次元方向のみに不整を有する結晶の場合は、1次元不整格子の回折強度式を用いなくてはならない。c軸方向のみに不整を考えると、その回折強度式³⁷⁾は

$$I(\xi\eta\zeta) = I_e \sum (N-m) \langle F_n F_{n+m} \rangle \exp(-2\pi i \zeta m) L(\xi\eta) \quad (1)$$

$$L(\xi\eta) = \frac{\sin^2 \pi L \xi}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 \pi M \eta}{\sin^2 \pi \eta}$$

となる。これを行列表示すると

$$I(\xi\eta\zeta) = I_e [NV^2 + \sum (N-m) \text{spur } VFQ^m + \text{conj.}] \quad (2)$$

$$Q = \Phi P$$

ここで行列Vは層構造因子(V_s)からなる。

$$V = \begin{pmatrix} V_1^* V_1 & V_1^* V_2 & \dots & V_1^* V_s \\ V_2^* V_1 & V_2^* V_2 & \dots & V_2^* V_s \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_s^* V_1 & V_s^* V_2 & \dots & V_s^* V_s \end{pmatrix}$$

行列Fは異なる層の層構造因子の存在確率(ω_s)からなる。

$$F = \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \omega_s \end{pmatrix}$$

行列Pはある基準層からm枚隔てて同種の層が現れる継続確率(P_{pr})からなる。

$$P = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1s} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{s1} & P_{s2} & \dots & P_{ss} \end{pmatrix}$$

また

$$\Phi = \begin{pmatrix} \exp(i\phi_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \exp(-i\phi_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \exp(-i\phi_s) \end{pmatrix}$$

φ_sは位相角を示し、φ_s=2πμ_sζで表される。

この式の一般解は以下ようになる。

$$I(\xi\eta\zeta) = I_e L(\xi\eta) N [\sum C_{\nu} D_{\nu} + \sum (1/N) C_{\nu} (H^1 \nu \cos \rho \nu + H^2 \nu \sin \rho \nu) / L(\xi\eta)] \quad (3)$$

D_νは散漫散乱項で以下ようになる。

$$D_{\nu}(\xi\eta\zeta) = \frac{(1-x_{\nu}) \cos \rho \nu + 2x_{\nu} \sin(2\pi\zeta) \sin \rho \nu}{(1-x_{\nu})^2 + 4x_{\nu} \sin^2(\pi\zeta)} \quad (4)$$

H¹νとH²νは高次の項を表す。高次の項は積層不整が非常に小さい場合又は層の枚数(N)が少ない場合以外は無視することができる。

X線粉末法におけるラインプロファイルの式は

$$I_d(2\theta) d2\theta = \sum n K P(2\theta) R(\alpha) \frac{\lambda^2 \Delta l}{16 \pi r^2 \sin(\theta)} X(\zeta)$$

$$\text{ただし } G_d(2\theta) = \int G(\xi\eta) dS$$

ここで $G(\xi\eta)$ は $L(\xi\eta)$ のラウエ関数をガウス関数で表したものである。 $\sum n$ は微結晶の総数を表しており、 $R(\alpha)$ は配向分布関数を表している³⁸⁾。 $X(\zeta)$ は (3) 式の [] の中の式を表している。

$G(\xi\eta)$ を S について積分すると

$$I_d(2\theta) d2\theta = \frac{K P(2\theta) R(\alpha) \lambda^2 \Delta V \Delta l}{8 \pi r^2 c^* \sin \theta \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0}} \cdot X(\zeta) d2\theta \quad (6)$$

ここで c^* は c 軸方向の最小単位の大さを表す。また、 $\theta \div \theta_0$ のときは以下の Warren の式³⁹⁾ に従った。

$$I_d(2\theta) d2\theta = \frac{K P(2\theta) R(\alpha) \sqrt{m} \lambda^{3/2} \Delta V \Delta l}{4 \pi^{5/4} r v^2 c^* \sin^{3/2} \theta} \cdot F(a) X(\zeta) d2\theta \quad (7)$$

$$F(a) = \int \exp[-(a-x)^2] dx$$

$R(\alpha)$ は配向分布関数で以下のように規格化される³⁸⁾。

$$R(\alpha) = \phi(\alpha) / \int 2 \pi \phi(\alpha) \sin \alpha d\alpha$$

$$\phi(\alpha) = P_1 + (1 - P_1) \exp(-P_2 \alpha^2)$$

一般に実測の X 線粉末回折パターンは X 線回折装置の光学系の影響を受けて機械的な幅を有する。そこで、実測の回折パターンと一致させるために機械的な幅を修正ローレンツ関数で表し²⁴⁾、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ について各 $I_d(2\theta)$ についてたたみこみ³⁴⁾を行った。更に (6) 式の $X(\zeta)$ は ζ の関数であるので ζ を 2θ に変換して積層不整を有するプロファイルの計算を行った。

積層不整の影響を受けない反射の場合には (3) 式あるいは (5) 式の散漫散乱項 ($D\nu$) はゼロとなり、高次の項のみとなる。高次の項は以下のようなラウエ関数となる。

$$X(\zeta) = F(hkl)^2 \frac{\sin^2 \pi N \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}$$

このラウエ関数を規格化されたガウス関数で表すと、

$$X(\zeta) = N F(hkl)^2 \exp(-\pi N^2 \zeta^2) \quad (8)$$

となる。ここで ζ を c 軸方向におけるブラッグ条件を満足する逆格子点の微小なずれとすると、X 線粉末法における 2θ との間に以下のような関係がある。

$$\zeta = 2 d \sin(\theta + \theta_0) / \lambda - 2 d \sin(\theta_0) / \lambda$$

θ_0 はブラッグ条件を満足する反射角度である。

θ を非常に小さな値とすると

$$\zeta = (2 d \cos \theta / \lambda) \cdot \theta \quad (9)$$

となる。(9) 式を (8) 式の右辺に代入して $-\infty$ から $+\infty$ まで積分すると

$$X(\zeta) = \frac{\lambda}{2 d \cos \theta} F(hkl)^2 \quad (10)$$

となる。このような反射の場合は逆格子空間で特定の方向に反射が伸びることなくあらゆる方向に様に分布しているとみなせるので (6) 式の θ_0 は 0 となる。(10) 式を (6) 式に代入すると c 軸方向では $c^* = 1/d$ であるので、その結果、

$$I_d(2\theta) d2\theta = K P(2\theta) F(hkl)^2 \cdot \frac{R(\alpha) \lambda^3 \Delta V \Delta l}{8 \pi r v^2 \sin \theta \sin 2\theta} \Omega(2\theta) \quad (11)$$

となり不整のない一般強度式に一致する³⁸⁾。 $\Omega(2\theta)$ は規格化された関数を表す。

(8) 式において $X(\zeta)$ をガウス関数でなくローレンツ関数あるいは修正ローレンツ関数等の規格化関数²⁴⁾を用いれば Rietveld 法と同等になる。しかし、Rietveld 法における 2θ 及び半価幅は単位を度で表しているもので、積層不整を含む (6) 式と積層不整を含まない (11) 式を同一に扱うためには (11) 式における $\Omega(2\theta)$ 関数の中の 2θ 及び半価幅の単位をラジアンで表現しなくてはならない。以上のように (6) 式と (11) 式の単位をそろえることにより両者を同一に扱うことができる。

積層不整を有する場合でも、積層不整が小さければ積層不整を含まない式と同様の扱いができる。例えば、Wilson⁴⁰⁾によると積層不整の一例として不整の値が小さいときには以下のようなローレンツ関数で

$$D(\zeta) = 12 N \alpha / [9 \alpha^2 + (4 \pi \zeta)^2] \quad (12)$$

表されるとしている。この式は (8) 式をローレンツ関数で表しただけである。ただし (12) 式の中の α は不整の確率を表している。(12) 式の ζ を 2θ に置き換えれば全く (8) 式と同じ展開になり、積層不整の影響を受ける反射から受けない反射まで統一的に処理できることがわかる。すなわち Rietveld 法は積層不整の小さい結晶のみに適していることになる。以上のことから積層不整を有する結晶の X 線粉末プロファイルを Rietveld 法と併用することにより計算することができる。

3.2 SiC の X 線粉末プロファイルの計算法

今回の計算は SiC のポリタイプのうち 2H と 3C の間の不整の関係を検討した。このため 3C の結晶構造を立方晶系から六方晶系の座標に変換して各反射の指数及び多重度を求めた。その結果を表 1 に示す。積層不整の種類には大きく分類して成長不整と変形不整の 2 種類がある。層の影響度 (g) が 2 以下の場合、成長不整は

Table 1. Miller indices and multiplicities of 3C type SiC in hexagonal system.

2 θ (deg)	h	k	l (Cubic)	Multiplicity
35.6	0	0	3 (111)	2
35.6	0	1	1 (111)	6
41.4	1	0	2 (200)	6
60.1	0	1	4 (220)	6
60.1	1	1	0 (220)	6

Table 2. Lattice parameters and atomic coordinates of three basic units (A, B, C).

$a = 3.081 \text{ \AA}, c = 2.516 \text{ \AA}$					
Layer	Atom	Coordinate			Temperature Factor
		x	y	z	
A	Si	0.0	0.0	0.0	0.10
	C	0.0	0.0	0.75	0.10
B	Si	0.3333	0.6667	0.0	0.10
	C	0.3333	0.6667	0.75	0.10
C	Si	0.6667	0.3333	0.0	0.10
	C	0.6667	0.3333	0.75	0.10

Table 3. Continuing probabilities of p-th and r-th layer form factors when $g=2$.

P_{pr}	$U_1 \ U_2$		$U_3 \ U_4$		$U_5 \ U_6$	
	$\begin{matrix} B & C \\ & A \end{matrix}$		$\begin{matrix} C & A \\ & B \end{matrix}$		$\begin{matrix} A & B \\ & C \end{matrix}$	
$U_1 \ B \rangle A$ $U_2 \ C \rangle A$			$1-\alpha'$ α'	α' $1-\alpha'$		
$U_3 \ C \rangle B$ $U_4 \ A \rangle B$	α' $1-\alpha'$				$1-\alpha'$ α'	
$U_5 \ A \rangle C$ $U_6 \ B \rangle C$	$1-\alpha'$ α'	α' $1-\alpha'$				

$g=2$ 相当し, Wilson のモデル⁴¹⁾ で代表される. それに対して $g=1$ の場合は変形不整に相当し, Paterson のモデル⁴²⁾ で代表される. また, 各単位層のつながりを示す表現としてよく正順, 逆順という用語が用いられるが, これは 3 C を基準にして表すと ABCABC とつながるのが正順で, ACBACB とつながるのが逆順となる. Paterson のモデルでは正順と逆順を区別し, Wilson のモデルでは区別していない.

X 線粉末プロファイルの計算には Paterson と Wilson の両モデルを用いた. 計算に使用した SiC の格子定数, 原子座標及び温度因子を表 2 に示す. 基本単位層は表 2 の A, B, C の 3 種類である. $g=2$ における層構造因子の継続確率を表 3 に示す. また, このときの各層構造因子の存在確率 (ω_s) はすべて $1/6$ とした.

上記のデータを用いて以下に述べる方法で X 線粉末プロファイルの計算を行った. まず, (003) 反射や (110) 反射のピークの形状パラメーターを粗く決める. 次に α' を $0 \sim 0.5$ まで 0.05 おきに変えてプロファイルを計算し R 値が最も小さい α' を求める. 再度各反射の形状パラメーターを最小二乗法により求める. 次にピーク形状パラメーターは固定し, R 値が最小になるように再度 α' の値を正確に求める. 以上のような手順により SiC の計算プロファイルを求めた.

4. 結果と考察

4.1 合成温度の違いによる不整構造の変化

4.1.1 実測パターンの変化

1700° から 2000°C までの範囲で合成した試料 T-A, B, C, D の X 線粉末回折パターンを図 1 に示す. この図は各温度により得られた回折パターンの最大ピーク強度を 100 として規格化して表したものである. 従来の定性分析の方法ではこの試料に含まれる SiC は 3 C を主成分とし一部 2 H を含むことになる. 図 1 に示すように合成温度が低い場合には六方晶系表示の 3 C の (102) 反射の強度が弱くブロードで, また, 2 H の (100) 反

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of SiC synthesized at different temperatures. T-A: 1700°C , T-B: 1800°C , T-C: 1900°C , T-D: 2000°C

Fig. 2. Changes in intensity ratios of some reflections.

射に相当するピークも高角度側に非対称になっている。ここで3Cのみの反射について合成温度の変化に伴う各反射の強度変化を図2に示した。ただし、この場合の強度変化はバックグラウンドからの各反射のピーク高さを示す。図2の黒丸は $I(102)/\{I(003)+I(011)\}$ の変化を示したものであるが、合成温度の上昇とともに徐々に比の値が大きくなっているのがわかる。しかし白丸で示される $\{I(110)+I(014)\}/\{I(003)+I(011)\}$ の比は1800°Cまでは変化しないが、1900°Cから2000°Cにかけて急激に小さくなり、 $I(102)/\{I(003)+I(011)\}$ とは逆の傾向を示した。もし結晶内に欠陥あるいは不整がないと仮定すると、このような強度変化は考えにくいので、合成温度の変化に伴い結晶構造内になんらかの変化が起きていることが予測される。温度変化に伴う格子定数の変化を調べるため各反射のピーク位置の測定を行った。その結果を図3に示す。この図は最大強度を示すピーク位置をプロットしたものである。各反射のピーク位置は図2の結果と異なり、図3に示すように(003)と(011)の

Fig. 3. Variations of peak position with increasing the synthetic temperature.

Fig. 4. Specific surface area of SiC at elevated temperature.

反射は温度変化でわずかに低角度側にずれるがほぼ一定であった。また(102)反射もほとんど変化は認められなかった。合成温度の変化に伴う他の物性変化として比表面積の測定結果を図4に示す。1700°Cで最も大きく、合成温度が上昇するにつれて徐々に小さくなっている。

4.1.2 積層不整を考慮しない場合のX線粉末プロファイルの計算

積層不整の存在を検討するため、まず積層不整を考慮しない一般の強度式を用いてX線粉末プロファイルを計算し実測値との比較を行った。まず、4試料の中からT-B試料を代表として選び、この試料について種々の検討を加えた。その結果を図5にまとめて示す。図5(A)はT-Bの実測のX線粉末回折パターンを示し、図5(B)は結晶構造内に不整のない2H-SiCと3C-SiCの2種のポリタイプが混在しているものとして、2H-SiCと3C-SiCのそれぞれの結晶構造を基に計算したものである。実測回折パターンと計算プロファイルは主ピークを除いてほとんど一致していない。また計算プロファイルの中の2Hの反射に相当するピークが、実測回折パターンの位置に認められない。以上述べたように合成温度の変化に伴うピーク挙動の変化並びに積層不整を考慮しない計算プロファイルと実測回折パターンとの不一致から、今回用いたSiC粉末の試料は少なくと

Fig. 5. Observed X-ray powder diffraction pattern of T-B and X-ray powder profiles calculated on the basis of Paterson and Wilson models.

も立方晶 (3C) と六方晶 (2H) は混在しておらず、結晶構造内に不整等のなんらかの欠陥を考慮しないと実測パターンの説明ができないことがわかった。同様な指摘は、既に炭素繊維に被覆した SiC にも認められ、電子線回折の結果から 3C 構造の不整とされている⁴²⁾。

これまで 2H 及び 3C の定量方法として図 2 (B) に示した方法を基に各反射の積分強度を測定して定量する方法が一般的に行われているが^{42)~43)}、今回の試料のように 2H の反射に相当するピークが 1 本しか認められない場合には 2 種類の結晶が混在するとは断定しにくく、従来の積分強度を用いる方法では 3.2 節で述べた X 線粉末法の理論式から判断して SiC の定量方法としては使用することはできないことがわかった。

4.1.3 積層不整を考慮した場合の X 線粉末プロファイルの計算

X 線粉末法の強度式に積層不整を考慮した場合、3.2 節で述べたように層の影響度 (g) が 2 以下の場合には Paterson か Wilson のモデルが適用できる。最初に Paterson のモデルについて検討した。このモデルは立方詰め込み構造を基本にし正順のつながりの中に逆順のつながりが生じたときに不整となる。この不整の確率を α として、実測パターンに一致するように α とピーク形状パラメーターを種々変えて図 5 (C) に示すようなプロファイルを求めた。その結果、(102) 反射のピーク位置が実測値 ($2\theta=41.42^\circ$) と計算値 ($2\theta=41.37^\circ$) で異なっていた。この傾向は α の増大とともに顕著になるので、今回の SiC の不整構造のモデルとしては不適当であることがわかった。

次に Wilson モデルを基に不整の検討を行った。Wilson モデルでは表 3 に示すように六方詰め込み構造を基本にしているが、本報告では実測の X 線粉末パターンが 3C 構造に一致するため、表 3 に示すように立方詰め込み構造 (3C) を基本にして不整の起こる確率を α と表現した。すなわち、 $\alpha=1-\alpha'$ となる。3.1 節で述べた計算式を基に計算した結果を図 5 (D), (E) に示す。(D) は 3C の実測の (102) 反射のパターンに計算値が最も一致するように α を求めたもので α は 0.05 であった。しかし、 33.5° からの非対称な反射 (以後プリズム反射と呼ぶ) の強度が実測値と計算値で一致していない。このプリズム反射に計算値が一致するように α を変化したものが図 5 (E) である。この場合 (102) 反射がブロードとなるため実測値と一致しなかった。以上のことより Wilson のモデルでも本試料の実測パターンの説明はできなかった。

4.1.4 正順、逆順を区別した場合の X 線粉末プロファイルの計算

Wilson のモデルでは正順と逆順は同一の確率で生じするという仮定がある。しかし、図 5 (D), (E) の計算

プロファイルの変化から考えて結晶内で正順と逆順の不整が全く同じ確率で起きているとは考えにくい。そこで正順 (α) と逆順の不整の確率 (α^*) が異なるとしてプロファイルの計算を行った。その結果、 α は (102) 反射のピークプロファイルに、 α^* はプリズム反射の強度にそれぞれ寄与していることがわかった。3.2 節の方法により R 値が最小になるようにプロファイルを求めた結果、 $\alpha=0.05$ と $\alpha^*=0.25$ のときに R 値が最小になった。結果を図 5 (F) に示す。またこのときの R 値はバックグラウンドを含んだ場合は 0.17、ピークのみの場合は 0.08 と実測値と計算値は良く一致していた。すなわち、この試料は立方詰め込み構造を主体にしているが正順への不整が 5 % 生じ、逆順への不整が 25 % 起きていることになる。結局この試料の中に含まれる不整の割合は両者の平均値の 15 % になる。他の温度条件下で合成した試料の計算結果を図 6 に示す。図 1 に示した実測のプロファイルと良く一致していることがわかる。

この計算プロファイルを基に図 2 で示したのと同様の方法で求めた $I(102)/\{I(003)+I(011)\}$ と $\{I(110)+I(014)\}/\{I(003)+I(011)\}$ の比を図 7 に示す。図 2 の実測の結果と良く対応しているのがわかる。更にこの計算結果を基に求めた α と α^* の値を各合成温度に対してプロットしたものが図 8 である。合成温度が低いと α^* が非常に大きく、合成温度が高くなるにつれて急速に減少している。それに対して α は低温でも小さな値を示し、高温になるにつれて更に小さな値となった。

Fig. 6. X-ray powder diffraction profiles calculated on the basis of the modified Wilson model.

Fig. 7. Changes in the calculated intensity of some reflections.

Fig. 8. Calculated probabilities of positive (α) and negative (α^*) sequences plotted against the temperature.

以上のように本方法で合成された SiC 粉末は正順と逆順の 2 種の不整の確率が互いに異なり、かつ両不整が全く無秩序に起きている構造を持っていることがわかった。また合成温度を変化させた場合、温度が低いときには逆順の不整が大きく、温度が上昇するにつれてその不整は急速に小さくなるが、正順の不整は逆順の不整と比較して元々少なく、合成温度の上昇とともに更に小さくなる。最高温度で合成した SiC でも不整の値は両者共小さな値にはなるが常に逆順の不整が大きいたことが明らかになった。

4.2 加熱による不整構造の変化

図 9 に 1600°C で合成した試料を 1700°, 1800°, 1900°, 2000°C に加熱したときの X 線粉末回折パターン (T-17, -18, -19, -20) を示す。ブリズム反射は 1700°C 加熱では認められるが、1800°C 以上の加熱ではほとんど認められない。T-17 の α 及び α^* の値は 0.05 と 0.20 であった。この値は、同じ温度で合成した T-A に比較して小さな値を示している。また $2\theta=38.3^\circ$ に 2H の反

Fig. 9. Observed X-ray powder diffraction patterns of SiC obtained by heat treatments at each temperature. (A) T-17, (B) T-18, (C) T-19, (D) T-20

Fig. 10. Specific surface area of SiC obtained by heat treatment at each temperature.

射に相当する反射が非常に弱いピークではあるが認められる。更に T-18 と T-B を比較しても T-B では不整の存在を示すブリズム反射が認められるのに対して、T-18 ではほとんどブリズム反射は認められない。T-19, T-20 と T-C, T-D を比較しても同様のことが観測される。以上のことは同じ温度で処理しても、その生成環境によって結晶構造内に存在する不整の確率が異なることを示している。不整を有する 3C と同時に生成している α 型 SiC の定量法については $g=3$ として計算するか、または 2 種の不整の異なる結晶の混合物として定量する方法が考えられるが詳しくは別に報告する。

Fig. 11. Calculated X-ray powder diffraction profiles with increasing the layer number of basic unit (N).

比表面積の測定結果も図10に示すが、不整の確率の変化とほぼ同様の挙動を示していた。

4.3 結晶子の違いによる粉末プロファイルの変化

同じ不整の確率をもつ結晶でも、結晶子の大きさによってそのプロファイルは変化する。図11に結晶子の大きさすなわちX線が干渉する層の枚数を変化させたときの結果を示す。計算方法は3.1の項で述べた高次の項を考慮して(3)式の中の層の枚数 N を10, 30, 50, 70, 90と変化させて計算したものである。 N の値が小さくなると不整の確率が大きくなったのと同じ傾向を示している。また、 N が90以上になるとプロファイルはほとんど変化しなかった。ただし、この計算では不整の影響を受けない反射は考慮していないが実際の試料ではこの反射も N の値によって変化するため、 N の値を測定してプロファイルの計算に用いなければならない。今回測定した試料(T-A, T-B, T-C, T-D)について N の値をシェラーの式より求めても100以上であったので高次の項は考慮しなかった。しかし、 N の値が100以下になったときには高次の項も考慮して計算しなくてはならない。

5. 結 言

噴霧熱分解法により得た炭素と二酸化ケイ素の混合粉末を用い各種の合成温度で超微粒のSiC粉末の合成を

行った。X線粉末法による定性分析の結果、合成されたSiCには結晶構造内に不整の存在が予測できたため、X線粉末プロファイル法による積層不整を有する結晶の構造解析を行うための基本式を検討した。その結果を基に、測定された全回折パターンのデータを用いて、各種の条件下で製造されたSiC粉末について不整構造の解析を行った。その結果を以下に要約する。

(1) 立方晶(3C)と六方晶(2H)の理想構造を基にRietveld法により合成SiC粉末について構造解析を行った。しかし、2Hと3Cが混在しているというモデルでは実測回折パターンとの一致が悪く、本結晶は両者の混合物ではないことがわかった。

(2) 積層不整を考慮した式としてWilson及びPatersonの両モデルを用いて粉末プロファイルの計算を行った。しかし、実測回折パターンとの一致が悪く、これらを直接適用する方法ではSiC粉末の不整構造の説明はできなかった。

(3) Wilsonの方法を基に、正順と逆順の不整の確率を異なるとして粉末プロファイルを計算した結果、実測回折パターンとの一致が良好であった。すなわち今回合成されたSiCは結晶構造内で正順と逆順の不整が無秩序に生じていることがわかった。

(4) 合成温度を1700°Cから2000°Cまで変えて製造したSiC粉末の不整の確率を求めた結果、合成温度が低いときには正順より逆順の不整の確率が大きく、合成温度が高くなるに従い、両者は急速に小さくなっていくが常に逆順の不整の確率の値が大きかった。

(5) 1600°Cで合成したSiC粉末を、1700°C～2000°Cまで再加熱した場合、(4)の結論と異なり1800°Cで既に正順と逆順の不整は非常に小さくなっていった。すなわち同じ温度で処理しても、その生成条件によりSiCの不整構造は大きく左右されることがわかった。

謝 辞 本研究を行うに当たり、九州工業技術試験所主任研究官・石橋 修博士には貴重な御助言を頂き、また、同試験所・陣内和彦資源開発部長、広末英晴同部プロセス工学課長にはいろいろと便宜を図って頂いたのここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第1号(1972) pp. 1-36.
- 2) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第52号(1987) pp. 1-36.
- 3) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 井関孝善, 窯協, 87, 576-82 (1979).
- 4) D.H. Stutz, S. Prochazka and J. Lorenz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 479-82 (1985).
- 5) 岡部安三, 北条純一, 加藤昭夫, 日化, 1980, 188-93.
- 6) 木島式倫, 小西幹郎, 窯協, 93, 511-16 (1985).
- 7) 光井 彰, 加藤昭夫, *ibid.*, 94, 517-20 (1986).
- 8) W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.S. Haggerty and R.A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 330-35 (1982).
- 9) 特公昭 61-30613.

- 10) 特公昭 61-5647.
 - 11) 猪股吉三, 三友 護, 井上善三郎, 田中広吉, 窯協, 77, 130-35 (1969).
 - 12) L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.*, 29, 431-32 (1944).
 - 13) L. S. Ramsdell and J. A. Kohn, *Acta Cryst.*, 5, 215-19 (1952).
 - 14) P. T. B. Shaffer, *Acta Cryst.*, B 25, 477-88 (1969).
 - 15) U. S. Ram, M. Dubey and G. Singh, *Zeit. für Krist.*, 137, 341-51 (1973).
 - 16) U. S. Ram and G. Singh, *J. Cryst. Growth*, 32, 197-51 (1976).
 - 17) Z. Inoue, *J. Mater. Sci.*, 17, 3189-96 (1982).
 - 18) H. Sato, S. Shinozaki and M. Yessik, *J. Appl. Phys.*, 45, 1630-34 (1974).
 - 19) M. Dubey, G. Singh and G. Van Tendeloo, *Acta Cryst.*, A 33, 276-81 (1977).
 - 20) S. Shinozaki and K. R. Kinsman, *Acta Metal.*, 26, 769-76 (1978).
 - 21) N. W. Jepps, D. J. Smith and T. F. Page, *Acta Cryst.*, A 35, 916 (1972).
 - 22) R. S. Rai, S. R. Singh, M. Dubey and G. Singh, *Bull. Mineral.*, 109, 509-27 (1986).
 - 23) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71 (1969).
 - 24) H. Toraya and F. Marumo, *Mineral. J.*, 10, 211-21 (1981).
 - 25) H. Toraya, O. Ohtaka and S. Kame, *ibid.*, 13, 500-04 (1987).
 - 26) 泉 富士夫, “X線分析の進歩 XⅣ”, アグネ技術センター, 東京 (1983) pp. 43-56.
 - 27) C. P. Khattak and D. E. Cox, *J. Appl. Cryst.*, 10, 405-11 (1977).
 - 28) 立山 博, 陣内和彦, 石橋 修, 木村邦夫, 恒松絹江, 諫山幸男, “X線分析の進歩 XⅥ”, アグネ技術センター, 東京 (1985) pp. 237-49.
 - 29) S. Hendricks and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 10, 147-67 (1942).
 - 30) J. Kakinoki and Y. Komura, *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 30-35 (1952).
 - 31) J. Kakinoki and Y. Komura, *ibid.*, 9, 169-76 (1954).
 - 32) J. Kakinoki and Y. Komura, *ibid.*, 9, 177-82 (1954).
 - 33) M. Onoda and I. Kawada, *Acta Cryst.*, A 36, 134-39 (1980).
 - 34) M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada, *ibid.*, A 36, 952-57 (1980).
 - 35) A. Plancon and C. Tchoubar, *Clays Clay Minerals*, 25, 430-35 (1977).
 - 36) 佐藤満雄, 日本結晶学会誌, 17, 165-80 (1975).
 - 37) 仁田 勇, “X線結晶学 (下)”, 丸善, 東京 (1961) pp. 489-715.
 - 38) 立山 博, 窯協, 95, 875-81 (1987).
 - 39) B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59, 693-98 (1941).
 - 40) A. J. C. Wilson, “X-ray Optics”, John Wiley & Sons, Inc. (1949) pp. 55-96.
 - 41) A. J. C. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, A 180, 277-82 (1942).
 - 42) M. S. Paterson, *J. Appl. Phys.*, 23, 805-11 (1952).
 - 43) K. Honjo and A. Shindo, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94, 182-88 (1986).
 - 44) T. Kawamura, *Mineral. J.*, 4, 333-55 (1965).
 - 45) J. Ruska, L. I. Jauckier, J. Oreny and N. V. Poxa, *J. Mater.*, 14, 2013-17 (1979).
-