

ファインセラミックス材料の相組成分析方法の研究

林 茂雄*

Analysis of Stacking Faults in Silicon Carbide Powders by the Application of Powder Pattern Fitting Technique

by Shigeo HAYASHI

The powder pattern fitting technique was applied to analysis of stacking faults in silicon carbide (SiC) powders. A computer program was developed to estimate stacking faults probability in disordered cubic SiC structure. The quantitative analysis of synthesized SiC powders were carried out using the computer program. It was shown that the amount of stacking faults decreases with increasing synthesis temperature and synthesis time. The synthesis temperature is more effective in the decrease of the amount of stacking faults than the synthesis time.

Key Words: Silicon Carbide, Stacking Faults, X-ray Powder Diffraction, Powder Pattern Fitting Technique, Quantitative Analysis

1. はじめに

構造材料としてのファインセラミックスは、耐熱性、耐腐食性、および耐摩耗性に優れており、高温においても高硬度、高強度を維持するために高温構造材料として利用するための研究開発が進んでいる。しかし、ファインセラミックス材料に関する試験方法や規格はまだ少ないのが現状である。国際的に標準化や規格化の流れがある中、国内でもファインセラミックス材料に関する試験方法の開発が重要であるとの認識がある。そこで、本研究では分析対象に高温構造材料として重要な炭化ケイ素(SiC)を取り上げた。

炭化ケイ素は、天然に産しない人造鉱物である。1891年アチソン(E.G.Acheson)が、粉炭と粘土の混合物に炭素電極を用いて通電し、電極端に生成している結晶を発見した¹⁾のが炭化ケイ素合成の最初である。アチソンによって生産された炭化ケ

イ素は、主にダイヤモンドや建築用花崗岩の研磨材として使用され、現在でも生産量の約50%は研磨材として使用されている。それ以外の用途として、高温耐食性、耐摩耗性と高強度などの特性を生かした耐火煉瓦や高温用発熱体への応用が古くからよく知られている。高密度に焼結された炭化ケイ素は、1500℃の高温でも強度の落ちない高温構造材料として有用視され、近年ではエンジン部品など各種の高温構造物への応用研究、実用化が各方面で進められている。

炭化ケイ素には多数の多形(polytype)が存在することが知られており、その存在比率は焼結挙動、組織などを介して物理的・機械的性質に深く関わっている。さらに、多形の相組成分析(定量分析)は、工業分析としてもまた製品技術としても重要である。

1.1. 炭化ケイ素の結晶構造と積層不整

炭化ケイ素は六方晶系の α 型炭化ケイ素と立方晶系の β 型炭化ケイ素の二種類に大別できる。こ

* 窯業研究室材料開発グループ

これらの基本層構造は、最密充填構造をとっており、層の積み重ね周期の違いによって区別される。これらのうち、 β 型炭化ケイ素は、ダイヤモンド構造における炭素(C)の半分をケイ素(Si)に置換した閃亜鉛鉱(ジンクブレンド)型構造の1種類に限られる。一方、 α 型炭化ケイ素は、ウルツ鉱(ウルツァイト)型の結晶構造を基本としている。これらの結晶構造からわかるように、炭化ケイ素の結晶構造は基底面に沿って拡がった基本の層構造を積み重ねたものとして描くことができる。 α 型炭化ケイ素には多くの多形が存在し、現在200種類以上が報告されている。 α 型炭化ケイ素の多形は、六方格子のc軸方向における基本層の積み重ねの繰り返し周期が異なるために生じる。それらを六方格子を用いて表すと、a軸の長さは全て等しく、c軸の長さがお互いに整数比をなす関係にある。表1は、繰り返し周期の違いによる各種多形を記号で示したものであり、よく使われる表示法である。表1の多形を表す記号のうち、数字の2, 3, 4, 6および15は繰り返し周期の単位である最密面(六方晶系では基底面、立方晶系では(111)面)の数をそれぞれ示し、H, R および C は六方格子(hexagonal), 菱面体格子(rhombohedral)および立方格子(cubic)をそれぞれ表す。

表1 2種の炭化ケイ素多形の表示法

Ramsdell表示	ABC表示
2H(ウルツ鉱型)	AB
3C(閃亜鉛鉱型)	ABC
4H	ABAC
6R	ABCACB
15R	ABCACBCABACBCB

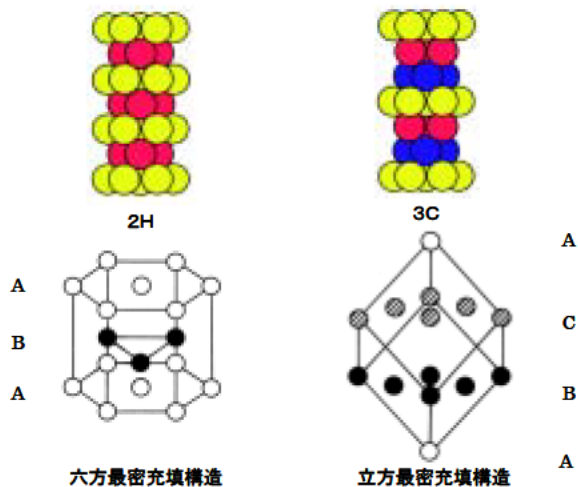


図1 2Hと3Cの最密充填構造

これら多形のうち2Hと3Cの結晶構造における層の積み重ね方を図1²⁾に示す。2H構造はc軸方向へ層がABABAB...と積み重なった六方最密充填構造であり、3C構造は(111)面に垂直な方向へ層がABCABC...と積み重なった立方最密充填構造である。これらの規則正しい層の積み重ねに何等かの理由により誤った積層が生じた場合が積層不整と言われるものである。

1. 2. 炭化ケイ素の多形の定量に関する研究

合成された結晶は、一般に複数の多形が共生しており、これら多形の定量に関する研究が多くの研究者によって成されてきた。

T. Kawamura(1965)³⁾は、混合物試料に対する強度式(Klug and Alexander, 1954)と Jagodzinskiら(1960)によって提案された構造因子を用いて、炭化ケイ素の多形を定量する式を導き、 $2\theta=33\sim 37^\circ$ ($CuK\alpha$)の範囲における回折線強度の測定によって3C, 6Hと15Rの3種の多形の定量を行なっている。Bartram(1975)は、構造因子を単一の炭化ケイ素に規格化することによって各種多形の規格化された積分強度を求め、それらの間に立てた線形方程式を解くことによって定量する方法⁴⁾を提案した。彼は実際の強度測定にはDebye-Scherrerカメラを用い、フィルム上の強度をmicrodensitometerによって測定し、 d -spacing = 2.66~2.18 Åの範囲における回折線の積分強度を求め、3C, 4H, 6Hと15Rの定量を行なっている。またJ. Ruska et al. (1979)⁵⁾はWyckoff(1963)により求められた原子座標パラメーターを用いて構造因子を求め、Bartram(1975)が解析したのと同じ 2θ 範囲の回折データを用いて3C, 4H, 6Hと15Rの定量を行なった。

以上の多形の定量法は積分反射強度を用いるため、混合粉末中の個々の多形は構造不整を含まないことを前提としている。しかし、合成された炭化ケイ素の試料には一般に積層不整が存在しているので、上記の研究者も述べているように、彼らが提案した方法によって正確な定量を行なうことができない。

1. 3. 本研究の目的

炭化ケイ素は六方最密充填構造と立方最密充填構造を取り得ることができ、合成した炭化ケイ素は積層不整を起こしやすい。そのため、透過型電

子顕微鏡による格子像の直接観察や電子線回折法による積層不整構造の研究が行なわれてきた⁶⁾⁻⁸⁾。しかし、そのような方法では、炭化ケイ素の局所的な解析しか行なうことができず、バルクの性質を表すことができない。特に高温構造材料などのファインセラミックス原料として合成されている炭化ケイ素粉末の場合には、バルクの性質を正確に把握することは合成品の評価はもちろんのこと品質管理の上からも重要なことである。

合成粉末のバルクの性質を明らかにするためには、X線粉末回折法が最も適した方法の一つである。しかし、現在までにX線粉末回折法を用いた炭化ケイ素の積層不整構造を定量的に解析した例は報告されていない。

本研究は、合成条件に依存した炭化ケイ素の積層不整構造の変化をX線粉末回折法を用いて定量的に解析することを目的としている。粉末回折データの解析においては、粉末パターンフィッティング法を応用した。また、プロフィール強度の計算には、プログラムの簡明性と非線形最小二乗法を適用するために必要な強度式の導関数が求めやすいことから行列強度式ではなく、Hollowayの解析解を用いた差分方程式法⁹⁾を用いた。さらにこれらの方法を具体的に実行するために、計算機用プログラムを開発し、その方法を合成条件(合成温度・合成時間)の異なるβ型炭化ケイ素粉末の不整構造解析に適用した。

2. 実験

2.1. 試料の合成

本研究で用いた全ての炭化ケイ素試料は、バッチ式により合成された。試料の合成方法は、以下のとおりである。

原料として、10μm以下のコークスと同じく10μm以下の珪砂を使用した。それらをバインダーでペレット状にしたものを、アルゴンガス雰囲気中で所定温度1650, 1800, 1950, および所定時間1, 2, 3時間電気炉内で加熱し、β型炭化ケイ素を得た。生成した炭化ケイ素は、余剰炭素を酸化脱炭によって取り除くため、さらに空気中で900にて数秒間加熱を行なった。生成物は凝集しているため、鉄ミルでサブミクロンオーダーになるまで粉碎した。その後、未反応の二酸化ケイ素と鉄分を酸を用いて除去し、得られた粉末を水洗乾燥

して測定用試料とした。

以上のようにして合計5種の炭化ケイ素試料を得た。各種合成試料の合成条件、および二酸化ケイ素(SiO₂)基準の反応率と平均粒径を表2にまとめて示す。

表2 試料の合成結果と平均粒径

合成条件	合成温度	1650			1800		1950	
	合成時間	1時間	1時間	2時間	3時間	1時間	1時間	
合成結果	SiO ₂ 基準反応率	3.1%	99.7%	99.7%	99.8%	99.8%	99.8%	
	平均粒径	0.33μm	0.33μm	0.36μm	0.38μm	0.37μm		

2.2. 粉末X線回折強度の測定

炭化ケイ素粉末をくぼみの深さ0.5mmのガラス製試料ホルダーに均一に充填して、表面をスライドガラスで平坦にして測定試料とした。X線粉末回折強度の測定には、グラファイト湾曲結晶モノクロメーター付き(2kW)縦型ゴニオメーターを用いた。測定条件は以下のように設定した、ターゲット: Cu, 管電圧・管電流: 40kV・40mA, 発散スリット: 1°, 散乱スリット: 1°, 受光スリット: 0.15mm, モノクロメーター受光スリット: 0.6mmとし、ステップスキャン法を用いて、測定範囲: 15~60° (2θ), ステップ幅: 0.02°, 各ステップ毎の測定時間: 10秒。

3. 解析法

3.1. 積層不整の構造モデル

炭化ケイ素(SiC)のα型, およびβ型の構造は、ZnSの2種の多形であるウルツァイト型とジンクブレンド型にそれぞれ対応している。そこで炭化ケイ素の積層不整の構造モデルには、M.T. SebastianとP. Krishna(1987)がZnSの積層不整の解析において提案したモデル¹⁰⁾を使用した。積層不整が生じることによって、炭化ケイ素の3C構造が2H構造へ変換されると仮定し、さらに以下の条件を設定して積層不整の構造モデルをたてた。

【仮定】

結晶はその可干渉領域内において歪みやねじれをもたないものとする。

すべての基本の層構造は同じ散乱能をもつ。

不整によって層の面間隔に変化は生じない。

二層単位の変形不整の起こる確率(β)は、ある任意の箇所で行く変形不整の確率(α)より大きい。(不整の確率については後で述べる。)

ある任意の層に関して一度変形不整が起こるとすれば、隣接する層において生じる他の不整の起こる確率は無視してよいものとする。

⑥初期の 3C 構造は、小さい値ながらも双晶不整の起こる確率(γ)を持っている。

立方最密充填構造の (111) 最密充填面は、六方最密充填構造の(0001)面に対応する。3C と 2H の構造を共通の座標で記述するには、六方晶格子を基本にした方が便利である。そこで、3C 構造に対しては 3 層からなる六方晶格子を、一方 2H 構造に対しては、そのまま 2 層からなる六方格子を使用した。また、層などの表記法は従来の研究¹¹⁾⁻¹⁴⁾ (M. T. Sebastian and P. Krishna, 1984 ; D. Pandey et al., 1980) に使用されたものに従った。層と層のつながりの様式を区別するために、図 2 に示した積層の相対ベクトル(stacking offset vector)を使用した。各ベクトルは、

$$S_1 = (a/3) [1100]$$

$$S_2 = (a/3) [0110]$$

$$S_3 = (a/3) [1010]$$

で表わされる。これら積層の相対ベクトルが +Si の時を 0, -Si の時を 1 とし表記すれば、不整の無い 2H と 3C の構造は、+Si と -Si の 2 種の表記を用いて次のように書くことができる。

$$2H : A_0B_1A_0B_1A_0B_1 \dots$$

$$3C : A_0B_0C_0A_0B_0C_0 \dots$$

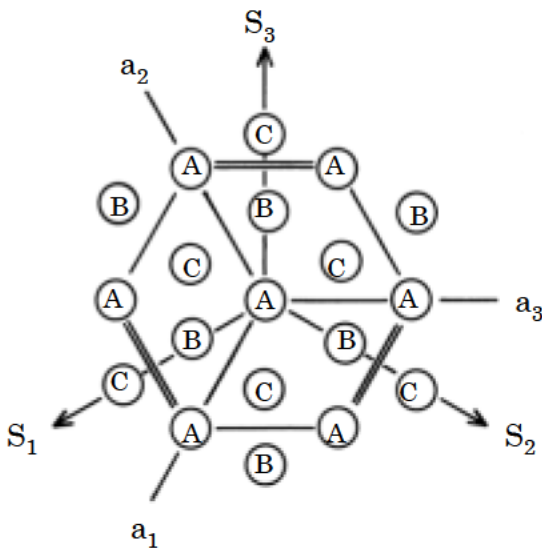


図 2 積層の相対ベクトル

使用した積層不整の構造モデルとしては、図 3 に示した (1) 変形不整(deformation fault)および (2) 成長不整(growth fault)または双晶不整(twin fault)を想定した。

1. 変形不整(Deformation faults)
 $\dots ABCABCABC\dots$ Perfect FCC lattice sequence
 \uparrow
 $\dots ABCACABCA\dots$ Deformation faulted sequence
 α (Bが抜ける)
2. 成長不整 (双晶不整) (Growth faults, Twin faults)
 $\dots ABCABCABC\dots$ Perfect FCC lattice sequence
 \uparrow
 $\dots ABCBACBA\dots$ Twin faulted sequence
 γ (ABCが逆順になる)

図 3 変形不整と成長不整 (双晶不整)

(1) 図 3 の変形不整の例では、A 層→B 層→C 層の積層を持つ立方最密充填構造において A 層と B 層の間で不整が起こり、正しい積層が $ABCACBC\dots$ のつながりに変化している。この種の不整を変形不整と呼び、その起こる確率を α とする。

次に、(2) 図 3 の双晶不整の例では、立方最密充填構造において、B 層のところでは不整が起こり、正しい積層が $ABCBACBA\dots$ のつながりに変化している。この種の不整を双晶不整と呼び、その起こる確率を γ とする。

さらに、(3) 図 4 に示したように、3C 構造の中に二層単位での変形不整が連続して起こる結果、3C 構造の中に一部 2H 構造が生じる。この図のように、ある箇所では α の確率にて変形不整が起こり、そこから二層はなれて再び変形不整が起こる確率を β とする。

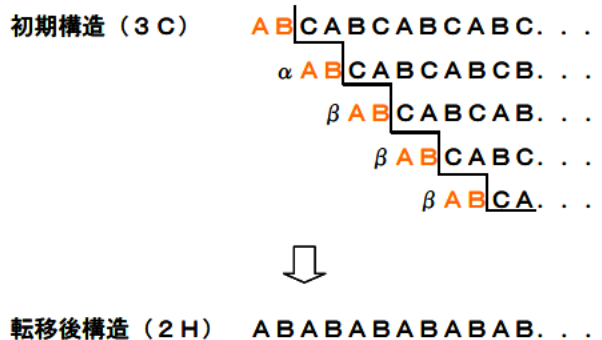


図 4 二層単位での変形不整による 3C-2H 構造変換

3C 構造から 2H 構造へ変換される結晶においては 4 種類の層 ($0^0, 1^0, 0^1$ と 0^2) が存在する。 0^1 と 1^1 は、各々積層の相対ベクトルが 0 と 1 のものにつながっている滑り落ちた積み重なり (すなわち変形不整が起こったことを意味する) の次の最初の層を表わしている。また、 0^1 または 1^1 型の後

に続く層は不整が生じないと仮定する．なぜならば、この仮定の下でのみ、2H構造に変換することができるからである．この 0^1 か 1^1 型の後に続く層は、変形不整が確率 β で起こる可能性があるの
で、区別するために 0^2 あるいは 1^2 を用いて示す．

積層不整を以上の表記法を用いて表わした．

3. 2. 一般強度式

積層不整の起こる場合を整理して得られる確率の樹系図を図5に示す．また、 $(m-1)$ 番目と m 番目の層のつながりに関する確率の樹系図を図6に示す．これらの確率の樹系図からすべての種類の層について考慮し、以下の差分方程式を得た．

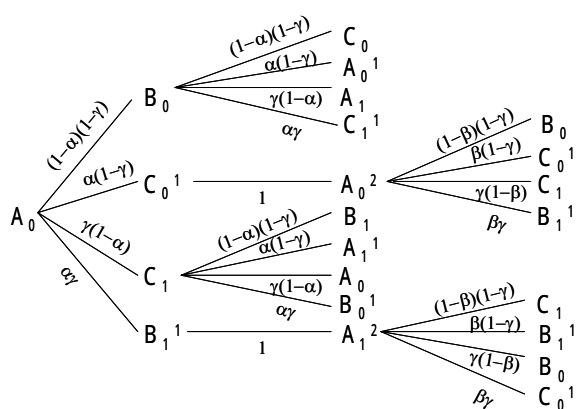


図5 炭化ケイ素の構造の確率樹系図

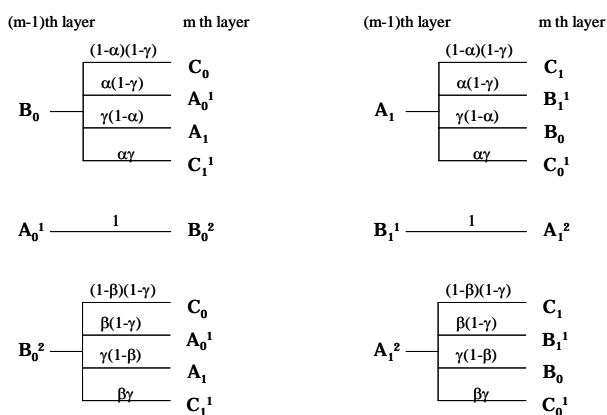


図6 差分方程式を立てるための確率樹系図

$$\begin{aligned}
 J(m,0) &= (1-\alpha)(1-\gamma)J(m-1,0)\omega_1 \\
 &+ (1-\beta)(1-\gamma)J(m-1,0^2)\omega_1 \\
 &+ \gamma(1-\beta)J(m-1,1^2)\omega_1 \\
 &+ \gamma(1-\alpha)J(m-1,1)\omega_1
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 J(m,1) &= (1-\alpha)(1-\gamma)J(m-1,1)\omega_2 \\
 &+ (1-\beta)(1-\gamma)J(m-1,1^2)\omega_2 \\
 &+ \gamma(1-\beta)J(m-1,0^2)\omega_2 \\
 &+ \gamma(1-\alpha)J(m-1,0)\omega_2
 \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 J(m,0^1) &= \alpha(1-\gamma)J(m-1,0)\omega_2 \\
 &+ \beta(1-\gamma)J(m-1,0^2)\omega_2 \\
 &+ \alpha\gamma J(m-1,1)\omega_2 \\
 &+ \beta\gamma J(m-1,1^2)\omega_2
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 J(m,1^1) &= \alpha(1-\gamma)J(m-1,1)\omega_1 \\
 &+ \beta(1-\gamma)J(m-1,1^2)\omega_1 \\
 &+ \alpha\gamma J(m-1,0)\omega_1 \\
 &+ \beta\gamma J(m-1,0^2)\omega_1
 \end{aligned} \tag{4}$$

$$J(m,0^2) = J(m-1,0^1)\omega_1 \tag{5}$$

$$J(m,1^2) = J(m-1,1^1)\omega_2 \tag{6}$$

ここで ω_1 および ω_2 はそれぞれ

$$\omega_1 = \exp(i2\pi/3) \quad , \quad \omega_2 = \exp(-i2\pi/3)$$

である．差分方程式(1)から(6)に対し、次式の解を得る．

$$J(m, j) = c_j \rho^m \quad ; \quad m \geq 0 \tag{7}$$

ここで(7)式の c_j と ρ は積層不整の起こる確率の関数である．

結晶中の双晶不整はごくわずかであるため、 γ に関する高次の項を無視できるとして、式(1)から式(6)を式(7)に代入して c_j を消去し、次の特性方程式を得る．

$$\begin{aligned}
 &\rho^6 + (1-\alpha)(1-\gamma)\rho^5 + [(1-\alpha)^2(1-2\gamma) \\
 &- 2\beta(1-\gamma)]\rho^4 + [(1-2\gamma)(\alpha + \alpha\beta - 2\beta)]\rho^3 \\
 &+ [2(1-\alpha)(1-3\gamma)(\alpha - \beta) + \beta^2(1-2\gamma)]\rho^2 \\
 &+ (1-3\gamma)(\beta^2 - \alpha\beta)\rho + (\alpha - \beta)^2(1-4\gamma) = 0
 \end{aligned} \tag{8}$$

回折強度の計算には、式(8)の特性方程式の解ではなく、H. Holloway(1969)によって特性方程式の係数と境界条件を用いて導かれた解析解⁹⁾を使用した．Hollowayの強度式は次式で与えられる．

$$I = f^2 c \left[0.5 + \left(\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=0}^{j-1} A_{h-k} T_{j-k} \exp(n-j) i\pi\zeta - A_0 \right) \times \left(\sum_{j=0}^n A_j \exp(ji\pi\zeta) \right)^{-1} + c c \right] \tag{9}$$

ここで A は特性方程式の係数、 T は境界条件、 f^2 は構造の単一層からの散乱能、 c はスケール因子、 ζ は c^* 軸に沿った座標、そして $c.c.$ は [] 内の共役複素数を表す．

式(9)に式(8)を適用すると次式を得る．

$$\begin{aligned}
 n &= 6 \\
 A_0 &= (\alpha - \beta)^2(1-4\gamma) \\
 A_1 &= (1-3\gamma)(\beta^2 - \alpha\beta) \\
 A_2 &= 2(1-\alpha)(1-3\gamma)(\alpha - \beta) + \beta^2(1-2\gamma) \\
 A_3 &= (1-2\gamma)(\alpha - 2\beta + \alpha\beta) \\
 A_4 &= (1-\alpha)^2(1-2\gamma) - 2\beta(1-\gamma) \\
 A_5 &= (1-\alpha)(1-\gamma) \\
 A_6 &= 1
 \end{aligned}$$

次に, W_j を結晶の任意の領域に存在する層のつながりの中から添え字 j の層 (積層の相対ベクトルが 0 か 1 の層のことである) を見いだす確率とすると, 図 5 の樹系図から次式を得る.

$$\begin{aligned} W_0 &= (1-\alpha)(1-\gamma)W_0 + (1-\beta)(1-\gamma)W_0^2 \\ &\quad + \gamma(1-\beta)W_1^2 + \gamma(1-\alpha)W_1 \\ W_1 &= (1-\alpha)(1-\gamma)W_1 + (1-\beta)(1-\gamma)W_1^2 \\ &\quad + \gamma(1-\beta)W_0^2 + \gamma(1-\alpha)W_0 \\ W_0^1 &= \alpha(1-\gamma)W_0 + \beta(1-\gamma)W_0^2 + \alpha\gamma W_1 + \beta\gamma W_1^2 = W_0^2 \\ W_1^1 &= \alpha(1-\gamma)W_1 + \beta(1-\gamma)W_1^2 + \alpha\gamma W_0 + \beta\gamma W_0^2 = W_1^2 \\ W_0 + W_1 + W_0^1 + W_1^1 + W_0^2 + W_1^2 &= 1 \end{aligned}$$

確率 W_j に関する以上の式を解いて,

$$\begin{aligned} W_0 = W_1 &= (1-\beta)/(2-2\beta+4\alpha) \\ W_0^1 = W_1^1 = W_0^2 = W_1^2 &= \alpha/(2-2\beta+4\alpha) \end{aligned}$$

を得る.

境界条件 T_m は出発点で各々 $0, 1, 0^1, 1^1, 0^2$ と 1^2 の型の層をもつ全てのつながりの場合を考えることにより得られ, T_m は次式のように書ける.

$$T_m = \sum_j W_j \exp(i\phi_m)_j$$

よって, 境界条件としては以下の 5 式が求められる.

$$\begin{aligned} T_1 &= -0.5 \\ T_2 &= (-1+4\alpha+\beta-3\alpha\gamma-3\beta\gamma+3\gamma)/(2-2\beta+4\alpha) \\ T_3 &= (2-5\alpha-2\beta+3\alpha\beta-6\gamma+6\beta\gamma-9\alpha\beta\gamma+9\alpha\gamma) \\ &\quad / (2-2\beta+4\alpha) \\ T_4 &= (-1+\beta-2\alpha+3\alpha^2+6\alpha\beta-3\alpha^2\beta+3\gamma-6\alpha^2\gamma \\ &\quad +9\alpha\gamma-3\beta\gamma+6\alpha^2\beta\gamma-15\alpha\beta\gamma)/(2-2\beta+4\alpha) \\ T_5 &= (-1+\beta+13\alpha-18\alpha^2-18\alpha\beta+3\alpha\beta^2+18\alpha^2\beta \\ &\quad +6\alpha^3-6\alpha^3\beta-57\alpha\gamma-24\alpha^3\gamma+24\alpha^3\beta\gamma \\ &\quad -69\alpha^2\beta\gamma+69\alpha^2\gamma+72\alpha\beta\gamma-15\alpha\beta^2\gamma-6\beta\gamma \\ &\quad +6\gamma)/(2-2\beta+4\alpha) \end{aligned}$$

以上に求めた特性方程式の係数 A と 5 種の境界条件 T を式(9)に代入して強度式を求める. この様にして求めた強度式は逆格子空間における c^* 軸方向に沿った散漫散乱強度を表わしたものである. そこで式(9)の I を c^* 軸に沿った強度という意味で, $D(\zeta)$ とした.

$$\begin{aligned} D(\zeta) &= f^2 c \{ [0.5 + T_1 \exp(5i\pi\zeta) \\ &\quad + (T_2 + A_5 T_1) \exp(4i\pi\zeta) \\ &\quad + (T_3 + A_5 T_2 + A_4 T_1) \exp(3i\pi\zeta) \\ &\quad + (T_4 + A_5 T_3 + A_4 T_2 + A_3 T_1) \exp(2i\pi\zeta) \\ &\quad + (T_5 + A_5 T_4 + A_4 T_3 + A_3 T_2 + A_2 T_1) \exp(i\pi\zeta) - A_0] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times [A_0 + A_1 \exp(i\pi\zeta) + A_2 \exp(2i\pi\zeta) \\ &\quad + A_3 \exp(3i\pi\zeta) + A_4 \exp(4i\pi\zeta) + A_5 \exp(5i\pi\zeta) \\ &\quad + \exp(6i\pi\zeta)]^{-1} + \text{complex conjugate} \} \quad (10) \end{aligned}$$

$$f^2 = f_{si}^2 + f_c^2 + 2f_{si}f_c \cos(\pi\zeta/2)$$

3.3. 粉末法への応用と最小二乗法

3.2. で求めた強度式は, 逆格子空間の c^* 軸方向に沿って求められたものである. 積層不整を粉末法を用いて解析するためには, 強度式を動径方向に沿ったものに変換しなければならない. このための手続きは B.E. Warren (1941) の方法¹⁵⁾ にしたがって, M. Onoda et al. (1980) の方法¹⁶⁾ を参考にして行なった.

Warren の理論により, 粉末試料からの全散乱能

$$\begin{aligned} P &\text{ は} \\ P &= \frac{R^2 M \lambda^3}{4} \int \frac{I(\xi\eta\zeta)}{\sin\theta} dV(RS) \\ &= \frac{R^2 M \lambda^3}{4v_a} \iiint \frac{I(\xi\eta\zeta)}{\sin\theta} d\xi d\eta d\zeta \quad (11) \end{aligned}$$

と書ける. ここで, R は試料から受光表面までの距離, M は結晶の数, ξ, η と ζ は a^*, b^* と c^* に沿った座標, $dV(RS)$ は逆格子空間での体積要素, v_a は単位格子の体積である. また $I(\xi\eta\zeta)$ は一次元積層不整格子からの散漫散乱強度であり, 次式で表わされる.

$$I(\xi\eta\zeta) = N_3 L(\xi, \eta) D(\zeta)$$

ここで N_3 は六方格子での c 軸方向の層の数, $L(\xi, \eta)$ は a^* と b^* に沿ったラウエ関数, そして $D(\zeta)$ は, 例えば 10. ζ のような逆格子線に沿った強度分布であり, 3.2. で求めた式(10)に相当する. さらに, $\xi = h+u, \eta = k+v$ の関係があり, 指数 h, k は整数で, u, v は逆格子点 h, k からそれぞれの方向に沿った距離 (分数座標) を表わしている. 以上をまとめると, 式(11)は次のように表わされる.

$$\begin{aligned} P &= \frac{R^2 M \lambda^3}{4v_a} \iiint \frac{N_3 L(u, v) D(\zeta)}{\sin\theta} du dv d\zeta \\ &= \frac{R^2 M \lambda^3}{4v_a} N_1 N_2 N_3 \int \frac{D(\zeta)}{\sin\theta} d\zeta \quad (12) \end{aligned}$$

次に, 逆格子空間の原点と $hk0$ との距離を d_0^* , 同じく原点と $hk\zeta$ との距離を d^* , それぞれの逆格子点に対応する回折角を $2\theta_0$ および 2θ とすると, $\zeta = u, \zeta = v$ で, $d^* > d_0^*$ または, $\sin\theta > \sin\theta_0$ に対しては,

$$d\zeta = \frac{\sin\theta \cos\theta}{\lambda c^* \sqrt{\sin^2\theta - \sin^2\theta_0}} d(2\theta) \quad (13)$$

の関係がある。式(12)と式(13)より、

$$P = \frac{R^2 M \lambda^2 N_1 N_2 N_3}{4 v_a c^*} \int \frac{D'(2\theta) \cos \theta}{\sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0}} d(2\theta)$$

が得られる。

ただし、ここで $\zeta^2 c^{*2} = 4(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0) / \lambda^2$ として関係づけられる ζ と 2θ の値に対して $D(\zeta)$ と $D'(2\theta)$ の値が等しくなるように数値的に $D'(2\theta)$ に変換した関数を用いてある。

単位回折角あたりの反射能 $P_{2\theta}$ は、

$$P_{2\theta} = \frac{R^2 M \lambda^2 N_1 N_2 N_3}{4 v_a c^*} \frac{D'(2\theta) \cos \theta}{\sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0}}$$

となる。

回折計での測定は、Debye 環の単位長さ当りの散乱能の測定に相当すること、 $hk\zeta$ と $kh\zeta$ が同じ 2θ をもつために重なること、および偏光因子 $(1 + \cos^2 \theta)$ を考慮して、

$$P'_{2\theta} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin \theta \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0}} [D'_+(2\theta) + D'_-(2\theta)]$$

が得られる。ここで、 $D'_+(2\theta)$ と $D'_-(2\theta)$ は、それぞれ $hk\zeta$ と $kh\zeta$ の $D'(2\theta)$ である。

一方、 d^* 、 d_0^* あるいは $\sin \theta$ 、 $\sin \theta_0$ (すなわち、 $\zeta = 0$ の時) の場合に対しては、式(11)はより複雑となり、この場合には Warren(1941)の用いた近似を使用して次式を得る。

$$P'_{2\theta} = K \times 2 \frac{S}{\sqrt{\pi} \lambda} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{(\sin \theta)^{3/2}} F(a) \times [D'_+(2\theta) + D'_-(2\theta)]$$

ここで S は二次元の結晶子径と同じ値を持ち、次式で表わされる。

$$S = \frac{1.84 \lambda}{B \cos \theta}$$

ここで S は有効粒子径、 λ は X 線の波長、 B は真のプロフィルの半値巾、そして θ は回折線のブラック角である。

また、 a と $F(a)$ は次式で定義¹⁵⁾される。

$$a = (2\sqrt{\pi} S / \lambda) (\sin \theta - \sin \theta_0)$$

$$F(a) = \int_0^{\infty} \exp[-(x^2 - a)^2] dx$$

温度因子は本来、個々の原子に対して与えられるものであるが、ここでは簡便のため、全原子に共通の等方性全体温度因子として扱っている。そこで粉末回折強度プロフィル $f(2\theta)$ は、

$$f(2\theta) = \exp[-2B(\sin \theta / \lambda)^2] P'_{2\theta}$$

となる。ここで、 B は等方性温度因子であり、 $B=0.4$

として計算を行なった。

実験の結果得られるプロフィルは、真のプロフィル $f(x)$ と装置関数 $g(x)$ のコンボリューションであり、それを $h(2\theta)$ とすれば、 $h(2\theta)$ は次式で与えられる。

$$h(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta - x) g(x) dx$$

プログラム中では、次式のように $h(2\theta)$ にバックグラウンド強度を加え、さらに上式の積分を数値積分に直して計算を行なっている。

$$y(2\theta_i)_{calc} = b(2\theta_i) + \sum_k f(2\theta_i - x_k) g(x_k) \Delta x$$

ここで、 $y(2\theta_i)$ は計算プロフィル強度、 $b(2\theta_i)$ はバックグラウンド、そして Δx はステップ巾である。なお、バックグラウンド関数には、1 次式を用いた。

観測プロフィル強度 $y(2\theta)_{obs}$ に計算プロフィル強度 $y(2\theta)_{calc}$ をフィッティングさせることにより、強度式中のパラメーター α 、 β と γ (3.1. で定義した積層不整の生じている確率) を求めた。

フィッティングにおいては、次式で定義される関数を最小化した。

$$M = \sum_i w_i [y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}]^2$$

ここで、 w_i は i 番目の観測値に対する重みであり $w_i = 1/y(2\theta_i)_{obs}$ である。関数 M の最小化は、非線形最小二乗法 (Gauss-Newton 法) を用いて行った。

4. 結果

最小二乗法にて、計算値を観測プロフィル強度にフィッティングさせることにより、強度式中のパラメーター α 、 β と γ を最適化して求めた。試料の解析結果として得られた粉末パターンのフィッティング結果の一例 (1800, 1 時間で合成された β 型炭化ケイ素) を図 7 に示す。図中の黒四角は観測値、実線が計算値である。回折パターンの下に示したのは、観測値から計算値をひいた残差である。また、合成温度に対する積層不整の生じる確率 (α 、 β と γ) の変化を図 8 に、そして合成時間に対する変化を図 9 にそれぞれ示す。

5. 考察

5.1. 積層不整の解析結果について

炭化ケイ素の粉末試料の積層不整構造を解析した結果、図 8 より合成温度がより高いほど変形不整の起こる確率 α の値と双晶不整の起こる確率 γ の値が減少し、試料中の積層不整が減少すること

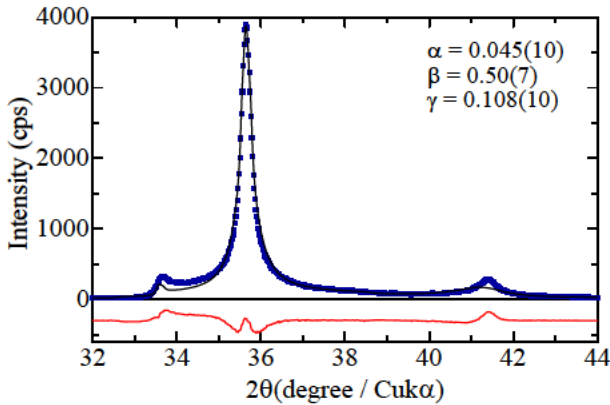


図7 1800°C, 1時間で合成されたβ型炭化ケイ素のパターンフィッティング結果

がわかる。しかし、二層単位で変形不整が起こる確率βの変化については標準偏差が大きいため、温度に対するその変化の傾向は明らかでない。一方、図9より1800°Cにおいて合成時間が長いほど変形不整の起こる確率αの値は減少することが明らかとなったが、双晶不整の起こる確率γの値は合成時間が2時間～3時間と延長されてもさほど大きな変化は示さず、合成温度に対する変化と比較して全般に大きな変化が見られなかった。また、確率βの値は合成時間が長いほど増加しているが、標準偏差が大きいため、合成温度に対する場合と同様に積層不整の変化について、その変化傾向は明らかでない。

5. 2. 積層不整構造の変化の定量的追跡

積層不整構造と確率パラメーター (α, βとγ) との関係については、解析によって求めた確率パラメーターの値が小さいほど積層不整が起こっていないと考えられる。一方、αとβの値が大きいと積層不整によって炭化ケイ素の構造が3C構造から2H構造へ変換されていると考えることができる。しかし、前節で述べたように、不整の生じる確率を個々に評価しているだけでは、試料全体の積層不整構造の変化を定量的に評価することができない。そこで、求めた3つの確率パラメーターから全体の不整構造を総合的に評価するために、hexagonal的順序が3回以上続く (ABABAB…またはACACAC…) 確率 $P(2H)$ を計算した。この $P(2H)$ の計算においては、確率パラメーターβが大きな意味をもち、積層不整が連続して起こることによって3C構造が2H構造に変換されるというわけで

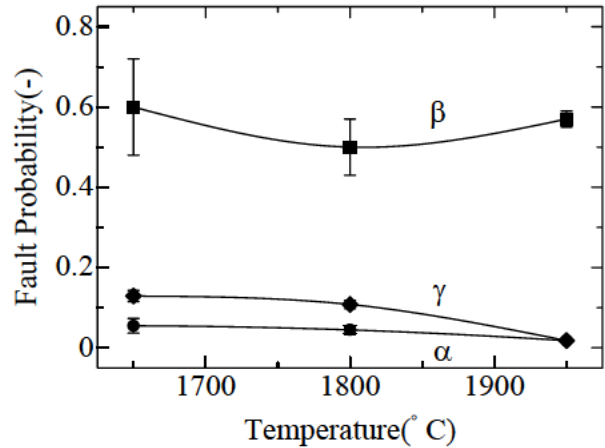


図8 合成温度に対する積層不整の生じる確率の変化

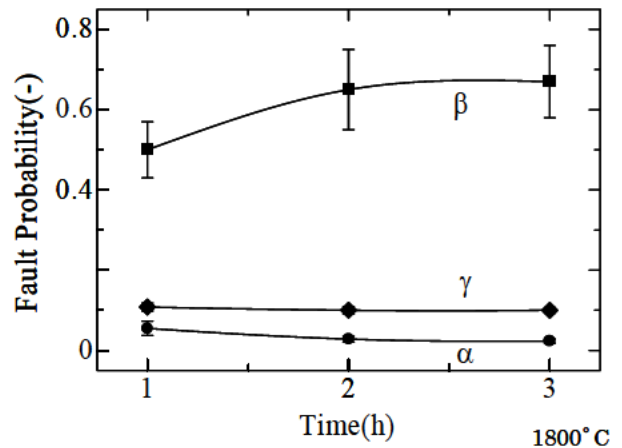


図9 合成時間に対する積層不整の生じる確率の変化 (合成温度 1800°C)

ある。hexagonal的順序が3回続くつながりは26通り考えられ、その場合の確率 ($P_1 \sim P_{26}$) は次式で求められる。それら確率 P_n の総和を $P(2H)$ とした。

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \alpha\beta(1-\alpha)(1-\gamma)^3 \\
 P_2 &= \alpha^2\gamma(1-\alpha)(1-\beta)(1-\gamma)^3 \\
 P_3 &= \alpha\gamma^2(1-\alpha)^2(1-\beta)(1-\gamma)^2 \\
 P_4 &= \alpha\beta\gamma(1-\alpha)^2(1-\gamma)^3 \\
 P_5 &= \alpha\gamma^2(1-\alpha)^2(1-\beta)(1-\gamma)^2 \\
 P_6 &= \alpha\gamma^2(1-\alpha)^3(1-\gamma)^2 \\
 P_7 &= \alpha\gamma^3(1-\alpha)^4(1-\gamma)^2 \\
 P_8 &= \gamma^4(1-\alpha)^5(1-\gamma) \\
 P_9 &= \alpha\beta^2(1-\gamma)^3 \\
 P_{10} &= \alpha\beta\gamma(1-\beta)(1-\gamma)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_{11} &= \alpha^2 \gamma (1-\beta)(1-\gamma)^2 \\
P_{12} &= \alpha^2 \gamma^2 (1-\alpha)(1-\beta)(1-\gamma)^2 \\
P_{13} &= \alpha \gamma^3 (1-\alpha)^2 (1-\beta)(1-\gamma) \\
P_{14} &= \alpha \beta \gamma (1-\alpha)(1-\gamma)^2 \\
P_{15} &= \alpha^2 \gamma^2 (1-\alpha)(1-\beta)(1-\gamma)^2 \\
P_{16} &= \alpha \gamma^3 (1-\alpha)^2 (1-\beta)(1-\gamma) \\
P_{17} &= \alpha \beta \gamma^2 (1-\alpha)^2 (1-\gamma)^2 \\
P_{18} &= \alpha \gamma^3 (1-\alpha)^2 (1-\beta)(1-\gamma) \\
P_{19} &= \alpha \gamma^3 (1-\alpha)^3 (1-\gamma) \\
P_{20} &= \alpha \gamma^4 (1-\alpha)^4 (1-\gamma) \\
P_{21} &= \gamma^5 (1-\alpha)^5 \\
P_{22} &= \alpha \beta^2 \gamma (1-\gamma)^2 \\
P_{23} &= \alpha \beta \gamma^2 (1-\beta)(1-\gamma) \\
P_{24} &= \alpha^2 \gamma^2 (1-\beta)(1-\gamma) \\
P_{25} &= \alpha^2 \gamma^3 (1-\alpha)(1-\beta)(1-\gamma) \\
P_{26} &= \alpha \gamma^4 (1-\alpha)^2 (1-\beta) \\
P(2H) &= \sum_{n=1}^{26} P_n
\end{aligned}$$

図 1 0 に合成温度に対する $P(2H)$ の変化を、図 1 1 に合成時間に対する $P(2H)$ の変化をそれぞれ示す。図 1 0 に示された結果から合成温度がより高いほど $P(2H)$ は減少し、積層不整構造の減少が推定できる。この変化の様子は、5.1. で述べた確率パラメータ α と γ の減少から推定される傾向と一致している。次に、図 1 1 より合成時間が長いほど $P(2H)$ は徐々に減少し、合成温度に対する変化と同様に積層不整構造の減少が推定できる。変化の傾向が個々の確率パラメータの変化からは合成時間に依存した積層不整構造の変化の傾向が明確でなかったが、確率の総和 $P(2H)$ を求めることによって試料全体における不整構造の変化を定量的に示すことができる。以上のことから、 $P(2H)$ は、不整構造の変化を定量的に示すのに適した量であると考えられる。

6. まとめ

本研究において、粉末パターンフィッティング法に基づいた積層不整構造の解析法を導き、その解析を実行する計算機用プログラムを開発した。種々の条件下で合成した炭化ケイ素粉末試料の観測 X 線回折パターンのデータ解析にその方法を適用して積層不整構造の解析を行なった。その結果

を以下に要約する。

(1) 積層不整は合成温度がより高く、合成時間がより長いほど減少することが明らかとなった。ただし、合成時間を長くするよりは、合成温度を高くした方が、積層不整の減少により効果が大きいことが明らかとなった。

(2) 観測プロフィール強度に計算プロフィール強度をフィッティングさせるこの解析法を用いて、炭化ケイ素の積層不整構造を解析し、その変化を定量的に追跡することが可能である。

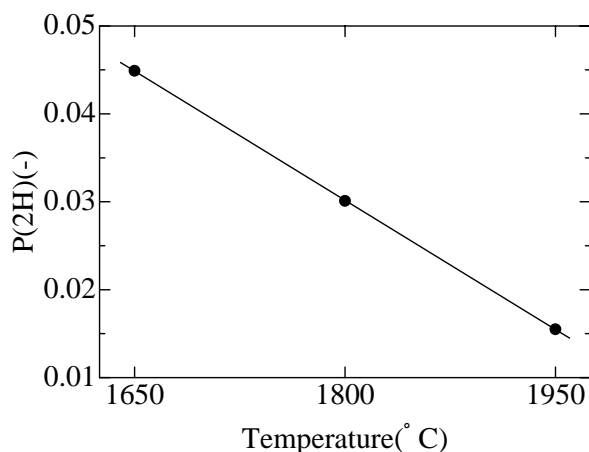


図 1 0 合成温度に対する $P(2H)$ の変化

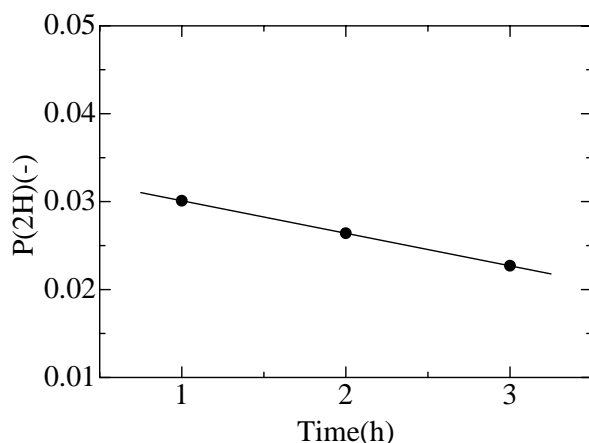


図 1 1 合成時間に対する $P(2H)$ の変化

謝辞

本研究を行うにあたり、試料の提供をしていただきましたイビデン株式会社に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 柳田博明他：“ファインセラミックス辞典”，技報堂出版(1987)pp.579-583.

- 2)加藤悦朗他：“無機材料化学 - ”, コロナ社(1977)pp.25-27.
- 3)T.Kawamura: Mineral.J.,**4**,333-355(1965).
- 4)SF.Bartram: General Electric Company Technical Information Series, 1-14(1975).
- 5)J.Ruska et al.: J.Material Science, **14**, 2013-2017(1979).
- 6)H.Sato et al.: J.Appl.Phys., **45**, 1630-1634 (1974).
- 7)M.Dubey et al.: Acta Cryst., **A33**, 276-279 (1977).
- 8)S.Shinozaki and K.R.Kinsman: Acta Metal., **26**, 769-776(1978).
- 9)H.Holloway: J.Appl.Phys., **40**, 4313-4321(1969).
- 10) M.T.Sebastian: Acta Cryst., **B43**, 409-415 (1987).
- 11)M.T.Sebastian and P.Krishna: Phys.status solidi.(a), **84**, 401-409(1984).
- 12)D.Pandy et al.: Proc.R.Soc.London., **A369**, 435-449(1980).
- 13)D.Pandy et al.: Proc.R.Soc.London., **A369**, 451-461(1980).
- 14)D.Pandy et al.: Proc.R.Soc.London., **A369**, 463-477(1980).
- 15)B.E.Warren: Phys.Rev., **59**, 693-698(1941).
- 16)M.Onoda and I.Kawada: Acta Cryst., **A36**, 134-139(1980).