

β -SiC ウィスカー中の積層欠陥

岩 永 浩・柴田 昇・勝木宏昭*・江頭 誠*

(長崎大学 教養部
*長崎大学 工学部 材料工学科)

Stacking Faults in β -SiC Whiskers

Hiroshi IWANAGA, Noboru SHIBATA, Hiroaki KATSUKI*
and Makoto EGASHIRA*

(Faculty of Liberal Arts, Nagasaki University
1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852
*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University)

β -SiC whiskers were grown at about 1300°C by the reaction of silicon powder and propylene in a flowing hydrogen atmosphere containing a few percent of hydrogen sulfide. The whiskers with the growth direction [111] were examined by TEM and SEM. Stacking faults observed in the whisker are classified into two types; one has the (111) fault plane perpendicular to the growth direction and the other has fault planes parallel to the $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ and $(\bar{1}\bar{1}1)$ which are not perpendicular to the growth direction. It is likely that these two types of faults have a correlation with the difference in morphology of whiskers. Their fault vector was shown to be $1/3\langle 111 \rangle$ by the $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ criterion.

[Received February 14, 1986]

Key-words : β -SiC whisker, Vapor phase growth, Silicon powder, Propylene, Hydrogen sulfide, Stacking fault, Fault vector

1. 緒 言

SiC は高温でウルツ鉱型 (α タイプ) と低温で閃亜鉛鉱型 (β タイプ) の構造をもつ結晶で, ZnS 結晶と同様多くのポリタイプが存在することが報告^{1)~3)}されている。SiC ウィスカーは高強度を有するので, 軽金属合金との複合材料の強化材として広く利用されている。SiC ウィスカーの製法としては, 米のもみ殻に含まれている C と SiO₂ を利用した経済的な方法⁴⁾, SiCl₄ と CCl₄ 又は炭化水素との反応による方法⁵⁾等が報告されている。著者らは Si(CH₃)₄ の熱分解及び C₃H₆ と Si 粉末との反応を H₂S 共存下の 1100°~1350°C で行って β -SiC ウィスカーを作製し, その際ウィスカー生成に及ぼす H₂S の効果とウィスカーの成長機構について報告⁶⁾した。

β -SiC ウィスカーの透過型電子顕微鏡観察による積層欠陥の研究は van Torne⁷⁾によって行われ, [111] 方向に成長したウィスカー中, {111} 面上に存在する積層欠陥はエネルギー的考察から microtwin を形成していると報告しているが, 回折条件を変えることによる積層欠陥の変位ベクトル (fault vector) の決定はなされていない。

本報では β -SiC ウィスカーの内部に存在する積層欠陥の透過型電子顕微鏡による変位ベクトルの決定, 走査型電子顕微鏡観察によるウィスカーの形態と積層欠陥との関連について述べる。

2. 実験方法

ムライトポートに入れた 99.9% の Si 粉末 (0.5 g) を加熱し, 3~10% の C₃H₆ を含む水素ガスと約 5% の H₂S を含む水素ガスを送りこむ。1300°C の温度で約 1 時間保持すると, 長さ数 mm, 直径 0.1~1 μ m の白色綿状の β -SiC ウィスカーが生成した。閃亜鉛鉱型結晶には 4 本の $\langle 111 \rangle$ 極性軸が存在するが, ウィスカーの成長方向は常に一つの極性方向である。ウィスカーを電子顕微鏡用試料ホルダに貼りつけ, 加速電圧 1 MV の電子顕微鏡で透過観察を行う。電子線がウィスカーの (110) 面にほぼ垂直に入射したときの回折パターンを図 1 に示す。図中に示した回折斑点が強く現れるように試料をわずかに傾斜させて, 種々の回折ベクトル \mathbf{g} で観

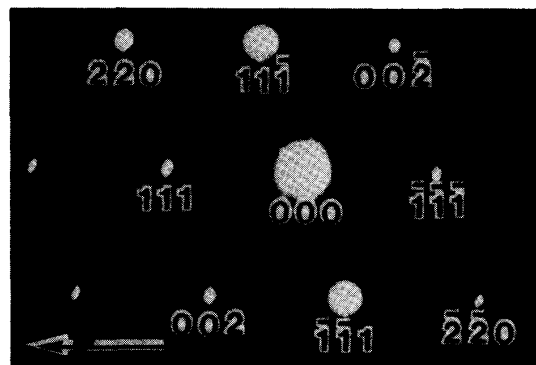


Fig. 1. Electron diffraction pattern of a β -SiC whisker. An arrow shows the growth direction of the whisker.

察し、ウイスキー中の積層欠陥の変位ベクトルの決定を行った。またウイスキーの形態の観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。

3. 実験結果と考察

図1の回折パターンから分かるように、 β -SiC ウイスキーには ZnS 結晶によく見られるポリタイプや van Torne が指摘している microtwin の存在は認められない。図2(a), (b), (c) はそれぞれ回折ベクトル $g=002$, 111 , $\bar{1}\bar{1}1$ の回折条件下で撮った β -SiC ウイスキーの電子顕微鏡写真である。図2(a)に見られるように、ウイスキーの成長方向 $[111]$ と約 20° 傾斜した方向に多数の平行な積層欠陥が見られる。これは成長方向以外の極性軸方向の一つに沿っての積層欠陥（欠陥面は極性軸に垂直）である。一つの積層欠陥の像は2, 3本のフリンジからなり、ウイスキーの中央付近で像の幅は広がっている。これはウイスキーが柱状になっているためである。図2(b)において、積層欠陥の像が1本の直線となって見えているので、欠陥面は入射電子線とほぼ平行で、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面であることが分かる。図中、短い矢印で示したところには、積層欠陥の端が見られる。すなわち、積層欠陥はウイスキーの断面全体に及ぶとは限らず、ウイスキーの内部で終わり、そこに部分転位を残している。

電子線回折理論によれば、積層欠陥の変位ベクトルを R とすると、位相因子 $\alpha=2\pi g \cdot R$ が 2π の整数倍のとき積層欠陥の像のコントラストは消える。種々の g と可能な R とを組み合わせた位相因子を表1に示す。図

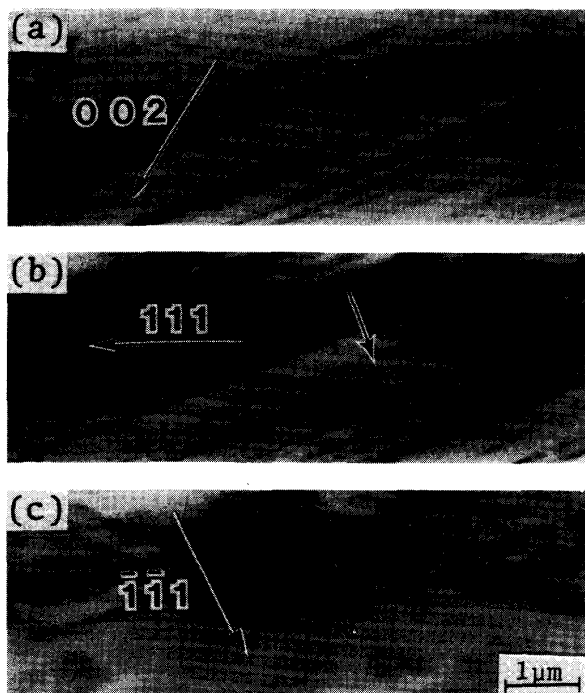


Fig. 2. A series of electron micrographs of a β -SiC whisker taken with various diffraction conditions. (a) $g=002$, (b) $g=111$, (c) $g=\bar{1}\bar{1}1$

Table 1. Phase factors for various g and R .

g	R		
	$\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}1]$	$\frac{1}{3}[\bar{1}1\bar{1}]$	$\frac{1}{3}[1\bar{1}\bar{1}]$
002	$\frac{2}{3}\pi$	$-\frac{2}{3}\pi$	$-\frac{2}{3}\pi$
111	$-\frac{1}{3}\pi$	$-\frac{1}{3}\pi$	$-\frac{1}{3}\pi$
$\bar{1}\bar{1}1$	2π	$-\frac{1}{3}\pi$	$-\frac{1}{3}\pi$

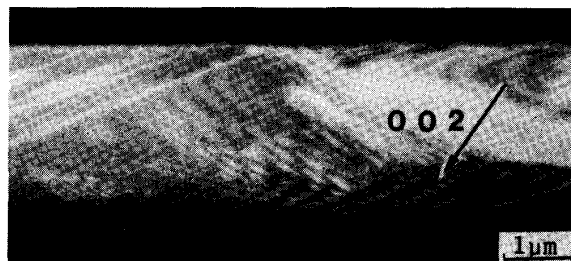


Fig. 3. A β -SiC whisker with stacking fault planes in three $\langle 111 \rangle$ directions.

2(b)で $g=111$ の場合には積層欠陥の像は見えるが、図2(c)に見られるように積層欠陥面に垂直な方向の $g=\bar{1}\bar{1}1$ に対してはそのコントラストは消える。したがって、積層欠陥の変位ベクトルは $R=\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}1]$ （積層欠陥面に垂直な方向）であると結論される。

図3は $g=002$ で撮った図2のものとは別のウイスキーの暗視野像である。図2(a)に示したような幅が狭くほとんど直線状に見える積層欠陥のコントラスト以外に、複雑なフリンジ模様が見られる。ウイスキーの成長方向を $[111]$ とすると、幅が狭い像として見える積層欠陥は $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上にあり、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向に沿って積み重なっているが、入射電子線に平行でない $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ 面上の欠陥は広い幅を持ち、 $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向に沿って積み重なった欠陥像としてモアレ模様に似たフリンジを示すことになる。このような成長軸以外の極性軸方向に沿って積み重なった積層欠陥はほとんどのウイスキー中に存在するが、図2, 3のウイスキー中には、成長軸 $[111]$ 方向に沿って積み重なった (111) 面上の積層欠陥は見出されない。

しかし、図4(a)に示すような成長軸方向に積み重なっている積層欠陥がまれに見いだされた。図4(b)は(a)と同じ場所を $g=111$ の回折条件で撮った写真である。積層欠陥のコントラストが消えていることから、変位ベクトルは欠陥面に垂直な方向の $R=\frac{1}{3}[111]$ であることが分かる。また、部分転位（短い矢印で示す）が見られるが、この転位のバーガースベクトルはよく知られているように $b=\frac{1}{6}\langle 211 \rangle$ であろう。図4(c)はウイスキーを少し傾斜し、 $g=11\bar{1}$ で撮った場合の積層欠陥像である。欠陥面がだ円形を示しているのは欠陥がウイスキー断面全体にひろがり、ウイスキーが円柱状をなしているためである。成長軸に平行に積み重なった積層欠陥

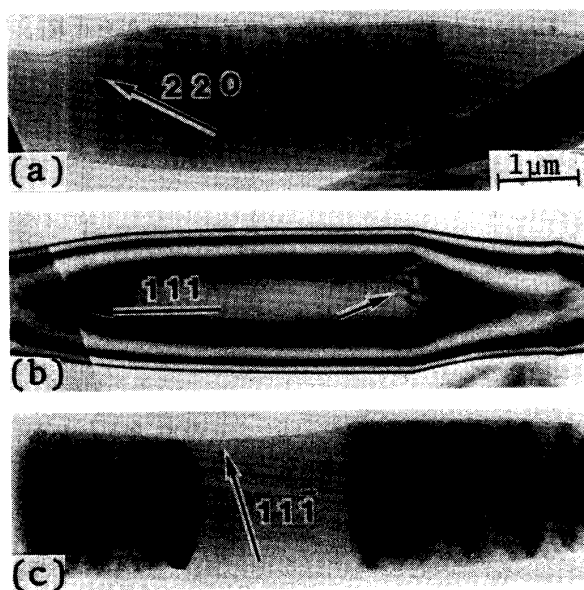


Fig. 4. Whiskers with stacking fault planes perpendicular to the growth direction $[111]$.

(a) $g=220$, (b) $g=111$, (c) $g=11\bar{1}$

は円柱状ウイスキー（断面の大きさは一定でない場合もある）のみに見いだされ、逆に円柱状ウイスキー中には、成長方向に積み重なった欠陥のみしか見いだされない。このような円柱状ウイスキーには、欠陥が全く存在しない領域が見出されることもある。

β -SiC ウイスキーの形態と積層欠陥との関係調べるため、走査型電子顕微鏡観察を行った。図5 (a) は円柱状ウイスキーであるが、その直径は一定でない。前述したように、この種のウイスキーには、成長軸方向に積み重なった積層欠陥が見いだされる。図中、ウイスキー表面に見られる成長軸に垂直な多数の平行ステップは、積層欠陥とウイスキー表面との交わりに対応すると考えられる。一方、図5 (b) は成長軸に垂直な断面が多角形のウイスキーで、図3で示したような成長軸に平行でない極性軸方向に積み重なった積層欠陥が存在するタイプである。表面に見られる数種の平行ステップは、図5 (a) の場合と同様、積層欠陥とウイスキー表面との交線を示すものである。著者らの成長実験で得られた β -SiC ウイスキーには、このタイプのものが非常に多く、図5 (a) に示すような円柱状ウイスキーはまれにしか見いだされないが、その理由は今のところ明らかでない。また、円柱状ウイスキーには成長軸方向に積み重なった積層欠陥のみが存在し、不規則な多角形断面をもつ角柱には、成長軸方向以外の極性軸方向に積み重なった積層

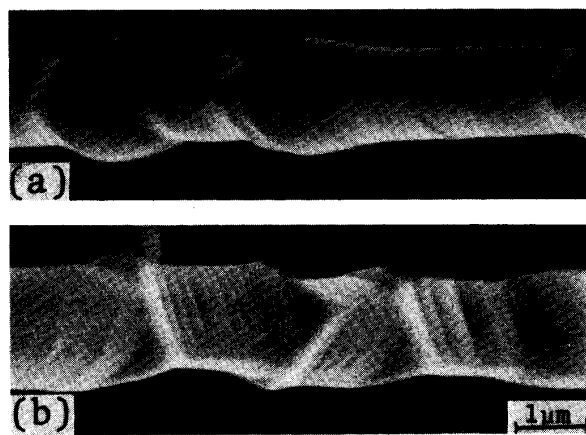


Fig. 5. Scanning electron micrographs of two types of whiskers.

欠陥のみしか存在しない理由も明らかでない。

図2、図4に見られたように結晶中に存在する積層欠陥の端に見られる部分転位は存在するが、積層欠陥と関係しない転位は見受けられなかった。また、塑性変形による転位が導入されるか否かを調べるため、ウイスキーを切断して電子顕微鏡観察を行った。ウイスキーは成長軸に垂直な面で容易に切断されるが、転位は全く観察されなかった。

以上の実験結果から、ウイスキー中には塑性変形による転位は導入されにくい。また、as-grown の結晶中にも転位を含まないことが、 β -SiC ウイスキーの強度を強くしている原因であろう。この際、積層欠陥の存在が強度に無関係であることは当然である。

謝 辞 本研究に対して助言を頂いた東京大学物性研究所の竹内 伸教授並びに透過型電子顕微鏡写真を撮影して頂いた同研究所の鈴木邦夫助手に深く感謝致します。また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金（課題番号：60550558）によったことを付記し、謝意を表する。

文 献

- 1) K. N. Rai and P. Krishna, *J. Cryst. Growth*, 3/4, 741-46 (1968).
- 2) I. T. Steinberger, E. Alexander, Y. Brada, Z. H. Kalman, I. Kiflawi and S. Mardix, *J. Cryst. Growth*, 13/14, 285-91 (1972).
- 3) T. Ogawa and M. Uchida, *J. Cryst. Growth*, 13/14, 292-94 (1972).
- 4) S. R. Nutt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 428-31 (1984).
- 5) N. Setaka and K. Ejiri, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 400 (1969).
- 6) 江頭 誠, 勝木宏昭, 森 雅己, 金子浩昭, 倉橋 渡, 川角正八, 窯協, 93, 535-40 (1985).
- 7) L. I. van Torne, *J. Appl. Phys.*, 37, 1849-51 (1966).