TiO₂ の焼結と電気伝導度におよぼす各種添加剤の効果

高橋 順一・山井 巖・斎藤 肇

(名古屋大学 工学部 応用化学科)

Effect of Additives on the Sintering and the Electrical Conductivity of TiO₂

By

Junichi TAKAHASHI, Iwao YAMAI and Hajime SAITO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

TiO₂ (rutile) powder compacts with additions of various oxides were sintered at 1300°C in air to examine the effect of the additives on the sintering and the electrical resistivity. Additions of ZnO, In₂O₃, Fe₂O₃, Co₂O₃, and NiO accelerated the sintering, and produced high-density bodies of 95~96% of theoretical. Sb-oxide (added as Sb₂O₃), Nb₂O₅, and Ta₂O₅ which had negative effect on the sintering, reduced the resistivity about five orders of magnitude. None of these additives used, however, affected concurrently both of the sinterability and the electrical resistivity.

TiO₂ powder compacts containing 1~10 wt% Sb-oxide were sintered at 1000~1400°C in the atmospheres of N₂, air, and O₂. Weight loss and X-ray diffraction data showed that Sb-oxide was soluble in TiO₂ up to about 7 wt% at 1000°C in air, but that vaporization of Sb-oxide reduced the solid solubility at higher temperatures. Although the electrical resistivity of pure TiO₂ was strongly dependent on the sintering atmosphere (from 10³ Ω·cm in N₂ to 10¹² Ω·cm in O₂), TiO₂ compacts doped with Sb-oxide had relatively stable resistivity of 10³~10⁴ Ω·cm irrespective of the sintering atmosphere. For Sb-oxide doped TiO₂ compacts sintered in O₂, which indicated p-type semiconductivity, it is considered that ionized titanium vacancies and holes were the predominant defects.

[Received 30 May, 1975]

1. 緒 言

ルチルの半導体的性質は、中性あるいは還元性雰囲気において熱処理することによってえられる reduced rutile において現われ、この reduced rutile の電気的性質に関しては広く研究が行われている^{1)~3)}。しかしながら、ルチルは製造時や熱処理の際の雰囲気によって導電率が大きく変化するため（たとえば、空気中で 800°C 7 日間処理した単結晶の比抵抗は $7.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、H₂ 中で 800°C 1 時間処理すると $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ となる³⁾）、安定な導電性材料としては不向きであると考えられている。

前報⁴⁾では、n 型半導体として知られているが単一の組成では緻密な焼結体のえられにくい SnO₂ に対して、添加剤として Nb₂O₅ を用いた場合の添加効果について報告したが、Nb₂O₅ は焼結促進剤および電気抵抗低下剤として極めて効果的な添加剤であった。今回は上記のよ

うな性質をもつ TiO₂ (ルチル) に対して、各種酸化物を添加して焼結を行い、それらの添加効果について検討したが、用いた添加剤のなかには焼結促進と抵抗低下の両方の効果を同時に示すものはなかった。しかしながら、抵抗低下剤として効果があった酸化アンチモンについて詳細に検討したところ、焼結雰囲気に対して比較的安定な導電率を有する焼結体がえられたので、他の添加剤の効果も合せて、TiO₂ の電気伝導におよぼす酸化アンチモンの添加効果について報告する。

2. 実験方法

原料の TiO₂ および ZnO, Bi₂O₃, Nb₂O₅, NiO 等の添加剤はすべて市販の特級試薬を用いた。TiO₂ は、一度 1200°C で 2 時間熱処理を行い、X 線回折でルチル相であることを確認した。TiO₂ に対して各種酸化物を所

定量添加し、攪拌擂潰器で1時間乾式混合した後、500 kg/cm²の成形圧で直径16 mm、厚さ約3 mmの円板に成形した。この円板を耐火物製容器にのせ、あらかじめ所定の温度に昇温しておいたSiC質電気炉中またはN₂およびO₂雰囲気炉中(150~200 cc/minの気流)に装入し、所定時間焼結を行い炉外へとり出し放冷した。なお、N₂雰囲気の場合には、冷却中の酸化を避けるため、あらかじめ燃焼管の低温部で数分間放冷してから炉外へとり出した。

焼結後の円板については、嵩密度および真密度を測定し、相対密度を求めた。また、電気抵抗は、円板の両面を研磨してから電極としてPt-Pd合金を蒸着し、交流万能ブリッジおよび高抵抗の場合には微少電流計を用いて測定した。

さらに、酸化アンチモンを添加した場合には(実験はすべてSb₂O₃特級試薬を添加した)、焼結前後の重量変化を測定し、内部標準物質として高純度Ge単結晶を用いて粉末X線回折を行い、生成相の同定および格子定数を求めた。また、数種の試料については微少直流電圧計を用いて熱起電力を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 TiO₂の焼結と比抵抗

表-1に、N₂、空気およびO₂の各雰囲気中で、1200~1400°C 4時間焼結してえられたTiO₂の相対密度と室温の比抵抗を示した。相対密度は、いずれの温度においても、N₂、空気、O₂の順に小さくなる傾向が現れた。TiO₂の格子欠陥に関する多くの研究から、ルチルの焼結においてはOイオンの拡散が速度を支配すると考えられており⁷⁾、本研究においてN₂中で緻密化が促進される現象についても、Oイオンが支配的欠陥であると考えることによって説明できるものと思われる。さらに、TiO₂の電気伝導に大きな影響を与える格子欠陥として格子間Tiイオンの存在も認められているが、これについては3.3で議論する。

比抵抗については、雰囲気の影響が顕著であり、さらに、N₂中1300°CにおいてはN₂流量により10⁵~10⁷と変化し、また、空气中1400°Cの一定条件下において

Table 1. Relative density and electrical resistivity of sintered TiO₂

Specimen	Relative density	Electrical resistivity (Ω·cm)
1200°C in {	N ₂ 0.70	—
	air 0.68	—
	O ₂ 0.67	—
1300°C in {	N ₂ 0.87	10 ⁵ ~10 ⁷
	air 0.84	10 ¹¹
	O ₂ 0.83	10 ¹¹
1400°C in {	N ₂ 0.96	10 ⁵
	air 0.94	10 ⁶ ~10 ⁸
	O ₂ 0.93	10 ¹²

さえ10⁶~10⁸と異なる比抵抗値を示すことから、TiO₂は極めて不安定な導電率を有することが明らかである。

3.2 各種添加剤の効果

TiO₂に種々の酸化物を1 wt% (以下の%はすべてwt%)添加し、1300°C 4時間空气中で焼結を行った(ただし、Li₂O、CuOについては0.1%, 1200°C 4時間)。えられた焼結体の相対密度と室温の比抵抗を表-2に示した。ZnO、In₂O₃、Fe₂O₃、Co₂O₃およびNiOを添加した場合には、相対密度が95%以上の高密度焼結体がえられた。その他に焼結促進効果を示した添加剤は、Li₂O、MgO、CaO、Bi₂O₃、V₂O₅、CuO等であったが、Li₂O、V₂O₅およびCuOは融体が共存するため焼結体に亀裂が生じた。しかしながら、焼結促進効果のあったこれらの添加剤はいずれも抵抗低下剤としての効果は示さなかった。

焼結促進効果の著しかったZnO、Fe₂O₃、Co₂O₃、NiOおよびBi₂O₃について、各焼結時間ごとの密度変化を調べたところ、図-1のような緻密化曲線がえられた。Fe₂O₃を添加した場合には、Fe₂O₃がTiO₂に固溶す

Table 2. Relative density and electrical resistivity of TiO₂ compacts with additions of various oxides.

Additives	Relative density	Resistivity (Ω·cm)	Additives	Relative density	Resistivity (Ω·cm)
(TiO ₂)	0.84	10 ¹¹	ZrO ₂	0.76	10 ⁸
Li ₂ O	0.90*	—	GeO ₂	0.80	10 ⁸
BeO	0.82	10 ¹⁰	SnO ₂	0.81	10 ⁹
MgO	0.94	10 ¹⁰	ThO ₂	0.82	10 ⁹
CaO	0.92	10 ¹²	V ₂ O ₅	0.91*	—
ZnO	0.96	10 ¹¹	Nb ₂ O ₅	0.75	10 ⁸
Al ₂ O ₃	0.87	10 ⁸	Ta ₂ O ₅	0.74	10 ⁸
Ga ₂ O ₃	0.87	10 ⁸	Fe ₂ O ₃	0.95	10 ⁸
In ₂ O ₃	0.95	10 ¹⁰	Co ₂ O ₃	0.95	10 ¹²
Bi ₂ O ₃	0.92	10 ¹⁰	NiO	0.95	10 ¹⁰
Sb-oxide	0.76	10 ⁶	CuO	0.94*	—

* cracked specimen

Fig. 1. Densification curves of TiO₂ compacts with additions of some oxides sintered at 1300°C in air.

るという報告があることから⁹⁾, Fe^{3+} の置換固溶による O イオン空格子濃度の増加が緻密化を促進するものと考えられる. また, NiO の場合にも, Ni^{2+} のイオン半径が Ti^{4+} のそれに近いことと (Ti^{4+} ; 0.68 Å, Ni^{2+} ; 0.69 Å), 緻密化曲線が Fe_2O_3 を添加した場合の曲線に非常に類似していること等から, 固溶による焼結促進効果が考えられる. 一方, ZnO , Co_2O_3 および Bi_2O_3 を添加した場合には, 焼結初期において急激な緻密化が現われたが, Bi_2O_3 については液相存在下の焼結機構で説明できる. しかしながら, ZnO および Co_2O_3 の場合には液相の生成は考えられないことから, このような速い緻密化を引き起こす要因としては, 反応を伴う焼結 ($\text{TiO}_2 + 2\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4$, $2\text{TiO}_2 + \text{CoO} \rightarrow \text{CoO} \cdot 2\text{TiO}_2$) によるものか, あるいは, これらの添加剤が急速な微粉末粒子の凝集⁹⁾ を引き起こすような役割をはたしている可能性が考えられる. このような現象は前報⁹⁾ においても観察されたが, 詳細については現在検討中であるので, いずれ報告するつもりである.

一方, 酸化アンチモン, Nb_2O_5 および Ta_2O_5 の添加剤は, 焼結促進に対しては負の効果を示したが, 著しい抵抗低下効果を示し, 無添加の TiO_2 の比抵抗 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ がこれらを添加することにより, $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ に減少した. さらに, 酸化アンチモンおよび Nb_2O_5 を 1% 添加して 1400°C で 4 時間, O_2 雰囲気中で焼結したところ, えられた試料の比抵抗は $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ となり, 無添加の TiO_2 のそれと比べるとじつに 9 桁の減少を示した. これまでに, TiO_2 の電気伝導に対する Nb_2O_5 や Ta_2O_5 の添加効果については若干の報告があるが¹⁰⁾, このような製造時の雰囲気の影響については何ら検討は行われていない. そこで, 本研究では酸化アンチモンに注目し, 種々の条件下で焼結を行い, TiO_2 の導電率と伝導機構におよぼす酸化アンチモンの効果について詳細に検討した.

3.3 TiO_2 の電気伝導におよぼす酸化アンチモンの添加効果

3.3.1 酸化アンチモンの固溶 酸化アンチモンを 1~10% 添加し, N_2 , 空気および O_2 の各雰囲気中において, $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で 4 時間反応を行った. 添加剤として用いた Sb_2O_3 は低融点酸化物 (融点; 656°C , 沸点; 1425°C) であることから, 上記の温度領域では蒸発が考えられるため, まず, 反応物 (焼結体) の重量変化を測定した. 図-2 に, 3 および 10% の添加量の場合における結果を示した. ここで, 無添加の TiO_2 では, N_2 中で 1400°C 4 時間熱処理しても実験誤差内で重量変化は認められなかったもので, 反応物の重量減少はすべて添加した酸化アンチモンの蒸発によるものとした. N_2 雰囲気の場合には 1000°C ですでに大部分が蒸発してしまい, 温度による蒸発量の変化は現われなかった. 一方, 空気および O_2 中の場合には, 1000°C では減量はなく,

Fig. 2. Weight loss of Sb-oxide as a function of temperature; sintered in N_2 (●), air (◐), and O_2 (○).

Fig. 3. Sb-oxide content vs. lattice constant of TiO_2 ; (1) sintered at 1000°C for 4 h in N_2 , air, and O_2 ; (2) sintered at $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ for 4 h in air

温度の上昇とともに徐々に蒸発量が増加していく傾向が現われた. また, 8 時間, 12 時間と長時間反応を行ってもそれ以上の減量は認められなかった. つぎに, 反応物の X 線回折を行ったところ, 1000°C 空気中, 10% の添加量の場合にのみ Sb_2O_3 の回折線が認められたが, それ以外の条件ではすべて TiO_2 の回折線だけであった. 図-3 (1) は, 1000°C で反応を行った場合の TiO_2 の格子定数変化を酸化アンチモン添加量に対してプロットしたものである. 蒸発量の多い N_2 雰囲気では, 添加量に伴う変化は現れなかったが, 蒸発のない空気, O_2 雰囲気においては添加量の増加とともに格子定数が増加し, 空気中の場合にはほぼ 7% で一定となった. この格子定数の増加は, Ti^{4+} の位置にイオン半径の大き

な Sb^{3+} (0.76 Å) が置換固溶するためであると考えられ、また、その固溶量としては空气中で7%程度であると考えられる。図-3(2)には、空气中で反応を行った場合の反応温度の影響を示したが、温度の上昇とともに格子定数の変化は小さくなり、1200°C以上では添加量に伴う変化は現れなかった。また、 O_2 雰囲気中においても同様な傾向が認められたことから、これらの雰囲気においては、高温になるほど蒸発量が増加するため酸化アンチモンの固溶量はかえって少なくなると考えられる。

3.3.2 焼結体の比抵抗と伝導機構 酸化アンチモンを1~10%添加し、各雰囲気中において1300, 1400°Cで4時間焼結を行ってえられた試料の室温における比抵抗を表-3に示した。また、図-4には、1400°Cで焼結した試料について、酸化アンチモン固溶量に対する比抵抗変化を示した。なお、固溶量は添加量から、焼結した際の重量減少量を引くことによって求めた推定量である。図-4から明らかなように、無添加の TiO_2 の比抵抗は焼結時の雰囲気によって大幅に変化するが、酸化アンチモンを添加することによりいずれの雰囲気においても $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ とほぼ一定値となり、安定な導電率を有する焼結体がえられた。また、空气中で焼結した試料は固溶量の増加とともに比抵抗も減少する傾向が現れたが、 O_2 中の試料は固溶量の増加にもかかわらずほぼ一定であった。一般に、多結晶体においてはキャリアの数は制御できるが、必ずしも導電率を制御できるとは限らないと言われており¹¹⁾、このことは、本研究の O_2 中で焼結した場合の現象の説明にも適用できると考えられる。

Fig. 4. Electrical resistivity of TiO_2 compacts sintered at 1400°C in N_2 , air, and O_2 as a function of solubility of Sb_2O_3 .

Table 3. Electrical resistivity of Sb -oxide doped TiO_2 compacts.

Specimen	(Rel. density)	Electrical resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Sintered in N_2	at 1300°C	at 1400°C
TiO_2	(0.87) 6.4×10^5	(0.96) 6.0×10^3
1% Sb -oxide	(0.84) 8.3×10^4	(0.95) 8.6×10^3
3	(0.84) 1.5×10^5	(0.94) 4.5×10^3
5	—	(0.94) 3.3×10^3
10	(0.85) 1.1×10^5	(0.93) 3.5×10^3
Sintered in air	at 1300°C	at 1400°C
TiO_2	(0.84) 10^{11}	(0.94) 1.4×10^6
1% Sb -oxide	(0.76) 7.6×10^6	(0.92) 4.6×10^4
3	(0.77) 5.3×10^6	(0.92) 9.2×10^3
5	—	(0.91) 1.5×10^4
10	(0.76) 4.0×10^6	(0.90) 5.1×10^3
Sintered in O_2	at 1300°C	at 1400°C
TiO_2	(0.83) 10^{11}	(0.93) 10^{12}
1% Sb -oxide	(0.75) 3.1×10^6	(0.92) 1.6×10^3
3	(0.79) 3.6×10^6	(0.92) 2.7×10^3
5	—	(0.91) 7.2×10^3
10	(0.78) 1.8×10^6	(0.90) 1.8×10^3

Fig. 5. Resistivity-temperature characteristics of TiO_2 compacts with 3 wt% Sb -oxide addition. The values indicate the activation energy of conductivity in eV, calculated from Eq. (1).

酸化アンチモンを3%添加し、1400°Cで焼結した試料の比抵抗-温度特性を図-5に示した。なお、昇温時と降温時における比抵抗には温度履歴が認められ、このような温度履歴の原因についてはまだ明確でないが¹²⁾、再現性の良い降温時にえられた結果を用いた。 N_2 および O_2 雰囲気中で焼結した試料はいずれも屈曲点をもつ特性曲線となったが、

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

の関係式(ここで、 ρ は比抵抗、 ρ_0 は定数、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を示す)から、伝導の活性化エネルギーを求めると、屈曲点前ではどちらも0.01 eV、屈曲点後では、 N_2 中の試料は0.05 eV、 O_2 中は0.11 eVとなった。

さらに、各雰囲気中でえられた試料の熱起電力を測定してn型、p型の判定を行ったところ、 N_2 中および空气中で焼結した試料はn型を示したが、 O_2 中の試料は

P型を示した。

Blumenthal ら¹³⁾ は、単結晶 TiO_2 の電気伝導度を広範囲の酸素分圧下で測定し、次のような欠陥構造モデルを示した。

また、Kofstad¹⁴⁾ は別のモデルを考えた。

ここで、x, ' , $\cdot$ の記号は、それぞれ正負いずれも偏らない、負および正に偏っている電荷状態を示し、右下の Ti , o はそれぞれ Ti および O の格子点、そして i は格子間位置、 V は空格子点を示す。

本研究においては、酸化アンチモンは TiO_2 に固溶することから上記の欠陥モデルのほかにその固溶による効果を考えなければならない。一般に、 $\text{MO}_2(\text{MO})$ の n 型半導体に、 $\text{F}_2\text{O}_3(\text{F}_2\text{O})$ あるいは $\text{F}_2\text{O}_5(\text{F}_2\text{O}_3)$ の不純物が固溶した場合には、

の式で示されるように、 $\text{F}_2\text{O}_3(\text{F}_2\text{O})$ は導電率を減少させ、 $\text{F}_2\text{O}_5(\text{F}_2\text{O}_3)$ は増加させる。たとえば、 ZnO に Li_2O が固溶した場合には、その固溶量の増加に伴って比抵抗が $10 \rightarrow 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ に変化することが報告されているが¹⁵⁾、この場合の比抵抗の増加は (8) 式によってキャリア濃度が減少することに起因する。

N_2 雰囲気中で焼結した場合には、酸化アンチモンの固溶による比抵抗変化はほとんど現われなかったことから、この場合には、(8) 式と、 Sb^{3+} の固溶によって生じた O イオン空格子のイオン化 $\text{V}_{\text{O}}^{\text{x}} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{O}}^{\cdot} + e'$ とによって、伝導に関与する電子が相殺されてしまうため、(2)~(7) 式で示される TiO_2 固有の伝導機構になっているものと考えられる。また、空気中の試料では、酸化アンチモン固溶量の増加とともに比抵抗が減少したが、これは、 Sb^{3+} の一部が Sb^{5+} の高原子価状態になるため、(9) 式で示されるようなキャリア濃度の増加によるものと考えられる。一方、 O_2 雰囲気の場合には、(2)~(7) 式で示されるような欠陥モデルにはなりにくいことから (無添加の TiO_2 を O_2 雰囲気中で焼結した場合には絶縁体となる)、その比抵抗減少は酸化アンチモンの固溶による効果のみが考えられる。さらに、熱起電力の測定で P 型を示すことから、 Sb^{5+} の固溶 (固溶してから

$\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ となるのか、固溶前に変化するかは明確でない) によって生成した Ti イオン空格子のイオン化

が伝導に関与するキャリアー (ホール) の生成機構として支配的であると考えられる。

4 総 括

TiO_2 (ルチル) に各種酸化物を 1% 添加し、 1300°C 4 時間、空气中で焼結を行った。 ZnO , In_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 および NiO を添加した場合には、相対密度 95% 以上の高密度焼結体がえられたが、これらの添加剤はいずれも抵抗低下の効果は示さなかった。一方、酸化アンチモン (Sb_2O_3 として添加)、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 の添加剤は、焼結促進に対しては負の効果を示したが、著しく抵抗を減少させた。

つぎに抵抗低下効果を示した添加剤のなかから酸化アンチモンに注目し、詳細に検討した。酸化アンチモンを 1~10% 添加し、 N_2 、空気および O_2 雰囲気中において 1400°C で 4 時間焼結したところ、いずれの試料も $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗値を示し、焼結雰囲気に対して安定な導電率をもつ焼結体がえられた。 O_2 中で焼結した試料における比抵抗の減少 (無添加の TiO_2 ; $10^{12} \rightarrow$ 酸化アンチモン添加の TiO_2 ; $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) は、 Sb^{5+} の固溶により生成した Ti イオン空格子のイオン化によって、キャリアー (ホール) 濃度が増加するためと考えられる。

謝辞 本研究を行うにあたり、熱起電力測定に御協力を頂いた名古屋大学工学部、山本 浩助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) D.C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **87** [5] 876-86 (1952).
- 2) J. Yahia, *ibid.* **130** [5] 1711-19 (1963).
- 3) J.H. Becker, W.R. Hosler, *ibid.* **137** [6] A 1872-77 (1965).
- 4) E.H. Greener, F.J. Barone, W.M. Hirthe, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** [12] 623-27 (1965).
- 5) I. Bransky, D.S. Tannhauser, *Solid State Commun.* **7** [1] 245-48 (1969).
- 6) 高橋順一, 山井 巖, 斎藤 肇, 窯協 **83** [7] 362-66 (1975).
- 7) 土方俊三, 粉体および粉末冶金, **18** [5] 163-74 (1972).
- 8) L. Egerton, J. Thomson, Jr., *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **50** [11] 924-28 (1971).
- 9) 紺野輝昭, 沢岡 昭, 斎藤進六, 昭 50 窯協年会講演要旨集 (1975) p. 133.
- 10) M. Itakura, N. Niizeki, H. Toyoda, *Japan. J. Appl. Phys.* **6** [3] 311-17 (1967).
- 11) 柳田博明, 桑原 誠, セラミックス **8** [7] 493-98 (1973).
- 12) 高田雅介, 坪根大輔, 柳田博明, 窯協 **82** [2] 271-77 (1974).
- 13) R.N. Blumenthal, J. Coburn, J. Baukus, W.M. Hirthe, *J. Phys. Chem. Solids* **27** [4] 643-54 (1966).

- 14) P. Kofstad, *J. Less-Common Metals* 13 [6] 635-38 (1967).
15) E.D. Kolb, R.A. Laudise, *J. Am. Ceram. Soc.* [49

[6] 302-5 (1966).

(5/30/1975 受付)

論文・Papers

Papers・論文

黒鉛結晶層面上におけるシリコンの初期反応過程

長谷 貞三・鈴木 弘茂

(東京工業大学 原子炉工学研究所)

Initial Siliconizing Process on the Basal Plane Surface of Graphite Crystal

By

Teizo HASE and Hiroshige SUZUKI

(Research Laboratory for Nuclear Reactor, Tokyo Institute of Technology)

Siliconizing reaction was performed by vapor deposition of silicon on the basal plane surface of kish graphite kept at a given temperature from 900 to 1550°C at 10^{-4} torr. Reaction product (cubic β -SiC) was analyzed by an electron diffraction, and the distribution of products was observed with a scanning electron microscope.

The results obtained were summarized as follows;

- (1) Electron diffraction examination of the reacted surface, by a surface reflection technique, showed that microcrystalline silicon carbide was formed at a temperature as low as 900°C.
- (2) The distribution of small β -SiC crystal which arose from vapor deposition of silicon at 1200°C revealed the microstructure based on defect site on the basal plane surface of kish graphite.
- (3) Since the formation reaction of β -SiC proceeds at the defect sites on the basal plane surface, the value of $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ was estimated as the density of defect on its surface by counting the number of products.
- (4) The graphite crystal was siliconized from $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ and $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction, and the formed β -SiC showed some orientation relationship between the graphite when its thickness was less than 1000 Å.

[Received June 2, 1975]

1. 緒 言

炭素(原子)とシリコン(原子)の反応から炭化珪素(SiC)が容易に生成されることはよく知られているが、かなりの大きさを有する黒鉛結晶あるいはその集合体との初期反応過程をその機構に立入って研究した例は案外少ない。従来、SiC結晶の調製¹⁾や黒鉛-シリコン間反応で生成したSiC層の巨視的な成長観察²⁾に主眼が置かれ、SiC生成の初期における挙動はほとんど考察されなかった。これが明らかにできれば、各種黒鉛材料の微細組織の研究に直接役立つであろうし、さらに例えば反応

焼結法³⁾における β -SiCマトリックスの生成機構の解明にも有用な知見が提供できるものと期待される。本論文は黒鉛結晶の層面上におけるSiC(β 型)生成時の反応過程を微視的に解析し考察した。

2. 実 験

2.1 黒鉛結晶

黒鉛の試料として結晶性が良好で、比較的大きなものを入手し易いキッシュ黒鉛を使用した。試料の大きさは鱗片の大きさを4~6mm程度であった。この鱗片状試