SiC 焼結体の熱起電力に及ぼすアルミニウム添加の効果

岡野一雄・藤沼賢二・丸岡一俊

小山職業訓練短期大学校電子技術科, 323 栃木県小山市横倉三竹612-1

Effect of Aluminum Doping on Thermoelectric Power of Sintered SiC

Kazuo OKANO, Kenji FUJINUMA and Kazutoshi MARUOKA

Department of Electronic Devices Technology, Oyama Polytechnic College, 612-1, Yokokura Mitake, Oyama-shi, Tochigi 323

[Received May 18, 1990; Accepted November 19, 1990]

The effects of aluminum doping on the thermoelectric power of sintered SiC were investigated. SiC added up to 0.6 wt% aluminum was fired in the temperature range of 1900°-2050°C. The thermoelectric power was measured at 100°C in vacuum with a temperature difference of 10 K across the specimen. The thermoelectric power increased with increasing aluminum addition and the firing temperature. Non-aluminum SiC fired at 1900°C had the lowest thermoelectric power at 2 μ V/K. On the other hand, SiC added 0.6 wt% aluminum and fired at 2050°C had the highest thermoelectric power at 60 μ V/K.

Key-words : SiC ceramic, Thermoelectric power, Aluminum content, Sintering temperature, Grain diameter

1. 緒 言

SiC 焼結体は代表的なセラミックス半導体の一つであり、高温での化学的安定性に優れた材料であるため、高温用サーミスタ^{1)~3)}や熱電池⁴⁾等の高温用電子デバイスへの応用が期待されている。この SiC 焼結体の電気的特性は、結晶粒内の結晶欠陥や不純物濃度等の微構造に大きく依存し、更に、この微構造は添加物の種類や添加量、焼成温度等の製造条件に敏感である。そこで、この SiC 焼結体を電子デバイスに応用するためには、焼結体の製造条件、微構造、電気的性質の三者の関係を明らかにする必要がある。

本報では、このような研究の一環として、SiC 焼結体を熱電池に応用することを目的とし、不純物添加の効果が電気的性質に及ぼす影響を実験的に調べた。すなわち、試料の製造条件として、アルミニウムの添加量、焼成温度を選び、これらの製造条件を変化させることが焼結体の熱起電力特性に及ぼす効果を検討した。

2. 実 験

2.1 試料作製

SiC 粉末は平均粒径 0.42 μ m の昭和電工製 α -SiC を用い、焼結助剤として炭素 2.0 wt% とホウ素 0.5 wt% を用いた。また、ドーパントとしてアルミニウムを 0~0.6 wt% 添加した。炭素の添加量は炭素が 2.0 wt% になるようにフェノール樹脂を添加した。また、ホウ素及びアルミニウム

の添加は、炭化ホウ素とホウ化アルミニウムを組み合わせで行った。すなわち、アルミニウムの添加量が 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.6 wt% になるように AlB_2 を添加し、更に、それぞれの試料中のホウ素の添加量が 0.5 wt% になるように B_4C を添加した。これらの混合粉末をテフロン製ボールミルで、ベンゼンを媒体とし 24 時間湿式混合した後、乾燥を行った。これらの乾燥粉末を 150 MPa にて 15 mm ϕ $\times$ 2.5 mm のペレット状に一軸加圧成形し、真空中、焼成温度 1900°~2050°C で 1 時間焼成した。

2.2 電子顕微鏡観察

微構造観察用の試料は表面を鏡面研磨し、フェリシアン化カリウムと水酸化ナトリウムの水溶液により、エッチングを行った。これらの試料の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。

2.3 熱起電力の測定

熱起電力の測定装置の断面図を図 1 に示す。この装置において試料①をサンプルホルダ②により固定し、試料の両端の温度制御は上部及び下部のヒータ④を調節することにより行った。更に、試料の両端の温度はそれぞれの熱電対③により測定した。このような装置において試料の平均温度を 373 K とし、温度差を 10 K として熱起電力 V_T を測定した。なお、測定は排気口⑤を真空ポンプに接続して真空中で行った。

Fig. 1. Schematic diagram of thermoelectric power measurement apparatus.

3. 結果と考察

図 2 はアルミニウムを 0~0.6 wt% 添加し、1900°~2050°C で焼成したそれぞれの試料の SEM 写真である。この図において、アルミニウムの添加量を多くするに従って、また焼成温度を高くするに従って粒径は大きくなり、ち密化する傾向を示している。

まず、それぞれの温度で焼成した試料の微構造とアルミニウムの添加量の関係について述べる。1900°C で焼成した場合には、アルミニウムの添加量が 0.4 wt% 以下の試料

は気孔が多く、著しい粒成長は認められない。1950°C で焼成した場合には、アルミニウムの添加量が 0.2 wt% 以下の試料は気孔が多く粒径が小さい。2000°C で焼成した場合には、アルミニウムを添加していない試料だけが気孔が多く粒径が小さい。2050°C で焼成した試料はアルミニウムの添加量に関係なく粒成長が顕著に認められ、ち密化している。このように焼成温度を高くするとアルミニウムの添加量が少なくても顕著に粒成長することが明らかになった。

Fig. 2. SEM photographs of etched surface of sintered SiC.

次に、アルミニウムの添加量を一定とした場合の微構造と焼成温度の関係について述べる。アルミニウムを添加しなかった試料では、2050°Cで焼成した試料だけが気孔が著しく少なく、粒成長が顕著である。アルミニウムを0.2 wt%、0.4 wt% 添加した試料では、それぞれ2000°C、1950°C以上で著しい粒成長、ち密化が認められる。アルミニウムを0.6 wt% 添加した試料では、すべての温度において顕著に粒成長を示し、ち密化している。

これらの試料の熱起電力を測定した。この結果、アルミニウムの添加量に関係なくすべての試料が p 型であった。これは、今回の実験において焼結助剤として用いたホウ素、アルミニウムはいずれも半導体中でアクセプターとして働くためと考えられる。

図3はアルミニウムの添加量をパラメータとして焼成温度とゼーベック係数の関係を示した図である。この図において、アルミニウムの添加量が一定の場合にゼーベック係数は試料の焼成温度を高くするに従って大きくなっている。アルミニウムの添加量が0.2 wt%以下の試料では、焼成温度が1950°C~2000°Cでゼーベック係数が急激に1けた程度大きくなっている。この理由は以下のように考えられる。SiCに焼結助剤として添加したホウ素は1950°C付近で急激にSiC粒内に拡散することが知られている^{5),6)}。このため、焼成温度が1950°Cを越えるとホウ素の焼結助剤としての作用が顕著になり、ち密化が進み、拡散したホウ素がアクセプターとして働くため、急激にゼーベック係数が大きくなったと考えられる。このような急激な変化はアルミニウムの添加量を多くするに従って小さくなり、アルミニウムの添加量が0.6 wt%の試料では、ゼーベック係数は焼成温度を高くするに従って連続的に大きくなっている。このようにアルミニウムの添加量が多い試料の場合には、アルミニウムの拡散の効果とホウ素の拡散の効果が合成されてゼーベック係数に現れる。したがって、ホウ素の拡散に基づくゼーベック係数の急激な変化が緩和されたと考えられる。

図4は図3をリプロットし、焼成温度をパラメータとしてアルミニウムの添加量とゼーベック係数の関係を示した結果である。この図においてSiC焼結体のゼーベック係数は、いずれの焼成温度においてもアルミニウムの添加量を増加するにしたがって大きくなっている。焼成温度が2000°C以上の場合にはホウ素がSiC粒内に拡散しているため、Alの添加量が少ない試料でも、ゼーベック係数は大きくなっていると考えられる。焼成温度が1950°Cの場合には、アルミニウムの添加量は0.2 wt%以下の試料、すなわち、微構造観察において気孔が多く平均粒径の小さい試料が10 $\mu\text{V/K}$ 以下のゼーベック係数を示し、アルミニウムの添加量を0.4 wt%以上にすると急激に大きなゼーベック係数を示している。焼成温度が1900°Cの場合には、アルミニウムの添加量が0.4 wt%以下の試料、すなわち図2の微構造観察結果において気孔が多く平均粒径が2 μm 以下の試料ではゼーベック係数は10 $\mu\text{V/K}$ 以下であるが、アルミニウムの添加量を0.6 wt%とするとゼーベック係数

Fig. 3. Seebeck coefficient of sintered SiC as a function of sintering temperature.

Fig. 4. Seebeck coefficient of sintered SiC as a function of aluminum addition.

は1けた程度大きくなっている。

このように気孔が多く平均粒径の小さい試料のゼーベック係数が小さくなる理由は以下のように考えられる。微構造観察においてアルミニウムの添加量が多くなるにしたがって、また焼成温度が高くなるにしたがって試料の気孔は少なく平均粒径は大きくなっている。このように、アルミニウム添加の効果が微構造に顕著に現れる試料では、SiC粒内へのアルミニウムの拡散量が多く、アクセプタ濃度が高くなるためにゼーベック係数が大きくなると考えられる。

4. まとめ

SiC焼結体の熱起電力特性に及ぼすアルミニウム添加の効果、及び焼成温度の効果について実験を行った結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 焼成温度が一定の場合、アルミニウムの添加量を増加するにしたがって試料のゼーベック係数は大きくなった。
- (2) アルミニウムの添加量が一定の場合、焼成温度を

高くするにしたがって試料のゼーベック係数は大きくなった。

(3) ゼーベック係数はアルミニウム無添加で1900°C焼成のときに最小値 $2\mu\text{V/K}$ を示し, アルミニウムを0.6wt%添加して2050°C焼成のときに最大値 $60\mu\text{V/K}$ を示した。

文 献

- 1) K. Okano, *Trans IEICE*, **E70**, 336-38 (1987).
- 2) 岡野一雄, 栗崎 博, 上ノ内 茂, 伊藤 光, セラミックス論文誌, **97**, 1176-80 (1989).
- 3) 岡野一雄, 窯協, **94**, 219-25 (1986).
- 4) C.-H. Pai, K. Koumoto and H. Yanagida, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 1170-75 (1989).
- 5) H. Suzuki and T. Hase, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 349-50 (1980).
- 6) 鈴木弘茂, セラミックス, **18**, 3-9 (1983).