B₄C, C および Al₂O₃ を添加した SiC 焼結体の熱電特性

大庭 康宏*   下崎 敏唯²   恵 良 秀 則¹

¹九州工業大学大学院工学研究科

²九州工業大学機器分析センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 10 (2007), pp. 901-907

© 2007 The Japan Institute of Metals

Thermoelectric Properties of SiC Sintered with Addition of B₄C, C and Al₂O₃

Yasuhiro Ohba*, Toshitada Shimozaki² and Hidenori Era¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

²Center for Instrumental Analysis, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

The thermoelectric properties of SiC have been investigated. SiC specimens were prepared from α -SiC powder by sintering at 2100°C with addition of B₄C, C and Al₂O₃. The maximum value of power factor, 9.43×10^{-4} W/mK², at 800°C can be obtained for the specimens sintered with 3 mass% of Al₂O₃ in addition to B₄C and C. This value is 30 times larger than that of non-addition specimen. As the reason, the electrical conductivity for the specimen sintered with addition of B₄C, C and 3 mass% Al₂O₃ increased more than 50 times in comparison with that of non-addition specimen. On the other hand, the Seebeck coefficient decreased with the addition of Al₂O₃. This result suggests that the effect of the additives is very important to increase the value of power factor. The role of the addition of B₄C, C and Al₂O₃ on the electrical conductivity and the Seebeck coefficients is discussed in this paper.

(Received May 24, 2007; Accepted July 25, 2007)

Keywords: thermoelectric property, high temperature, silicon carbide ceramics, aluminum oxide, boron carbide

1. 緒 言

大気中に廃熱として放出されている莫大な熱エネルギーを回収、有効利用するための技術として熱電発電が注目されている。熱電発電とは、ゼーベック効果を用いて熱を直接電気エネルギーに変換し電力を得る技術である。最近では、高温型の熱電材料として金属酸化物が耐熱性に優れ、安価で無害なものが多いことから盛んに研究が行われている¹⁻³⁾。

SiC 焼結体もまた耐熱性、耐酸化性、耐食性に優れた材料であり、高温構造材料として広く用いられている。この構造材料としての SiC は難焼結性の材料であることから、これまでに様々な焼結助剤の探査が盛んに行われてきた⁴⁻¹⁰⁾。SiC 粉末に B と C を添加することで常圧焼結でも緻密化することは広く知られており⁴⁾、通常、工業的にはこの方法で製造されている。また、酸化物系の焼結助剤では Al₂O₃⁵⁻⁷⁾ や Al₂O₃-Y₂O₃^{8,9)} 等が報告されており、Al₂O₃ 系助剤でも常圧焼結が可能と報告されている。しかしながら、実際には Al₂O₃ 系助剤を用いての焼結には雰囲気等の調整が必要であり、完全な緻密化は難しい^{6,7)}。これらに対して、AlB₂-C 系¹⁰⁾ では一般的な Ar 雰囲気中での常圧焼結でも緻密な焼結体が得られることが報告されており、焼結体の粒内には Al の固溶が確認されている。

一方、SiC はワイドギャップ半導体としての性質も有していることから、パワーエレクトロニクスの分野では次世代パワーデバイス用の材料としての研究が盛んに行われている¹¹⁻¹⁴⁾。これらの分野では SiC 基板への不純物のドーピング技術としてイオン注入法が研究されており、ドナー不純物として N や P、アクセプタ不純物として B や Al が用いられている^{11,13,14)}。

SiC は Si と C の積み重なり方の違いにより、非常に多くの結晶多形が存在する。代表的な結晶多形は 3C-SiC, 4H-SiC および 6H-SiC であり、それぞれ 3 層周期立方晶 SiC, 4 層周期六方晶 SiC および 6 層周期六方晶 SiC を示す。これらの結晶多形と熱電特性の関連性については明らかにされていないが、結晶多形と SiC 結晶に固溶する元素の関連性については報告されており、SiC 結晶に Al または N が固溶すると 4H-SiC または 3C-SiC を安定化することが知られている¹⁵⁾。

自動車や火力発電所などから排出される廃熱を想定すると、熱電材料に求められる駆動温度域は 500~800°C と考えられ、この温度域で使用可能な SiC 焼結体は高温型の熱電材料の一つとして期待される。しかしながら、これまでに報告されている P 型 SiC の電気伝導度、ゼーベック係数、パワーファクターなどの値はこの温度域でそれぞれ数 10 S/m, 200~500 μ V/K および 10^{-7} ~ 10^{-5} W/mK² のオーダーであり^{16,17)}、熱電材料として用いるためには更なる性能の向上が望まれる。

* 九州工業大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology)

SiC にとってアクセプタ不純物となる元素同士で構成されている AlB_2 を添加した SiC 焼結体の電気的特性は岡野^{18,19)}によって報告されている．しかしながら，熱電変換材料としての SiC に期待される高温域での電気特性については明らかにされていない．それに加えて AlB_2 は非常に高価であるため実用材料としては適していない．そこで，最も一般的な焼結助剤である B_4C と C に加えて Al_2O_3 を添加した SiC の常圧焼結において，その焼結過程で B や Al を SiC 中に効果的に固溶できれば高価な原料や特別な設備を必要とせず安価に電気伝導度の向上が期待される．本報告では B_4C 、C および Al_2O_3 を添加した P 型 SiC 焼結体を常圧焼結で作製し，熱電特性に及ぼす添加物の効果について検討した．

2. 実験方法

今回作製した試験片は，焼結助剤を添加していない SiC 単体試料， B_4C と C を添加し， Al_2O_3 は添加していない 4 種類の B-C 添加試料， Al_2O_3 のみを添加し， B_4C と C は添加していない 3 種類の Al 添加試料および B_4C と C に加えて異なる量の Al_2O_3 を添加した 5 種類の Al-B-C 添加試料の計 13 種類である．

出発原料として平均粒径 $0.72\ \mu\text{m}$ の α -SiC 粉末 (OY-15B, 屋久島電工製) を用いた．Table 1 に α -SiC 粉末の化学分析値を示す．B-C 添加試料には B_4C (F-1, 電気化学工業製) を α -SiC 粉末 100 g に対して $0.5\sim 5\ \text{g}$ ($0.5\sim 5\ \text{mass}\%$)，C の添加には残炭量が SiC 粉末 100 g に対して $2.5\ \text{g}$ ($2.5\ \text{mass}\%$) になるようにフェノール樹脂 (PL-5601, 群栄化学工業製) を添加した (以後，これらを 0.5B-C 添加試料と呼ぶ)．Al 添加試料には Al_2O_3 (UA5105, 昭和電工製) を SiC 粉末 100 g に対して $1\sim 5\ \text{g}$ ($1\sim 5\ \text{mass}\%$) の範囲で添加した (以後，これらを 1~5Al 添加試料と呼ぶ)．また，Al-B-C 添加試料には 0.5B-C 添加試料の混合粉に Al_2O_3 を SiC 粉末 100 g に対して $1\sim 5\ \text{g}$ ($1\sim 5\ \text{mass}\%$) の範囲で添加した (以後，これらを 1~5Al-B-C 添加試料と呼ぶ)．これらをポリエチレン製容器とナイロン製ボールを用いてエタノール中で 20 h 湿式ボールミル混合した後，乾燥を行った．得られた粉末および SiC 原料単体を 150 MPa で CIP 成形した．黒鉛抵抗炉を用いて Ar 雰囲気中， 2100°C で 2 h，焼成した．得られた焼結体 ($70\ \text{mm}\times 40\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$) の嵩密度をアルキメデス法により測定した後， $3\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ の角柱試験片を切り出し，試験に供した．

相の同定は X 線回折 (XRD: RINT2000, Rigaku) によって，焼結体の微細構造は走査型電子顕微鏡 (SEM: S-3000N, HITACHI) によるエッチング面の組織観察によって評価した．エッチングは試料の表面を鏡面研磨した後，煮沸

したフェリシアン化カリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液で行った．Al の定量分析は電子線マイクロアナライザ (EPMA: JXA-8900R, JEOL) で行った．また，電気伝導度 (σ) とゼーベック係数 (α) の測定は熱電能評価装置 (ZEM-1, 真空理工製) を用いて， $400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ まで 100°C 毎に行った．

3. 実験結果

Fig. 1 に B_4C および C を添加して焼結した B-C 添加試料の相対密度および単位質量当たりの質量減 (質量減少率) の B_4C 濃度依存性を示す．SiC 単体試料 ($\square$) は相対密度が約 61% (SiC の理論密度は結晶構造によらず $3.21\ \text{g}/\text{cm}^3$) の多孔体であったが，B-C 添加試料 ($\circ$) の相対密度は 0.5B-C 添加試料で 99% まで上昇した． B_4C 添加量の増加と共に焼結体の密度は僅かに低下したが，5B-C 添加試料でも 97% の高密度を維持した．また，焼成時の質量減少率は，SiC 単体試料 ($\blacksquare$) では 2%，B-C 添加試料 ($\bullet$) では添加量によらず 4~5% であった．

Fig. 2 に Al_2O_3 のみを添加して焼結した Al 添加試料および 0.5 mass% の B_4C と 2.5 mass% の C を添加した試料にさらに Al_2O_3 を添加して焼結した Al-B-C 添加試料の相対密度

Fig. 1 B_4C concentration dependence of relative density and weight loss of the B-C specimens.

Fig. 2 Al_2O_3 concentration dependence of relative density and weight loss of the Al and Al-B-C specimens.

Table 1 Chemical analysis of α -SiC powder.

Chemical analysis (mass%)	
SiC	98.6
Free C	0.79
Free SiO_2	0.44
Total Fe	0.018
Total Al	0.080

および単位質量当たりの質量減(質量減少率)の Al₂O₃ 濃度依存性を示す。Al 添加試料(△)の密度は Al₂O₃ の添加量によらず SiC 単体試料(□)と同じであった。また, Fig. 1 にも示したように, 0.5B-C 添加試料(○)の相対密度は 99%であったが, Al-B-C 添加試料(◇)の相対密度は Al₂O₃ 添加量が 3 mass%までは添加量と共に直線的に徐々に低下するものの 97%以上の高密度を維持した。Al₂O₃ 添加量が 4 mass%以上では密度の減少率が大きくなり, 5 mass%添加試料では 85%まで低下した。この Al-B-C 添加試料の密度低下は AlB₂ と C を添加した SiC 焼結体でも報告されており¹⁰⁾, Al 化合物の添加量が多くなると緻密化が阻害される点で一致する。一方, Al 添加試料(▲)の質量減少率は, Al₂O₃ 添加量の増加と共に増加し, 5Al 添加試料では 8%まで増加した。SiC 単体試料(■)の質量減少率は 2%なので, 5 mass%の Al₂O₃ を添加することで質量減少量が 6%増加したことになる。Al-B-C 添加試料(◆)の質量減少率もまた Al₂O₃ 添加量の増加と共に増加し, 5Al-B-C 添加試料では 10%まで増加した。0.5B-C 添加試料(●)の質量減少率は 4%なので, Al 添加試料と同様に 5 mass%の Al₂O₃ を添加することで質量減少量が 6%増加したことになる。このことから, 添加した Al₂O₃ は B₄C および C の有無によらず殆ど気体として蒸散していることが示唆されるが, この点については後で考察する。

Fig. 3 に B-C 添加試料, Al 添加試料および SiC 原料粉末

Fig. 3 XRD patterns of the starting powder of SiC and the B-C and Al specimens.

の XRD 回折パターンを示す。SiC 原料粉末には 6H-SiC の XRD 回折パターンに加えて $2\theta = 34.8^\circ$ 付近に 4H-SiC に特有のピーク²⁰⁾が観察された。焼結することによりこの 4H-SiC のピーク強度が強くなったが, 添加物の種類や添加量の相違による明確な差異は観察されなかった。Fig. 4 に Al-B-C 添加試料の XRD 回折パターンを示す。Al-B-C 添加試料では Al₂O₃ 添加量の増加と共に 4H-SiC のピーク強度が強くなり, 3 mass%以上添加した試料では 6H-SiC のメインピークである $2\theta = 35.7^\circ$ 付近のピークよりも高くなった。

Fig. 5-(a)に 0.5B-C 添加試料, (b)~(f)に Al-B-C 添加試料のエッチング面の SEM 写真を示す。(a)の 0.5B-C 添加試料では数 μm の等軸状粒子の中に数 10 μm の長さを有する柱状粒子が混在していた。これは, Al を固溶した焼結体に見られる典型的な組織であり²¹⁾, B-C 添加試料には Al は添加されていないことから, SiC 原料中に不純物として 0.080 mass%含まれている Al が影響していると考えられる。また, Al₂O₃ 添加量の多い試料では柱状粒子が網目状組織を形成している様子が観察された。X 線回折の結果では Al₂O₃ 添加量の増加と共に 4H-SiC の回折ピークが大きくなっていることから, この柱状粒子は主に 4H-SiC で構成されていると考えられる。このような密度や組織の変化は AlB₂-C 系助剤を添加した場合¹⁰⁾と同様であり, B₄C, C および Al 化合物として Al₂O₃ を用いた場合でも, 添加量を制御することで焼結性や微細構造を制御できることが明らかとなった。

次に, B-C 添加試料および Al 添加試料の電気伝導度, ゼーベック係数および出力因子($\alpha^2\sigma$)の温度依存性を Fig. 6-(a), (b)および(c)に示す。(a)に示すように, すべての試料で SiC 単体試料の電気伝導度よりも大きくなり, B-C 添

Fig. 4 XRD patterns of the Al-B-C specimens.

Fig. 5 SEM images of 0.5B-C and the Al-B-C specimens.

加試料の方が Al 添加試料よりも大きな値を示した。また、B-C 添加試料の電気伝導度は B_4C 添加量の増加と共に減少し、Al 添加試料の電気伝導度は Al_2O_3 添加量によらずほとんど同じ値を示した。(b)に示すように、すべての試料でゼーベック係数の値が正であったことから、これらの試料は P 型と判定された。SiC 単体も P 型の特性を示したが、これは原料粉末中の不純物に起因するものと思われる。B-C 添加試料のゼーベック係数は温度と共に減少し、Al 添加試料のゼーベック係数は温度と共に増加した。この理由については明らかではないが、これまでに報告されている P 型 SiC 熱電材料^{16,17)}のゼーベック係数は温度の上昇と共に増加する。また、これらのゼーベック係数の値は、低温では $300 \sim 700 \mu V/K$ であり $400 \mu V/K$ の差があるけれども、高温では $500 \sim 600 \mu V/K$ の値でありその差は比較的小さくなった。SiC 単体試料は B-C 添加試料と Al 添加試料の中間の値であった。

熱電材料は通常、式(1)に示す性能指数(Z)によって評価される。

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (K^{-1}) \quad (1)$$

ここで、 κ は熱伝導率であり、 $ZT=1$ が実用化の目安とされている。性能指数が高いほど熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率が高くなり、変換効率は高いほど望ましい

が、SiC 焼結体はもともと高熱伝導材料であるため、その熱電性能を Z で評価すると小さな値となってしまう。大気中に廃熱として放出されている莫大な熱エネルギーの回収を目的とした廃熱利用発電の場合、廃熱自体にはコストが掛からないことから、高い変換効率よりもむしろ高出力を望む要求も多い²²⁾。発電出力は式(2)に示す出力因子(power factor, P)によって評価される。

$$P = \alpha^2 \sigma \quad (W/mK^2) \quad (2)$$

ここで、これらの式には熱伝導率の項は入っていない。

本報告では、電気伝導度とゼーベック係数の測定結果から算出した出力因子により熱電性能を評価した。Fig. 6-(c)に示すように、出力因子は B_4C および C、または Al_2O_3 の添加によって向上した。その結果、B-C 添加試料および Al 添加試料の中で最も大きな値を示した 0.5B-C 添加試料および 3Al 添加試料の $800^\circ C$ での出力因子の値は SiC 単体試料の値よりも 12 倍および 3 倍向上した。

Fig. 7 に Al-B-C 添加試料の電気伝導度の温度依存性を SiC 単体、0.5B-C 添加試料およびこれまでに報告されている P 型 SiC 熱電材料^{16,17)}の結果と共に示す。Fig. 6-(a)に示したように、0.5B-C 添加試料の電気伝導度は SiC 単体と比較すると全温度域で一桁増加した。また、3 mass% までの Al_2O_3 の添加によって電気伝導度は更に増加したが、4

Fig. 6 Temperature dependences of (a) the electrical conductivity (b) the Seebeck coefficient and (c) the power factor of the B-C and Al specimens.

Fig. 7 Temperature dependence of the electrical conductivity of the Al-B-C specimens.

mass%以上になると電気伝導度は減少に転じた．結果として，3Al-B-C 添加試料の電気伝導度は 800°C で $3.8 \times 10^3 \text{ S/m}$ に達した．この値は SiC 単体およびこれまでに報告されている P 型 SiC 熱電材料^{16,17)} と比べて 50 倍以上大きな値である．

Fig. 8 に Al-B-C 添加試料のゼーベック係数の温度依存性を SiC 単体，0.5B-C 添加試料およびこれまでに報告されている P 型 SiC 熱電材料^{16,17)} の結果と共に示す．Fig. 6-(b) の結果と同様に，これらの試料も P 型の特性を示した．また，これらのゼーベック係数は Al₂O₃ 添加の有無によって 2 つの傾向を示した．Al₂O₃ を添加していない SiC 単体試料および 0.5B-C 添加試料のゼーベック係数は他の試料よりも大きく， 800°C で約 $610 \mu\text{V/K}$ の値を示した．これに対して，

Fig. 8 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of the Al-B-C specimens.

Fig. 9 Temperature dependence of the power factor of the Al-B-C specimens.

Al_2O_3 を添加した Al-B-C 添加試料のゼーベック係数は、 400°C では $520\sim 610\ \mu\text{V}/\text{K}$ と幅があるけれども、 800°C では添加量によらず $500\ \mu\text{V}/\text{K}$ 付近の値が得られた。この値は Al_2O_3 を添加していない試料よりも 20% 程度小さいが、これまでに報告されている P 型 SiC 熱電材料^{16,17)}の結果と比較すると同等もしくはそれ以上である。

Fig. 9 に Al-B-C 添加試料の出力因子の温度依存性を SiC 単体、0.5B-C 添加試料およびこれまでに報告されている P 型 SiC 熱電材料^{16,17)}の結果と共に示す。出力因子は B_4C , C および Al_2O_3 の添加によって大きく向上した。その結果、3Al-B-C 添加試料の出力因子は 800°C で $9.43 \times 10^{-4}\ \text{W}/\text{mK}^2$ に達した。この 3Al-B-C 添加試料の値は SiC 単体よりも 30 倍以上大きく、これまでに報告されている P 型 SiC 熱電材料¹⁷⁾の 800°C 付近の値よりも約 50 倍大きい。

4. 考 察

4.1 熱電特性に及ぼす B_4C と C の効果

SiC は難焼結性の材料であるので SiC 単体試料は多孔質であったが、焼結助剤として一般的に用いられている B_4C と C を添加することで焼結体は緻密化した (Fig. 1)。B と C を添加した SiC 粉末の焼結では、C が SiC 粉末表面を被覆している SiO_2 を還元除去して表面エネルギーを増加させ、B は粒界に存在して粒界エネルギーを減少させることによって焼結が進行すると解釈されている²¹⁾。本実験においても B-C 添加試料はこのような過程を経て緻密化が進行すると考えられることから、B および C の効果によりネック形成が助長されて粒子間の連結性が向上したことが推測される。一方、Fig. 6-(a) に示すように、0.5B-C 添加試料の電気伝導度は SiC 単体試料と比較すると大きく増加したが、Fig. 6-(b) に示すように、0.5B-C 添加試料のゼーベック係数に変化は見られないあるいは増加した。ゼーベック係数は材料の物性値で決まる量であり、試片の形状には関連しないことから、密度変化に対しては直接的な影響を受けないと考えられる。従って、B-C 添加試料では緻密化や粒子間の連結性の改善が電気伝導度を向上させた主要因であることが示唆された。

4.2 熱電特性に及ぼす Al_2O_3 の効果

Fig. 6-(a) および (b) に示すように、 Al_2O_3 のみを添加した Al 添加試料の電気伝導度は SiC 単体試料よりも増加し、ゼーベック係数は SiC 単体試料よりも小さくなった。ゼーベック係数はキャリア濃度の関数でありキャリア濃度の増加に伴って減少すること、Al 添加試料の密度は SiC 単体試料の密度と同じであったことから、この電気伝導度の増加は Al の固溶によるキャリア濃度の増加に起因していることが考えられる。 Al_2O_3 と SiC の反応については Mulla らが報告しており⁶⁾、SiC は焼成時にアルミナと次式の反応を起こして質量減少を生じる。

本実験においても、 Al_2O_3 添加量の増加と共に質量減少量が

増加していることから、式 (3)～(5) に示すような SiO, Al_2O および CO ガスが生成されていると考えられる。故に、 Al_2O_3 を添加した試料では、SiC 粒内に固溶する Al 原子の生成と質量減少の要因となる CO ガスの生成を同時に満足する式 (5) による反応が進行したと推測される。

次に、Al-B-C 添加試料における Al_2O_3 添加の効果を調べるために 1 mass% の Al_2O_3 を添加した 1Al 添加試料および 1Al-B-C 添加試料の電気伝導度について検討した。1Al 添加試料の電気伝導度は SiC 単体試料の電気伝導度よりも 400°C でおよそ 12 倍、 800°C で 3.4 倍増加した。この電気伝導度の増加の割合は 0.5B-C 添加試料と 1Al-B-C 添加試料間の増加の割合と等しい。また、0.5B-C 添加試料の電気伝導度は SiC 単体試料の電気伝導度よりも大きい。従って、1Al-B-C 試料の電気伝導度は B_4C と C の添加による緻密化や粒子間の連結性の改善の効果と Al 固溶によるキャリア濃度増加の効果によって、1Al 添加試料よりも大きな値が得られたと考えられる。

Fig. 6-(a) に示すように、Al 添加試料の電気伝導度は Al_2O_3 添加量の影響を受けなかったが、Fig. 7 に示すように、Al-B-C 添加試料の電気伝導度は 3 mass% までの Al_2O_3 添加量の増加と共に増加した。SiC 中に Al が固溶すると 4H-SiC に転移することが報告されており¹⁵⁾、Fig. 4 に示すように、本実験では Al-B-C 添加試料の 4H-SiC のピークが Al_2O_3 添加量と共に増加したことから、Al-B-C 添加試料では Al_2O_3 添加量の増加によって SiC 粒内への Al の固溶が促進されたことが示唆される。そこで、Al-B-C 添加試料の Al の定量分析を EPMA を用いて行った。これらの試料を測定した結果、Si と C の原子比は約 4 : 1 の値が得られた。本来 SiC は Si と C の原子比が 1 : 1 であるので本実験においても 1 : 1 に近い値が得られるはずであるが、C は軽元素であるため検出感度が低く正確な値が得られなかったと考えられる。そこで、半定量的ではあるが、定量分析により得られた Al 値と Si 値の比から Al 固溶量を見積もった。Fig. 10 に Al-B-C 添加試料の Al 含有量の Al_2O_3 濃度依存性を示す。0.5B-C 添加試料 (●) の Al 含有量は 0.02 mass% であった。原料粉末中の Al 含有量が 0.08 mass% であることから、原

Fig. 10 Al_2O_3 concentration dependence of Al content of the Al-B-C specimens.

料中に含まれる Al の大部分は焼成時に蒸散していることが示唆された。また、焼結体中の Al 含有量は 3 mass% までの Al₂O₃ 添加量の増加と共に増加した。したがって、Al₂O₃ 添加によるキャリア濃度の増加が Al-B-C 添加試料の電気伝導度を向上させた主な要因と考えられる。

5. 結 言

P 型 SiC 焼結体の熱電特性を向上させるために、B₄C, C および Al₂O₃ を添加して緻密質焼結体を作製し、熱電特性に及ぼす添加物の効果を調べた。その結果を以下に示す。

(1) 0.5 mass% の B₄C および 2.5 mass% の C を添加して焼結した試料の電気伝導度は SiC 単体と比べて 1 桁増加した。このとき、ゼーベック係数に変化は見られないあるいは増加したことから、この電気伝導度を向上させた主な要因は試料の緻密化や粒子間の連結性の改善によるものと考えられる。

(2) 0.5 mass% の B₄C および 2.5 mass% の C に加えて 3 mass% までの Al₂O₃ を添加して焼結した試料は高密度を維持し、電気伝導度が更に 4~5 倍増加した。このとき、Al₂O₃ の添加によって焼結体中の Al 含有量が増加したことから、この電気伝導度の増加は Al の固溶によるキャリア濃度の増加が主な要因と考えられる。

(3) 電気伝導度が大きく向上した結果として、0.5 mass% の B₄C および 2.5 mass% の C に加えて 3 mass% の Al₂O₃ を添加して焼結した試料の出力因子は 800℃ で 9.43×10^{-4} W/mK² に達した。この値は SiC 単体よりも 30 倍以上大きな値である。

文 献

- 1) M. Ohtaki and E. Maeda: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **47** (2000) 1159-1164.
- 2) K. Fujita, T. Mochida and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 4644-4647.
- 3) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1127-L1129.
- 4) S. Prochazka: *Special Ceramics*, Ed. by P. Popper, (British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, United Kingdom, 1975) pp. 171-181.
- 5) K. Suzuki: Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd. **36** (1986) 25-36.
- 6) M. A. Mulla and V. D. Krstic: J. Mater. Sci. **29** (1994) 934-938.
- 7) N. Shinohara: *Advanced Silicon Carbide Ceramics*, Ed. by H. Suzuki, T. Iseki and H. Tanaka, (Uchida Rokakuho, Jpn, 2001) pp. 219-228.
- 8) M. A. Mulla and V. D. Krstic: Am. Ceram. Soc. Bull. **70** (1991) 439-443.
- 9) N. P. Padture: J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 519-523.
- 10) H. Tanaka and Y. Zhou: J. Mater. Res. **14** (1999) 518-522.
- 11) S. Yoshida: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **21** (2000) 764-770.
- 12) T. Shinoh: Toshiba review **59** (2004) 49-53.
- 13) H. Fuma, T. Murata, A. Miura, N. Sugiyama, A. Okamoto, T. Tani and H. Kano: R & D Review of Toyota CRDL **30** (1995) 57-67.
- 14) H. Itoh and T. Ohshima: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **21** (2000) 778-783.
- 15) H. Tanaka: *Advanced Silicon Carbide Ceramics*, Ed. by H. Suzuki, T. Iseki and H. Tanaka, (Uchida Rokakuho, Jpn, 2001) pp. 13-21.
- 16) K. Koumoto, M. Shimohigoshi, S. Takeda and H. Yanagida: J. Mater. Sci. Lett. **6** (1987) 1453-1455.
- 17) C. H. Pai: J. Ceram. Soc. Jpn. **112** (2004) 88-94.
- 18) K. Okano, K. Fujinuma and K. Maruoka: J. Ceram. Soc. Jpn. **99** (1991) 244-247.
- 19) K. Okano: J. Ceram. Soc. Jpn. **99** (1991) 276-281.
- 20) H. Tanaka, N. Hirotsaki and T. Nishimura: J. Ceram. Soc. Jpn. **111** (2003) 878-882.
- 21) H. Tanaka: *Advanced Silicon Carbide Ceramics*, Ed. by H. Suzuki, T. Iseki and H. Tanaka, (Uchida Rokakuho, Jpn, 2001) pp. 207-218.
- 22) Y. Ogawa: *Netsuden henkan Shisutemu Sekkei no Tame no Kaiseki*, (Morikitashuppan kabushikigaisha, Jpn, 1998) pp. 132-156.