

解 説

エポキシ樹脂／窒化ケイ素ナノワイヤー
ハイブリッド材料の作製と熱伝導率の評価

楠瀬 尚史

香川大学

(受取日：2016年11月2日，受理日：2016年12月17日)

**Fabrication of Epoxy/Silicon Nitride Nanowire Hybrid Materials and
Evaluation of Their Thermal Conductivity**

Takafumi Kusunose

Kagawa University

(Received Nov. 2, 2016; Accepted Dec. 17, 2016)

To improve the thermal conductivity of epoxy resin without losing the insulation, epoxy/silicon nitride (Si_3N_4) nanowire composites were produced. β - Si_3N_4 nanowires were synthesized by the carbothermal reduction and nitridation of a homogeneous mixture of silica (SiO_2), carbon, and a small amount of cobalt via the vapor-liquid-solid (VLS) mechanism. The ratio of β to α phase in the product Si_3N_4 increased with heat-treatment temperature; however, the undesirable SiC also increased. By increasing the nitrogen gas pressure in the heat treatment, the ratio of β - to α - Si_3N_4 increased without producing SiC. The epoxy composite containing Si_3N_4 nanowires of 60 vol.% showed high thermal conductivity of $9.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ along the preferred orientation of the nanowires.

Keywords: thermal conductivity, epoxy resin, silicon nitride, nanowire



楠瀬 尚史
Takafumi Kusunose
E-mail: kusuno15@eng.kagawa-u.ac.jp

1. はじめに

近年、携帯電話やテレビ、コンピューター、LEDなどの多くの家電製品では小型化・高速化、高輝度化が進み、機器内部で部品の発熱量が増えている。一般的に高放熱材料としては金属が思い浮かぶが、電気伝導性であることと、汎用機器の部品としては高価であることが問題となり、電子機器内の高放熱基板としては適切では無かった。そこで、安価で大量生産可能なポリマー材料に注目が集まっている。しかしながら、エポキシ、ポリエチレン、ポリイミドなどの一般的なポリマー材料の熱伝導率は0.1~0.2 W m⁻¹ K⁻¹程度であり、金属(20~400 W m⁻¹ K⁻¹)よりも遙かに低い値である。そこで、高放熱基板へのポリマーの応用を目指すために、絶縁性かつ高熱伝導性であるセラミックスフィラーの添加が行われている。¹⁻¹⁵⁾ Fig.1 にセラミックス、金属、ポリマーなど代表的な構造材料の室温での熱伝導率をまとめた。これらのうちで、熱伝導フィラーとして用いられている材料は、Al₂O₃以上の熱伝導率を持つ物質である。絶縁体での熱伝導は、格子の熱振動によって熱が伝えられる。そのため、熱振動をよく伝える物質ほど高熱伝導となる。そのような物質の特徴としては、構成元素間の結合が強く、元素が軽いものほど、高熱伝導になることが予想される。セラミックスの中でも、特に熱伝導率の高いフィラーとしては、イオン結合性の高い酸化物よりも、より結合の強い共有結合性の高い窒化物や炭化物などの非酸化物が上げられ、その中でも軽元素であるB, Si, Alを陽イオンとするBN, Si₃N₄, AlNにおいて絶縁性高熱伝導セラミックスフィラーとしての開発がすすんでいる。^{16,17)} BNやAlNは最も広く研究されている高熱伝導フィラーと言えるが、⁴⁻¹¹⁾ BNはグラファイトに似た結晶構造を持つため劈開性を有し、低ヤング率であるため、低強度・低硬度となり機械的特性に乏しい。¹⁸⁾ またAlNに関しては粒子状態で耐水性が乏しいという問題点があった。

そこで、本研究では機械的特性と化学安定性に優れたSi₃N₄に注目した。Si₃N₄の結晶構造には六方晶のα型とβ型があり、高熱伝導タイプは不純物を含みにくい高温相のβ型となる。また、六方晶は異方性のある結晶構造であるため、熱伝導にも異方性が生じ、a軸方向は69~200 W m⁻¹ K⁻¹と言われているが、より原子が密に繋がっているc軸方向では高熱伝導となり、180~450 W m⁻¹ K⁻¹に達すると言われている。¹⁹⁻²²⁾ しかしながら、従来市販されているSi₃N₄粉末は、機械的特性を重視した焼結性に重点がおかれているため、酸素を若干含み、低結晶性であることが好まれていた。そのため、従来の市販粉末は低熱伝導であり、

高熱伝導フィラーとして応用することは不可能であった。それ故、高熱伝導フィラーとしてSi₃N₄を用いるためには、OやAl元素などの不純物の固溶がなく、結晶性の良いSi₃N₄粒子の合成が必要である。Si₃N₄の合成法としては、Si(NH)₂の熱分解法、^{23,24)} Siの直接窒化法、²⁵⁾ SiO₂の炭素還元窒化法²⁶⁻³⁰⁾が報告されている。この中でも、SiO₂の炭素還元窒化法は、気相-液相-固相反応(VLS機構)を通して、Si₃N₄のナノロッドやナノワイヤーが得られるために、高熱伝導フィラーの合成法として興味深いプロセスである。Fig.2(A)に粒子状フィラーおよびFig.2(B)にナノロッドフィラーが樹脂中に分散したときの熱伝導パスの予想図を示す。ポリマーと無機フィラーハイブリッド材料の場合、ポリマーとフィラーの間の熱抵抗が大きいため、ポリマー-フィラー界面が多いほど熱伝導率には不利に働く、Fig.2(A)のような粒子状フィラーでは界面が多いために高熱伝導が期待できない構造となる。しかしながら、Fig.2(B)のように一次元フィラーであるナノロッドやナノワイヤーが分散したハイブリッド材料では、接触確率が増大し、しかも高熱伝導のフィラー中の高熱伝導なc軸方向で長い熱伝導パスがとれるため、高熱伝導が期待できる。先にも記述したが、Si₃N₄には低温相のα型と高温相のβ型あり、β型はα型よりもずっと高い熱伝導率を示す。^{20,21,31)} しかしながら、今までの報告例によると、VLS反応で合成されるSi₃N₄ナノワイヤーは全てα型であった。そこで本研究では、コバルト触媒を用いたSiO₂の炭素還元窒化によるVLS反応を通して、β-Si₃N₄ナノワイヤーフィラーを合成し、それをエポキシ樹脂に複合化したハイブリッド材料の熱伝導率を評価することを目的とする。

2. エポキシ/Si₃N₄ナノワイヤーハイブリッド材料の作製方法

Fig.3にハイブリッド材料の合成プロセスのフローチャートを示す。平均粒径0.25 μmの非晶質SiO₂粉末(SO-E1, アドマテックス(株))、カーボン粉末(#2600B, 三菱化学(株))、硝酸コバルト(和光純薬(株))を蒸留水に懸濁し、超音波ホモジナイザーを用い5分間分散・混合した。乾燥して得られた粉末を熱処理することにより、Co触媒を用いたSiO₂の炭素還元窒化によるVLS反応を通して、Si₃N₄ナノワイヤーを合成した。SiO₂とカーボンの組成比は式(1)の当量に従うように調整された。

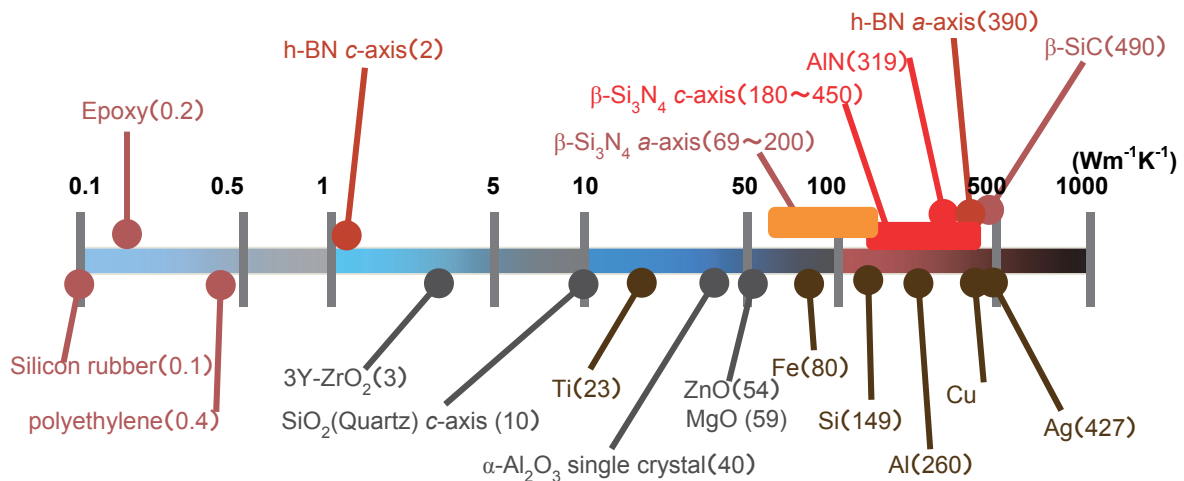
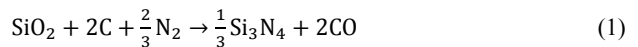


Fig.1 Thermal conductivity of materials at room temperature.

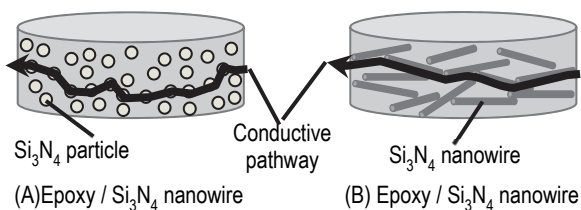


Fig.2 Schematic illustration of the pathways of thermal transport for epoxy/Si₃N₄ hybrid materials, in which the shape of particles (A) and nanowires (B) are adopted as filler.

また、硝酸コバルトは生成する Si₃N₄ の 1 vol.% となるように添加された。コバルトは少量でも、VLS 反応中で触媒として作用し、ナノワイヤー形状の生成を容易にする働きがある。SiO₂、カーボン、硝酸コバルトの混合スラリーは、均一でより微細な混合粉末を調整するためにフリーズドライヤーを使って乾燥された。また、比較のために、平均粒径 0.2 μm の Si₃N₄ 粉末 (SNE-10, 宇部興産 (株)) も、等軸状 (粒子状) Si₃N₄ 粒子を合成するために使用された。乾燥された原料粉末は、BN 坩堝に薄く敷かれ、それをカーボン坩堝に入れて、窒素雰囲気中 1200~1950 °C で 10 時間炭素還元窒化反応を行い Si₃N₄ ナノワイヤーの合成を行った。また、Si₃N₄ とカーボンが反応して SiC が生成するのを防ぐために、カーボン坩堝中に窒素ガスを直接導入し、窒素ガス圧を 0.95 MPa まで加圧した。

ハイブリッド材料のマトリックスにはエポキシ樹脂を選択した。エポキシ原料として、ビスフェノール液状エポキシ樹脂、テトラヒドロメチルフタル酸無水物、2 エチル-4 メチル-イミダゾールが 100 : 80 : 2 になるように混合された。このエポキシ原料をアセトン溶媒で希釈し、60 vol.% となるように Si₃N₄ フィラーを添加し、ホモジナイザーで均一分散後に乾燥させる。得られたエポキシ-Si₃N₄ 混合物をスチール製金型に導入し、一軸加圧下 70 MPa 125 °C でホットプレス固化を行い、直径φ10またはφ15で厚さ1.2 mm のサンプルを作製した。

3. エポキシ/Si₃N₄ ナノワイヤーハイブリッド材料の評価

合成した Si₃N₄ フィラーの結晶相を XRD により同定を行った。微細組織観察を FE-SEM および FE-TEM で行った。室温の熱拡散率をキセノンフラッシュ法 (LFA447 ナノフラッシュ, Netzsch) で評価した。熱拡散率はホットプレス方向に平行方向および垂直方向の両方で測定を行った。プレス平行方向の熱拡散率は、φ10 mm × 1 mm のサンプルを用い測定を行い、垂直方向の熱拡散率は φ15 mm × 1 mm のサンプルをカットして 10 × 10 × 1 mm の Fig.4 のようにラメラサンプルを作製し熱拡散率の測定を行った。室温での比熱は DSC (DSC200F3, Netzsch) を用いて評価した。そして、ホットプレス平行方向および垂直方向の熱伝導率を、それぞれ熱拡散率、比熱、密度から計算した。

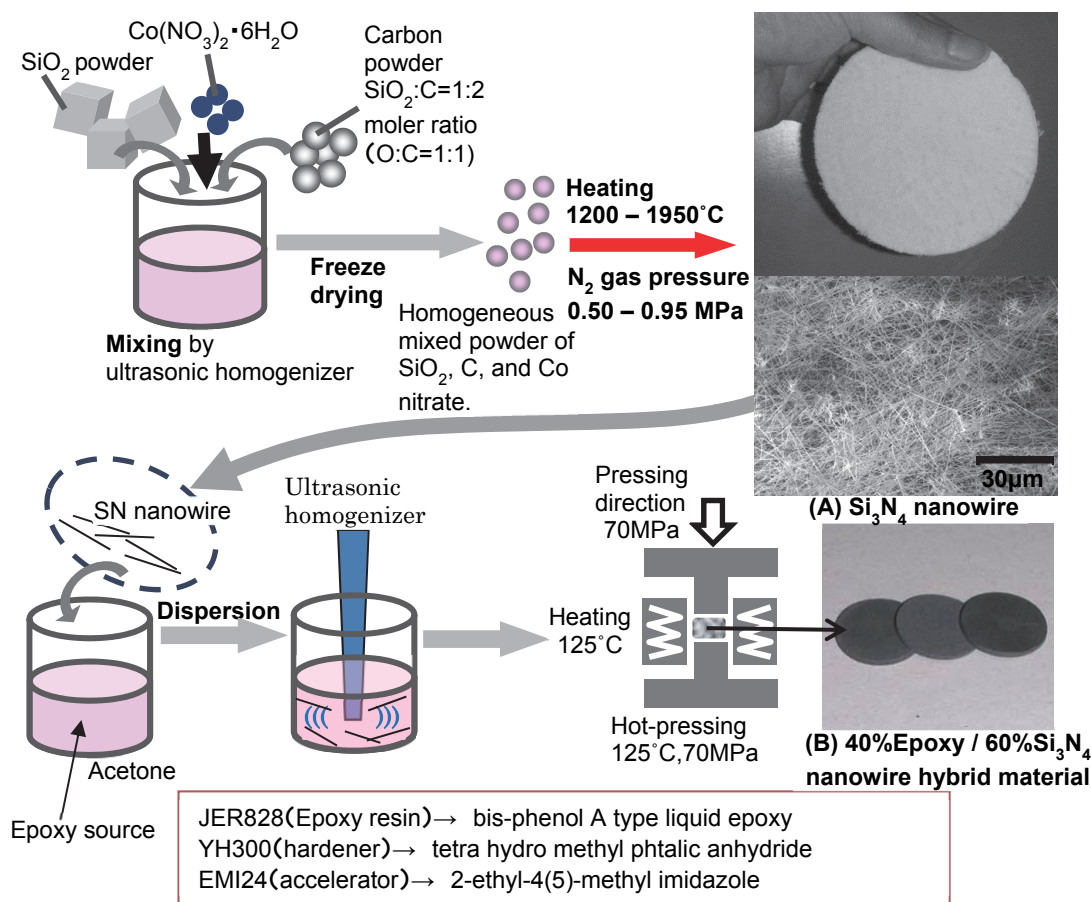


Fig.3 Schematic illustration of the fabrication process for epoxy/Si₃N₄ nanowire hybrid material.

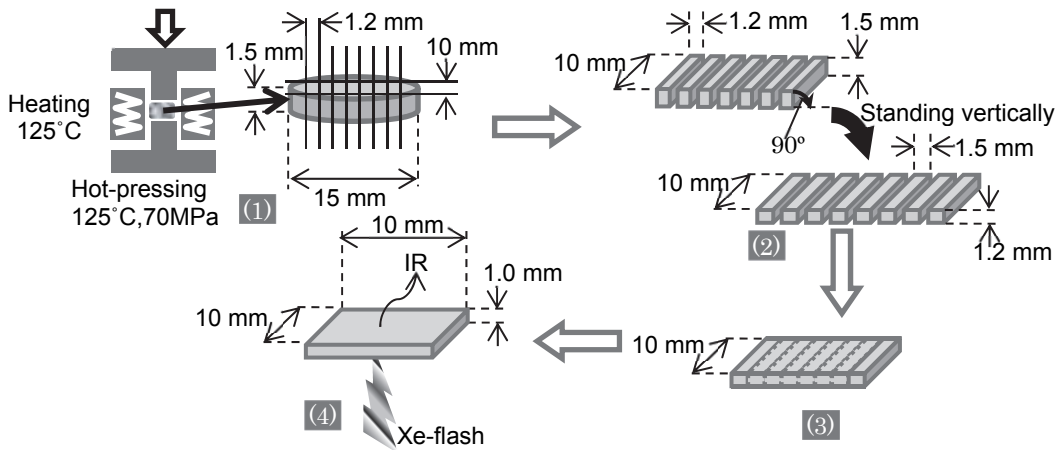


Fig.4 Preparation of the laminated sample for measuring the thermal diffusivity.

4. Si₃N₄ ナノワイヤーの合成

Fig.5 に、コバルト触媒を添加して SiO₂ の炭素還元窒化を行った生成物の熱処理温度の変化による結晶相の違いと、比較のためにコバルト触媒無添加のサンプルの XRD パターンを示す。コバルト触媒を添加したものは 1250 °C の熱処理でも α-Si₃N₄ および β-Si₃N₄ の生成が確認されたが、コバルト触媒を添加していないものでは、同じ 1250 °C の熱処理でも Si₃N₄ に由来する明確なピークが確認できなかった。これよりコバルト触媒の添加が Si₃N₄ の生成を促進していることがわかる。Fig.6 に生成物の SEM 写真を示す。Fig.6(A)~(C)は、Fig.5(A)~(C)に相当する。Fig.6(C)からわかるように、1250 °C の熱処理によってナノワイヤー状の Si₃N₄ や Si₂O₂N が最も多く生成していることがわかる。また、Fig.6(B)~(D)では、ナノワイヤーの端に液滴が固化した球状物質が生成していることがわかる。Fig.6(E)の EDX

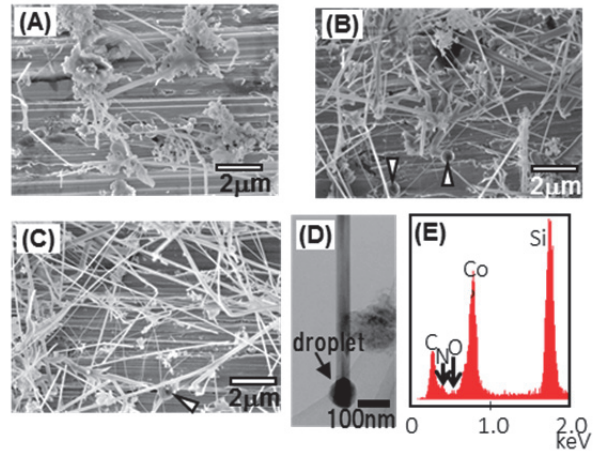


Fig.6 SEM photographs of the products of the carbothermal reduction and nitridation of SiO₂ and C with Co at 1250°C (C), 1300°C (B), and 1450°C (A) for 10 h under a N₂ atmosphere of 0.02 MPa. (A), (B), and (C) are same samples as (A), (B) and (C), respectively, in Fig. 3. Arrows in (B) and (C) point to the Co droplets. TEM photograph (D) and EDX spectra (E) of the Co droplet at the end of a Si₃N₄ nanowire in the same sample as (B).

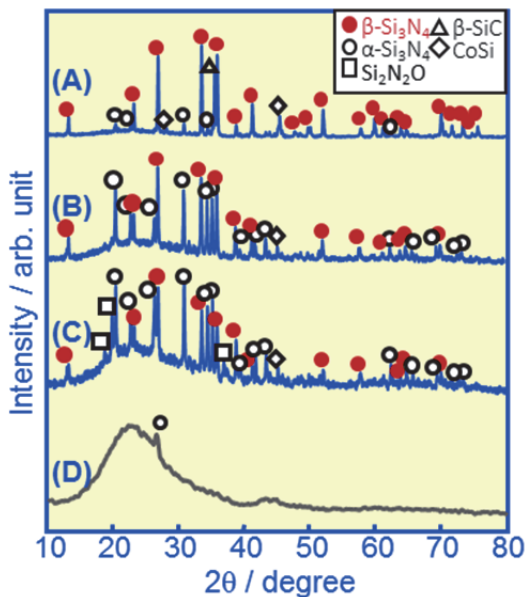


Fig.5 XRD patterns of the products of the carbothermal reduction and nitridation of SiO₂ and carbon with Co (A), (B), and (C), and without Co catalyst (D). The mixed powders were heat treated at 1250°C (C and D), 1300°C (B), and 1450°C (A) for 1 h under a N₂ atmosphere of 0.02 MPa.

と XRD 結果から、液滴は CoSi に O と N が微量に固溶したものであることが確認できた。先の研究例³⁰⁾からも考慮すると、恐らく、高温で CoSi に O と N が固溶し、融点が下がり液滴が生成する。その液滴に気相から N ガスと SiO ガス (SiO₂ と C の反応により生成) が溶け込み、液滴中で飽和した Si と N が固相としてナノワイヤー形状に排出される VLS 機構が起こっていると予想される。Co の添加により、Si₃N₄ ナノワイヤーの生成は促進されることが分かったが、この合成条件では、Fig.5(A)にみられるように、1450 °C の熱処理で高熱伝導相である目的の β 相率の向上と引き替えに、SiC が生成してしまうという問題がある。SiC の生成は、電気炉のカーボンヒーターや断熱材から発生するカーボンガスと Si₃N₄ との反応によって起こることが分かっている。そこで、カーボンとの反応を抑制するために、焼成雰囲気窒素ガス圧を 0.02 MPa から 0.5~0.95 MPa に上げて、Si₃N₄ ナノワイヤーの合成を検討した。Fig.7 には窒素ガス圧を 0.5~0.95 MPa まであげて合成した生成物の XRD パターンを示す。Fig.7(A)に示すように、0.5 MPa の窒素ガス圧で 1600°C 10 時間熱処理を行ったものの

XRDパターンからは、まだ α - Si_3N_4 が確認されたが、0.5 MPa窒素雰囲気1600 °C 10時間後にさらに0.95 MPa窒素雰囲気1850 °C 10時間熱処理することにより、ほぼ β - Si_3N_4 の生成物が得られた (Fig.7(B))。また、Fig.8(A)~(C)には、Fig.7(A)~(C)のSEM写真を示す。全てのサンプルで良好なナノワイヤーが得られていることがわかった。また、原料に Si_3N_4 を使った Fig.8(D)は、VLSを経ないため粒子状に平均粒径0.2 μm から0.8 μm に成長した。XRDとSEM観察から、 β - Si_3N_4 ナノワイヤーが生成していることが予想できるが、 β - Si_3N_4 ナノワイヤーの合成例は今まで報告例がな

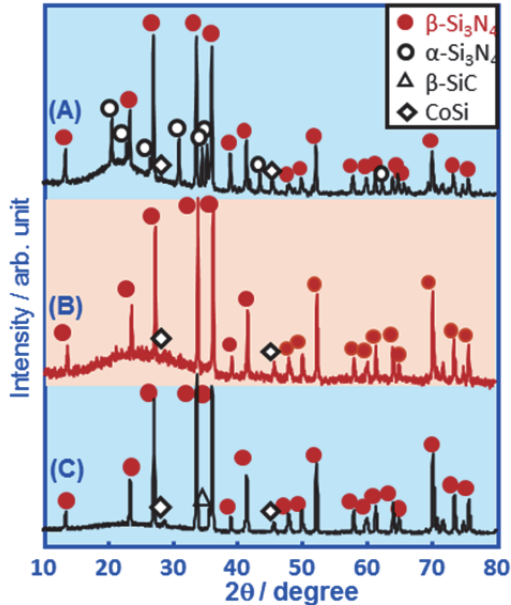


Fig.7 XRD patterns of the products of the heat treatment of SiO_2 , C, and Co nitrate under a N_2 atmosphere of 0.5 and 0.95 MPa. Heat treatment was performed at 1600°C for 10 h under 0.5 MPa N_2 (A), at 1600°C for 10 h under 0.5 MPa N_2 and at 1850°C for 10 h under 0.95 MPa N_2 (B), and at 1600°C for 10 h under 0.5 MPa N_2 and at 1900°C for 10 h under 0.95 MPa N_2 (C).

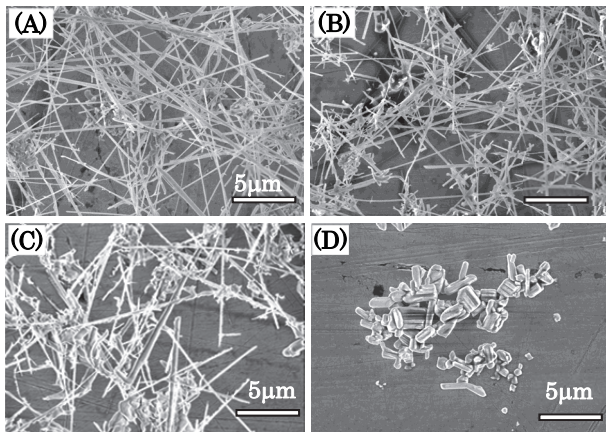


Fig.8 SEM photographs of the products of the heat treatment of SiO_2 , C, and Co nitrate under a N_2 atmosphere of 0.5 and 0.95 MPa. Heat treatment was performed at 1600°C for 10 h under 0.5 MPa N_2 (A), at 1600°C for 10 h under 0.5 MPa N_2 and at 1850°C for 10 h under 0.95 MPa N_2 (B), and at 1600°C for 10 h in 0.5 MPa N_2 and at 1900°C for 10h in under 0.95 MPa N_2 (C). (D) is the commercially available Si_3N_4 powder heat treated at the same conditions as (B). (A), (B), and (C) are the same sample as (A), (B), and (C), respectively, in Fig.5.

いため、TEMによる電子線回折を用い解析を行ったところ、Fig.9(B)に示すように、窒素加圧0.5 MPa-1600 °C-10時間続いて窒素加圧0.95 MPa-1850 °C-10時間処理した Fig.7(B)、Fig.8(B)のサンプルにおいて β - Si_3N_4 の電子線回折が確認された。これにより、初めて β - Si_3N_4 ナノワイヤー生成が確認されたことになる。窒素加圧0.5 MPa-1600 °C-10時間続いて窒素加圧0.95 MPa-1850 °C-10時間処理 (Fig.8(B)) と窒素加圧0.5 MPa-1600 °C-10時間続いて窒素加圧0.95 MPa-1900 °C-10時間処理 (Fig.8(C)) で β - Si_3N_4 ナノワイヤーが得られているが、Fig.8(C)から観察されるように、1900 °Cで10時間処理したものはナノワイヤー表面が凸凹しているためにフィラーとしては均一なモノが得られていない可能性がある。不純物が少なく綺麗な β - Si_3N_4 ナノワイヤーが得られる条件としては、窒素加圧0.5 MPa-1600 °C-10時間続いて窒素加圧0.95 MPa-1850 °C-10時間処理がふさわしいと考えられる。

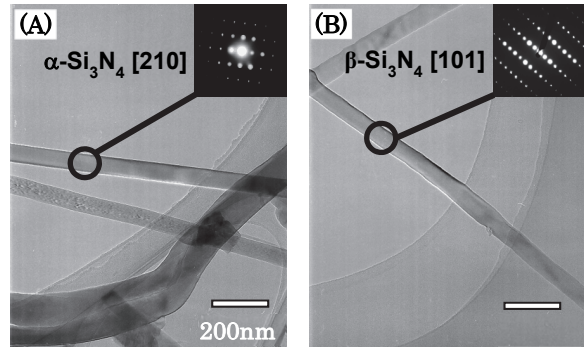


Fig.9 TEM photographs and diffraction patterns of the products of heat treatment of SiO_2 , C, and Co nitrate under a N_2 atmosphere of 0.5 and 0.95 MPa. Heat treatment was performed at 1600°C for 10 h under 0.5 MPa N_2 (A) and at 1600°C for 10 h under 0.5 MPa N_2 and at 1850°C for 10 h under 0.95 MPa N_2 (B). (A) and (B) are the same sample as (A) and (B), respectively, in Fig.6.

5. エポキシ/ Si_3N_4 ハイブリッド材料

次に、得られた Si_3N_4 フィラーとエポキシ樹脂をフィラー含有率が60 vol.%になるように添加し、125 °C 70 MPaの一軸加圧下で熱硬化しエポキシ/ Si_3N_4 ハイブリッド材料を作製した。Fig.8(A)~(D)および(D)の熱処理前の市販 Si_3N_4 粉末をフィラーとして添加し作製したハイブリッド材料は、以後のサンプル名をNW-A, NW-B, NW-C, PW-DおよびPW-Nとした。Fig.10(A), (B), (C)のSEM写真は、NW-BおよびPW-Dおよびエポキシ単相の Fig.10(D)に示すプレス垂直方向の破面観察を示したものである。エポキシ単相はフラットな破面であり、PW-Dでは粒子分散のために荒れた面が観察された。これに対し、NW-Bでは Si_3N_4 ナノワイヤーがプレス垂直方向に配向し、プルアウト（引き抜け）している様子が観察された。これより、ナノワイヤー分散ハイブリッド材料では、ワイヤーがプレス垂直方向に配向し、高熱伝導パスが長くとれるために、プレス垂直方向で高い熱伝導率が期待できる。Table 1にハイブリッド材料のプレス垂直方向と平行方向の熱伝導率を示す。 Si_3N_4 粒子分散となるPW-DおよびPW-Nでは熱伝導異方性がなく全体的に低い値をしたが、ナノワイヤーが分散したものは、熱伝導異方性が観察され、プレス垂直法でより高い熱伝導率が観察された。特に、 β - Si_3N_4 率が高く綺麗なワイヤー形状であったNW-Bのサンプルにおいては、プレス垂直法で9.2 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ という高い値が得られた。

Table 1 Thermal conductivity of epoxy/ 60 vol% Si₃N₄ composites.

Specimen designation	Filler	Perpendicular to HP*) Thermal Conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Parallel to HP**) Thermal Conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)
NW-A	60 vol% Si ₃ N ₄ nanowire 1600 °C 10 h 0.5 MPa (Fig.8 (A))	4.9	3.0
NW-B	60 vol% Si₃N₄ nanowire 1850 °C 10 h 0.95 MPa (Fig.8 (B))	9.2	5.7
NW-C	60 vol% Si ₃ N ₄ nanowire 1900 °C 10 h 0.95 MPa (Fig.8 (C))	6.0	4.7
PW-D	60 vol% Si ₃ N ₄ #) 1850 °C 10 h 0.95 MPa (Fig.8 (D))	2.5	2.6
PW-N	60 vol% Si ₃ N ₄ #) no heat treatment	1.1	1.4

*) Thermal conductivity perpendicular to hot-press direction

**) Thermal conductivity parallel to hot-press direction

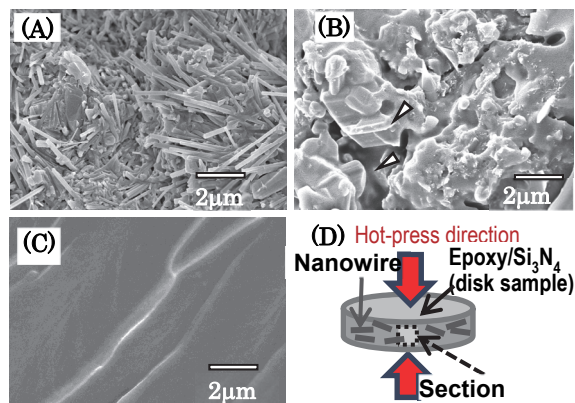
 #) The commercially available Si₃N₄ powder (SNE-10)


Fig.10 SEM photographs of section views perpendicular to the hot-press direction and parallel to the preferred orientation of nanowires in the disk samples of composites as shown in (D). The epoxy/60 vol% Si₃N₄ composites (A) and (B) correspond to NW-B and PW-D in Table I, respectively. For comparison, the microstructure of the monolithic epoxy resin without the Si₃N₄ filler is also shown in (C). The Si₃N₄ filler in (A) and (B) is the same Si₃N₄ as (B) and (D), respectively, in Fig.6. Arrows in (B) show the Si₃N₄ particles.

6. まとめ

SiO₂, カーボンに触媒としてCoを添加して, 9.5 MPa 窒素加圧雰囲気中 1850 °C で熱処理を行う SiO₂ の炭素還元窒化反応を行うことにより, VLS 機構を通して β-Si₃N₄ ナノワイヤーを合成することに成功した。また, エポキシ/60 vol.% β-Si₃N₄ ナノワイヤーハイブリッド材料を 125 °C 70 MPa でホットプレス熱硬化を行うことにより, Si₃N₄ ナノワイヤーがプレス垂直に配向し, 9.2 Wm⁻¹ K⁻¹ の高熱伝導率を達成することに成功した。

文 献

- 1) T. Morishita, M. Matsushita, Y. Katagiri, and K. Fukumori, *J. Mater. Chem.* **21**, 5610-5614 (2011).
- 2) W.-L. Song, W. Wang, L. M. Veca, C. Y. Kong, M.-S. Cao, P. Wang, M. J. Mezirani, H. Qian, G. E. LeCroy, L. Cao, and Y.-P. Sun, *J. Mater. Chem.* **22**, 17133-17139 (2012).

- 3) M. Bozlar, D. He, J. Bai, Y. Chalopin, N. Mingo, and S. Volz, *Adv. Mater.* **22**, 1654-1658 (2010).
- 4) T.-L. Li and S. L.-C. Hsu, *J. Phys. Chem B* **114**, 6825-6829 (2010).
- 5) C. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1857-1862 (2009).
- 6) C. Tang, Y. Bando, C. Liu, S. Fan, J. Zhang, X. Ding, and D. Golberg, *J. Phys. Chem. B* **110**, 10354-10357 (2006).
- 7) X. Huang, T. Iizuka, P. Jiang, Y. Ohki, and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **116**, 13629-13639 (2012).
- 8) S. Kume, I. Yamada, K. Watari, I. Harada, and K. Mitsuishi, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** [S1], S153-S156 (2009).
- 9) E. S. Lee, S. M. Lee, D. J. Shanefield, and W. R. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1169-1174 (2008).
- 10) Y. Nagai and G. C. Lai, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105**, 197-200 (1997).
- 11) K. C. Yung, B. L. Zhu, T. M. Yue, and C. S. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.* **116**, 518-527 (2010).
- 12) C. M. Ye, B. Q. Shentu, and Z. X. Weng, *J. Applied Polym. Sci.*, **101**, 3806-3810 (2006).
- 13) W. Zhou, C. Wang, T. Ai, K. Wu, F. Zhao, and H. Gu, *Composites: Part A* **40**, 830-836 (2009).
- 14) W. Zhou, C. Wang, Q. An, and H. Ou, *J. Compos. Mater.* **42**, 173-187 (2008).
- 15) J. Zeng, R. Fu, Y. Shen, H. He, and X. Song, *J. Appl. Polym. Sci.* **113**, 2117-2125 (2009).
- 16) K. Watari and S. L. Shinde, *MRS Bull.* **26**, 440-441 (2001).
- 17) B. T. Kelly, *J. Nucl. Mater.* **68**, 9-12 (1977).
- 18) S. Rummyantsev, M. Levinshtein, A. D. Jackson, S. N. Mohammad, G. L. Harris, M. G. Spencer, and M. Shur, in *Properties of Advanced Semiconductor Materials*, ed. M. Levinshtein, S. Rummyantsev, M. Shur, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chap. 4, pp. 67-91 (2001).
- 19) B. Li, L. Pottier, J. P. Roger, D. Fournier, K. Watari, and K. Hirao, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1631-1639 (1999).
- 20) K. Hirao, K. Watari, H. Hayashi, and M. Kitayama, *MRS Bull.* **26**, 451-455 (2001).
- 21) N. Hirotsaki, S. Ogata, C. Kocer, H. Kitagawa, and Y. Nakamura, *Phys. Rev. B* **65**, 134110-1-10 (2002).
- 22) D. T. Morelli and J. P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5126-5128 (2002).
- 23) H. Huppertz, N. Stock, and W. Schnick, *Adv. Mater.* **8**, 844-849 (1996).

- 24) S. Kaskel, K. Schlichte, and B. Zibrowius, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1675-1681 (2002).
- 25) Y. Zhou, H. Hyuga, D. Kusano, Y. Yoshizawa, and K. Hirao, *Adv. Mater.* **23**, 4563-4567 (2011).
- 26) M. V. Vlasova, T. S. Bartnitskaya, L. L. Sukhikh, L. A. Krushinskaya, T. V. Tomila, and S. Y. Artyuch, *J. Mater. Sci.* **30**, 5263-5271 (1995).
- 27) F. Wang, G. Q. Jin, and X. Y. Guo, *J. Phys. Chem. B* **110**, 14546-14549 (2006).
- 28) F. Wang, G. Q. Jin, and X. Y. Guo, *Mater. Lett.* **60**, 330-333 (2006).
- 29) C. Vakifahmetoglu, E. Pippel, J. Woltersdorf, and P. Colombo, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 959-968 (2010).
- 30) C. Vakifahmetoglu, P. Colombo, S. M. Carturan, E. Pippel, and J. Woltersdorf, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 3709-3719 (2010).
- 31) H. Yokota and M. Ibukiyama, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 197-199 (2003).