

# Characterization and Fabrication of In and Ga Dual-doped ZnO Thermoelectric Ceramics by Spark Plasma Sintering

ジョン, アロン

<https://hdl.handle.net/2324/6787642>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : JEONG AHRONG

Name

論 文 名 : Characterization and Fabrication of In and Ga Dual-doped ZnO Thermoelectric Ceramics by Spark Plasma Sintering

(In、Ga 共ドーピング ZnO 系酸化物放電プラズマ焼結体の熱電特性評価)

Title

区 分 : 甲

Category

## 論 文 内 容 の 要 旨

## Thesis Summary

酸化亜鉛 (ZnO) 系材料は太陽光、圧電、熱電などのエネルギー応用分野で注目されており、ZnO は熱電材料として大きな Seebeck 係数、無毒性および優れた熱的安定性などの長所を持っている。ZnO は有望な材料の一つであるが、高い熱伝導度を持つため、熱伝導度の低減によって熱電特性を向上することが重要である。ZnO のような酸化物系熱電材料は、電場を利用した緻密化および短い焼結時間、微細構造の粗大化を抑制できる放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS) によって製造することが可能である。

本研究の目的は In と Ga ドーピングの ZnO セラミックスの作製、また、2 段階焼結 SPS 法 (Two-step SPS, TS-SPS) の条件を最適化し、熱電特性を向上させることである。ドーピング (添加剤) してキャリア濃度を上げ、導電率を稼ぐことで ZnO の低い固有導電率を増加させており、TS-SPS 法を用い、粒成長を抑制し、フォノン散乱の向上を通じて熱伝導率を減少することによって、無次元性能指数 ( $ZT$ ) を増加させた。

1 章では、本研究の序論として熱電変換の基本原則、研究開発動向、代表的な酸化物系熱電材料および SPS 法に関する内容を含めている。また、研究の動機と最終目標、各章の研究 目的を簡単に要約した。

第 2 章では、インジウム (In) とガリウム (Ga) がドーピングされた ZnO セラミックスの作製と結晶構造および微細構造の分析を行い、ドーパントの溶解度を評価し、結晶相と多様な組成の関係を解明した。In の添加が Ga の溶解度の増加に寄与し、In と Ga を共ドーピングした結果、In 0.5 at.%、Ga 2 at.% の条件で Ga のドーピング量が高くなり、最高出力因子  $0.99 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$  ( $773^\circ\text{C}$ ) が得られた。

第 3 章では In 単独ドーピングと In と Ga 共ドーピングの効果を比較するため、それぞれの ZnO セラミックスを作製した。微細構造および化学的組成を分析した結果、In 単独ドーピングの ZnO (In  $\geq 2$  at.%) と In と Ga 共ドーピングの ZnO (In 0.5、Ga  $\geq 2$  at.%) の条件の場合、 $\text{Zn}_7\text{In}_2\text{O}_{10}$  および  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  の第二相が形成されることが分かった。 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  相は導電率を減少させる影響があったため、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  相が存在していない In と Ga 共ドーピング試料 (In 0.5、Ga 0.5 at.%) から比較的熱電特性が向上した最高出力因子 ( $1.05 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ) とノンドーピングの ZnO の  $ZT$  (0.12) より高い  $ZT=0.17$  ( $773^\circ\text{C}$ ) が得られた (図 1)。

第4章ではノンドーパの ZnO セラミックスを1段階また2段階放電プラズマ焼結 (One/two-step SPS、OS/TS-SPS) を用いて焼結した。焼結の条件 (温度と時間) の組み合わせとして、臨界密度 (75%以上の理論密度) を達成するため、より高い温度 ( $T_1$ ) に加熱し、粒成長を抑制しながら緻密化するため、より低い温度 ( $T_2$ ) で長時間焼結を行った。その後、後方散乱電子回折 (Electron Backscatter Diffraction : EBSD) を用いて粒子のサイズを測定した結果、TS-SPS 法で作製した TS-1100-120 試料において 56% ( $8.1 \rightarrow 3.6 \mu\text{m}$  に減少) の粒成長の抑制を達成した。従って、TS-SPS 法は最高出力因子  $7.8 \times 10^{-5} \text{ W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$  (第3章のノンドーパの ZnO より高い) と  $ZT=0.017$  ( $775^\circ\text{C}$ ) を得ることによって熱電特性の向上に効果的であることが分かった。

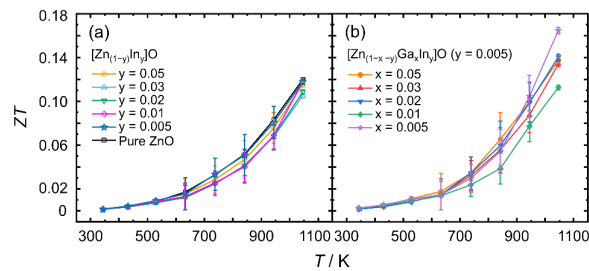


図1. In 単独ドーパの ZnO と In と Ga 共ドーパの ZnO の ZT.

第5章では TS-SPS 法を熱電特性への向上に寄与させるため、焼結の条件を変化させ、ノンドーパ (添加剤無) の ZnO および In ドーパの ZnO セラミックスを作製した。EBSD で観察した粒子のサイズを測定した結果、OS-SPS 試料に比べて、ノンドーパと In ドーパの TS-SPS 試料はそれぞれ 14.0%と 21.5%の粒成長が抑制された (図2)。粒子のサイズは  $7.8 \mu\text{m}$  (In ドーパ-OS-1150) から  $6.1 \mu\text{m}$  (In ドーパ-TS-950) に減少し、In ドーパ-TS-950 試料で最高出力因子  $1.0 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$  と本研究の中で最も高い  $ZT=0.19$  ( $773^\circ\text{C}$ ) を達成した。出力因子は第3章の OS-SPS の In ドーパの ZnO より高い値が得られたため、TS-SPS 法が出力因子を改善するための有効な手法であることが証明されており、従って、通常の SPS 法より熱電特性の向上を達成できる新しい焼結法として期待される。

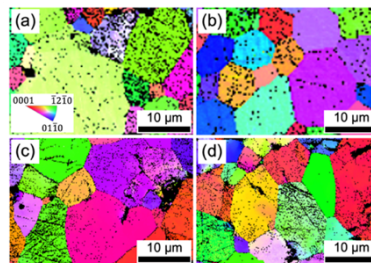


図2. 逆極点図方位マップ (Inverse pole figure map : IPF マップ).

(a) ノンドーパ-OS-1150, (b) ノンドーパ-TS-950, (c) In ドーパ-OS-1150, (d) In ドーパ-TS-950.

本研究の各章の実験結果及び結論は6章に要約されている。