

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-3851
(P2010-3851A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
HO 1 L	35/22	(2006.01)	HO 1 L 35/22	4 G O 3 O
HO 1 L	35/34	(2006.01)	HO 1 L 35/34	4 G O 4 7
CO 4 B	35/453	(2006.01)	CO 4 B 35/00	P
CO 1 G	9/02	(2006.01)	CO 1 G 9/02	B
CO 1 G	9/00	(2006.01)	CO 1 G 9/00	B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2008-160994 (P2008-160994)
(22) 出願日 平成20年6月19日 (2008.6.19)

特許法第30条第1項適用申請有り 研究集会名; 修士論文発表会 主催者名; 国立大学法人九州大学 開催日; 2008年2月20日

(71) 出願人 503360115
独立行政法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(74) 代理人 100108671
弁理士 西 義之
(72) 発明者 大瀧 倫卓
福岡県春日市春日公園3-3アーベイン春日公園2-305
(72) 発明者 荒木 和彦
神奈川県平塚市明石町6-17ルポルスタ湘南406号室
Fターム(参考) 4G030 AA32 AA34 AA36 BA01 BA21
GA03 GA04 GA22 GA24 GA27
4G047 AA04 AB05 AC03

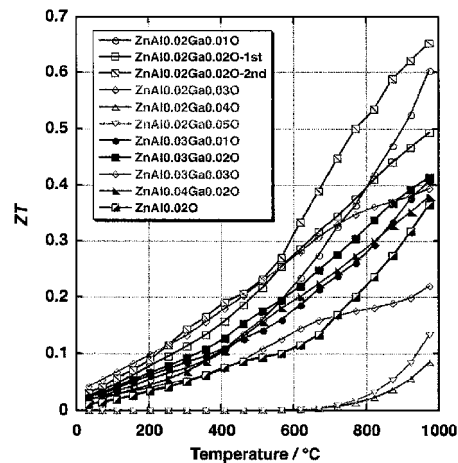
(54) 【発明の名称】 アルミニウム含有酸化亜鉛系 n 型熱電変換材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 無次元熱電性能指数 ZT を向上させる、ZnAlO系熱電変換材料の提供。

【解決手段】 一般組成式: $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (ただし、 $0.01 < x < 0.04$ 、 $0.01 < y < 0.03$ 、 $0.9 < x/y < 2.0$) で示されるアルミニウム含有酸化亜鉛からなることを特徴とする n 型熱電変換材料。ZT が、1000 において 0.6 以上が得られる。ZnO に Al と Ga を同時ドーピング (co-dope) することにより、大きい導電率を保持したまま熱伝導率を大幅に小さくでき、熱電性能が大幅に向上する。

【選択図】 図 6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般組成式： $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ （ただし、 $0.01 < x < 0.04$ 、 $0.01 < y < 0.03$ 、 $0.9 < x/y < 2.0$ ）で示されるアルミニウム含有酸化亜鉛からなることを特徴とする n 型熱電変換材料。

【請求項 2】

無次元性能指数 (ZT) が、600 において 0.2 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の n 型熱電変換材料。

【請求項 3】

原料粉末を焼結することによって ZnO に Al と Ga を同時ドーピングし固溶させるとともに Ga に由来する微粒子が分散した微細組織を形成することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の n 型熱電変換材料の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化亜鉛系熱電変換材料、特に、アルミニウム含有酸化亜鉛系 n 型熱電変換材料に関する。

【背景技術】

【0002】

亜鉛の一部をアルミニウムに置換した式 $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0.01 < x < 0.05$) で示されるアルミニウムドーピング酸化亜鉛（以下、「ZnAlO」）は、n 型熱電変換材料として知られている（特許文献 1、2、非特許文献 1）。

20

【0003】

ZnAlO は、広い温度範囲（0 ~ 1000 °C）で大きい導電率（約 1000 S/cm）、大きいゼーベック係数（絶対値で 100 ~ 200 $\mu V/K$ ；n 型材料ではゼーベック係数をマイナスで表示する）を示すため、得られる出力因子も鉄ケイ化物系熱電変換材料の 5 ~ 10 倍にもなる。

【0004】

ZnAlO は、高価な希少元素を含まず、安価に製造できる、人体に対する有害性が低い、出力因子が他の n 型熱電変換材料よりも大きい、などの特徴を有する。他方、熱伝導率が他の n 型熱電変換材料に比して極端に大きい。そのため、大きな出力因子を有するにもかかわらず、性能指数 Z を十分に大きくすることができないという問題がある。

30

【0005】

ZnAlO は、原料粉末を 1200 ~ 1400 °C 程度で焼結することにより得られるが、製造方法を工夫することによって、大きい熱伝導率を小さくする多くの努力がなされており、平均粒径 300 nm 程度の微粒子を原料として結晶粒径が 40 μm 以下の ZnAlO 焼結体を得る方法（特許文献 3）、ランタン又はニッケルを ZnAlO に固溶させる方法（特許文献 4）、結晶異方性のある導電性酸化物を生成する物質を ZnAlO に混合し結晶配向化させる方法（特許文献 5）、ZnAlO の Zn サイトの一部を Fe で置換する方法（特許文献 6）、放電プラズマ焼結により ZnAlO を製造する方法（特許文献 7）などが開発されている。本発明者らは、緻密な ZnAlO 焼結体にナノ空孔を導入することにより 1250 K での $ZT = 0.65$ が得られることを報告した（特許文献 8、非特許文献 2）。

40

【0006】

なお、酸化物熱電変換材料は一般的には焼結法により製造されるが、ZnO 系膜材料をスパッタリング法、真空蒸着法、CVD 法、レーザーアブレーション法などの成膜法を用いて製造することもできる（特許文献 9）。

【0007】

【特許文献 1】特開昭 62 - 132380 号公報

【特許文献 2】特開平 08 - 186293 号公報

50

【特許文献3】特開2001-044520号公報

【特許文献4】特開2001-284661号公報

【特許文献5】特開2002-016297号公報

【特許文献6】特開2007-059491号公報

【特許文献7】特開2007-246294号公報

【特許文献8】WO2005/091393A1

【特許文献9】特開2004-146586号公報

【非特許文献1】M.Ohtaki et al.J.Appl.Phys.,79,1816(1996)

【非特許文献2】M.Ohtaki et al.Proc.25th Int.Conf.Thermoelectrics,pp.276-279(2006)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来、熱電変換材料としては、p型とn型とが知られている。熱電変換材料は、材料に温度差を与えて生ずる起電力に基づいて電気を取り出すことができる機能材料であり、その性能は、一般に性能指数Zによって示される。具体的には、性能指数Zは、下記式(1)によって示される。

$$Z = S^2 \times \rho / \kappa \quad \dots (1)$$

(但し、Sはゼーベック係数[$V K^{-1}$]、 ρ は導電率[$S cm^{-1}$]、 κ は熱伝導率[$W m^{-1} K^{-1}$]を示す。)

20

【0009】

ここで、式中の($S^2 \times \rho$)は、特に「出力因子」と呼ばれる。熱電変換材料の熱電性能を高める(Zを大きくする)ためには、式(1)から考察すると、出力因子を大きくするとともに、熱伝導率 κ を小さくすることが重要となる。また、動作温度での性能を示す無次元性能指数ZT(Tは絶対温度K)が大きいほど熱電性能が良いといえる。

【0010】

酸化物熱電変換材料は、一般に耐熱性や機械的強度に優れ、安全、安価なため、600~1000程度の高温まで利用できる環境適合性に優れた熱電変換材料として期待されるが、その熱電変換性能は現状では既存材料に比べて大きく劣る。

【0011】

ZnAlO系熱電変換材料は、ZnとAlのモル含有比をx:y(ただし、x+y=1)としたときに、x=0.02付近で最も大きな無次元性能指数ZTを示すが、熱伝導率が室温で約40W/mKと大きいため、ZTは、1000で0.3程度と、実用水準の1/3の大きさに留まっている。また、バルクn型酸化物熱電変換材料の過去最高性能は、SrTiO₃系のZT=0.37@1000Kであり、最近の国際学会で、(In,Ga)₂O₃系でZT=0.45@1000の口頭発表がなされたところである。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、酸化亜鉛にアルミニウムとガリウムを同時ドーピング(codoping;共ドーピング)することにより、大きい導電率 ρ を保持したまま熱伝導率 κ を大幅に小さくでき、熱電性能が大幅に向上することを見出した。

40

【0013】

すなわち、本発明は、一般組成式： $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.04$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.03$ 、 $0.9 \leq x/y \leq 2.0$)で示されるアルミニウム含有酸化亜鉛からなるn型熱電変換材料、である。

【0014】

本発明は、無次元性能指数(ZT)が、600において0.2以上であるn型熱電変換材料を提供することができる。

【0015】

本発明の熱電変換材料は、好ましくは、原料粉末を焼結する方法で製造し、ZnOにAl

50

とGaを同時ドーブし固溶させるとともにGaに由来する微粒子が分散した焼結体を製造することによって得られる。

【0016】

本発明の熱電変換材料の無次元性能指数(ZT)が大幅に大きくなる理由は、アルミニウムとガリウムを酸化亜鉛に同時ドーブすることによりZnサイトを置換するAlの固溶量が増加し、同時にAlとGaの複合酸化物と推定される粒径が100nm~500nm程度の微粒子がマトリックス内に分散した微細組織が形成されるため、マトリックスの結晶格子の不規則性による歪場や結晶粒界の増加によって熱伝導率が大幅に小さくなるものと推測される。

【発明の効果】

【0017】

従来のZnAlO系熱電変換材料に比べてZTが2倍以上の熱電性能の向上を達成した。同時に、これはバルクn型酸化物熱電変換材料の熱電性能として世界最高の値である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明のZnAlO系熱電変換材料及びその製造方法について説明する。

本発明のZnAlO系熱電変換材料は、一般組成式： $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ （ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.04$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.03$ 、 $0.9 \leq x/y \leq 2.0$ ）で示される。アルミニウムは、通常、酸化亜鉛の亜鉛原子の一部を置換した置換型固溶体又は酸化亜鉛の結晶格子の間に入り込んだ侵入型固溶体を形成する。

【0019】

固溶体を形成するには、アルミニウムの含有量を示すxは、 $0.01 \leq x \leq 0.04$ が好ましく、 $0.015 \leq x \leq 0.025$ がより好ましい。xが0.01未満では導電率が低く、大きな無次元性能指数(ZT)を得ることができない。酸化亜鉛にアルミニウムのみを添加した場合($y=0$)には、xが0.03を超えると絶縁体である $ZnAl_2O_4$ が多量に生成し、ZTが小さくなる。

【0020】

ガリウムは、アルミニウムと同様に周期表の13族元素であり、酸化亜鉛にドーブすることにより、置換型固溶体又は侵入型固溶体を形成する。酸化亜鉛にアルミニウムとガリウムを同時ドーブすると、酸化亜鉛に対するアルミニウムの固溶限界が拡大し、アルミニウムのドーブ量が増えても $ZnAl_2O_4$ の生成が抑制される。このため、アルミニウム単独の場合よりも高濃度のAlドーブが可能になる。

【0021】

Gaの含有量を示すyは、 $0.01 \leq y \leq 0.03$ が好ましく、 $0.015 \leq y \leq 0.025$ がより好ましい。yが0.01未満ではGaドーブの効果が小さく、0.03を超えると焼結性が悪くなり導電率が小さくなる。アルミニウムとガリウムとの含有量のモル比は、 $0.9 \leq x/y \leq 2.0$ とする。x/yが0.9より小さいとAlドーブによる導電率を大きくする作用が不足し、また、2.0より大きいと $ZnAl_2O_4$ の生成が抑制できず、好ましくない。より好ましくは $1 \leq x/y \leq 1.5$ である。

【0022】

本発明の熱電変換材料は、安価な原料を用いて一般的な焼結法を用いて製造することができる。Zn源としては、平均粒径2μm以下、好ましくは100~500nm程度のZnO粉末原料、Al源としては平均粒径1μm以下、好ましくは20nm~0.5μm程度のアルミナ粉末、Ga源としては平均粒径20nm~2μm程度のGa₂O₃粉末を使用することができる。アルミナには各種タイプのものを使うことができるが、中でもα型のアルミナは酸化亜鉛に固溶しやすいことからアルミナを用いることが好ましい。また、ZnO粉末原料にAlをドーブした粉末、ZnO粉末原料にGaをドーブした粉末を混合して用いるか、ZnO粉末原料にAlとGaを同時ドーブした粉末を用いることもできる。

【0023】

焼結温度は1000~1420が好ましく、より好ましくは1300~1400と

10

20

30

40

50

する。1000未満では、焼結体の密度が十分大きくなり好ましくない。1420を越えると、焼結中に酸化亜鉛が昇華し始めるようになるので好ましくない。焼結前に粉末をプレス成型し圧粉密度 $3.5 \sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ 程度にプレス成型した後焼結することが好ましい。また、原料粉末を含むスラリーを固化して成型体を作製した後、該成型体を焼結してもよい。焼結は、大気中、真空中、不活性雰囲気中いずれでもよく、焼結時間は1時間以上であればよいが、好ましくは3～7時間程度とする。通常の常圧焼結で相対密度が93～98%の焼結体を得られるが、ホットプレス焼結法、熱間等方圧焼結法、放電プラズマ焼結法、通電焼結法などの焼結方法を用いてもよい。

【0024】

なお、本明細書における相対密度は、次式により算出される密度である。即ち、気孔や欠陥を含むバルク体の実測密度を嵩密度（実密度）とし、気孔や欠陥を含まないとして理論的に算出される密度を理論密度とし、両密度を[嵩密度/理論密度×100（%）]に代入することによって算出される密度である。

【0025】

本発明の熱電変換材料の平均結晶粒子径は限定的ではないが、 $2 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 500 nm 以下 100 nm 以上がより好ましい。なお、この値は、電子顕微鏡による観察により無作為に選択した100個以上の結晶粒子についてインターセプト法又は画像解析法により求めた直径の測定値の算術平均である。

【0026】

本発明の熱電変換材料は、相対密度の低下に伴って、熱伝導率は小さくなる。これは、相対密度の低下によって多孔化することに基づく効果であり、かかる相関関係は maxwell の式により理論的に特定される相関曲線と実質的に一致する。また、相対密度を固定した場合には、焼結体の測定温度が高くなるに従って熱伝導率は小さくなるため、高温環境下で動作させる材料として用いる場合ほど、熱伝導率を小さくした状態で使用できる。

【0027】

以上、原料粉末の成型体を用いてバルク焼結体を製造する場合について説明したが、本発明の熱電変換材料は、例えば、特許文献9に示されるような成膜方法を用いて薄膜材料を製造することもできる。また、 ZnO 粉末、 Al_2O_3 粉末、 Ga_2O_3 粉末の混合物、成形体、焼結体等を用いる溶射法、ドクターブレード法、スラリーコーティング法などを用いて厚膜材料を製造することもできる。

【実施例1】

【0028】

キシダ化学（株）製 ZnO （純度99.5%）粉末、キシダ化学（株）製アルミニウムイソプロポキシドを加水分解し焼成して得た Al_2O_3 粉末、ならびにキシダ化学（株）製 Ga_2O_3 （純度99.99%）粉末を $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_y$ （ $y = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ）となるように夫々秤量し、ボールミルで24時間の粉碎混合を行ない、混合粉末A（ $y = 0.01$ ）、B（ $y = 0.02$ ）、C（ $y = 0.03$ ）、D（ $y = 0.04$ ）、E（ $y = 0.05$ ）を調製した。この混合粉末A～Eをそれぞれ乳鉢粉碎し、 51 kgf/cm^2 で一軸加圧成型、 1130 kgf/cm^2 で等方静水圧成型し窒素雰囲気下で1400、5時間の焼結を行なった。なお、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 焼結体を比較対照例とした。

【0029】

図1に、比較対照例及び $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_y\text{O}$ のXRDを示す。 ZnAlO 及び混合粉末A（ $y = 0.01$ ）の焼結体で見られた ZnAl_2O_4 に帰属されるピークは混合粉末、B（ $y = 0.02$ ）、E（ $y = 0.05$ ）の焼結体では見られず、 35° 付近に添加量に応じたunknownピークが見られた。このことから、GaをAlと同時ドーピングすることによりAlの固溶限の拡大が示唆される。

【0030】

10

20

30

40

50

図2～図6に、得られた各焼結体の熱電特性を示す。図2に示すとおり、混合粉末A～Cの焼結体の導電率が比較対照例と同様に金属的挙動を示したのに対して、混合粉末DとEの焼結体は室温で5桁も小さい導電率となり、昇温と共に導電率が大きくなる半導体的挙動を示した。比較対照例と比較すると、混合粉末A～Cの焼結体のいずれも導電率はやや小さくなった。しかし、図3に示すように、ゼーベック係数の絶対値は比較対照例よりも大幅に大きくなったため、図4に示す出力因子は比較対照例を大きく上回るものとなった。

【0031】

図5に示すとおり、同時ドーピングによるZnAlOに対する熱伝導率の低減率は、600～1000程度の高温では室温ほどの大きな低減率ではないが、それでも室温から1000程度までの全温度領域で有意な低減が見られる。図6に示す無次元性能指数ZTは比較対照例に比べて大幅に大きくなり、 $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ において、 $ZT = 0.61$ (@1000)、 $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ において、 $ZT = 0.65$ (@1000)と従来の2倍の熱電性能が得られた。図6では、600において0.2未満の場合もあるが、これらの組成でも焼結方法の選択、焼結条件等を工夫することにより0.2以上とすることは可能である。表1に、得られた焼結体のかさ密度、熱伝導率、熱拡散率を示す。

10

【0032】

【表1】

試料のかさ密度と熱伝導率、熱拡散率

試料名	かさ密度 [g/cm ³]	λ [W/mK]	α [$\times 10^{-5}$ m ² /s]
$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$	5.385	39.97	12.56
$Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$	5.575	31.52	11.42
$Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$	5.563	13.01	4.50
$Zn_{0.93}Al_{0.02}Ga_{0.05}O$	4.964	4.88	1.91

20

【0033】

図7に、混合粉末B、Eの焼結体の破断面のSEM写真を示す。図7の上図に示す混合粉末Bの焼結体は緻密なマトリックスを持っているのに対して、図7の下図に示す混合粉末Eの焼結体は粗大な空孔が見られ、非常に焼結性が悪いことが分かる。また、混合粉末Bの焼結体には、ZnOの緻密なマトリックス中に粒径50～150nm程度の暗色の微粒子が分散した組織が全面に認められる。この微粒子の量はGaのドーピング量に対応するため、Ga由来の相であると考えられ、大きい導電率を保ったまま熱伝導率が大幅に小さくなる一因と考えられる。

30

【実施例2】

【0034】

実施例1と同様に、原料酸化物粉末を $Zn_{1-x-y}Al_xGa_y$ ($x = 0.03, 0.04$; $y = 0.01, 0.02, 0.03$)となるように夫々秤量し、ボールミルで24時間の粉碎混合を行ない混合粉末F ($x = 0.03, y = 0.01$)、G ($x = 0.03, y = 0.02$)、H ($x = 0.03, y = 0.03$)、I ($x = 0.04, y = 0.02$)を調製した。これらの混合粉末について、実施例1と同じ条件で焼結体を製造した。

40

【0035】

図2～図6に、得られた各焼結体の熱電特性を実施例1の結果と合わせて示す。図2に示すとおり、混合粉末F～Iの焼結体の導電率は、全て、比較対照例と同様に金属的挙動を示した。同じGa量の試料を比較すると、Al量 $x = 0.03$ である混合粉末F～Iの焼結体の方がAl量 $x = 0.02$ である混合粉末A～Cの焼結体に比べて大きい導電率を示した。このことから、Gaの同時ドーピングによりAlの固溶限界が拡大し、高濃度のAlドーピングによってキャリアが有効に生成していることが分かる。

50

【0036】

これに伴って、図3に示すゼーベック係数の絶対値は混合粉末F～Iの焼結体の方がやや小さくなった。図4に示す出力因子は、混合粉末H ($x = 0.03$, $y = 0.03$)の焼結体を除けばほぼ全温度領域で比較対照例を上回るものとなった。

【0037】

図5に示すとおり、Ga量yが大きいほど熱伝導率は小さくなるため、図6に示すとおり、無次元性能指数ZTは混合粉末D、Eの焼結体を除く全ての試料で比較対照例に比べて大きくなり、特に、600～700の中温域ではGa量 $y = 0.03$ の試料で約2倍、 $y = 0.02$ の試料では約3倍の熱電性能の向上が得られた。

[比較例1]

【0038】

実施例1の Ga_2O_3 粉末に代えて、同じ13族元素のインジウムの酸化物である In_2O_3 粉末を用いて $Zn_{0.97}Al_{0.02}In_{0.01}O$ となるように夫々秤量した他は実施例1と同じ条件で $Zn_{0.97}Al_{0.02}In_{0.01}$ 焼結体を製造した。

【0039】

図8に、得られた焼結体のXRDを、比較対照例、 $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}$ 焼結体と共に示す。比較対照例は少量の $ZnAl_2O_4$ ピークを含むが、 $Zn_{0.97}Al_{0.02}In_{0.01}$ 焼結体では $ZnAl_2O_4$ ピークに由来するピークは見られず、このことから $ZnAlInO$ 焼結体ではAlの固溶限が拡大している可能性が推測される。

【0040】

表2に、得られた $ZnAlInO$ 焼結体のかさ密度、熱伝導率、熱拡散率を比較対照例、 $Zn_{0.98}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ と比較して示す。 $ZnAlO$ にInを同時ドーブした焼結体ではかさ密度が増大したにも係わらず、熱伝導率、熱拡散率が大幅に小さくなった。

【表2】

試料のかさ密度と熱伝導率、熱拡散率

試料名	かさ密度 [g/cm ³]	λ [W/mK]	α [$\times 10^{-5} m^2/s$]
$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$	5.385	39.97	12.56
$Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$	5.575	31.52	11.42
$Zn_{0.97}Al_{0.02}In_{0.01}O$	5.577	19.83	6.23

【0041】

図9に、得られた焼結体の熱電特性を比較対照例、 $Zn_{0.98}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ と比較して示す。 $Zn_{0.98}Al_{0.02}In_{0.01}O$ では熱伝導率が大幅に小さくなったものの、同時に導電率も小さくなり、ゼーベック係数の増大も見られなかった。そのため、出力因子、性能指数、無次元性能指数共に $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ を下回るものとなった。このことから、同じ13族元素であっても、Alとの同時ドーブによる熱電性能の向上はGaのみに特異的に認められることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明の熱電変換材料は、無次元性能指数ZTが大きく、n型熱電変換材料として廃熱発電、地熱発電、太陽熱発電等の600～1000程度の高温域での用途に特に有用である。また、原料として酸化物粉末の混合物、成型体等を用いる焼結法、成膜法等によって簡便に安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】実施例1で得られた焼結体のXRDを示すグラフである。

【図2】実施例1及び2で得られた焼結体の熱電特性（導電率の温度依存性）を示すグラ

10

20

30

40

50

フである。

【図3】実施例1及び2で得られた焼結体の熱電特性（ゼーベック係数の温度依存性）を示すグラフである。

【図4】実施例1及び2で得られた焼結体の熱電特性（出力因子の温度依存性）を示すグラフである。

【図5】実施例1及び2で得られた焼結体の熱電特性（熱伝導率の温度依存性）を示すグラフである。

【図6】実施例1及び2で得られた焼結体の熱電特性（無次元性能指数の温度依存性）を示すグラフである。

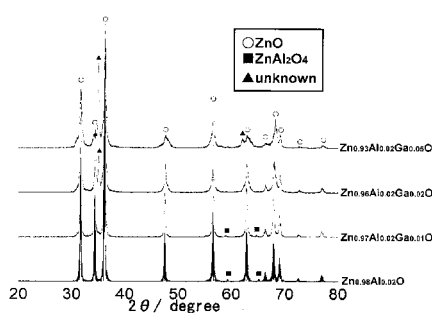
【図7】実施例1で得られた焼結体の破断面の図面代用SEM写真である。

【図8】比較例1で得られた焼結体のXRDを示すグラフである。

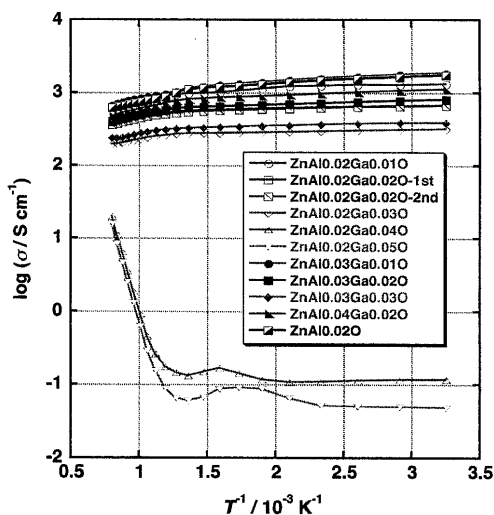
【図9】比較例1で得られた焼結体の熱電特性を示すグラフである。

10

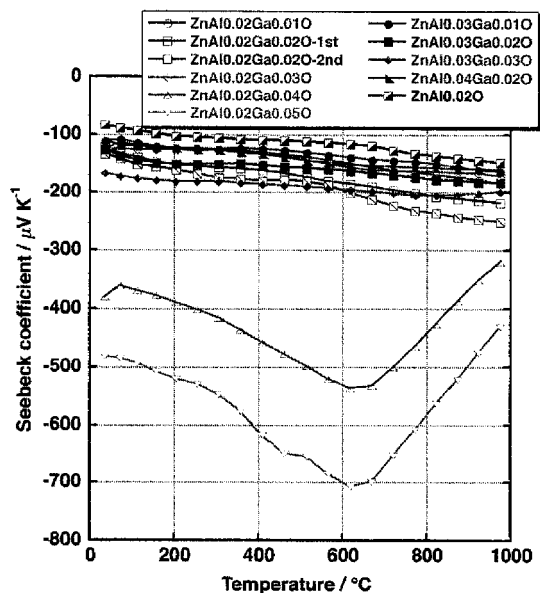
【図1】



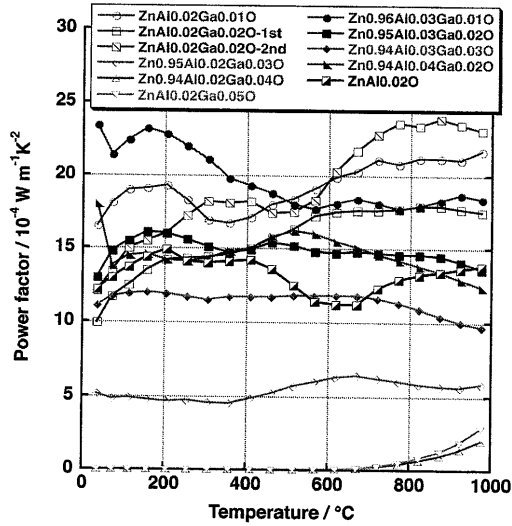
【図2】



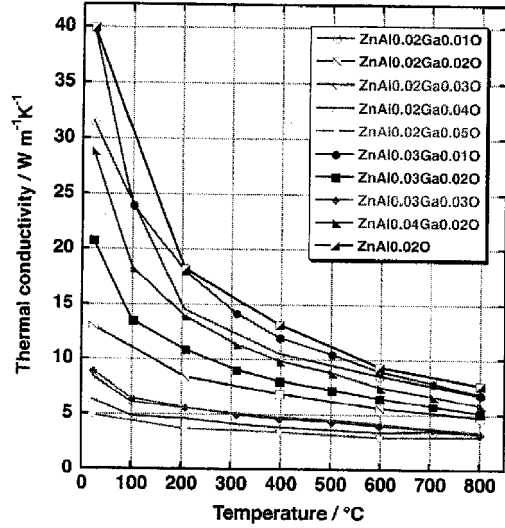
【図3】



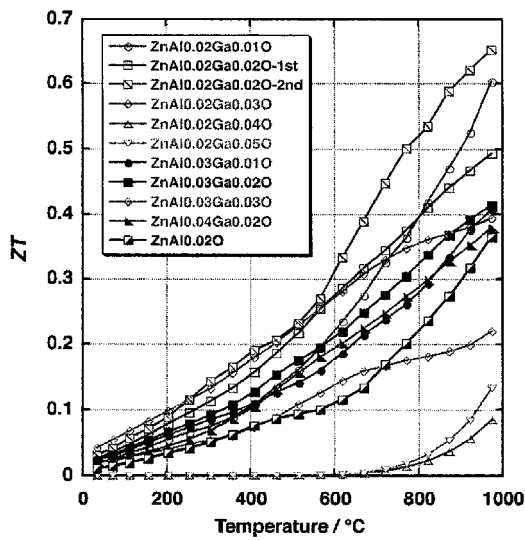
【 図 4 】



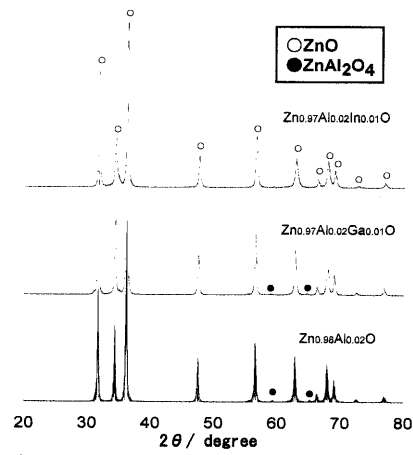
【 図 5 】



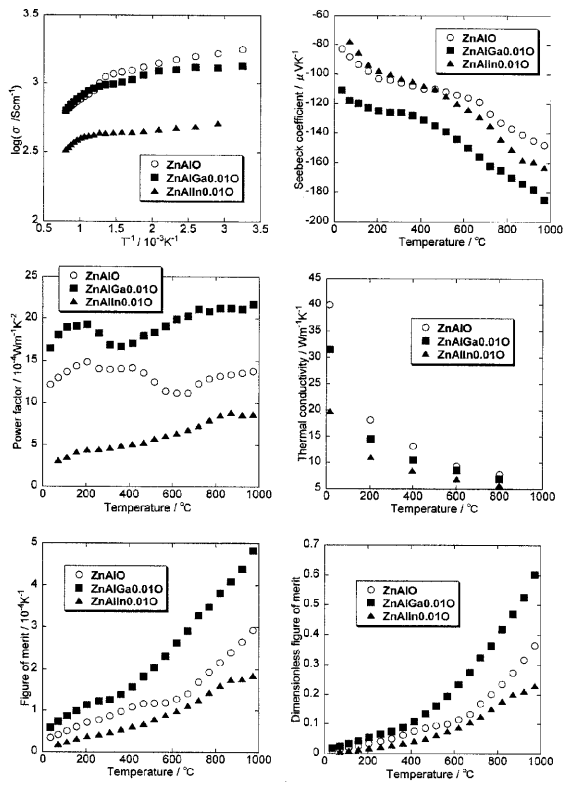
【 図 6 】



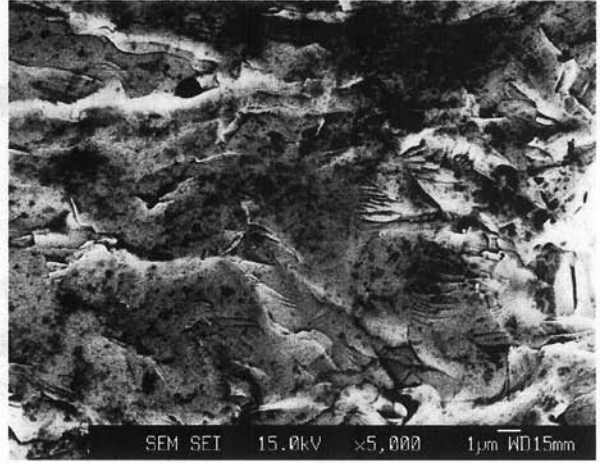
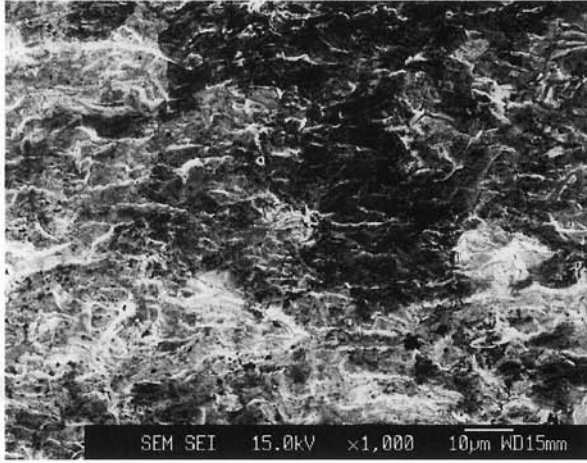
【 図 8 】



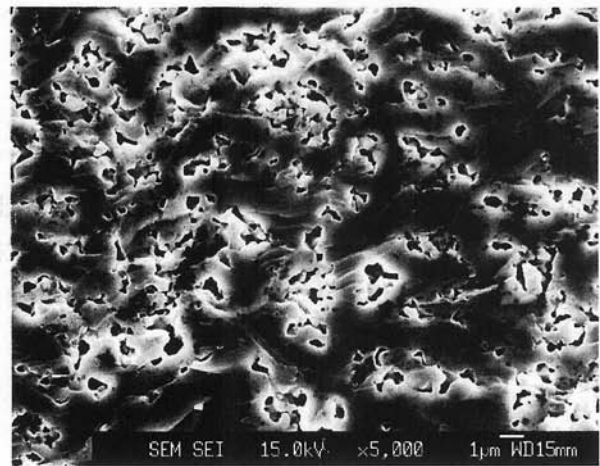
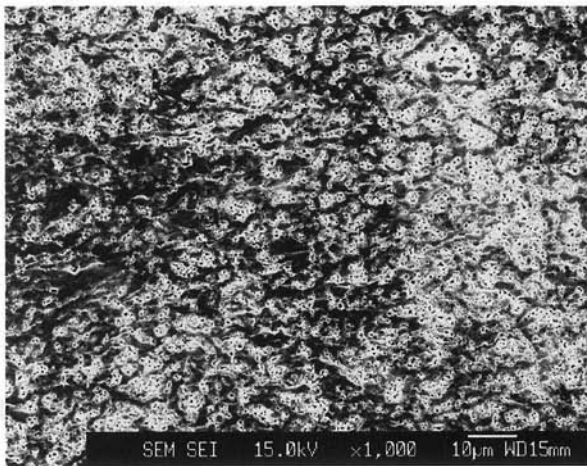
【 図 9 】



【 図 7 】



$Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ 試料



$Zn_{0.93}Al_{0.02}Ga_{0.05}O$ 試料