

Cu₂SnS₃ 熱発電素子の電気伝導率向上

Electrical Conductivity Improved Cu₂SnS₃ Thermoelectrics

津山高専¹, 新居浜高専² °中村重之¹, 志賀信哉²

NIT Tsuyama College¹, NIT Niihama College², °Shigeyuki Nakamura¹, Shinya Shiga²

E-mail: nakamura@tsuyama-ct.ac.jp

はじめに Cu₂SnS₃ (CTS) は、豊富で安価・安全な元素で構成され、結晶構造の複雑さに起因する低い熱伝導率のために環境にやさしい熱発電素子材料として期待されている [1-3]. 我々は、これまで二元硫化物から固相反応で作製した化学量論組成の CTS をプラズマ焼結 (SPS) して CTS 熱電素子を作製してきたが、電気伝導率の向上が課題であった [3]. 今回、銅と硫黄の組成を増やし、更にインジウムをドーピングすることで電気伝導率の向上を目指した.

実験 二元硫化物 Cu₂S と SnS₂ をモル比で 1:1 に計量し、それに CuS と In₂S₃ を追加した原料を 450℃ と 750℃ でそれぞれ 2 時間加熱し CTS を合成した. CuS および In₂S₃ の追加量をサンプル名と共に表 1 に示す. 合成物を直径 75 μm 以下に粉碎し、温度 400℃, 圧力 40 MPa でプラズマ焼結した. 焼結前後の結晶性と組成比を XRD および EDX で測定した. ゼーベック係数と電気伝導率は ULVAC 理工の ZEM-3 を用い、室温から 300℃ まで温度差数 K で測定した.

結果 焼結後の XRD パターンを Fig.1 に示す. 全てのピークが単斜晶か正方晶または立方晶の CTS に帰属した.

Table.1 Ratio of starting materials & sintered pellets and density.

試料名	CuS : In ₂ S ₃	組成比			密度 g/cm ³
		Cu/Sn	S/M	In%	
A	0.00 : 0.00	1.85	1.06	-	2.92
B	0.04 : 0.04	1.90	1.06	1.79	3.67
C	0.10 : 0.10	2.08	0.98	3.47	3.61
D	0.40 : 0.10	2.17	1.06	3.71	3.40

電気伝導率を Fig.2 に示す. Table.1 の組成比と対比させると銅リッチで In 組成が増えるほど電気伝導率が上がっていることが分かる. 電気伝導率が上がるにつれてゼーベック係数は下がっており、サンプル A では 450 μV/K 程度が D では 150-200 μV/K 程度になった. 理論密度 4.85g/cm³ に対し相対密度が 60-75% と低く、SEM による焼結体の観察でも多くのポイドが確認されており、焼結が不十分である. それを改善することで更なる性能向上が見込める.

文献 [1] L. Xi, *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 155201 (2012).

[2] Qing Tan, *et al.*, J. Alloys and Compounds **672**, 558 (2016).

[3] S. Nakamura and H. Funabiki, ICTMC-19, P7-097, 180 (2014).

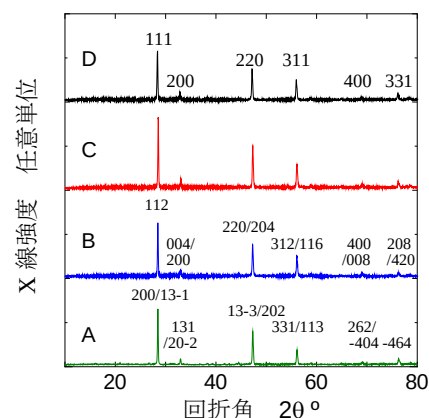


Fig. 1 XRD patterns

A は単斜晶 B, C, D は正方晶で指数付

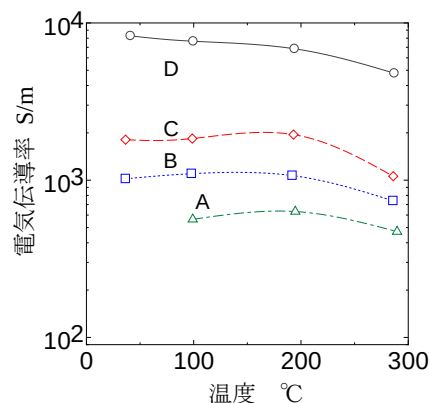


Fig. 2 Electrical conductivity