# Ag 添加 $Cu_2SnS_3$ 熱発電素子

## Ag incorporated $Cu_2SnS_3$ Thermoelectrics

津山高専[1]，新居浜高専[2]，長岡高専[3]，都城高専[4]，長岡技大[5]

○中村重之[1]，仲野茂翠[1]，高橋龍輝[1]，岡崎遠和[1]，鳥越崇太[1]，志賀信哉[2]，荒木秀明[3]，赤木洋二[4]，武田雅敏[5]

NIT Tsuyama[1]，NIT Niihama[2]，NIT Nagaoka[3]，NIT Miyakonojo[4]，Nagaoka Univ. Tech.[5]

°S. Nakamura[1], T. Nakano[1], T. Takahashi[1], T. Okazaki[1], S. Torigoe[1], S. Shiga[2], H. Araki[3], Y. Akaki[4], M. Takeda[5]

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

**はじめに**　$Cu_2SnS_3$ (CTS) は，高いゼーベック係数と低い熱伝導率を持ち，豊富で安価，毒性の少ない元素で構成される熱発電材料として期待されている．我々は，これまで簡便な固相反応法で CTS を合成し，組成の最適化を行い[1]，更に銀を添加し固溶体にすることで高性能化を目指してきた[2]．これまでは，合成時に銀を加えていたが，今回は焼結時に銀を加えることで試料の銀組成比をより精密に調整し，一種の変調ドーピングとすることで更なる高性能化を目指した．

**実験**　まず，銀を含む CTS（以下 CATS）と含まない CTS を合成した．二元硫化物 $Cu_2S$ と $SnS_2$，$In_2S_3$ をモル比で 1:0.9:0.1 となるよう計量し，それに CATS では $Ag_2S$，CuS を 0.05，0.1，CTS では 0，0.2 のモル比で追加した原料を 450℃と 750℃でそれぞれ 2 時間加熱した．次に，合成した CATS と CTS の粉末を重量比 1:8 で混合し，放電プラズマ焼結法にて 400℃, 40 MPa で焼結した．焼結前後の組成比と結晶構造を EDX と XRD で，熱電特性は ZEM-3 と LFA457 を用いて測定した．

**結果と考察**　Fig.1 にゼーベック係数 S，電気伝導率 $\sigma$，熱伝導率 $\kappa$，無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す．温度と共に $\sigma$ は減少し金属的な挙動を示した．これは，これまでに得られた CTS 素子と同様の傾向である．これまでの合成時に銀を添加していた試料の熱電性能の最良値と比較すると，S は約 0.7 倍と高い値は得られなかったが，$\sigma$ は 1.5 倍，$\kappa$ は 0.7 倍といずれも向上し，その結果，ZT は約 1.3 倍，向上した．この ZT は，例えば Zhou らが同じ温度で得ている値と遜色ない[3]．EDX の結果から銀組成比は，これまでの試料より少ないことが確認できており，このことは銀添加量が最適値に近づいていることを示唆している．銀を含む原料と含まない原料を焼結時に混合することで銀の偏析を形成できたかどうかは充分に解析できていないが，一種の変調ドーピングができているのではないかと考えている．

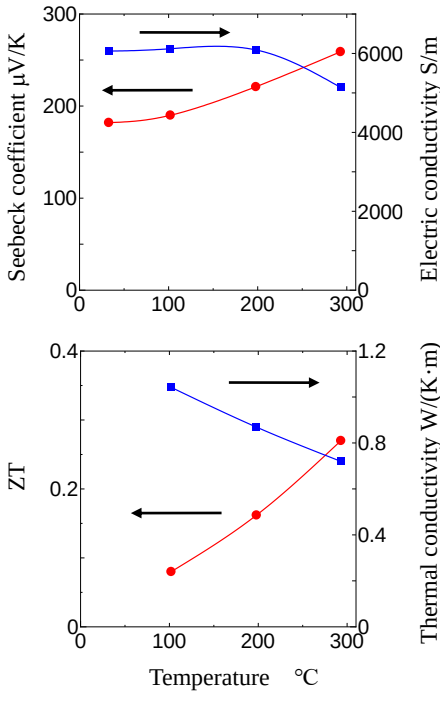

Fig.1Thermoelectric properties

**謝辞**　本研究は科学研究費補助金（19K04362）の助成を受けた．

**参考文献**　1) S. Nakamura, *et al.*, PSS c, **14**, 2017.　2) 中村重之他，第 67 回応物学会春季講演会，12p-PA4-1，2020.　3) W. Zhou, *et al.*, ACS Appl. Nano Mater. , **1**, 4819, 2018.

© 2022年 応用物理学会