

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文初稿

含鉻之新穎熱電材料的合成與分析

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric  
Materials Including Bismuth Element

研究 生：王明芳

指 導 教 授：李積琛 博 士

中華民國九十三年六月

# 含鉍之新穎熱電材料的合成與分析

## Synthesis and Characteristic of New Thermoelectric Materials Including Bismuth Element

研究 生：王明芳

指導教授：李積琛 博士

Student : MingFang Wang

Advisor : Chi-Shen Lee



A Dissertation

Submitted to Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China.

中華民國九十三年六月

# 含鉻之新穎熱電材料的合成與分析

學生：王明芳

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

本實驗使用 Sn、In、Bi 和 Se 元素在 1073 K 下合成新化合物  $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ ，並且使用單晶繞射解出結構。此晶體之空間群  $C\bar{2}/m$ ，晶胞常數為  $a = 13.530(3)\text{ \AA}$ 、 $b = 4.1208(8)\text{ \AA}$ 、 $c = 15.255(3)\text{ \AA}$ 、 $\beta = 115.70(3)^\circ$ 、 $V = 766.4(3)\text{ \AA}^3$ 、 $Z = 1$ ，晶系是屬於 monoclinic，最後所得之  $R$  值為  $R_I = 0.0437$  、 $wR_2 = 0.1175$ 。 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$  的結構由平行  $a$  軸的無限個類似  $\text{NaCl}$  形式之塊狀單元組成，塊狀單元彼此間由鍵長  $2.941(2)\text{ \AA}$  之 Bi-Se 鍵連接而成三度空間立體結構。

以  $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$  模型理論計算所得之 DOS 與 Band 圖，顯示此化合物是具有狹窄的能隙的半導體。由四點探針法測量電阻率，發現電阻率在 298-393 K 範圍內隨溫度上升而下降，具有半導體性質與理論計算結果相符。Seebeck 值在 300-700 K 範圍內平均為  $-544\mu\text{V/K}$ ，是屬於 N 型半導體。室溫下的 power factor 為  $1.6854\text{ }\mu\text{W/cmK}^2$ 。初步的研究發現，當改變 Sn、Bi 含量比例時，室溫下的 Seebeck 值隨 Sn 增加而由  $-424\text{ }\mu\text{V/K}$  逐漸變為  $350\text{ }\mu\text{V/K}$ 。

Synthesis and Characterization of new Thermoelectric Materials Including  
Bismuth Element

Student: MingFang Wang

Advisor: Dr. ChiShen Lee

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

Abstract

A new quaternary compound of  $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$  was synthesized by direct combination of the Sn:In:Bi:Se = 4:3:7:18 at temperature at 1073 K. The structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallized in the monoclinic space group C2/m with  $a = 13.530(3)$  Å,  $b = 4.1208(8)$  Å,  $c = 15.255(3)$  Å,  $\beta = 115.70(3)^\circ$ ,  $V = 766.4(3)$  Å<sup>3</sup>, and  $Z = 1$ . The final  $R$  values are  $R_I = 0.0437$  and  $wR_2 = 0.1175$ . The structure of  $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$  features three-dimensional framework consisting of wide rectangular NaCl-type infinit rod type unit running parallel to the  $a$ -axis, which are stitched together by Bi-Se at a distance of 2.941(2) Å.

Theoretical study base on the model compound of  $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$  using density of state and band structure analyses suggests that the material is a narrow band gap semiconductor. The four probe electroconductivity measurements in temperature range between 298-393 K show decline of the resistivity of  $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$  with increase of temperature. Thermopower of  $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$  is  $\sim -544 \mu\text{V/K}$  over temperature range between 300 and 700 K, which indicates n-type semiconducting property. The room temperature power factor of  $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$  is  $1.6854 \mu\text{W/cmK}^2$ . Preliminary studies on the effect of relative composition of Sn and Bi to thermopower indicate that the average thermopower is varied between -424 and  $350 \mu\text{V/K}$  at room temperature.

## 誌 謝

想當時不過才剛進實驗室，一下子兩年就過了，在這段時間裡學習了相當多，首先最要感謝的是 李積琛 老師的悉心指導，所有的實驗技巧、知識都是老師親自帶領我，讓我可以順利走完碩士生涯，同時也感謝陳登銘老師與許火順老師對本篇論文的指導。

而實驗室裡我最感謝的是奎伯，謝謝你在我實驗最低潮時幫助我，那時如果沒有你的鼓勵與實驗上的協助，或許今年就是你自己唸博班，我就要叫你學長哩，希望將來我們也能互相幫助，讓我們順利走完博班生涯。跟我相處最久的就是翊媚了，雖然研一時幾乎沒說過話，不過實驗室就是在我們的協助下逐漸成型的，算是共患難的戰友，而且實驗室中的各個軟體都虧有你教我，不然還真不知怎麼辦。還有文亨、冠程陪我一起降低膽固醇，使我越來越健康，偶爾消遣明誠、靜宜和芳卿讓我在實驗室過個更快樂，當然還有新加入的朝翔、偉印、聖豐、千惠，為實驗室帶來歡樂。

再來要大力感謝陳登銘實驗室的學長姐們，在我剛來交大時給我許多的建議和化學上的知識，而創弘、康權也在我還沒休息室時，大方的借我座位，尤其是好友盈志給予我許多的幫助，也是我聊天的好對象，至於你說的挑戰，我想至少要讓十分吧。

最後要感謝我的家人，對於我的無條件付出，特別是媽媽對我的栽培和照顧，還有姐姐跟弟弟在我回家時，能感受到你們的關心，給了我相當大的鼓勵和信心。

# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	IX
<b>第一章 緒論</b>	<b>1</b>
<b>1-1. 热電材料</b>	<b>1</b>
1-1-1. 热电效应	2
1-1-2. 热电优值	4
1-2. X-ray 結構分析	5
1-2-1. 晶體結構分析流程	8
1-3. 固態晶體合成	11
1-3-1. 合成方法	11
1-3-2. 長晶方法	13
1-4. 理論計算與能帶分析	14
1-4-1. 虛位能法	14
1-4-2. 虛波函數	15
1-4-3. 線性原子球軌道模型	15
<b>第二章 文獻回顧與研究動機</b>	<b>18</b>
<b>第三章 實驗方法</b>	<b>20</b>
3-1. 實驗藥品	20
3-2. 儀器設備	21
3-3. 實驗步驟	21
3-3-1. 合成反應物	21
3-3-2. 粉末分析	22
3-3-3. 養晶	22



3-3-4. 單晶結構分析	22
3-3-5. 物性測量	23
<b>第四章 結果與討論</b>	<b>24</b>
4-1. 三元~五元含ⅡA 元素或過度元素之新化合物合成之研究	24
4-2. 四元 Sn-In-Bi-Se 新化合物之研究	27
4-2-1. 參考化合物	27
4-2-2. 合成與結構解析	27
4-3. $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 晶體結構描述	31
4-4. 產物純化之研究	37
4-5. 實驗結果	41
4-6. 物性測量	43
4-7. 理論計算	46
<b>第五章 結論</b>	<b>52</b>
<b>第六章 附表</b>	<b>54</b>
<b>參考文獻</b>	<b>59</b>



## 圖目錄

	頁 次
圖 1-1 (a)熱電產生器(b)熱電致冷器.....	1
圖 1-2 Seebeck 效應示意圖.....	2
圖 1-3 热傳導與電阻對優值之綜合影響.....	5
圖 1-4 (a) Cu 之 $K\alpha$ X-ray 發生，此藉由 1S 電子游離而 2P 電子填入 1S 軌域而放出。(b) Cu 之 X-ray.....	6
圖 1-5 符合 Bragg's law 之繞射示意圖.....	7
圖 1-6 從單晶樣品到最後構造模型流程圖.....	8
圖 1-7 (a)為柴式長晶法，(b)為布里奇曼法.....	13
圖 1-8 火焰法示意圖.....	14
圖 1-9 硬球模型示意圖.....	16
圖 1-10 能態密度圖.....	17
圖 4-1 (a)為本實驗室解出之結構圖。(b)為 Kanatzidis 所提出之結構.....	26
圖 4-2 (a)為似 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 之層狀結構，紅色原子為 Bi 黃色原子為 Se。 (b)似 $\text{NaCl}$ 形式結構，藍色原子為 Pb 橘色原子為 Se。.....	26
圖 4-3 為 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 實驗比例所得 PXRD 圖.....	27
圖 4-4 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 由 b 軸投影之單位晶胞圖，A、B、C 三位置為 Sn/In/Bi 混合佔據位置。.....	31
圖 4-5 單位晶胞沿 a 軸與 b 軸方向延伸。(b)Type A Sn-In-Se 區塊沿 b 軸延伸，形成無限延伸交錯折版狀。.....	32
圖 4-6 將 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 晶體之 Sn3 與 Se5 連接，所繪出之層狀排列。.....	32
圖 4-7 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 沿 b 軸投影.....	33
圖 4-8 (a) $\alpha\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 結構由 c 軸投影。(b) $\alpha\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 之 K 原子去掉，而可清楚看出類似摺疊狀之層狀結構。紅色原子為 Bi，黃色原子為 Se，紫色原子為 K.....	34
圖 4-9 $\text{BiGaIn}_2\text{S}_6$ 之結構延 b 軸投影。其中 NaCl-type 中框起部分並非建結，在此將 Bi 與 Se 相連是用來表現出 NaCl-type。紅色原子為 Bi，黃色原子為 S，紫色原子為 In，綠色原子為 Ga。.....	35
圖 4-10 (a) $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}$ 之部分區塊，其紅色、紫色、黃色原子分別為 Sn、In 和 S (b) $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ 之部分區塊，其紅色、紫色、黃色.....	36

原子分別為 Bi、In 和 S.....	
圖 4-11 $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}$ 晶體結構圖，紅色原子為 Bi，紫色原子為 In 黃色原子為 S.....	36
圖 4-12 理論計算 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖譜與 $\text{Pb}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 實驗所得產物之 PXRD 圖譜.....	37
圖 4-13 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，下段由上而下依序為 A: $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ 、B: $\text{Sn}_3\text{In}_3\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ 、C: $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 、D: $\text{Sn}_{2.36}\text{In}_{4.53}\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖.....	38
圖 4-14 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，下半段由上而下依序為 A: $\text{Sn}_{3.579}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{16}$ 、B: $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.737}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{16}$ 、C: $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{16}$ 、D: $\text{Sn}_{3.556}\text{In}_{2.074}\text{Bi}_{6.2}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖.....	38
圖 4-15 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，下半段為 $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ PXRD 圖.....	39
圖 4-16 (a) $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ 比例之 DTA 圖。(b) $\text{Sn}_{3.56}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_{6.22}\text{Se}_{16}$ 比例之 TGA 圖.....	40
圖 4-17 急速冷卻實驗之 PXRD 圖，分別為 600 °C 急速冷卻、700 °C 急速冷卻、依照原本實驗條件降溫。.....	40
圖 4-18 (a)為 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 用 GSAS 軟體理論計算、 $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{14}\text{Te}_2$ 、 $\text{Sn}_{3.368}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{13}\text{Te}_3$ 和 $\text{Sn}_{2.947}\text{Pb}_{0.421}\text{In}_{2.526}\text{Bi}_{5.895}\text{Se}_{14}\text{Te}_2$ 之 PXRD 圖譜，其紅、藍、粉紅色之 data base 分別為 BiSe、 $\text{Sn}_{0.517}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{Se}_3$ 。(b)為 $\text{Sn}_{11.2}\text{In}_{1.6}\text{Bi}_{1.6}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_{8.8}\text{In}_{2.4}\text{Bi}_{2.4}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_{6.4}\text{In}_{3.2}\text{Bi}_{3.2}\text{Se}_{16}$ 和 $\text{Sn}_{1.6}\text{In}_{4.8}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_{16}$ 之 PXRD 圖.....	41
圖 4-19 (a) 圖中 B 線為商品化熱電片(致冷片)中 p-type 半導體 ( $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ )之 Seebeck 係數，而 A、C 線分別為 $\text{Sn}_{8.8}\text{In}_{2.4}\text{Bi}_{2.4}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_{6.4}\text{In}_{3.2}\text{Bi}_{3.2}\text{Se}_{16}$ 之 Seebeck 係數。(b) 圖中 A 線為商品化熱電片(致冷片)中 n-type 半導體( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )之 Seebeck 係數，而 B、C、D、E 線分別為合成之 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sn}_{2.36}\text{In}_{4.53}\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ 、 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{Se}_{13}$ 、 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_{2.15.11}\text{Se}_{16}$ 之 Seebeck 係數。.....	43

圖 4-20 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_{2.15.11}\text{Se}_{16}$ 之電阻率隨溫度之變化，範圍為-5 到 120°C.....	45
圖 4-21 參考先前單晶數據解析結果，和以價電平衡為考量，來做 LMTO 理論計算之晶體模 型.....	46
圖 4-22 (a) 為 DOS 圖中 Total 線為 total DOS，而 Type I 線為結 構中 Type One 之原子所提供之 Partial DOS，Type II 線 為結構中 Type Two 之原子所提供之 Partial DOS。(b)為結 構中 Type Two 之原子所提供之 Partial DOS，Sn 線為 Sn 原子所提供之 Partial DOS, In 線為 In 原子所提供之 Partial DOS。.....	47
圖 4-23 (a)Bi1 與 Se6、Se7 和 Se8 鍵結之 COHP 圖。(b)Bi2 與 Se7 和 Se8 鍵結之 COHP 圖。(c)In 與 Se5 和 Se6 鍵結之 COHP 圖。(d)Sn 與 Se5、Se6 和 Se7 鍵結之 COHP 圖.....	48
圖 4-24 由 $\text{Sn}_4\text{In}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{16}$ 模型計算出之 FAT BAND 圖，橘紅色線條 為 Bi1、Bi2 兩原子位置提供之能帶，藍紫色線條為 Sn3、 In4 兩原子位置提供之能帶.....	50
圖 4-25 (a) 用 Sn 放入 Bi1 之位置，而 Sn3 位置放入 Bi 計算出之 BAND 圖。(b)用 In 放入 Bi2 之位置，而 In4 位置放入 Bi 計算出之 BAND 圖。.....	51

## 表目錄

	頁 次
表 1 $\text{Sn}_{4.89}\text{In}_2\text{Bi}_{5.11}\text{Se}_{16}$ . 單晶數據.....	29
表 2      原子位置與熱參數 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor.....	29
表 3      各原子之非均向熱參數.....	30
表 4      M-Se 鍵長(Å) ( $M = \text{Bi}、\text{Sn}、\text{In}$ ).....	31
附表      各實驗比例與反應溫度和結果	54



# 第一章 緒論

## 1-1 热電材料

热電發電與热電冷卻已在科技及工業界應用約四十年，热電物理現象在 1821 年時，Thomas Seebeck 發現讓一物體產生溫度梯度時，此物體產生一電位差<sup>1</sup>。之後被應用為热電偶(thermal couple) 量測溫度之原理。1838 年 Heinrich Lenz 在通過電流的鉻-鎳金屬接面上滴上水滴，當通過不同方向電流時會使水滴結成冰和解凍。而真正開始熱烈研究的時間為 1950 年代，Abram Ioffe 發現當半導體材料摻入雜質後，會有較高的熱電轉換效率，有可能代替壓縮機或做為發電機，才引蓬勃的發展<sup>2</sup>。

热電發電已被美國太空總署定為二十一世紀太空探勘衛星任務之主要電力來源，例如 Voyager 太空船在 1977 發射，已航行 25 年，就是以热電元件發電達到的。近年來，热電材料已發展成為家庭用的冷卻器，如圖 1-1 所示<sup>3</sup>，電子元件偵測器、傳感器與電源供應器等等。小型的热電冷凍器目前已廣泛的使用做為可攜式野餐用的冰箱和電子元件的冷卻器。

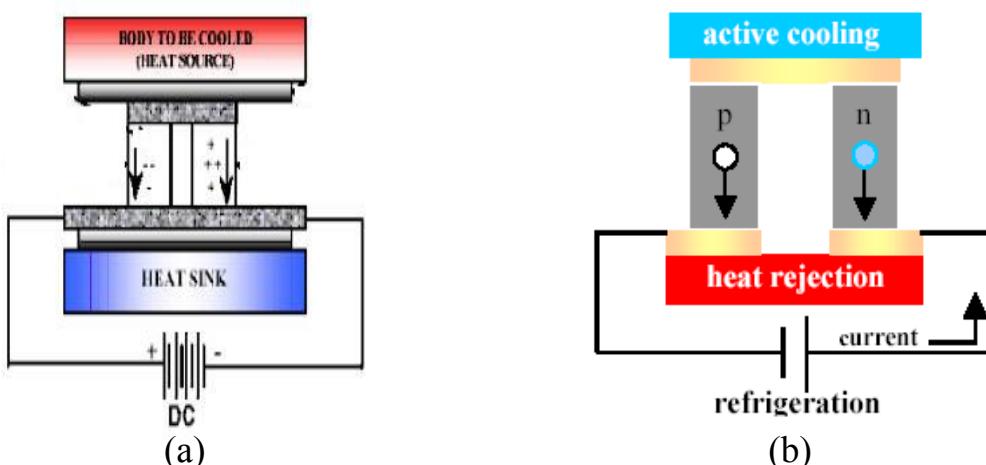


圖 1-1(a)热電產生器(b) 热電致冷器

熱電材料用來發電的方式，可以利用地熱發電<sup>4</sup>，或利用放射性同位素做熱源之熱電發電系統<sup>3</sup>，因此可運用在太空站的動力來源，或做為潛艇之無聲引擎。不過熱電材料目前還無法廣泛做商業化產品，主要是熱電轉換效率太低，因此目前一直在尋找新熱電材料的工作效率為必須解決的最大課題。

### 1-1-1 热電效應

當兩種不同性質的金屬相連接形成一迴路，若其中一接點之溫度高於另一接點，意即是兩個接點具有溫差時，則在此迴路中會產生電流，即在兩個接合點之間產生了電動勢，此稱為熱電效應。依不同作用方式產生之現象，分成三種效應，分別為 Seebeck 效應、Peltier 效應、Thomson 效應，以下為其物理意義介紹：

#### A. Seebeck 效應：

西元 1821 年，德國物理學家 Seebeck 將兩種不同的材料導體連成一電路，當連結的兩端具有溫差時( $\Delta T$ )，電路內會有電動勢( $\Delta V$ )產生(圖 1-2)<sup>1</sup>，在有限的溫度範圍內，電壓的改變會隨著溫度的改變呈線性變化，因此定義 Seebeck 係數(S)： $S = \Delta V / \Delta T$ 。

而電動勢的大小除了主要和溫差有關，也和一些其他的因素有關連性，特別是導體的導電度。由於當時 Seebeck 實驗室內發電的器具所產生電流非常小，故當時唯一被他們使用之熱電裝置就是用來量測物體溫度的熱電偶。

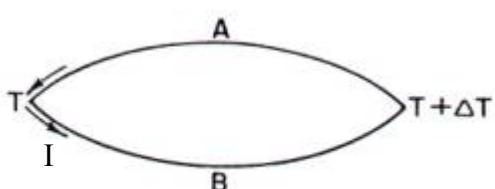


圖 1-2. Seebeck 效應示意圖

## B. Peltier 效應：

法國製錶家 Peltier 在西元 1834 年偶然發現了另一種熱電象現<sup>5</sup>，其現象與 Seebeck 效應相反，就是當電流通過兩種不同導體連接而成的迴路時，在兩端的接合處會會有加熱和冷卻的效應，而到底是吸收熱或放出熱，是由電流的方向所決定，而此種現象亦可發生於非純相導體或多相材料間；但直到 1838 年，Peltier 之造冷現象才被 Emil Lenz 以鉻鎢連結而成的迴路通以直流電流，將接合處的水凍結成冰，而將通以反向電流時，則接合處的冰會融化成水而清楚的實驗出來。值得注意的，Peltier 效應是因電流流過不同導體連接的介面時，產生熱交換；此作用不同於焦耳熱，因為焦耳熱發生在當電流通過材料時，其大小受材料的電阻影響，重要的是焦耳熱並不能以改變電流的方向控制吸熱或放熱，並且是一為不可逆的現象，而 Peltier 效應相關於電流大小和方向，其關係式為<sup>6</sup>：

$$\Pi_{AB} = Q_p/I = S_{AB}T \quad (2-1)$$

## C. Thomson 效應：

W.Thomson 在 1851 年結合 Seebeck 和 Peltier 效應得出 Thomson 效應<sup>7</sup>。在均勻導體兩端給予不同溫度，會產生電動勢，此電動勢正比於金屬線兩端之溫度差。所得之結論為：電流通過一個有溫度梯度的導線時，電流有增加或減少溫度差之現象<sup>8</sup>，稱之為 Thomson 效應。若電流方向相反，產生相反的反應，故亦稱為可逆性效應。此溫度效應表現出溫差與電荷載子流動方向之關係<sup>9</sup>。Thomson 效應定義溫度梯度、單位電流與熱含量改變所得之 Thomson 係數為<sup>6</sup>：

$$\tau = (1/I)(dQ_p/dx)/(dT/dx) \quad (2-2)$$

## 1-1-2 热电优值

如果想要更進一步深入熱電材料領域，會常看到這個符號"Z"。它是代表晶粒材料的熱電優值(Figure of Merit)，數值愈高，代表材質愈優秀。而壓縮機之效能相當於 ZT 值為 4。致冷片的致冷力與電流成正比。材質的 Seebeck Coefficient 決定致冷力的大小。除了追求高的 Seebeck Coefficient 外，也要有高導電率以及低導熱率。高導電率，可以降低因為電阻消耗而產生的熱量。低導熱率可以保住冷面的冷凍力，不要讓它輕易的回流到熱面。而 ZT 值的關係式定義<sup>4,10</sup> 如下：

$$ZT = (\sigma S^2 / \kappa) T \quad (2-3)$$

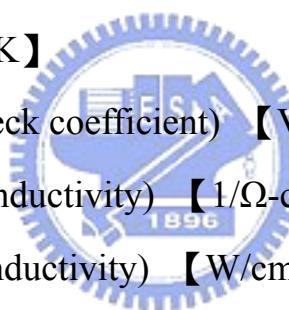
Z：熱電優值 (figure of merit) 【1/K】

T：絕對溫度(kelvin) 【K】

S：Seebeck 係數 (Seebeck coefficient) 【V/K】

$\sigma$ ：導電度 (electrical conductivity) 【1/ $\Omega$ -cm】

$\kappa$ ：熱傳導率(thermal conductivity) 【W/cm-K】



由此關係是可以看出，一個好的熱電材料需要幾種趨勢：

- (1) 導電性高，使因電阻產生之焦耳熱量(joule heating) 降至最低，以避免墊功率的損失。
- (2) 熱傳導率低，用以防止因熱傳導太好造成熱梯度過小，而使冷熱兩端的溫度差不致因熱傳導而改變。
- (3) Seebeck 係數高，為使熱電有最大的轉換性能。

所以，欲尋找高 ZT 值熱電材料，就需先瞭解影響材料之電阻率、熱傳導係數和 Seebeck 係數等物理量，如何受晶胞震動與自由電子運動所影響之特性。而由圖 1-3<sup>11</sup> 中可以發現，最佳熱電材料的區域理論上應該會落在半導體的材料上。

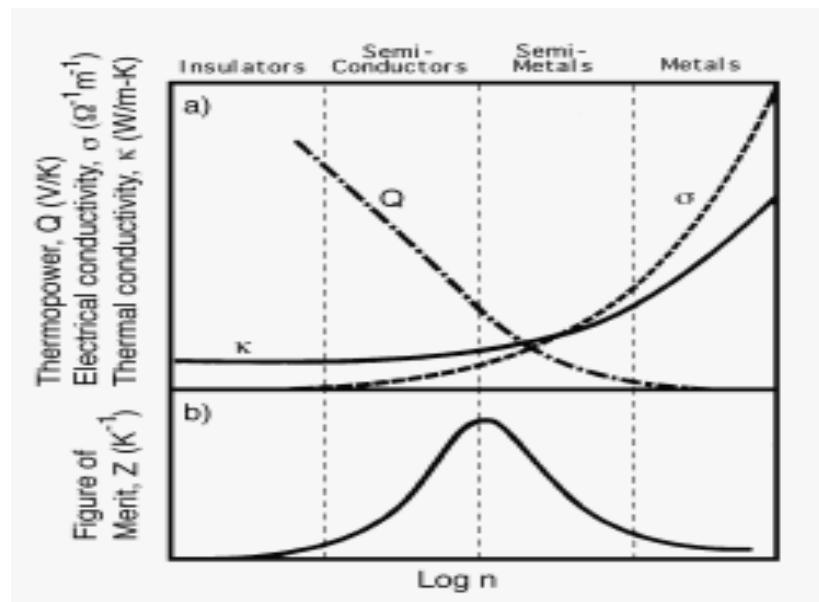


圖 1-3. 热傳導與電阻對優值之綜合影響

## 1-2. X-ray 結構分析

西元 1912 年德國學者勞允(Laue)博士發現 X-ray 的繞射現象，次年英國學者布拉格(W.L. Bragg)使用 X-ray 繞射方法獲得 NaCl 結晶之晶體結構後，X-ray 繞射方法已是測定晶體結構的重要方法之一。



### A. X-ray 的發現

西元 1895 年夏，德國物理教授欒琴(W.C. Röntgen)，在實驗中發現從陰極射線管中發出陰極射線後，其附近的氯鉑鋇晶體幕板上會出現螢光，他認為此螢光是由能穿過玻璃紙板及空氣的不明射線所造成，此射線可使氣體離子化甚至可使密封的底片感光，欒琴於是將此神秘射線命名為 X 射線(X-ray)。

### B. X-ray 產生：

X-rays 為波長約 1 埃(Å)的電磁波，它在光譜存在的範圍介於  $\gamma$ -ray 與紫外光之間，X-rays 是藉由具有高能量的帶電粒子(如電子使用 30,000V)撞擊靶材而產生，如此產生之 X-ray 光譜通常包含兩種組成，一部分為具

連續波長的連續 X 光帶亦稱為白光光譜(white radiation)<sup>12</sup>，另一部份則是具有固定或單一波長之輻射，對於前者所形成之光譜則稱為特性光譜(characteristic spectrum)(圖 1-4)。

白光光譜之形成由於高速電子減速或撞到標靶原子而停止下來，電子在這種非彈性碰撞的減速過程中會放出輻射，因這些碰撞可以許多不同的方式發生，故會形成連續之白光(white radiation)光譜。而高速電子與標靶之原子碰撞時，原子之內層電子被游離，原子外層之電子立即會掉入內層的電子空位，同時伴隨射出特徵 X-ray 即為特性光譜(characteristic spectrum)。

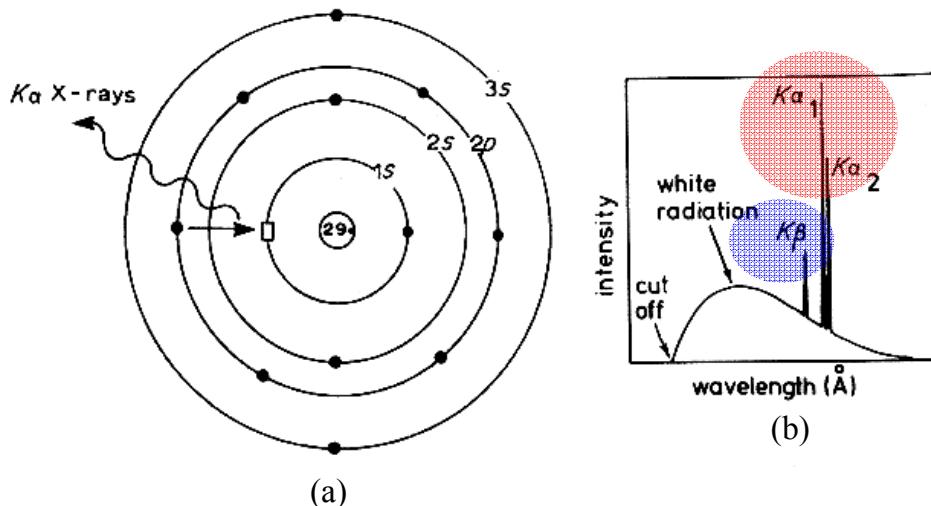


圖 1-4(a) Cu 之  $K\alpha$  X-ray 發生，此藉由 1S 電子游離而 2P 電子填入 1S 軌域而放出。(b) Cu 之 X-ray

### C. 粉末 X-ray 分析原理

繞射現象是當波碰到一系列有規則間格的障礙物時會發生繞射現象，尤其是在有散射能和間格與波長的大小相當時產生繞射的情形特別明顯。X 光是電磁輻射的一種形式，其具有高能量和短波長的特性，使得 X-光束撞擊一固體材料時，此 X-ray 一部份將會被位於光束路徑內的原子產生散射現象。

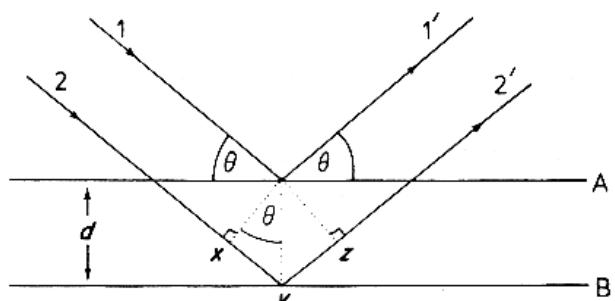
考慮兩個平行的原子平面 A-A' 和 B-B'，其具有相同  $h$ 、 $k$  和  $l$  米勒指數且由平面間距  $d_{hkl}$  所分開。現在假設一平行、波長為  $\lambda$  的 X-光束以  $\theta$  角射入此兩平面此原子平面產生繞射條件是

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

此方程式就是 X 光繞射原理中熟知得布拉格定律(Bragg's Law)(圖 1-5)，其中  $n$  為任意整數。

由於粉末樣品中由許多細小且方向雜亂顆粒所組成，每一粉末顆粒(或晶粒)為一晶體，因此會有各個方向雜亂的晶面，以保證某些顆粒有適當的方向，以便每一可能的結晶學平面都被繞射。

由於每一種化合物的構成原子、結晶構造與晶胞常數的不同，使得其晶面間的距離  $d(h,k,l)$  的數據便可以用來鑑定混合物之組成。因此，有一世界性之組織 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 收集世界上各研究單位所得的最新繞射分析結果，加以整理作成 data cards，每一種化合物一張，上面有化合物的化學式、結晶構造、晶胞常數、原子面間距離  $d(h,k,l)$  及其資料來源等。



$$xy = yz = d \sin \theta$$

Therefore,

$$xyz = 2d \sin \theta$$

$$xyz = n \lambda$$

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

圖 1-5 符合 Bragg's law 之繞射示意圖

## 1-2-1 晶體結構分析流程

X-ray 繞射是獲得晶體之重要方法，以下為從單晶樣品到最後得到結構模型之流程順序圖(圖 1-6)

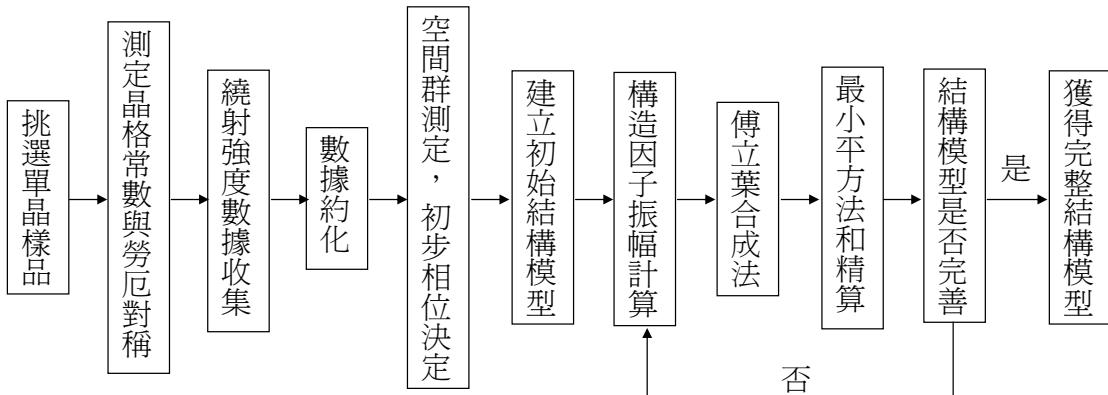


圖 1-6 從單晶樣品到最後構造模型流程圖

### 1. 繞射強度數據收集

在收集繞射數據前，須先測定晶胞常數(unit cell parameter)和判定勞厄對稱<sup>13,14</sup>(Laue symmetry)，晶胞常數包括晶胞之 a、b、c 三晶軸長與  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三軸之夾角，勞厄對稱又稱勞厄群，它為晶體之倒置晶胞的對稱性，包括晶胞型態(Lattice type)以及某些存在的螺旋對稱軸或滑移面。使用二維偵測器收集數據約需數小時至一天即可，而用二維偵測器收集數據主要有兩種方法：

A.擺盪法<sup>15</sup>(Oscillation Method)-固定偵測器，而將晶體作小幅度的擺盪，讓繞射點之繞射強度呈現在偵測器的一個圖像上。

B.固定法(Stationary Method)-收集數據時，對晶體作  $\omega$  掃描而不將晶體擺盪，如同用一維偵測器之  $\omega/2\theta$  掃描。

數據收集完成之後，在經由不同因子對繞射點作校正，一般來說有兩種校正：

A.吸收校正(absorption correction)-因 X-ray 通過晶體時被晶體吸收而

改變繞射點強度，此校正與 X-ray 波長、通過晶體之光程和晶體組成原子總類有關。

B. 強度衰減校正(radiation damage correction)-繞射點當強度因時間和晶體變化而改變，此校正可以一組繞射圖像做標準。

## 2. 數據約化

為了得到結構因子振幅實驗值，在得到繞射強度數據之後，須經過一些物理現象的校正：

A. 羅倫子校正 (L:Lorentz Correction) <sup>16</sup>-羅倫子校正為對繞射點通過愛華德球(Ewald sphere)停留時間校正，其與繞射點位置和通過愛華德球(Ewald sphere)的速率有關。

B. 偏極化校正 (P:Polarization Correction) -對入射光經晶體和單光器而造成繞射光偏極化，導致繞射點間相對強度改變而做的校正。

## 3. 傅立葉與電子密度解晶體結構

因晶體結構基本單位為晶胞，晶胞組織屬週期性。當晶體受 X-ray 繞射時，原子位置電子密度分布，沿晶胞面循週期性變化，而任何具週期性的性質均可由傅立葉函數表示，因此傅立葉函數最適合於解決複雜的晶體結構問題。

晶胞內位於 XYZ 位置之電子密度表為  $\rho(XYZ)$ ，我們可制訂一傅立葉函數，使每一項均代表電子密度之駐波，因任一層晶面可作為 X-ray 之反射面，以致每組駐波可散射 X-ray 使產生強度  $|F_{hkl}|^2$ 。平行  $hkl$  晶面之駐波可由傅立葉函數之一項代表，而結構因子  $F_{hkl}$  即為該項之係數。全部電子密度  $\rho(X,Y,Z)$  則涵括  $hkl$  所有值之總和：

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

將上式寫成三角函數與假定晶體結構中心對稱(Friedel's law)，上式可寫成：

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} F_{000} + 2 \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F_{hkl} \cos 2\pi(hj + ky + lz)$$

但任何繞射僅能量測到強度，即結構因子之絕對值，由上式可了解無法藉由 X-ray 偵知某一特定繞射之相位角，為了處理相位問題目前常用的兩種方法為利用派特森函數與直接法來解析。

#### A. 派特森(Patterson)函數解析複雜晶體結構之方法

1. 利用空間對稱元素：依據已知空間對稱性以及對稱元素(symmetry element)找出可能的原子對等點位置。

2. 利用重原子座標：若一晶胞中含有些重原子，則這些重原子之繞射能力必高於其它原子，同時重原子之結構因子亦必突出於其它原子。利用派特森函數找出這些重原子的位置，即可定出某些傅立葉函數中之相位，此方法非常適用於解析金屬氧化物之晶體結構。

#### B. 直接法

是利用晶體繞射之基本物理性質。因為空間中不會有負的電子密度，而且繞射點間之相位具有一定關係存在，利用此關係以及相對或然率可導出構造因子之相位，此方法常應用於各原子繞射能力相當之晶體。

#### 4. 使用最小平方法之精算(Least Squares Refinement)<sup>17,18</sup>

當獲得原子位置與熱參數即可算出理論之構造因子  $F_c$ ，再與實驗數據  $F_e$  作最小平方法精算。而精算結果是否的根據之一是吻合指數(R-indices) 精算常用的吻合指數如下：

$w$  是權重值(weight)，主要反應在精算過程中繞射點之權重大小，一

般以實驗值之精準度為依據，重要的是使用合理之權重值使精算過程順利收斂。

當精算過程收斂而獲得完整與合理之結構，其包含原子位置、熱參數、原子間距及夾角和最後精算結果之 R 值，將數據匯入繪圖軟體(如 ATOMS)中即呈現晶體原子之三度空間排列結構。

## 1-3 固態晶體合成

### 1-3-1 合成方法

目前有許多合成固態化合物的方法，有些固態化合物可以使用不同方法都可合成，而對於合成熱力學不穩定化合物時，則須較特別且困難之方法。固態化合物也能製成不同型態，如纖維狀、薄膜、陶瓷、粉末、奈米粒子和單晶…等，因此選擇適當方法來合成是相當重要的，以下列出一些常見合成方法：

#### 1. 固態燒結法 (solid state method)<sup>19,20</sup>

固態燒結法為在高溫條件下，以所需比例混合元素或金屬氧化物等為起始物進行反應。此方法簡單且方便，但產物的形狀粒徑與均勻度皆不易控制為主要缺點，本篇論文之化合物合成方式，為真空封管固態燒結法，與傳統固態燒結法差別在於反應環境條件不同，真空封管固態燒結法將反應物封存於抽真空之石英管中，因此反應過程中皆在無氧狀態下因此可解決反應物或生成物與氧反應之問題。

#### 2. Solvothermal 法<sup>21,22</sup>

Solvothermal 法之主要原理在於利用溶劑因高溫、高壓條件而達到臨界點時，對固體物質的溶解度會增加，來達到加速反應進行的效果。它提供了製備一維奈米材料一條新途徑，在典型的反應中，前驅物連同鉗合劑一起被加入壓力釜中，奈米線伴隨著溫度、壓力的升高而成長。利用 solvothermal 方法製備奈米線材的優勢在於許多的材料在溫度和壓力達

臨界點時皆可溶解，因此 solvothermal 法可以適用於固體材料之奈米材料製備。

### 3.水熱法 (hydrothermal method)<sup>23</sup>

此法之反應環境及方法類似於 solvothermal 法，因此此法可說是由水熱法衍生出現的方法；相較於 solvothermal 法，水熱法最大之優點在於以水為主要溶劑，因此較環保，對自然環境之危害較小。水熱法早期被用來合成多孔隙固態材料為主，在密封加熱的反應條件下，增加固態材料對水溶液的溶解度，而緩慢成長出固態材料。最近水熱法也成為製備奈米材料常用的方法之一，然而此法應用於一維材料之結果並不理想，所得產品普遍出現粒徑分佈不一以及不易小於 sub-100 nm 之問題。目前此領域之部分研究工作即在於改良水熱法條件，以期得到粒徑適當且分佈均勻之產物。

### 4.溶膠-凝膠法 (sol-gel method)<sup>24</sup>

在近來的陶瓷製程中，溶膠-凝膠法 (sol-gel method) 廣泛地使用於各式氧化物材料的製備上。溶膠-凝膠法係將前驅物，通常為金屬烷氧化物溶於含水的溶劑中，使之進行水解與縮合反應得到膠體或沉澱物；或是使用水溶性的金屬鹽類，將其溶於水中進行水解。爾後加入含羥基 ( $\text{OH}^-$ ) 或可釋出羥基的化合物，以改變溶液之 pH 值，強迫使之產生沉澱物。所得之膠體或沉澱物，再經過清洗、乾燥、鍛燒等步驟，即得金屬氧化物粉體或一體成型塊材；或經由塗佈方式先製成薄膜，再經乾燥，鍛燒而得金屬氧化物薄膜。使用溶膠-凝膠法的優點包括：(a)起始反應物是分子級的，能夠製備顆粒較小且較均勻的氧化物材料；(b)比起傳統製程，可以在較低的溫度條件下製備；(c)可以控制所得氧化物之孔隙度；(d)容易製成不同形式，如塊材、薄膜、纖維、單一大小的粉末。。但缺點

是在製程中所引入的離子不易完全去除，必須使用大量的去離子水清洗，否則這些離子會影響成品性質，且本較高不利於商業化量產。

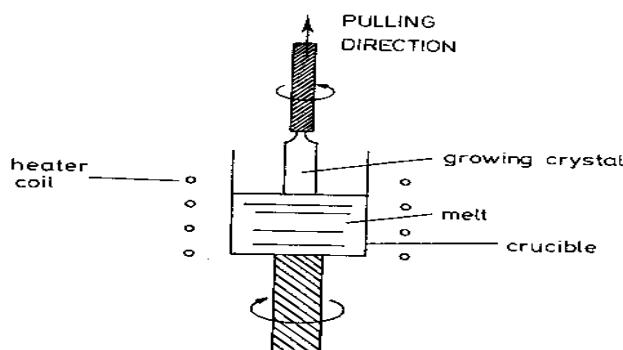
## 5. 電弧熔煉 (Arc Melting) <sup>25</sup>

電弧的引發，是藉兩電極的短暫接觸，在惰性氣體環境中使電極間隙的氣體游離導電。電弧一經引發，即能因間隙氣體的熱離子及來自電極所供應的電子與離子而自行維持。電弧的溫度高低與電流大小，所使用的氣體種類及壓力大小有關。金屬混合物藉由電弧融熔，最後形成鉢子形狀的合金。由於樣品在縱橫兩方向上，都存在溫度梯度的狀況，故導致產物的不均相。在惰性氣體環境中放電，可以使試樣氧化問題降到最低及延長電極壽命。

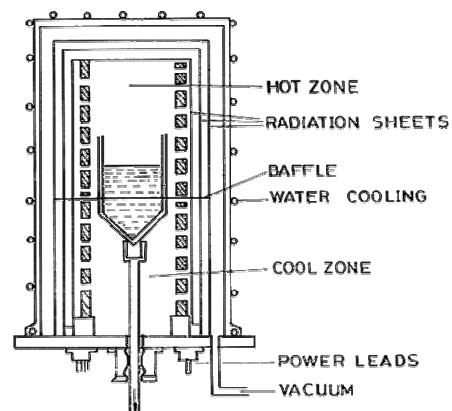
### 1-3-2 長晶方法

#### 1. 柴式長晶法(Czochralski method)<sup>26,27</sup>

將結晶素材放置在以石墨、石英、氮化硼或白金製成的坩堝內，經由電阻加熱或高頻感應加熱等方式，使材料加以熔解且保持在較熔點稍高的溫度，再將單晶的晶種，浸泡在該溶液待充分適應後，緩慢拉起，形成具有晶種方位排列之較大圓柱狀單結晶方法(圖1-7a)。已形成之結晶因和容器沒有接觸，因此不會受到機械應力，可獲得較為良質之結晶。



(a)



(b)

圖 1-7 上圖(a)為柴式長晶法，(b)為布里奇曼法。

## 2. 布里奇曼法 (Bridgman method) <sup>28-30</sup>

讓反應條件處於一溫度梯度下，晶體會在較冷之一端形成，晶體成長受溫度梯度和坩堝移動速率影響。提高溫度梯度、降低坩堝移動速率均能形成較優良之晶體(圖 1-7b)。

## 3. 助熔劑法 (Flux method) <sup>31-33</sup>

在進行固態燒結反應時，常因反應物的熔點或反應溫度較高無法獲得較好的晶體，故於反應中添加無機鹽類或熔點較低的物質(如碘)以降低反應溫度而在低溫狀態得到較好的晶體。

## 4. 火焰法(Verneuil flame fusion method)

1902 年，法國的 Verneuil 教授發明了火焰法(Flame Fusion Method)，這是第一個能將高熔點之氧化物結晶成長之方法，他是第一位成功以這個方法合成紅寶石，也是第一位成功合成能成為珠寶用的紅寶石(圖 1 -8)。

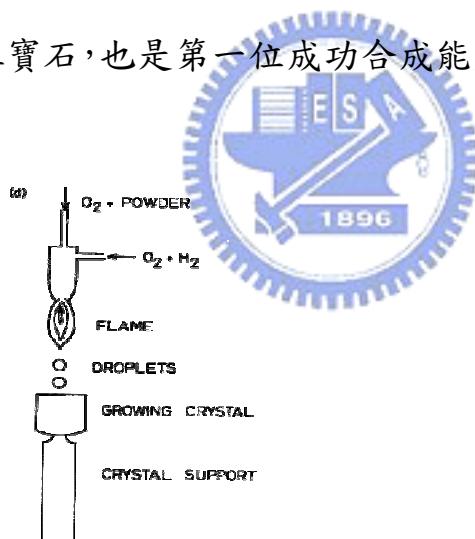


圖 1-8 左圖為火焰法法

## 1-4. 理論計算與能帶分析

電子能帶結構及總能量的物理基本原理計算方法大致可以分成三類。一是虛位能 (Pseudopotential) <sup>34</sup> 方法，二是虛波函數 (Pseudofunetion, PSF) <sup>35</sup> 方法，三是線性原子球軌道模型 (Linear Muffin-Tin Orbitals)。

### 1-4-1 虛位能 (Pseudopotential) 法，或稱為電子數守恆虛位能方法

(Norm-conserving pseudopotential method)。

此方法以基礎波函數的選用不同，可分成波向量空間及實際空間兩方法，前者的基礎波函數是平面波而後者的是具虛位能之虛原子的球面波。第二類是應用安德森 (O.K.Andersen) 之線性理論 (Linear Theory) 的方法。在以數值方法解薛丁格微分方程式時，波函數的解決定於所測試的能量。此測試的能量必須一再的調整，非常耗時間。線性理論是將波函數相對一個能量參數展開成泰勒級數至一次項 (線性項)。這樣只需針對能量參數解波函數及波函數相對能量微分的導來式解波函數。這兩個函數經證明是線性獨立的，因此薛丁格方程式的一般解 是這兩個線性獨立函數的線性和。此能量參數可選擇為電子能帶的平均值。這類方法有一線性的調適平面波 (Linear Augmented Plane Wave, LAPW) 方法。顧名思義，此方法以平面波為基礎波函數。



#### 1-4-2 虛波函數 (Pseudofunction, PSF) 方法

此方法類似 LMTO 方法，但除了球面漢克爾函數的基礎波函數外，多一組球面紐曼函數 (Spherical Neuman function) 的基礎波函數。球面紐曼函數是波狀的，用以描述能量比原子間位能高的電子狀態。這是比 LMTO 的較完整的一組基礎波函數，因為球面漢克爾函數只對應能量比原子間位能低的電子狀態。

#### 1-4-3 線性原子球軌道模型 (Linear Muffin-Tin Orbitals, LMTO)

此方法為本實驗採用之方法。這個方法使用原子球軌道為基礎波函數。這種軌道波函數在原子球外是球面漢克爾函數，這是指數函數下降的函數。但應用於大塊結晶及表面時，指數函數的參數選為零。這樣可以大量利用數學的推導使計算變的簡單及快速。Miffin-Tin 為烘烤杯型蛋糕所用的模子，上面有不互相重疊的圓形凹槽，故以其指互不重疊之原

子圓球模型。計算時假設所有原子硬球模型之位能為中心對稱，以平均位能來描述各原子的電子結構的並定義為零點能，再以零點能重定各原子之位能，以此成為原子球模型位能。這個方法有一個更簡化的方法稱為原子球近似法(Atomic Sphere Approximation, ASA)。在此簡化方法，原子球可以重疊以避免原子球間(Interstitial)困難計算的區域。(圖 1-9)。

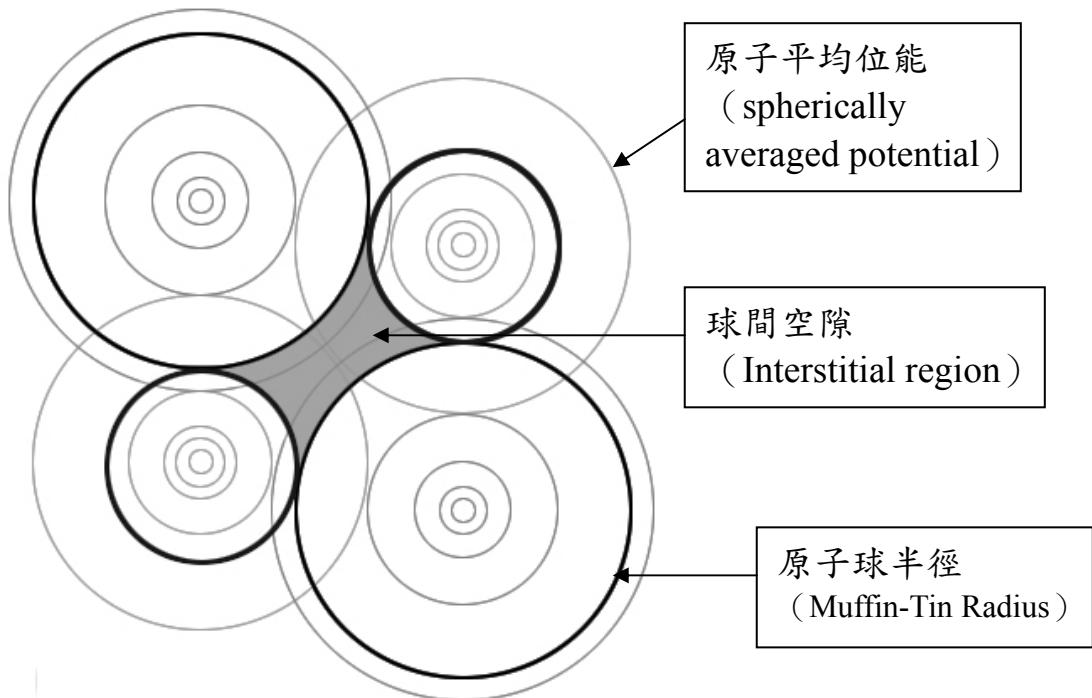


圖 1-9 硬球模型示意圖

依理論計算結果所得之分析圖譜分為能帶結構 (Band Structure) 圖、能態密度 (Density of State, DOS) 圖、晶體電子軌域漢米爾頓方程分佈 (Crystal Orbital Hamilton Population, COHP) 圖等三種。

能帶結構 (Band Structure) 圖(圖 1-10)中，X 軸各位置代號為倒序空間向量，不同軌域之間的各方向鍵結關係以各曲線表示。

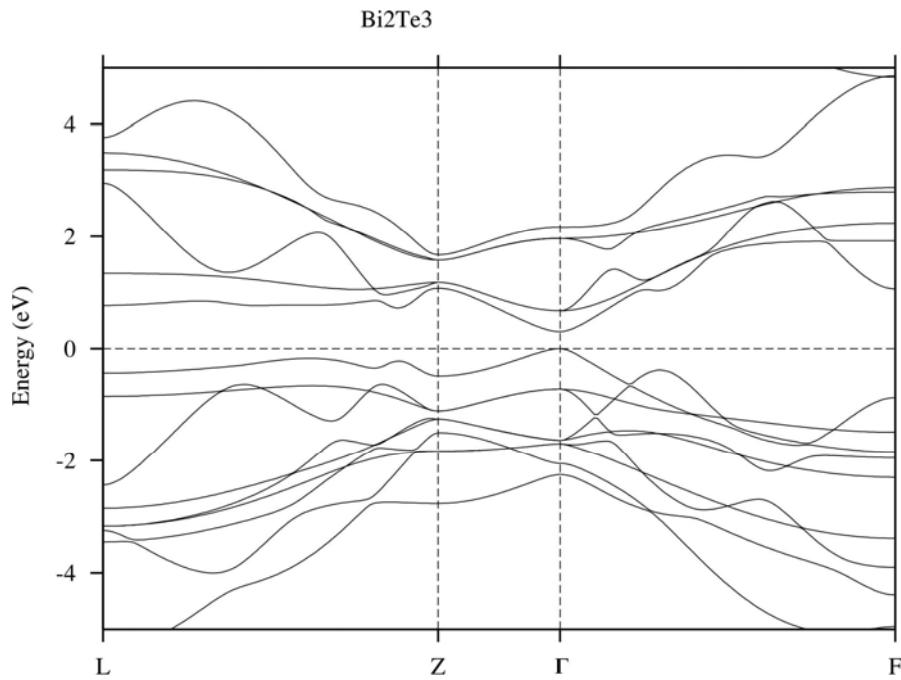


圖 1-10  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  能態密度圖

能態密度 (Density of State, DOS) 為單位能量範圍內含有的能階數目，因此可由 DOS 圖可以計算能階的數目。電子由能量低的位置開始填入，而電子所填到的最高位置稱做為(Fermi level)。

晶體電子軌域漢米爾頓方程分佈 (Crystal Orbital Hamilton Population, COHP) 圖，以『orbital pair contribution』的觀點可看出不同軌域間之鍵結。

## 第二章 文獻回顧與研究動機

1911 年 Broniewski 等學者第一個探討含 Bi 之 Bi-Pb, Bi-Cd, Bi-Sn 等二元合金熱電性質<sup>36</sup>。

1956年 Sinani, S. S.和 Gordyakova, G. N.學者研究摻雜不同物質之  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  固溶體之熱電性質，摻入鹵素或鹵化物以產生 negative current carriers，摻雜 CuBi 有最佳傳輸效率，並且藉由摻入 Bi、Pb、Sn、In、Cd 或 Na 時得到 N 型半導體，而摻 Cu、Ag、I 則得到 P 型半導體<sup>37</sup>。

1960年 Heikes, Robert R.和 Johnston, Wm D.學者以 mixed-valence transition-metal chalcogenide 摻雜 Li 或 Al 來得到高的熱電優質(具低電阻與低的導熱度)。

1963年 Lainer, D. I.和 Khavricheva, V. P.等學者使用 Bi-Te-Se 合金，以參雜方式製成在 700 - 20°C 範圍內穩定 n-type 之半導體，應用在冷凍裝置中的熱電偶溫度計<sup>38</sup>。

1984年 Silberstein, R. P.和 Larson, D. J., Jr. 等學者研究 Bi/MnBi 合金使用於溫度測量因溫差而產生電流時，它的 Peltier、Thomson 和 Joule heats 三種效應的競爭，並且研究 Bi/MnBi 合金發生的快速 melt-back 情形<sup>39</sup>。

1997年 Sabo, E. P.和 Shvngiradze, R. R.對於  $(\text{Sb}, \text{Bi})_2(\text{Te}, \text{Se})_{3+x}$  合金分別摻雜 Pb 和 Cl 製成 p-type 和 n-type 之半導體，並以不同的加熱條件來改變熱電性質<sup>40</sup>。

2004年 Hsu, Kuei-Fang 和 Kanatzidis, Mercouri G. 等學者發現一新穎材料  $\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$ ，他的結構很簡單是屬於 NaCl 結構，其中 Ag、Pb、Sb 填入 Na 位置，Te 佔據 Cl 之格位，他有狹窄的能隙相為 0.26eV，當以 Bi 部分取代 Ag 時，可在 300K 有最佳 power factor<sup>41</sup>。

2004年 Chung, Duck Young 和 Kanatzidis, Mercouri G. 等學者使用

$\text{Cs/Bi}_2\text{Te}_3$ 合成新化合物 $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ ，並研究各種不同的摻雜影響，此化合物在低於室溫下有不錯之ZT值，再225K時ZT可達0.82，最大之power factor是在151K時達 $51.5\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ <sup>42</sup>。

熱電發電與熱電冷卻已在科技及工業界應用約四十年，因具有質輕、體積小、無機械耗損之優良特性，目前已被廣泛使用於太空探索之能源供應裝置。並且在運作時無聲、不需冷媒之特性，使得熱電材料系統更被視為可取代傳統嘈雜龐大冷卻系統之新穎材料。但因目前發現之熱電材料仍有能量轉換效能太低，熱穩定性不足等缺點，使其還無法在商業上有廣泛的應用。

綜合導電度、導熱度與 Seebeck 係數影響，熱電材料以半導體為較具潛力之新穎材料。目前  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  為最常用之基本材料，它 ZT 值在室溫因為 1 左右，在熱電材料中屬於相當良好的材料，因此本論文的研究方向是以鉍為主體，希望加入鹼土族、過渡、主族元素與 VIA 族元素，使用真空固態法合成新化合物，配合上各種物性之測量，希望能發現具熱電潛力之新材料，再利用 LMTO 理論計算，了解新化合物的鍵結與電子軌域性質，以其做為實驗上之參考，而發現控制製造 n-typen 半導體或 p-typen 半導體之方法。