

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

含錫之新穎熱電材料的合成與分析

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric
Materials contain Tin.

指導教授：李積琛 博士

研究生：陳奎伯

中華民國九十三年七月

含錫之新穎熱電材料的合成與分析

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric Materials contain Tin.

研究生：陳奎伯
指導教授：李積琛 博士

Student : Kuei-Bo Chen
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.

中華民國九十三年七月

含錫之新穎熱電材料的合成與分析

學生：陳奎伯

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所 碩士班

摘 要

本論文中主要在兩種不同的系統中發現三種新化合物，並對三種化合物做了結構與物性的分析。第一個系統為含 Ta、Sn、Se 的三元化合物，其合成溫度為 1223K，得到一銀灰色的針狀化合物，反應的比例為 Ta：Sn：Se=1：1：4，為一針狀化合物，推測可能與 TaSe₃ 有相似的結構，由調控 Sn 的含量可以確定 Sn 在此化合物中扮演一個特別的角色，結構上的分析仍在進行中，初步得到一個 monoclinic 的結構，可能的單位晶格為 $a=12.130(3) \text{ \AA}$, $b=3.510(1) \text{ \AA}$, $c=24.620(7) \text{ \AA}$, $\beta=100.7(2)^\circ$, $V=1030.7(4) \text{ \AA}^3$ ；第二個系統為 Sn-Bi-Se 之三元化合物，反應溫度在 1073K，其晶系為 monoclinic，空間群為 P2₁/c，單位晶格為： $a=31.393(9) \text{ \AA}$, $b=4.1622(1) \text{ \AA}$, $c=32.067(9) \text{ \AA}$, $\beta=117.68^\circ$, $Z=4$, $V=3710.4(2) \text{ \AA}^3$, $R1/wR2=0.124/0.327$ ，其結構包含新穎之層狀結構；第三個系統為 AgSnBi₃S₆ 之四元化合物，其合成溫度為 1073K，其晶系為 orthorhombic，空間群為 Pna2₁， $a=20.086(1) \text{ \AA}$, $b=13.310(7) \text{ \AA}$, $c=4.054(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z=4$, $V=1083.7(1) \text{ \AA}^3$, $R1/wR2=0.037/0.107$ ，此結構與 Ag-Pb-Bi-S 有相同之層狀結構單元，AgSnBi₃S₆ 之 Seebeck 係數在 580K 為 -175 μ V/K，相關化合物 AgPbBi₃S₆ 之 Seebeck 係數在 580K 則為 -900 μ V/K。

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric Materials Contain Tin.

Student : Kuei-Bo Chen

Adviser : Dr. Chi-Shen Lee (李積琛)*

Department of Applied Chemistry, Nation Chiao Tung University,
Hsinchu(300), Taiwan

In this report, three new ternary and quaternary compounds were synthesized and characterized.

I : The new ternary chalcogenide was synthesized by tantalum, tin and selenium in 1:1:4 ratio. Preliminary results of this study indicate that the Sn element played an important role in the formation of the needle shape compound. The color is silver gray and looks like hair. The structure analysis is in progress.

II : $\text{Sn}_x\text{Bi}_y\text{Se}_z$ system : this compound is synthesized by initial composition of “ $\text{Sn}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ” at 1073K. The structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. Preliminary result reveals a possible formula of $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{37}$, which is a new compound with novel layer structure. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=31.393(9)$ Å, $b=4.1622(1)$ Å, $c=32.067(9)$ Å, $\beta=117.68^\circ$, $Z=4$, $V=3710.4(2)$ Å³, and the final R values is $R1/wR2=0.124/0.327$.

III : The $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ compound was synthesized by composition “ $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ ” at 1073K. The single crystal structure analysis reveals that the Ag-Sn-Bi-S is isostructure to the mineral $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$. The structure was determined by single-crystal X-ray diffraction and the compound crystallizes in the orthorhombic space group $\text{Pna}2_1$ with $a=20.086(1)$ Å, $b=13.310(7)$ Å, $c=4.054(2)$ Å, $Z=3$, $V=1083.7(1)$ Å³, and the final R values is $R1/wR2=0.037/0.107$. The Seebeck coefficient of $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ and the isostructure compound $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ at 580K can reach to $-175\mu\text{V/K}$ and $-900\mu\text{V/K}$ respectively.

誌 謝

兩年的時間真的很快，一眨眼碩士生活即將結束，這兩年的生活宛如一齣高潮迭起的電影。現在想起開心的往事，還是會忍不住會心一笑，至於悲傷挫折的情景也能一笑置之，無論如何這些都是拼湊出這篇論文不可或缺的元素。

首先要感謝 陳月枝 老師實驗室的成員，亞玄學長、振泰學長、小建、威佑、坤展、蕙筠、茂峰和逸婷，辛苦的生活有你們的笑容讓我開懷不少，學長們的教導，同儕間的討論讓我對分析化學這個領域有更新的體悟。特別感謝亞玄學長，不知多少個夜晚與你共度，暢談人生的道理，沮喪的時候有你在旁開導，陪我難過，幫我想辦法，真的非常謝謝你！

非常感謝 李積琛 老師在我失意的時候，指引我踏上一條全新的路，讓我對於無機領域有更完整的認知，我所遭遇的問題更是不遺餘力的指導，讓我不論是在實驗或人生的價值上有更寬廣、更多元的思考空間，由衷的感謝老師的諄諄教誨。也要感謝 許火順 老師、陳登銘 老師對此論文的指導，才能讓我瞭解到論文中不足的地方，使得本論文更充實。在實驗室裡，最先到要謝謝的是翊媚，以最快的方式教我最基本的無機概念，讓我能在最短的時間內上手；而明芳，跟我一起衝刺實驗、研究討論實驗的技術，交換彼此的實驗心得，一起成長；另外，明誠、文亨、冠程、靜宜和芳卿，讓我能在歡樂的氣氛中，和樂的環境下學習；當然還有朝翔、偉印、聖豐、千惠等學弟妹的加入，為實驗生活的點點滴滴增添了豐富的色彩，這些都是能完成此篇論文的要素。感謝我的老朋友，建源、文亨、建呈，雖然大學畢業後聯絡機會變少，但我還是可以感受到你們對我的關心。

最後，不忘感謝我的家人無條件的為我付出，不管在經濟上還是精神上，對我來說都是相當重要的，尤其是母親對我的關愛已不是用筆墨所能表達我對她的感謝；此外還要特別謝謝子怡，陪伴在我身旁支持、關心著我，在我喪志的時候鼓勵我，扶持著我走完碩士的路。

我深信，帶著我對大家的感謝及大家對我的支持，可以讓我更堅強的面對未來的種種挑戰。僅以此論文獻給所有我關心及關心我的人。



目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	V
圖表目錄	VIII

壹、緒論	1
一、熱電材料介紹與研究動機	1
1-1 熱電材料的發展史	4
1-2 熱電效應	5
1-2-1 Seebeck 效應	5
1-2-2 Peltier 效應	6
1-2-3 Thomson 效應	7
1-3 熱電優值	7
1-3-1 晶格振動之量子化與聲子	9
1-3-2 熱傳導現象	10
1-4 固態系統之熱電材料	11
1-4-1 The Skutterudite 系統	11
1-4-2 The clathrates (籠狀化合物)	13
1-5 熱電材料的優缺點與未來展望	15
二、X-ray 簡介與結構分析	17
2-1 X-ray 的產生	17

2-2 X-ray 繞射	18
2-3 數據的收集	19
2-3-1 照相法	20
2-3-2 粉末繞射法	21
2-3-3 圖譜的比對	22
2-4 晶體結構分析流程	23
2-4-1 晶格常數與勞厄對稱	23
2-4-2 數據約化	24
2-4-3 傅立葉與電子密度解晶體結構	25
2-4-4 最小平方法之精算	27
2-5 合成方法：	27
2-5-1 固態燒結法 (solid state method)	28
2-5-2 水熱法 (hydrothermal method)	29
2-5-3 溶膠-凝膠法 (sol-gel method)	29
2-6 長晶方法：	29
2-6-1 布里奇曼法(Bridgman method)	29
2-6-2 柴式長晶法(Czochralski method)	30
2-6-3 助熔劑法(Flux method)	30
2-6-4 火焰法(Verneuil flame fusion method)	31
2-6-5 電弧熔煉 (Arc Melting)	31
貳、 實驗	32
一、 實驗藥品及器材	32
二、 實驗儀器	33
三、 實驗步驟與流程	33

3-1 化合物之合成	33
3-1-1 合成.....	33
3-1-2 長晶.....	34
3-2 單晶之結構分析	35
3-3 材料特性之測量	36
3-3-1 物性測量.....	36
參、 結果與討論.....	37
一、 M-Sn-X 三元系統：	37
二、 TM-Sn-X 三元系統：	37
2-1 Ta-Sn-Se 三元系統.....	37
三、 TM-Sn-M-X 四元系統：	40
3-1 Bi-Sn-Se 三元系統.....	40
3-1-1 Bi-Sn-Se 晶體結構分析.....	40
3-1-2 Bi-Sn-Se 系統純化.....	47
3-2 Ag-Sn-Bi-S 四元系統.....	50
3-2-1 Ag- Sn-Bi-S 系統晶體結構分析.....	50
3-2-2 Ag- Sn-Bi-S 系統純化.....	58
3-2-2 Ag- Sn-Bi-S 系統物性測量.....	60
肆、 結論.....	61
伍、反應列表：	63
參考文獻：	68

圖表目錄

表 1、 $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{37}$ 晶體數據與精算誤差	41
表 2、 $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{37}$ 原子位置與熱參數	42
表 3、 $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{37}$ 各陽離子原子與陰離子之鍵長	43
表 4、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 晶體數據與精算誤差	51
表 5、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 原子位置與熱參數	52
表 6、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 各陽離子原子與陰離子之鍵長	53
表 7、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 各原子之非均相震動參數	52
表 8、選擇 C-center 之模型消光條件	56
圖 1、左為熱電產生器，右為熱電致冷	1
圖 2、熱電和相關研究之時間表	5
圖 3、Seebeck 效應示意圖	5
圖 4、熱傳導與電阻對優值之綜合影響	8
圖 5、兩個聲子碰撞產生第三個不同的聲子	9
圖 6、Umklapp process 其作用後的聲子其 k 值大於 π/a ，事實上 聲子 3 相等於在 3' 上的位置。	10
圖 7、 CoAs_3 的結構示意圖	11
圖 8、Skutterudite 間的空隙	12
圖 9、 $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的熱傳導係數 $x=0.05, 0.23$ ， CoSb_3 的單晶、 $\text{La}_{0.9}$	

$\text{Co}_4\text{Sn}_3\text{Sb}_9, \text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (標示 Ce), $\text{Tl}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (標示 Tl)	12
圖 10、ZT 值對溫度之表現	13
圖 11、兩種籠狀化合物，一是由 46 顆原子所組成的籠子；另一種是由 136 顆原子所組成的籠子。	14
圖 12、填入不同的原子造成晶格熱傳導係數的改變。	14
圖 13、 Bi_2Te_3 的 Seebeck 係數	15
圖 14、(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	18
圖 15、符合 Bragg's law 之繞射示意圖	19
圖 16、繞射圓錐的形成	20
圖 17、Debye-scherrer 照相機	20
圖 18、Debye-scherrer 照相機	21
圖 19、粉末繞射儀	22
圖 20、從單晶樣品到最後構造模型流程圖	23
圖 21、柴式長晶法	30
圖 22、布里奇曼法	30
圖 23、火焰法	31
圖 24、" TaSnSe_4 " 實驗產物之 SEM 圖	38
圖 25、 TaSe_3 之結構	38

圖 26、”TaSnSe ₄ ”、TaSe ₃ 實驗產物與理論計算之比較	38
圖 27、”NbSnSe ₄ ”、NbSe ₃ 實驗產物與理論計算之比較	38
圖 28、Ta-Sn-Se 系統中 Sn 含量不同之產物 XRD 繞射圖譜	39
圖 29、Ta(Nb)Se ₃ 和 Ta(Nb)-Sn-Se 四種化合物之 TGA 比較	39
圖 30、Bi ₁₈ Sn ₁₀ Se ₃₇ 之透視圖	44
圖 31、2003 年 CsSnBi ₉ Se ₁₅ 之結構	44
圖 32、NaCl ¹⁰⁰ distorted 結構	44
圖 33、Bi ₂ Te ₃ (NaCl ¹¹¹) 結構	44
圖 34、K ₂ Bi ₈ Se ₁₃ 之結構	45
圖 35、SnSb ₂ Se ₄ 之結構	45
圖 36、Bi ₁₈ Sn ₁₀ Se ₃₇ 的部分鍵結	46
圖 37、(a) Bi ₅ Sn ₆ Se ₁₄ 的圖譜，(b)理論計算的圖譜，(c) Bi ₁₈ Sn ₁₀ Se ₃₇ 的實驗圖譜。	48
圖 38、(a)、(b)、(c)為 Bi _{18.13} Sn _{9.81} Se ₃₇ 、Bi _{16.65} Sn _{11.47} Se ₃₇ 、 Bi _{17.02} Sn _{11.47} Se ₃₇ ，燒結至 800°C 12 小時後急速降溫的圖譜	48
圖 39、Bi ₁₈ Sn ₁₀ Se ₃₇ 800°C 12 小時的熱差分析(DTA)實驗	49
圖 40、AgSnBi ₃ S ₆ 之 Pna2 ₁ 結構	54
圖 41、AgPbBi ₃ S ₆ 之 Cmcm 結構	54
圖 42、AgPbSb ₃ S ₆ 之 Pn2 ₁ a 結構	55

圖 43、上圖為 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之理論計算粉末圖譜，下圖為 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之理論計算粉末圖譜。.....	56
圖 44、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之鍵結說明.....	57
圖 45、(a)為 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 的燒結結果；(b)為 AgBi_3S_5 之理論計算 圖譜；(c)為 SnS_2 之理論計算圖譜.....	58
圖 46、(a)為 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 的燒結結果；(b)為 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之理論 計算圖譜；(c)為 SnS 之理論計算圖譜.....	59
圖 47、 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 熱差分析儀結果.....	59
圖 48、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之 Seebeck 係數測量.....	60
圖 49、 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之 Seebeck 係數測量.....	60



壹、緒論

一、熱電材料介紹與研究動機：

在現代人的日常生活中，電器用品已是不可或缺的必需品，包括冰箱、冷氣等等已存在我們生活的各處，但是此類裝置所造成的環保問題也非常的嚴重，其壓縮機所使用的冷煤，已經成為破壞臭氧或引起溫室效應的元兇。然而到目前為止，並沒有一個有效又經濟實惠的方法可以徹底改善這個危機。要挽救地球，也許可以考慮新的冷凍技術，其實壓縮機並非冷凍的唯一方法，利用熱電效應來設計冷熱器也可達到冷卻的效果，目前已廣泛使用於各方面，如熱電小冰箱、CPU 散熱片等等。

熱電材料(thermoelectric materials)是一種能將電能與熱能交互轉換的材料。其熱電產生器(thermoelectric generators)可把熱能直接轉換成位能；熱電致冷器卻可利用電力將熱帶走，以達到冷卻的效果。其裝置如圖 1 所示^[1]。因此熱電材料不但具有可以取代壓縮機的潛力，更可以藉由冷熱差所產生電力的方式來獲得而產生。

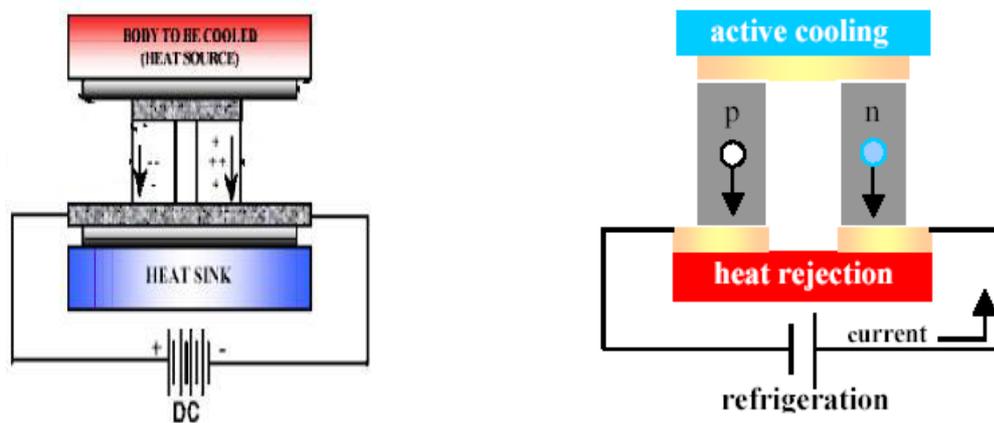


圖 1、左為熱電產生器，右為熱電致冷

熱電材料隨著環保觀念的抬頭逐漸受到重視，熱電產生器可以利用發電廠或工業鍋爐的廢熱回收發電，甚至可以利用地熱發電^[2]。除了一般

的用途外，熱電產生器亦可用星際上太空站的動力來源，1961 年美國的人造衛星升空計畫中便利用放射性同位素做熱源之熱電發電系統^[1]。不過目前以熱電材料所製造的各種商業化產品，其最大的缺點就是效能不夠高，價格偏貴，不足以取代現今電器的使用，因此如何提高熱電材料的工作效率為必須解決的最大課題。

近年來熱電材料(thermoelectric materials)的研究日新月益，自從半導體 Bi_2Te_3 被發掘應用後更確信了未來熱電材料取代現今冷卻系統的潛力。這種熱電系統在通上電源之後，冷端的熱量被移到熱端，導致冷端溫度降低熱端溫度升高。若將此類研究利用 P 型 N 型半導體結合在一起並通電，接合部會發生吸熱。此效果為可逆性，電流方向相反的話，吸熱面就會相反。但是這種半導體的熱電效能偏小，因此價格與體積方面都比較高。除此之外，不僅需要 N 型和 P 型半導體特性，還要根據摻入的雜質改變半導體的溫差電動勢率，導電率和導熱率使這種特殊半導體能滿足致冷的材料。目前商業化常用材料是以碲化鉍為基體的三元固態合金，其中 P 型是 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ ，N 型是 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ 。這項研究尚在起步階段，理論與實務皆有很大的研究空間。

本論文的研究方向主要是以錫為主體，因在市場上錫的價格較低，使用上較普及，而且以錫為助熔劑或以錫當熱電材料主體的研究也有非常多的文獻，因此利用固態燒結法合成含錫金屬化合物(intermetallic compound)、熱電材料(thermoelectric material)，探討不同的反應條件下對化合物的結構與物性測量。利用單晶或粉末 X 光繞射分析物質的結構，使用不同的物性測量，來瞭解元素組成對材料結構及物性的影響。並期望使用能帶結構的理論計算(band structure calculation)研究固態結晶化合物的電子構造，探討組成原子在結構中的位置與物理、化學性質的關係，

幫助進一步推測新的實驗方向，以利於開發不同性質且具有特殊功能的新材料。

目前含錫之熱電相關文獻如下：

1909年德國科學家 Cermak、Paul 首先研究錫、鉛、汞、鎳等物由固態轉液態之熱電效應變化，此為含錫化合物中最早測量熱電性質之文獻^[3]。

1958年Abrikosov, N. Kh Vasserman, A. M. Poretskaya, L. V發現 SnTe-GeTe的系統，研究並測量相關特性，但對於熱電效應並沒有非常突出的表現^[4]。

1963年Machonis, Alvin A.、Cadoff, Irving B. 等人發現PbTe-SnTe不同比例的合金，其中Pb的含量或Te的含量改變時，半導體會有n-type與p-type上的改變，而整體合金的穩定度也會隨著PbTe-SnTe的改變而有所不同^[5]。

1966年Abdullaev, G. B.等人研究SnFe的性質，在SnFe中摻加LaFe，以期能得到較好的電動勢，實驗結果發現，當含有0.02%的LaFe時，可達到最大的電動勢^[6]。

1967年Zhilik, K. K.製作Sn的薄膜，利用控制薄膜的厚度量觀察對Peltier和Thomson效應的影響。結果發現，較薄的薄膜Thomson效應是正值，較厚的是負值，改變厚薄對Peltier效應影響不大^[7]。

至此之後的三十年間，含Sn的化合物在熱電方面的應用似乎沒有明顯的突破，直到1992年後，PGEC(phonon-glass electron-crystal)被提出後，含Sn的化合物才再次有了新的發展。

2000年G.S.Nolas等人研究Skutterudites的特性，用錫來填充 CoSb₃中的空隙，從中發現當Sn摻入時會變成n-type的材料，當完全沒有Sn時為p-type的材料，且結構空隙中填充Sn明顯降低了晶格的熱傳導係數，有助

於優值的提升^[8]。

2001年Kammler D. R.等人將 $Cd_{1+x}In_{2-2x}Sn_xO_4$ 製成薄膜與塊狀兩種形式，當x的含量由小變大時，薄膜的能隙由小變大，塊狀的能隙由大變小，進而影響熱電優值的好壞^[9]。

2001年Mercouri G. Kanatzidis等人提出了一系列 $A_{1+x}M_{4-2x}M'_{7+x}Se_{15}$ (A=K,Pb; M=Pb,Sn; M'=Bi,Sb)等固態四元化合物，也對其物理特性有詳細的量測^[10]。

2002年Zhu, P. W.等人在高壓的環境下合成Pb-Sn-Te系統的耐米結晶，其平均粒子大小約100nm，並發現熱電性質在此種結晶下有較好的效能^[11]。

2004年Kim, Mishima等人為了發展適用於高溫的熱電材料，在Ti-Ni-Sn的系統中摻加Hf、Sb來提升熱電效能，其效果在670K時優值可達到0.7^[12]。



1-1 熱電材料的發展史：

最早的熱電研究，在1821年時熱電現象即被Thomas Seebeck觀察到^[13]。他發現當導體物品上有一個溫度梯度時，則會產生一段電壓差。這個現象提供了在溫度量測時熱電偶(thermal couple)工作原理之基礎。1838年Heinrich Lenz在鈹-銻金屬接面上滴置了一小水滴，當電流以某一方向通過時，會使水滴結成冰；而當電流以反方向通過時，會使水滴解凍。不過當時並沒有引起太多的關注。一直到1950年代，Abram Ioffe發現摻有雜質的半導體材料有較高的熱電效應，有可能用來製造家庭用的冷氣機，才因此引起全球性的研究熱潮^[14]。而其熱電整體的歷史研究，則由圖2簡略的表示之^[15]。

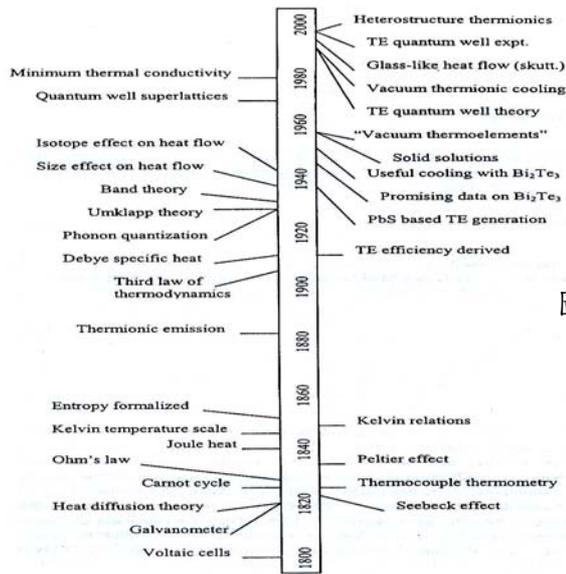


圖 2、熱電和相關研究之時間表

1-2 熱電效應：

熱電效應依其熱電現象衍生出了三種效應，在此依序簡單的介紹其物理意義與相對應的數學式：



1-2-1 Seebeck 效應：

1823 年 Seebeck 發表了一個實驗結果，假如連接兩個不同的導體於一個封閉的迴路中，發現當其中一個接面被加熱時會使羅盤的指針偏轉^[13]，如圖 3 所示。而加熱之接面端有一溫度 $T+\Delta T$ ，另一端則為溫度 T ，此溫度差 (ΔT) 則導致一個電壓差 (ΔV) 的產生。他指出在有限的溫度範圍內，電壓的改變會隨著溫度的改變而成等比例的變化，將此定義為 Seebeck 係數：

$$S = \Delta V / \Delta T$$

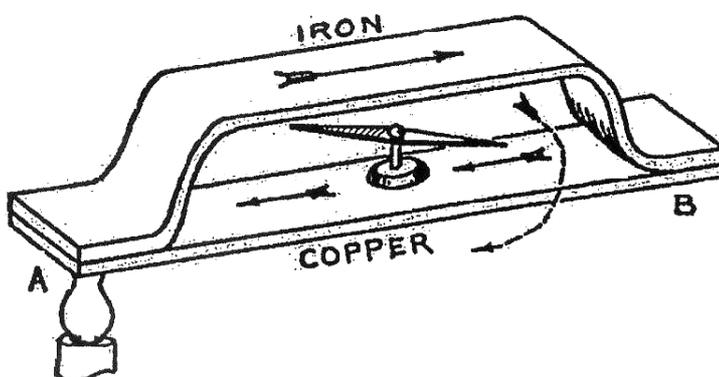


圖 3、Seebeck 效應示意圖

Seebeck 係數為材料將熱能換成電能的係數，又稱為熱電勢^[16](thermoelectric power)。對任何單一導體提供一個溫度梯度就能在導體內引發出一個電位差(electrical potential)，是為 Seebeck 效應。將一均勻材質的金屬棒兩端保持不同的溫度，有較多的電子被吸引至較冷的一端，此端會聚集較多的電子，而且電子會躍遷至傳導帶，形成兩端有不同的 Fermi level，當電子濃度梯度出現而促使電子往較熱的一端擴散，為了保持平衡狀態，故會產生一電位差以阻止電子擴散到熱端，此所產生的電位差即為 Seebeck 電壓 (Seebeck voltage)。Seebeck 電壓平衡了金屬棒兩端由於溫度不同所造成的電動勢，並且消除了金屬棒的電子濃度梯度^[17,18]。

1-2-2 Peltier 效應：

1834 年 Peltier 發現了另一互補的效應^[16]，就是當電流流過兩個不同導體的接面時會有加熱和冷卻的效應，而加熱或冷卻是由電流的方向所決定，此種現象亦可在具有濃度梯的非均質導體或多相材料的兩相之間發生。Peltier 效應是在不同導體間的介面，因電流流過而產生熱含量(heat content)的變化；抑制單電荷載子(electrical charge carrier)流過接面時，電荷載子的熵(entropy)改變所造成的結果。

Peltier 係數定義為當單位電流在單位時間內流經導體 A 和 B 的接面(junction)，造成可逆熱含量(reversible heat content)的改變，而且當電流固定時，Peltier 效應正比於相對 Seebeck 係數，同時在任何位置的接合處溫度是正比於電流，其關係式為^[19]：

$$\Pi_{AB} = Q_p/I = S_{AB}T$$

1-2-3 Thomson 效應：

1851 年 W.Thomson 由 Seebeck 和 Peltier 係數之間的關係推測出第三個熱電關係式^[20]，即 Thomson 效應—即使在一個具有溫度梯度的單一均勻導體中(homogeneous conductor)通過一電流，亦會產生加熱或冷卻的效應；亦即當電流流過任何有溫度梯度的單一均質導體時，將會在內部產生熱含量的可逆改變量^[21]。Thomson 效應顯示出在一導體內部，溫度梯度與電荷載子流動方向的關係^[22]。這些載子流動方向和熱梯度方向相反時會吸收能量(熱)，來增加它們的位能；而當載子流動方向和熱梯度相同方向時，他們會釋放熱，減低它們的位能。

Thomson 係數定義為每單位溫度梯度、單位電流，在單一導體內熱含量的可逆改變量，其關係式為^[19]：

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

然而這三個係數可利用不可逆的熱力學精確地推論出 Kelvin 關係式(Kelvin relations)^[19]，如下：

$$\tau_A - \tau_B = T(dS_{AB}/dT)$$

和

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T$$

綜合以上三大效應，其相互應用即成為熱電現象的理論基礎。

1-3 熱電優值：

熱電材料最主要的特性量測就是求出優值(Figure of Merit)，即 ZT 值來判斷材料的實用特性，如果 ZT 值能升到 4，那就與 Carnot Cycle 的

冷氣機相近，而 ZT 值的關係式定義^[12]如下：

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

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】

σ ：導電度 (electrical conductivity) 【1/ Ω -cm】

κ ：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) 高的導電性，使因電阻產生之焦耳熱量(joule heating) 降至最低，以避
免電功率的損失。
- (2) 低的熱傳導率，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) 高的 Seebeck 係數，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，如何受晶格震動與自由電子運動所影響之特性。而由圖 4^[23]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。

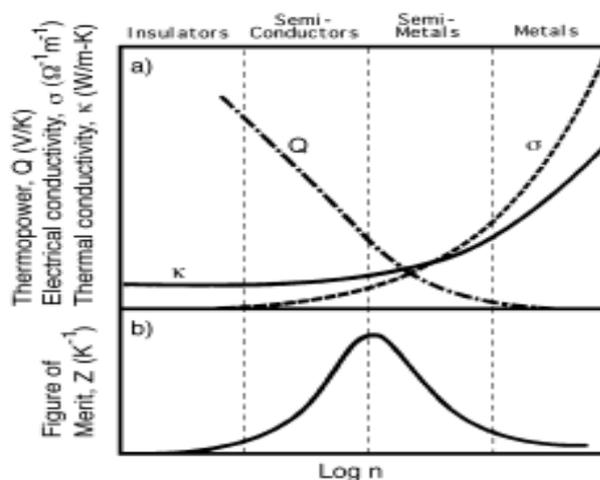


圖 4、熱傳導與電阻對優值之綜合影響

1-3-1 晶格振動之量子化與聲子：

若視每一個晶格振動為一個簡諧振子(harmonic oscillator)，如此將會有下列能量的限制： $\epsilon_n = (n+1/2)h\omega$ ，由於其中 n 為整數，因此其能量的加和是不連續的^[24]。因此晶格震盪因子視為一種粒子，其能量便以其振盪頻率乘上普朗克常數 h (6.626×10^{-34}) 來表示。此晶格振動波量子化的粒子稱為聲子(phonon)。通常一個振動波都是以平面波的方式傳遞整個晶體，因此聲子無法視為一個區域性存在的粒子。聲子與光子一樣不具有守恆的特質，它能夠在碰撞時被產生或消失。

當一個屬於駐波下的振動模式與非簡諧振盪所產生的模式相互耦合時，可以被視為是兩個聲子相互碰撞所致。圖 5 乃是兩個聲子碰撞後產生第三個聲子的示意圖。其頻率的改變以及動量的變化可以以下列式子表示：

$$h\omega_3 = h\omega_1 + h\omega_2$$
$$h\vec{k}_3 = h\vec{k}_1 + h\vec{k}_2$$

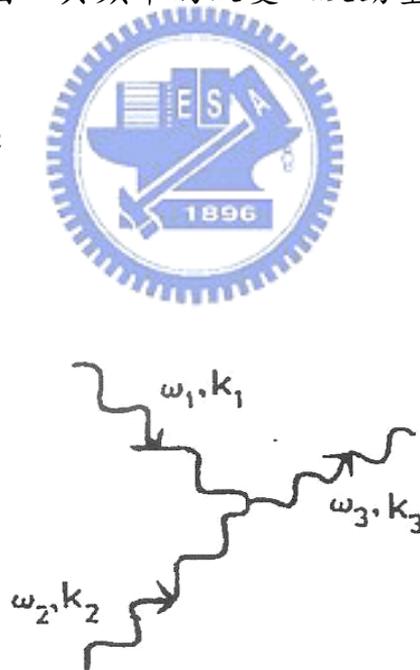


圖 5、兩個聲子碰撞產生第三個不同的聲子

此處特別注意之處在於聲子的波向量(wave vector)是落於 $-\pi/a < k < \pi/a$ 之間，當 k_3 的值超過該範圍時，我們必須加上 $\pm n2\pi/a$ 使該值能夠再回到該範圍內，然而上面的作法會有兩種方式，第一種是當 $n=0$ 時，此稱之

為正常過程(normal process)，第二種是當 n 不等於零時，稱之為倒逆過程 (Umklapp process)。該兩種過程均顯示在圖 6 之中^[19, 24]。

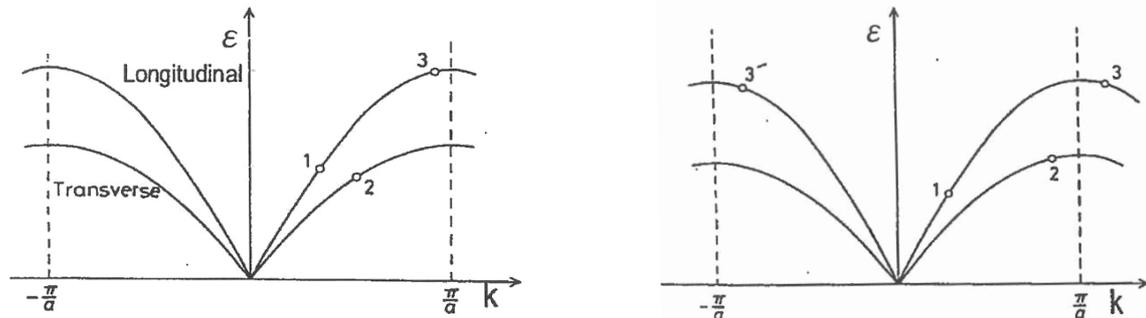


圖 6、Umklapp process 其作用後的聲子其 k 值大於 π/a ，事實上聲子 3 相等於在 3' 上的位置。

1-3-2 熱傳導現象：

當一晶體有熱的梯度存在時，假設沒有熱對流與熱輻射的影響，很顯然的熱的流動將會由溫度高的地方往溫度低的地方流動。熱傳導是一種輸送特性，對於熱傳導之能力，通常視其傳導係數來決定。

在穩定狀態(steady state)下，熱傳導係數定義為熱流通量(J_Q)與溫度梯度的比例^[19, 25, 26]，表示為：

$$\kappa = -J_Q / (dT/dx)$$

其中熱流通量(J_Q)為單位節面積下熱傳量(Q/A)。

熱量在固體中傳導，主要是靠電子(載子 carriers) 與聲子(即晶格振動)的作用；利用基本的動力學可以推演出熱傳導率(及熱傳導係數)為：

$$K = \kappa_e + \kappa_{ph} = (1/3)C_v^e v_e l_e + (1/3)C_v^{ph} v_{ph} l_{ph}$$

其中 κ_e 為電子熱傳導率， κ_{ph} 為聲子熱傳導率，而 C_v 、 v 、 l 各為電子與

聲子之體積比熱、運動速度及自由路徑。對一般純金屬來說，電子熱傳導率遠大於聲子熱傳導率；但在不純的金屬含無序合金(disordered alloys)中，這兩種熱導相差不遠；而對絕緣體而言，因其沒有自由電子，所以只有聲子熱傳導率了。

1-4 固態系統之熱電材料：

目前熱電材料的選擇大致可分成幾種，除了二元或三元共價鍵半導體，和薄膜結構的材料外，依據 Slack 所提出的 PGEC(phonon-glass electron-crystal)觀點^[27-29]，許多新系統的化合物及合金已被研究提出。在 Slack 的說法中，一個半導體要有好的熱電材料需要具備幾種晶體特性：

- (1) 高晶體對稱
- (2) 由重元素所構成的化合物
- (3) 能帶約在 0.3 eV

其中 PGEC 包含兩種大系統：skutterudites 和 clathrates。

1-4-1 The Skutterudite 系統：

Skutterudite 系統首先以礦物 CoAs_3 在挪威的 Skutterud 被發現，而由 Slack 和 Tsoukala 第一個拿來當熱電材料上的測量和探討^[30]，其結構如圖 7 所示：

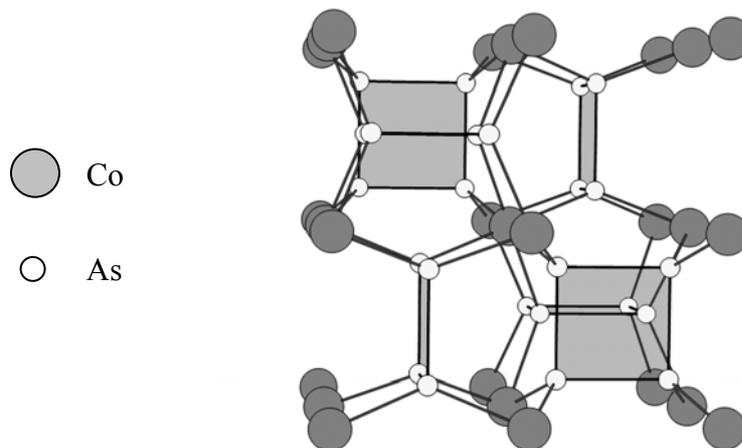


圖 7、 CoAs_3 的結構示意圖

在結構物中 Sb 原子可以有充分的些微幅度擾動，造成聲子散射的效應，進而降低熱傳導係數 κ ，以達到增加優值的效果。而 Skutterudites 化合物主要以 MX_3 的形式來統稱，其中 $\text{M}=\text{鈷}(\text{Co})$ 、 $\text{銦}(\text{Rh})$ 或 $\text{銱}(\text{Ir})$ ，而 $\text{X}=\text{磷}(\text{P})$ 、 $\text{砷}(\text{As})$ 或 $\text{銻}(\text{Sb})$ 。

在此結構系統中，比較突出的特徵在於此類化合物為一開放結構的晶格，如圖 8 所示：

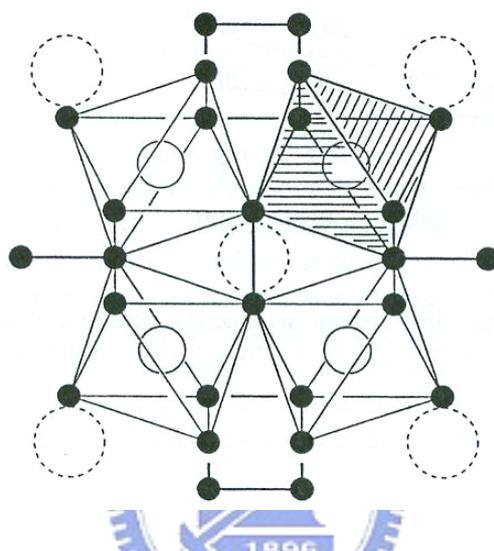


圖 8、Skutterudite 間的空隙

若考慮其空隙處則可將整體系統寫成： $\square_2\text{M}_8\text{X}_{24}$ ，其中 \square 表示空隙的位置。空隙的部分也可在嵌入(dopping)一些重原子來達到降低熱傳導的效果^[31]，如圖 9 所示：

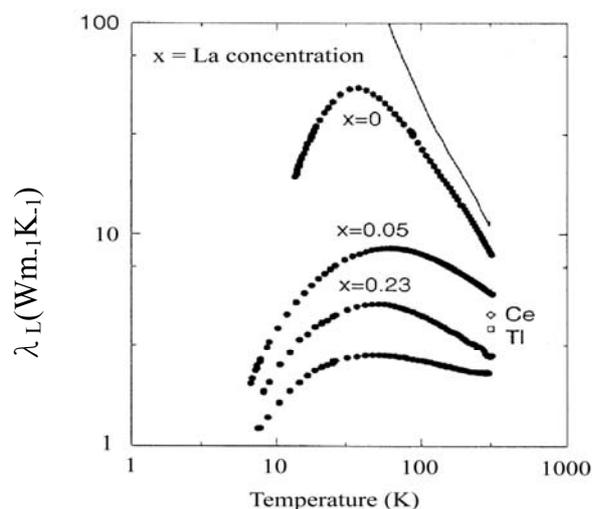


圖 9、 $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的熱傳導係數 $x=0.05, 0.23$ ， CoSb_3 的單晶、 $\text{La}_{0.9}\text{Co}_4\text{Sn}_3\text{Sb}_9$ ， $\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (標示 Ce)， $\text{Tl}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (標示 Tl)

因此 Skutterudites 的研究如圖 10 所示^[32]，在達 700K 時，其優值約可達到 1，而在 1000K 時甚至有優值 1.4 的表現，已具有某些特定的利用價值。

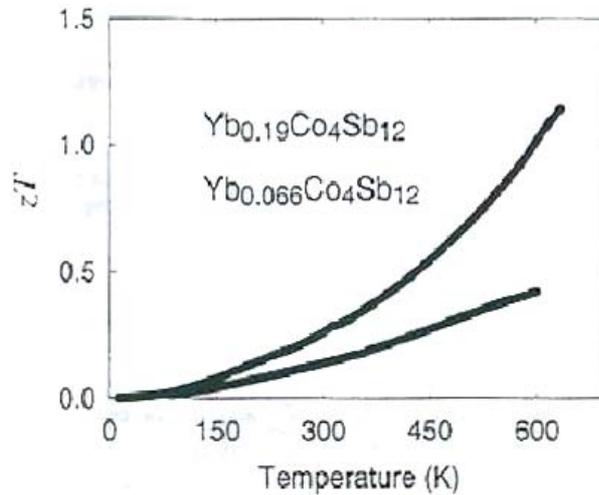


圖 10、ZT 值對溫度之表現

1-4-2 The clathrates (籠狀化合物)：^[33-34]

籠狀化合物被發現至今已有一百年的歷史^[35]，最早是以天然氣水合物 (gas hydrate) 的形式被研究，而之後陸續研究出有機超分子結構 (supramolecule)，而到 1960 年後，Cros 等人^[36-38]才發表出 Na₈Si₄₆ 等無機籠狀化合物的存在。

籠狀化合物正如其命名一樣，如同籠子一般將原子關在籠子內，而無機籠狀物主要分成兩類，如圖 11 所示^[39]，有兩種：一是由 46 顆原子所組成的籠子；另一種是由 136 顆原子所組成的籠狀結構，其中籠子內所能容納的原子最大量分別為 8 和 24 顆。

Clathrates 的化合物也和 Skutterudites 一樣，拿來做熱電的研究也是因為內部被抓住的原子有擾動 (rattle) 的空間^[40-42]因而使熱傳導係數能夠降低，藉以提高熱電的優值。如圖 12 所示^[43]，填入不同的原子則可得到不同的熱傳導效果。

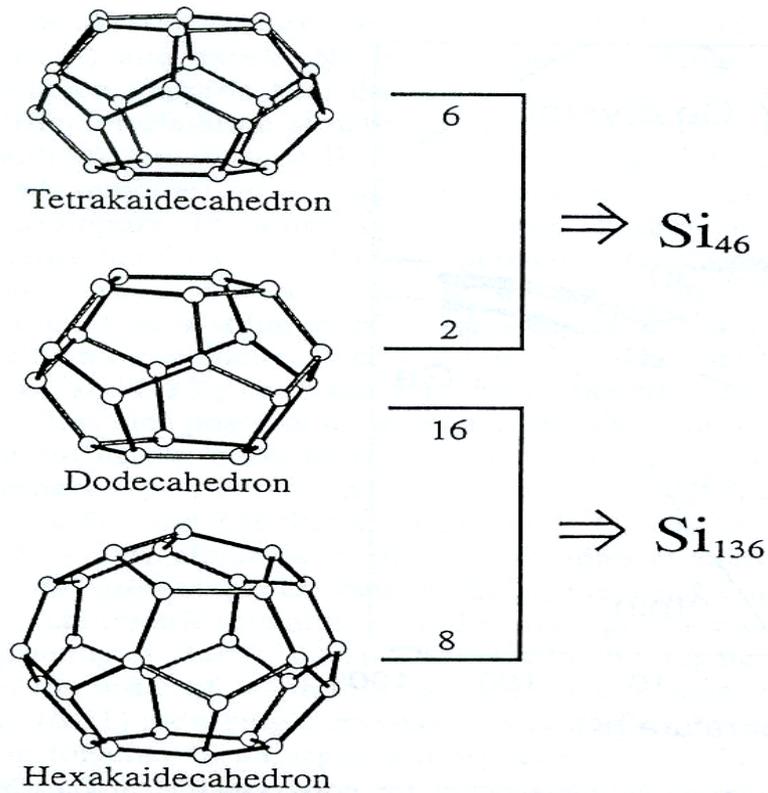


圖 11、兩種籠狀化合物，一是由 46 顆原子所組成的籠子；另一種是由 136 顆原子所組成的籠子。

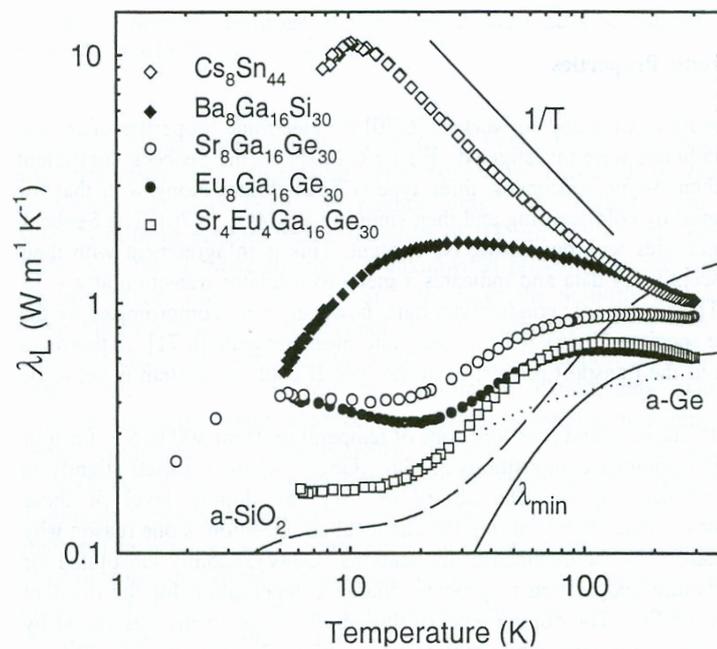


圖 12、填入不同的原子造成晶格熱傳導係數的改變。

1-5 熱電材料的優缺點與未來展望：

目前國內常用材料是以碲化鉍為基體的三元固態合金，其中 P 型是 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ ，N 型是 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ 。而 Bi_2Te_3 的 Seebeck 係數如圖 13 所示，此為目前為止在室溫下所能達到最大效能的材料。

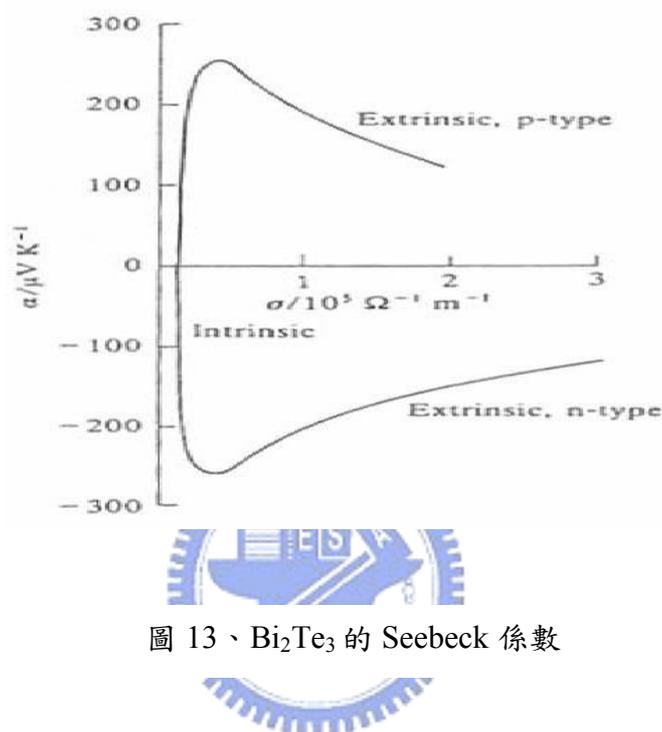


圖 13、 Bi_2Te_3 的 Seebeck 係數

熱電材料的優點：

- 熱電產生器具有重量輕、體積小、無噪音、無污染結構簡單的特點。
- 熱電產生器啟動迅速，且能很方便地進行致冷致熱的變換。
- 熱電產生器可以高精確度地控制溫度（40~80 °C）。
- 熱電產生器可以在各種特殊條件下工作。
- 熱電產生器在小功率致冷時效率高、成本低，日後幾乎不需維護。
- 可靠度高，壽命長，可在任何方位或劇烈晃動環境中工作，無方向的限制。

熱電材料的缺點：

- A. 目前熱電材料的致冷轉換效能低於壓縮機。
- B. 溫度昇降速度快，易有結露現象，影響可靠度。
- C. 單價偏高，開發未完全普及。

熱電材料對於未來應用的潛力：

(1) 要求低噪音的地方：

如圖書館的冷氣、居家店冰箱，只要能有效的提升優質的效率，取代電器的馬達指日可待。

(2) 要求攜帶方便的地方：

如出外旅遊的小冰箱，只需微量的電流即可達到所需要的效果。

(3) 要求溫度需要高精度控制的領域：

可利用電流的調控準確的達到所需要的溫度。

(4) 一切小功率致冷的領域：

如 CPU 的風扇至今已非常廣泛的應用。

(5) 要求快速冷熱交換的領域：

(6) 較無成本憂慮的地方：

航空器或太空艙等在美國已有廣泛的使用。