

含銦之新穎熱電材料的合成與分析

學生：曾翊媚

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

熱電材料 (thermoelectric materials) 是一種能將電能與熱能交互轉換的材料。目前熱電材料發展的挑戰在於提高能量轉換效能與熱穩定性，並降低材料成本。一個好的熱電材料需要具備高熱電力，良好的導電性及低導熱性，綜合各項因素，半導體材料為較具潛力之熱電材料，本論文以銦為主體合成新穎熱電材料並輔以理論計算來研究其性質。

經由理論計算得知 AlInX_2 與 AlIn_5X_8 系統 ($\text{A}=\text{Cu}$ 、 Ag 、 Au ， $\text{X}=\text{S}$ 、 Se 、 Te) 因具有半導體性質，可能適合作為熱電材料。以此系列合成之產物經由X光繞射方法分析其結構，並期望以理論計算瞭解電子結構來推測改進材料性質之方法。最後經由物性測量來驗證理論計算之結果。

經由 AuIn_5Te_8 合成比例，目前於 Au-In-Te 系統中發現一新結構化合物，經過單晶繞射解析得其結構為 Orthorhombic，晶格係數 $a=6.167(5) \text{ \AA}$ ， $b=12.34(1) \text{ \AA}$ ， $c=12.355(9) \text{ \AA}$ ， $V=940.156(6) \text{ \AA}^3$ 。元素分析結果為 $\text{Au}:\text{In}:\text{Te}=1:5.39:9.30$ 詳細的晶體結構解析仍在進行中。

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric Materials Containing Indium-based Element

Student : Yi-Mei Tseng

Adviser : Dr. Chi-Shen Lee

Institute of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

Thermoelectric(TE) materials can convert thermal energy from a temperature gradient into electrical energy (the Seebeck effect) or in the reverse process (the Peltier effect). The major challenge for good thermoelectric materials is to increase energy transfer efficiency, thermal stability and material cost. Good thermoelectric material should have high figure of merit, $ZT=S\sigma^2/\kappa$, that include high thermopower(S), high electrical conductivity(σ), and low thermal conductivity(κ). By combining these factors, the semiconductor material could be a potentially good thermoelectric material. This thesis is focus on the synthesis, characterization, and theoretical studies of indium related materials.

According to the result of theoretical calculations, the AlInX_2 and AlIn_5X_8 system (A = Cu, Ag, Au; X = S, Se, Te) may exhibit semiconducting property that could be used as thermoelectric material. The structure of these products were studied by X-ray diffraction. We hope to improve the thermoelectric property by theoretical calculations to understanding the electronic structures of these compounds. The theoretical calculated results of these products were verified via physical property measurements.

A new compound in Au-In-Te system was synthesized by reaction of “ AuIn_5Te_8 ”. The compound crystallizes in the orthorhombic system with $a = 6.167(5) \text{ \AA}$, $b = 12.34(1) \text{ \AA}$, $c = 12.355(9) \text{ \AA}$, $V = 766.4(3) \text{ \AA}^3$. Elemental analyses show composition of Au : In : Te=1 : 5.39 : 9.30. The further research of this “ AuIn_5Te_8 ” compound system is in progress.

誌 謝

論文寫到這兒終於接近尾聲。首先感謝 李積琛 老師這兩年來的耐心教導，能當老師第一屆學生是我的榮幸。老師對學生們的關心以及獨特的幽默，使我在這兩年期間除了瞭解有趣的固態合成領域，也對於人生有了很多不同的啟發與成長。另外謝謝 陳登銘 老師以及 許火順 老師對於學生研究上的諸多幫助與 撥允指導本論文。

在研究所這兩年期間我特別要感謝明芳與明誠兩位一年半來給予我的許多幫助；若是沒有大師兄明芳與我同在，我想我無法獨自完成幫助老師建立實驗室的夢想；明誠與怡如在研一下時加入實驗室，你們的活潑個性感染了我單調的研究生生活。尤其是與我淵源頗深的明誠，感謝你常在我失落時陪伴著我，你真是個好學弟。

研一下時輾轉進入我們團隊的奎伯，我永遠記得你是我大學第一個認識的非老鄉男同學(呵)，很喜歡你描繪我們三巨頭時的神采飛揚，祝你與子怡一切順心唷。另外，92 的伙伴們，很高興跟大家不必以前後輩相稱；文亨(阿泰)，你跟阿伯的超強組合是凡人無法擋的，我們三個組成“91 團結聯盟”讓我重溫大學時代的溫馨；靜宜，謝謝你給我的諸多照顧，雖然“好人幫”已不復存在，你仍是當不了壞人啦(嘻嘻)；芳卿，很喜歡跟你在傍晚操場的那些日子，有機會再多介紹我好看的動漫吧；冠程，你常常嚇我又常常做很臭的 MgSe，可惡可惡，別以為我離開了就會忘記你這些舊仇(哈)。93 的學弟；偉印，你很好笑又很猛，不過還是要記得安全第一啦；朝翔(大毛)，我們認識得比較晚，但是我想你有搞笑的潛力！其他還有我們的專題生：朝翔(小毛)、伯儒、志成、聖豐、千惠，你們都是好好學弟妹喔，要繼續努力完成學業唷。

另外也謝謝陳月枝老師實驗室的亞玄學長、振泰學長、建勳、威佑、

蕙筠、坤展、逸婷、茂峰以及阿伯在我們實驗室尚未建構完成時給我諸多的幫助，那段描繪夢想的快樂時光是我研一前半年最美好的回憶。還有其他實驗室的好朋友們：德茹學姐、淑惠學姐、創弘、康權、心儀等等，感謝你們在各方面給我的幫助。應化 35 號家族：俊毅學長、昱瑩、暉翰、朝翔、敏慈、茹夢，能相逢是緣分，很喜歡每個與大家家聚的夜晚，之後來的學弟妹也要好好照顧喔。

離開是傷感的，回想在交大這六年期間的風風雨雨，每一年總會認識幾位新的朋友，直到六年後我即將離開的現在，才發現交大給了我許多豐富美好的回憶。交大應化系一直是個感情很好的系，我擁有很多好同學。諮商中心志工團是大學時代的社團，在那裡我也體會到屬於交大特有的溫馨。六年的點點滴滴彷彿昨日才剛上演。但分離不是結束，而是故事另一章的開始，回憶給予我勇氣，驅使我們前進。如果懷念彼此的話，就給我來通電話吧，或是 msn 那類的，我相信認識我的朋友會發現我很好找。 <(¯▽¯) /

特別感謝我深愛的家人，感謝爸爸媽媽將近二十五年間所給予我的一切。自我離家住宿的這六年來不辭辛勞載我到新竹以及不間斷的鼓勵與建議。感謝我的妹妹與弟弟，雖然你們是與我搶奪資源的兩個臭小子，但生活因為你們不再孤單，以後也請多多照顧我這老姊姊哩。

最後，謹以這篇論文獻給親愛的外婆及小阿姨。在我開始準備論文之時，外婆離開了我們，回到天國與外公相會。親愛的小阿姨也將在今年八月遠赴香港生活。過去幾年來好幾個週末我們在外婆家共度美好的午餐時光，永難忘懷。

民國九十三年八月十一日星期三

蘭寧颱風來襲 寫於交大女二舍

衷心祝福每位我所認識的朋友(包括我自己)都可以得到幸福快樂，歐耶歐耶～

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	x

第一章 緒論.....	1
--------------------	----------

第二章 熱電效應原理與結構分析方法簡介.....	4
---------------------------------	----------

2-1 熱電材料簡介：.....	4
2-1-1. 理論發展.....	4
2-1-2. 熱電效應原理.....	5
2-1-2.1. Seebeck 效應.....	5
2-1-2.2. Peltier 效應.....	7
2-1-2.3. Thomson 效應.....	8
2-1-3. 熱電優值 (Figure of Merit).....	9
2-1-4. 熱電裝置設計簡介.....	11
2-1-5. 熱電裝置應用及特性.....	13
2-2 結晶學簡介 ²⁴ ：.....	15
2-2-1. 對稱操作.....	15
2-2-1.1. 平移對稱操作 (Translation).....	15
2-2-1.2. 旋轉對稱操作 (Rotation).....	16
2-2-1.3. 鏡射對稱操作 (Reflection).....	16
2-2-1.4. 反轉對稱操作 (Inversion).....	17

2-2-1.5. 對稱操作組合	17
2-2-2. 晶胞的標示法	19
2-2-2.1. 晶胞點 (lattice points)	19
2-2-2.2. 晶胞方向	20
2-2-2.3. 晶面	21
2-2-3. 七大晶系	21
2-2-4. 點群與空間群	22
2-2-5. 倒序空間 (Reciprocal Space)	24
2-3 X 光繞射結構分析方法簡介:	25
2-3-1. X 射線的發現	25
2-3-2. X 光的產生原理	25
2-3-3. 晶體結構分析原理	26
2-3-4. 晶體結構分析流程	27
2-3-4.1. 繞射強度數據收集	27
2-3-4.2. 數據約化	29
2-3-4.3. 使用傅立葉法與電子密度解晶體結構	30
2-3-4.4. 使用最小平方法之精算 (Least Squares Refinement) ^{31,32}	31
2-4 理論計算方法與電子結構分析:	32
2-4-1. 線性原子球軌道模型 (Linear Muffin-Tin Orbitals, LMTO)	32
2-4-2. 理論計算所得之分析圖譜	34
2-4-2.1. 能帶結構 (Band Structure) 圖	34
2-4-2.2. 能態密度 (Density of State, DOS) 圖	35
2-4-2.3. 晶體電子軌域漢米爾頓方程分佈 (Crystal Orbital Hamilton Population, COHP) 圖	36
第三章 實驗部分	38
3-1 實驗藥品:	38
3-2 儀器設備:	39
3-3 實驗步驟:	39
3-1-1. 合成	39
3-1-2. 粉末分析	40
3-1-3. 長晶	40
3-1-4. 單晶結構分析	41
3-1-5. 能帶理論計算	42
3-1-6. 物性測量	42
第四章 結果討論	44

4-1 含 II A 元素或過渡元素之多元含銦化合物合成與研究	44
4-1-1. Ae-In-X 三元系統:	44
4-1-2. Bi-In-X 三元系統:	44
4-1-3. TM-In-X 三元系統:	45
4-1-4. Cu-In-X 三元系統:	45
4-1-5. Li-In-(M)-X 三元及四元系統.....	47
4-1-6. TM ³ -In-VA 族 三元系統	48
4-2 AlInX ₂ 與 AlIn ₅ X ₈ 系統之研究與比較.....	49
4-2-1. Cu-In-X 系統	49
4-2-1.1. CuInX₂	50
4-2-1.2. CuIn₅X₈	53
4-2-2. Ag-In-X 系統	57
4-2-2.1. AgInX₂	57
4-2-2.2. AgIn₅X₈	60
4-2-3. Au-In-X 系統	61
結論	66
附表	67
參考文獻	71



圖目錄

圖 1	(a) 熱電冷卻裝置簡圖 (thermoelectric coller) (b) 熱電發電裝置簡圖 (thermoelectric generator) ² 。.....	1
圖 2	常用熱電材料與其熱電優值 ⁴ 。.....	2
圖 3	熱電理論和相關研究之時間簡表。 ¹⁵	5
圖 4	基礎熱電偶連接示意圖.....	5
圖 5	Seebeck 效應簡圖 a) 開放迴路可產生一電壓差。 b) 封閉迴路中形成電流。.....	6
圖 6	N 型半導體以電子為載體, $S < 0$ P 型半導體以電洞為載體, $S > 0$..	7
圖 7	Peltier 效應簡圖 a) N 型半導體電流與熱流反向, $\Pi < 0$ 。 b) P 型半導體電流與熱流同向, $\Pi > 0$ 。 ¹⁹	8
圖 8	絕緣體、半導體、導體材料之熱電性質趨勢簡圖。 ²³	11
圖 9	熱電裝置示意圖 ²	12
圖 10	熱電塊材串聯示意圖。 使用兩種不同載體的塊材可簡化裝置 ¹⁹ 。.....	12
圖 11	Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 — Bi_2Se_3 系列半導體於室溫附近之熱電係數趨勢圖	13
圖 12	三度空間晶胞由三個不同方向的平移操作向量組成。.....	16
圖 13	a) 以 ac 平面為鏡面之鏡射對稱。 b) c-glide: 在 ac 平面鏡射對稱後, 沿 c 軸平移 1/2 向量。 ²⁴	18
圖 14	旋移操作: 每旋轉 $360/\epsilon$ 度, 則沿旋轉軸平移 $1/\epsilon$ 個單位。 圖右為 6 重次旋移軸簡圖 ²⁴ 。.....	19
圖 15	晶胞平面示意圖.....	21
圖 16	在 ab 平面上的平面投影圖。 每個 (hkl) 代表具等效關係晶面的集合 ²⁴ 。.....	21
圖 17	(a) Cu 靶之 1S 電子游離後 2P 電子填入 1S 軌域而放出 $K\alpha$ X-ray。 (b) X-ray 之特性光譜及白光光譜。.....	26
圖 18	Bragg's law 之繞射示意圖 A,B 為晶體平面, 平面間距為 d, 當繞射光程差 xyz 為波長整數倍時可產生建設性干涉。.....	27
圖 19	從單晶樣品至建立晶體構造模型之分析流程圖.....	28
圖 20	線性原子球軌道模型-原子球近似法 (LMTO-ASA) 之理論假設圖示.....	33
圖 21	一維多原子線性相加模型.....	34
圖 22	晶體能帶分佈圖示.....	34
圖 23	Bi_2Te_3 的局部 DOS 圖譜.....	35
圖 24	DOS 值與能帶結構圖 之斜率成反比.....	35
圖 25	Bi_2Te_3 之 Band Structure 圖與 DOS 圖.....	36

圖 26	Bi_2Te_3 中 Bi-Te 鍵的 COHP 圖	37
圖 27	條形壓片器剖面圖	
圖 28	Seebeck 裝置 陶瓷載片簡圖	43
圖 29	四點探針導電度計裝置	43
圖 30	Cu-In-Se 15 組反應產物之粉末繞射圖	46
圖 31	Cu-In-Te 15 組反應產物之粉末繞射圖	46
圖 32	合成比例之三相圖	47
圖 33	Spinel 結構 晶胞中心位置及二分之一 Tetrahedral site 為歪斜的 cubic 結構 (綠色-A), 另二分之一的 Tetrahedral site 為 Tetrahedral 結構 (橘色-B)。	48
圖 34	反應比例 CuInS_2 、 CuInSe_2 與 CuInTe_2 所得產物之繞射圖譜。	50
圖 35	空間群為 I-42d 之結構圖。其中每個原子皆接四個鍵, 結構與鑽石相同。	51
圖 36	(a-1,2,3) CuInX_2 三化合物之 DOS 圖, (b) CuInX_2 系統能隙比較圖	52
圖 37	CuInSe_2 與 CuInTe_2 導電率分佈圖	53
圖 38	CuIn_5S_8 晶胞結構圖	54
圖 39	CuIn_5S_8 DOS 圖	54
圖 40	反應比例 CuIn_5S_8 、 CuIn_5Se_8 與 CuIn_5Te_8 所得產物之繞射圖譜。	55
圖 41	CuIn_5Se_8 反應比例熱差分析圖譜。	56
圖 42	CuInSe_2 與 CuInTe_2 導電率分佈圖	56
圖 43	反應比例 AgInS_2 、 AgInSe_2 與 AgInTe_2 所得產物之繞射圖譜。	57
圖 44	AgInS_2 : Orthorhombic phase 晶體結構圖	58
圖 45	AgInS_2 反應比例熱差分析圖譜。	
圖 46	AgInS_2 反應比例熱重分析圖譜。	59
圖 47	反應比例 AgIn_5S_8 、 AgIn_5Se_8 與 AgIn_5Te_8 所得產物之繞射圖譜。	60
圖 48	AgIn_5S_8 與 AgIn_5Se_8 導電率分佈圖	61
圖 49	AuIn_5Se_8 與其他相關化合物之導電率分佈圖	62
圖 50	反應比例 AuInS_2 、 AuInSe_2 與 AgInTe_2 所得產物之繞射圖譜。	63
圖 51	反應比例 AuIn_5S_8 、 AuIn_5Se_8 與 AuIn_5Te_8 所得產物之繞射圖譜。	63
圖 52	反應比例 AuIn_5Te_8 所得產物之 X 光繞射圖。	65

表目錄

表 1	基本對稱操作組合表。括弧中為對稱元素 ²⁴ 。.....	19
表 2	七大晶系與十四個 Bravais 晶胞表 ²⁴	23
表 3	各晶系可能的點群以及必要的對稱元素表 ²⁴	24
表 4	CuInS ₂ 、CuInSe ₂ 與 CuInTe ₂ 繞射圖精算後之晶體結構數據。.....	51
表 5	陰離子原子半徑與結構中鍵長比較表.....	52
表 6	AgInSe ₂ 與 AgInTe ₂ 繞射圖精算後之晶體結構數據。.....	58
表 7	AgInS ₂ 反應比例所得產物之三種結構比較表。.....	59

