

第一章 緒論

自 1990 年代，能源問題及環境保護意識逐漸受到重視，科學界開始研發其他能夠取代使用傳統冷媒的冷卻器。熱電冷卻裝置因具有無聲、不需填充冷媒及燃料之特性，被視為可取代傳統嘈雜龐大冷卻系統之新穎材料。而熱電發電裝置不但節省燃料並可廢物利用，將過剩的廢熱轉換成可用電能，且機械耗損率低，是相當環保的能量供應裝置。

熱電材料 (thermoelectric materials) 是一種能將電能與熱能交互轉換的材料。熱電冷卻裝置可利用電流帶動載體將熱能帶走，以達到冷卻效果 (圖 1-b)；反之，經由在塊材兩端提供溫差可使熱電裝置產生一電壓差，再加上熱電材料系統質輕、體積小、無機械耗損之特性，目前已被廣泛使用於太空探索之能源供應裝置¹ (圖 1-a)。

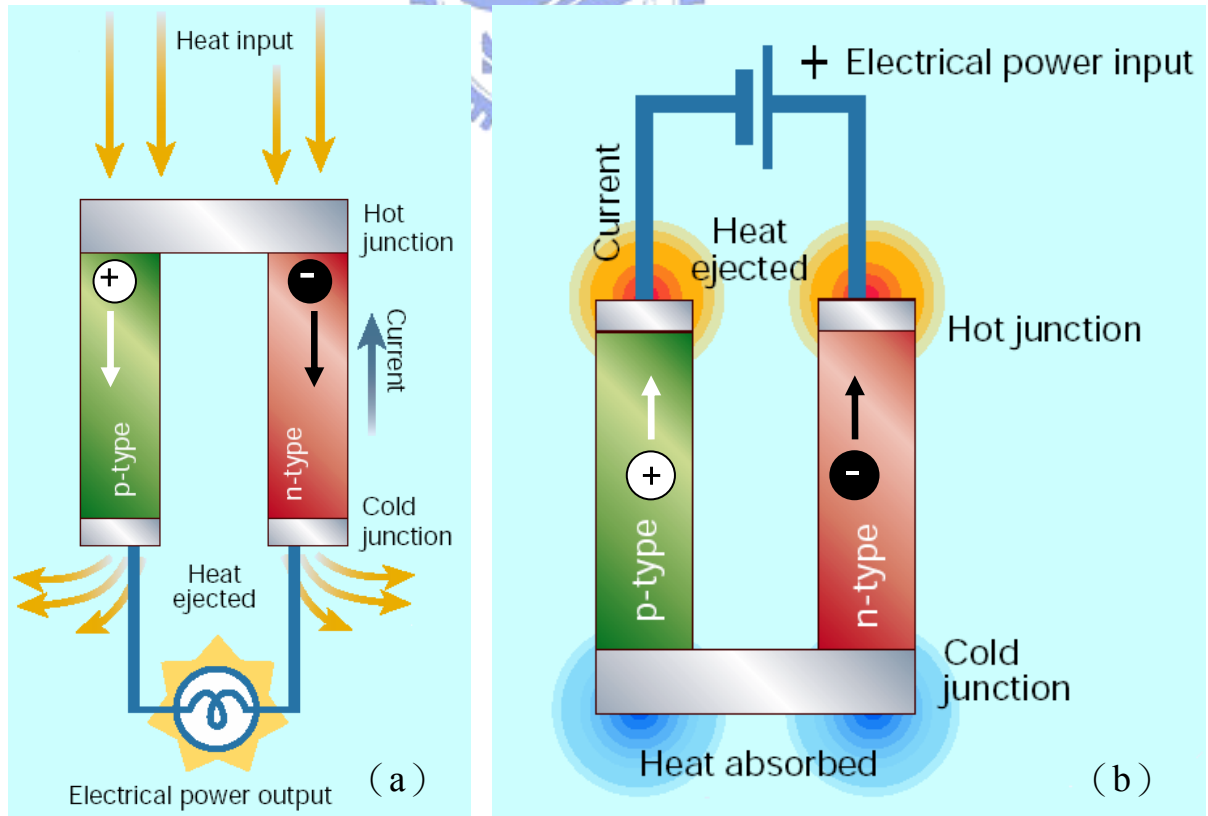


圖 1 (a) 熱電冷卻裝置簡圖 (thermoelectric cooler)
(b) 熱電發電裝置簡圖 (thermoelectric generator)²。

好的熱電材料需要具備以下三種性質：(1) 熱電力 (thermoelectric power) 高。(2) 導電性高。(3) 導熱度低。一般而言，良好的電導體通常也是良好的熱導體；而絕緣體通常導熱也不佳。在熱電力方面，良好導體的熱電力偏低，絕緣體則反之，半導體居中。考慮三參數組合而成的熱電優值 (Thermoelectric Figure of Merit, ZT)，則可推知半導體具有最佳之熱電性質。

為因應各類不同需要及溫度範圍，目前已研發出多種熱電材料 (見圖 2)。鈹碲化合物 (Bi_2Te_3) 及其合金為目前室溫下熱電優值最高之熱電材料 ($ZT \sim 1$)，已被應用於一般民生用冷卻器，如車用小冰箱。適用於高溫環境，主要作為發電裝置用之熱電材料多使用鉛碲合金 (PbTe) 與矽鍺合金 (SiGe)。低溫環境則有鈹銻合金 (BiSb) 及 CsBi_4Te_6 ³，可作為電子儀器之冷卻裝置或低溫環境下的能源供應裝置。

現有之熱電材料因仍有能量轉換效能太低、熱穩定性不足等缺點，使其無法在商業上有廣泛的應用。為了提高熱電材料的穩定性及能量轉換效能，科學家希望能合成具有高熱電性質之新穎化合物，以改良現有的熱電裝置。

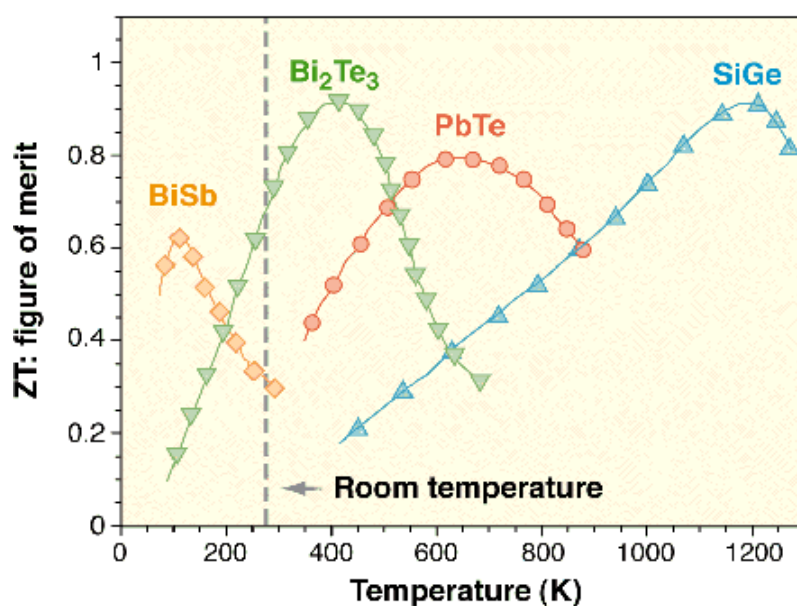


圖 2 常用熱電材料與其熱電優值⁴。

本論文嘗試以 III 族主元素銦 (Indium, In) 為主體取代 V 族的鉍 (Bi) 來與 VI 族元素 ($X=S$ 、 Se 、 Te) 反應，並添加鹼土金屬 ($Ae=Ca$ 、 Sr 、 Ba) 或過渡金屬 ($TM=Ti$ 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Ag 、 Au)，根據文獻中記載的元素比例及考量化學式之價數平衡，嘗試更換同族元素或改變組成比例來進行反應，期望合成新穎之 $Ae-In-X$ 或 $TM-In-X$ 三元系統具半導體性質的固態化合物。

其中 $AInX_2$ 與 AIn_5X_8 系統 ($A=Cu$ 、 Ag 、 Au ， $X=S$ 、 Se 、 Te) 因具有好的結晶性且經由理論計算得知可能具有適合作為熱電材料的半導體性質，故合成此系列之產物，經由 X 光繞射方法分析其結構，之後再以理論計算瞭解電子結構及推測改進材料性質的方法。最後經由物性測量來驗證理論計算之結果。



第二章 熱電效應原理與結構分析方法簡介

2-1 熱電材料簡介：

2-1-1. 理論發展

西元 1821 年，Seebeck 發現當兩種不同金屬導體相連並給予兩端一溫差時可造成羅盤指針偏轉，因而提出熱電效應理論 (The Seebeck effect)⁵。初期的熱電裝置多應用於熱電偶 (thermal couple) 的製作以進行一般的溫度測量工作。西元 1834 年，Peltier 發現當在相連的兩不同金屬導體上通一電流，可形成一溫度梯度 (The Peltier effect)^{6,7}，此效應恰好與 Seebeck 效應相反。1851 年，Thomson 提出在具有溫度梯度的單一均勻導體中 (homogeneous conductor) 所產生的升溫或吸熱現象會因導入的電流方向而改變 (The Thomson effect)^{8,9}。此三效應即為熱電材料之基礎理論，其間存在一關係式，稱為 Kelvin relationship¹⁰。西元 1911 年，Altenkirch 整合此三效應提出優值 (Figure of merit, Z)^{11,12} 的觀念，此優值會隨著塊材所處的溫度而改變。經由計算熱電優值，ZT 值，科學家可明確地計算一材料在特定溫度下的熱電轉換效率。

熱電效應理論發展初期因受限於當時的理論及材料，並不受到科學家的重視。直到 1950 年代出現半導體材料之後，Abram Ioffe 發現摻有雜質的半導體材料具有較高的熱電效應¹³，由此引起科學家對於熱電材料的研究熱潮¹⁴，進而發展出多種適用於個別溫度下之熱電裝置，並廣泛應用至民生、軍事、太空探索、科學研究等方面。

熱電理論和其他相關研究之發展簡表請見圖 3。

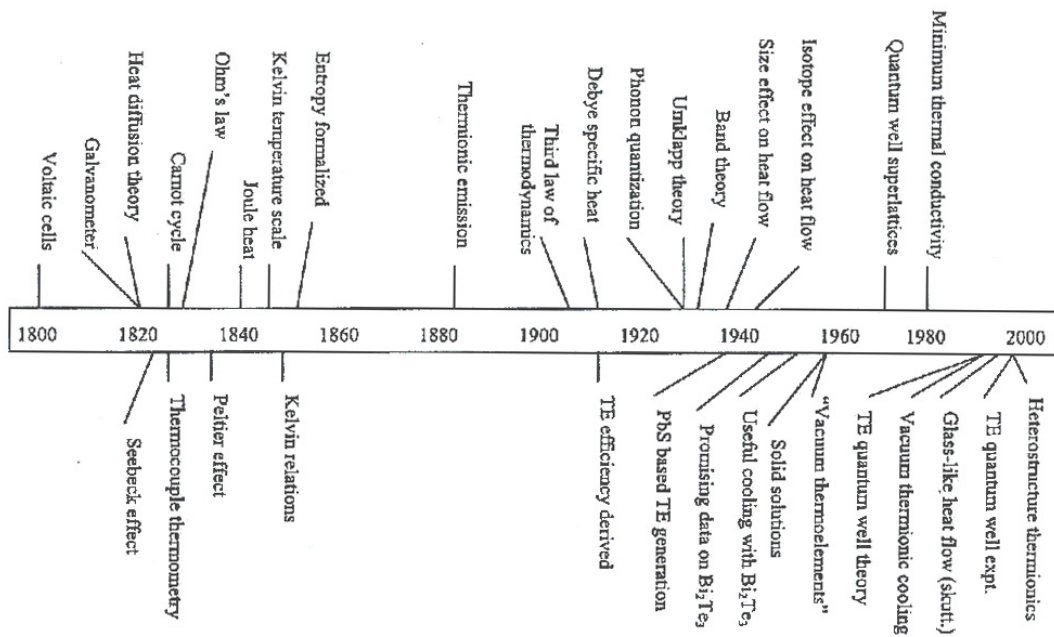


圖 3 熱電理論和相關研究之發展簡表。¹⁵

2-1-2. 熱電效應原理

物質所具有的熱電效應主要由 Seebeck 係數 (S)、Peltier 係數 (Π) 以及 Thomson 係數 (τ) 此三係數決定。以下簡介熱電效應三項基礎理論 (Seebeck effect, Peltier effect, Thomson effect) 之物理意義與相對應的數學式：

2-1-2.1. Seebeck 效應

西元 1821 年 Seebeck 發現當兩種不同金屬導體相連並給予兩端一溫差時可造成羅盤指針偏轉⁵。下圖為簡易的熱電偶連接示意圖：

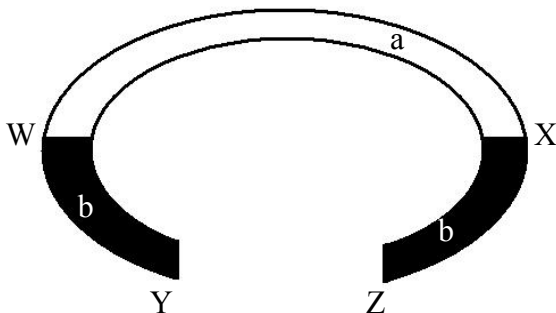


圖 4 基礎熱電偶連接示意圖

a、b 為分別於 W、X 兩端相連的不同導體。令 W 接面端溫度為 T ，另一端 X 之溫度則為 $T+\Delta T$ 時，此溫度差 (ΔT) 可導致 b 導體間 (介於 Y 與 Z 點) 產生一電壓差 (ΔV)。Seebeck 指出在有限的溫度範圍內，電壓的改變 (ΔV) 會隨著溫度的改變 (ΔT) 成等比例變化，單位溫差的電壓變化值定義為 Seebeck 係數 (S)，關係式如下：

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (2-1)$$

Seebeck 係數又稱熱電力 (thermoelectric power or thermopower)，為材料將熱能轉換成電能的效率係數¹⁶。對任何均勻導體提供適當的溫度梯度可使導體內產生一電位差 (electrical potential)，是為 Seebeck 效應。

提供兩不同溫度於一均勻材質金屬棒時，熱端之電子因具有較多能量導致亂度增加而擴散至冷端，產生一與熱流反向的電流，使得 Seebeck 係數為負值 (圖 5)。

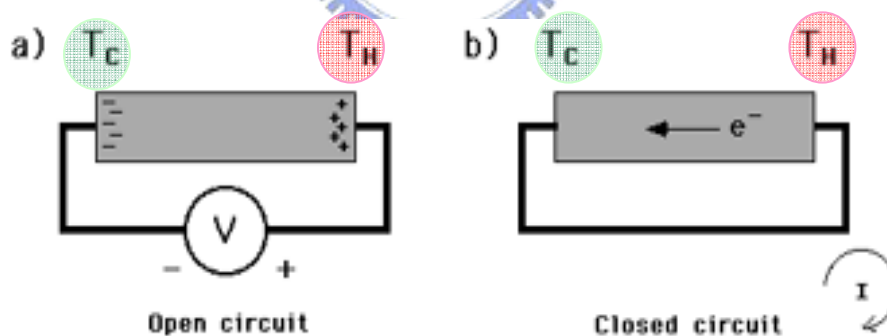


圖 5 Seebeck 效應簡圖 a) 開放迴路可產生一電壓差。 b) 封閉迴路中形成電流。

當熱端的高溫電子碰撞頻率過高以致於被晶胞分散能量，將使得冷端電子擴散速度快於熱端，產生與熱流同向之電流，此時 Seebeck 係數轉為正值。同樣一金屬塊材依其性質會在不同的溫度範疇下呈現正值或負值 Seebeck 係數¹⁷。

一般而言，塊材中載體流動趨勢多為由熱端至冷端。當能量載體為電子時（一般金屬及 N 型半導體），電子流與熱流由熱端流至冷端，電流方向則與熱流反向，熱電力為負值（圖 5-b）。利用 P 型半導體以帶正電之電洞為能量載體的性質，可產生一與熱流同向的電流，熱電力則為正值。

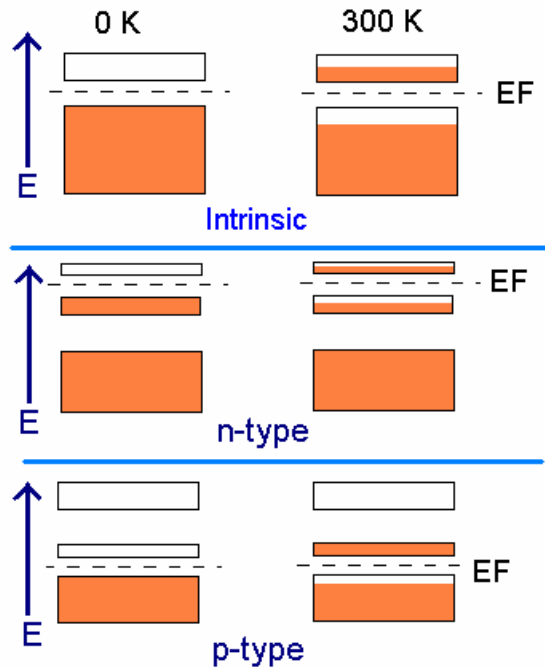


圖 6
N 型半導體以電子為載體， $S < 0$
P 型半導體以電洞為載體， $S > 0$

2-1-2.2. Peltier 效應

西元 1834 年，Peltier 發現於通入電流後的兩相連不同金屬導體，可形成一溫度梯度，產生加熱及冷卻的效果（The Peltier effect）^{6,7,16}，此效應可視為 Seebeck 效應之逆效應。其升溫或降溫的方向由電流方向決定，且其接合處溫度差正比於電流。

Peltier 係數 (Π) 為單位電流在單位時間內流經導體 a 和 b 兩接面端時所造成的可逆熱含量 (reversible heat content, Q) 改變量。當單一裝置中電流固定時，Peltier 效應正比於 Seebeck 係數¹⁸，其關係式為：

$$\Pi = Q/I = ST \quad (2-2)$$

根據半導體載體不同，分別對 N 型與 P 型半導體導入電流可得到方向相反之溫差（圖 7）。

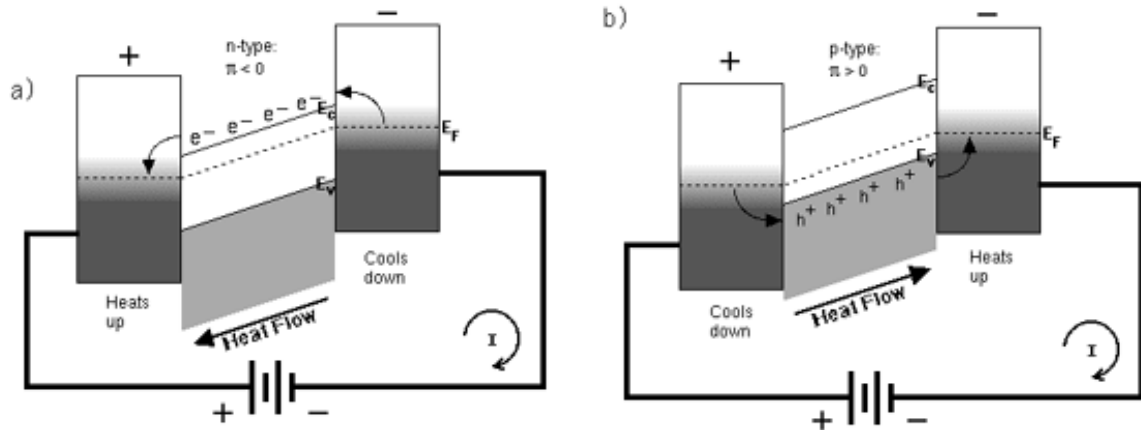


圖 7 Peltier 效應簡圖 a) N 型半導體電流與熱流反向， $\Pi < 0$ 。
b) P 型半導體電流與熱流同向， $\Pi > 0$ 。¹⁹

2-1-2.3. Thomson 效應

1851 年，W.Thomson 在 Seebeck 係數和 Peltier 係數之間建立一關係式，並提出第三個熱電效應，稱為 Thomson 效應^{8,9}—在具有溫度梯度之單一均勻導體中（homogeneous conductor）導入一電流，會產生升溫或降溫的效應；即當電流流過任何有溫度梯度的均質導體時，將會在內部產生熱含量的可逆改變量²⁰。當導體內部載體流動方向和熱流方向相反時會吸收熱能，以增加載體的位能；而當載體流動方向和熱流同向時，載體會釋放熱能以減低位能²¹。

Thomson 係數（ τ ）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¹⁸：

$$\tau = \frac{1}{I} \frac{dQ}{dx} \frac{dT}{dx} \quad (2-3)$$

此三效應即為熱電材料之基礎理論，利用熱力學推得 Seebeck 係數 (S)、Peltier 係數 (Π) 以及 Thomson 係數 (τ) 間存在一關係式，稱為 Kelvin 關係式 (Kelvin relationship)^{10,18}：

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (2-4)$$

$$\Pi = ST \quad (2-5)$$

其中 Seebeck 效應為熱電發電機之理論基礎，Peltier 效應則可用於建立熱電冷卻器。經由量測材料之熱電力 (thermopower, S) 可得到 Peltier 係數 (Π) 以及 Thomson 係數 (τ)，且因 S 較 Π、τ 易量測，故一塊材所具備的熱電能力多以 S 表之。



2-1-3. 熱電優值 (Figure of Merit)

西元 1911 年，Altenkirch 整合以上三效應提出熱電優值 (Figure of merit，亦稱 ZT 值)^{11,12} 的觀念。經由計算材料的優值來表示其熱電轉換效率，可以此判斷材料的熱電實用性。當 ZT 值達到 4 時，其熱電轉換效率即與卡諾循環 (Carnot Cycle) 效率 30% 的家用冰箱相近，具有很高的商業價值。ZT 值關係式定義²²如下：

$$ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{\kappa} \right) T \quad (2-6)$$

Z：熱電優值 (figure of merit) 【1/K】

T：絕對溫度 (kelvin) 【K】

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

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

κ ：導熱度 (thermal conductivity) 【W/cm-K】

對 Z 值而言，分子代表的是材料功率因素 (power factor, $S^2\sigma$)，而分母則代表材料導熱能力 ($\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ ； κ_e 為載體所貢獻的導熱度， κ_l 為晶胞所貢獻的導熱度。) Z 之單位為 T^{-1} ，其值隨溫度改變，所以熱電優值以 ZT 值來表示。Z 值越大，表示材料能量轉換效率越好。

要提高熱電材料的 Z 值有以下幾種方法：

- (1) 提高熱電力 S (thermopower)：使材料有較佳的熱電轉換性能。
- (2) 提高導電度 σ ：即降低電阻率，減少通入電流時產生的焦耳熱以減少電功率的損失。
- (3) 降低導熱度 κ ：使冷熱兩端之溫差不致因熱傳導而改變，材料兩端必須保持溫差以維持運作，。

其中， σ 、S 與 κ_e 與電子結構有關， κ_l 則與晶胞有關。實際上，同一材料的 S、 σ 、 κ 三參數相互關連，因此此三參數並不能單獨變動或調整。導熱度由兩因子組成，一為載體所貢獻的導熱度 κ_e ，一為晶胞所貢獻的導熱度 κ_l 。一般而言，晶胞導熱度變化不大，良好電導體與絕緣體之 κ_l 相差不多。故導熱度多受材料電子結構影響 (κ_e)，通常良好的電導體也是良好的熱導體，如銅、銀、金等金屬；反之，若為電的絕緣體大抵亦是熱的絕緣體，如木材、毛皮等材料。良好的電導體因電子容易移動，而電子移動時同時帶走熱能，故導體之電子導熱度 κ_e 遠大於絕緣體。在熱電力 (S) 方面，良好導體的熱電力偏低，絕緣體則反之，半導體居中。假若三個參數組合，則以半導體具有最佳之熱電效應係數。考慮三參數組合而成的熱電優值 (Figure of Merit, ZT)，則可推知半導體具有最佳之

熱電性質（圖 8）²³。最佳的載體密度約為 10^{18} 到 10^{21}cm^{-3} 。⁶

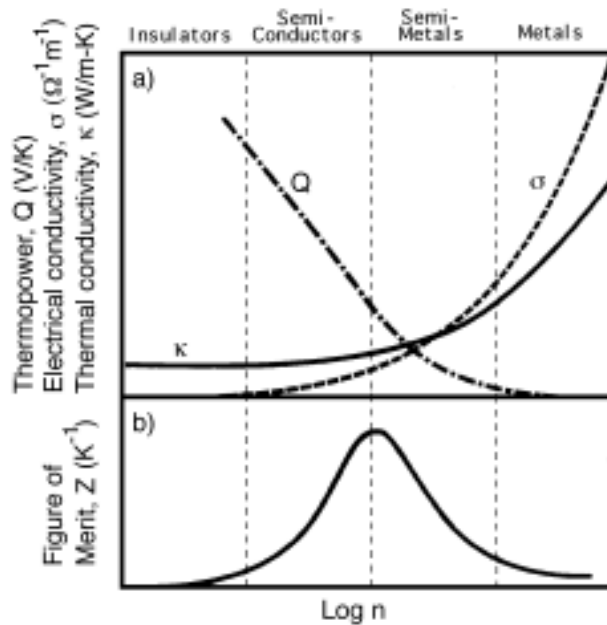


圖 8 絕緣體、半導體、導體材料之熱電性質趨勢簡圖。²³

為了提高熱電材料的穩定性及能量轉換效能，除了使用二元或三元共價鍵半導體或薄膜結構的材料。科學家希望能以合成具有熱電性質的未知新穎化合物來改良現有的熱電裝置。目前新穎化合物的研究方向如下^{1,15,17}：

1. 高晶體對稱
2. 複雜結構
3. 由重元素所構成的化合物
4. 能隙小於 1eV

2-1-4. 熱電裝置設計簡介

熱電裝置包含 N 型與 P 型兩種半導體熱電塊材（圖 9），之間由具有良好導電性的金屬導體（contact pads）連接。兩端則以良好熱導體包覆。

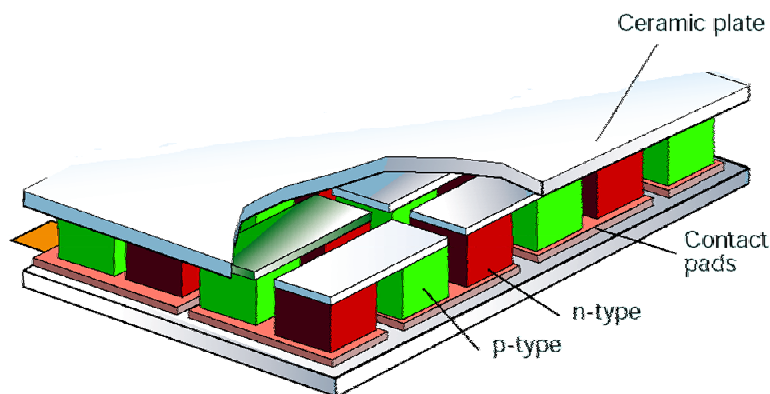


圖 9 熱電裝置示意圖²

令塊材長度為 L_p 、 L_n ，截面積為 A_p 、 A_n ，兩串聯塊材的電阻值為 R 。就一對材料而言，熱電優值 Z 定義為：

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{\kappa R} \quad (2-7)$$

其中，兩並聯塊材的熱導度 κ 為：

$$\kappa = \frac{\kappa_p A_p}{L_p} + \frac{\kappa_n A_n}{L_n} \quad (2-8)$$



當 κR 乘積最小時，可得最大的 Z 值。故可利用長度與截面積間的比例關係以減小 κR 值，設計出具備特定冷卻能力的熱電裝置。因輸出電壓的大小與熱通過的元件數目成正比，串聯一定數量的熱電元件數，即可得到特定的電壓值，故電路必須為串聯形式；為使熱能平均通過每一個元件，藉由 N 型半導體與 P 型半導體載體性質不同之特性，並聯排列兩種熱電元件可使熱流同向並簡化裝置（圖 10）。

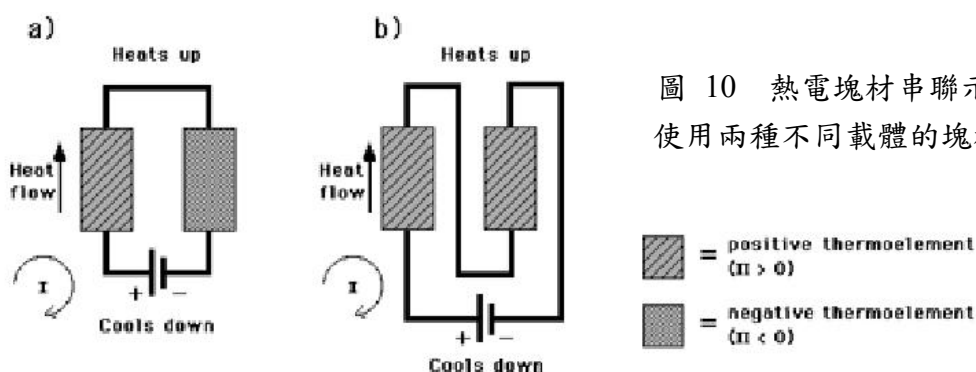


圖 10 熱電塊材串聯示意圖。
使用兩種不同載體的塊材可簡化裝置¹⁹。

2-1-5. 熱電裝置應用及特性

目前室溫下效率最好已被商品化之熱電材料為以碲化鉍 (Bi_2Te_3) 為基體的三元固態合金，其中 P 型材料為 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$)，N 型則是 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$)。目前最佳化的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ 系列半導體於室溫附近之熱電係數為 $S = \pm 210\mu\text{VK}^{-1}$ ， $\rho = 1.0 \times 10^{-5}\Omega\text{m}$ ， $\lambda = 1.4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ， $ZT = 0.9$ 。¹⁵

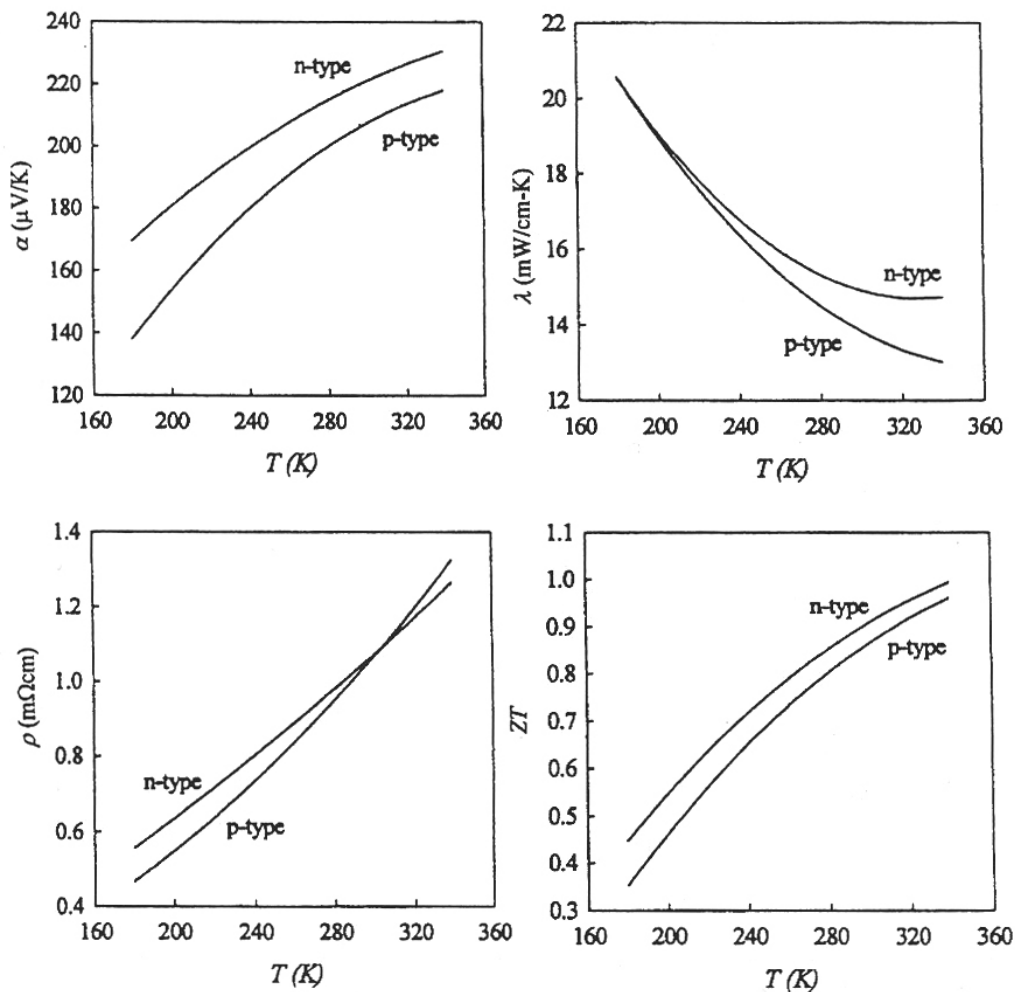


圖 11 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ 系列半導體於室溫附近之熱電係數趨勢圖

熱電裝置具有以下之優點：

- (a) 體積小。

- (b) 重量輕。
- (c) 無噪音。
- (d) 無壓縮機，結構簡單機械耗損率低，使用壽命長。
- (e) 啟動迅速，能進行致冷致熱的變換。
- (f) 溫度控制精確 ($< \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$)。
- (g) 可在任何方位或劇烈晃動環境中工作，無方向的限制。

現有的熱電裝置仍有能量轉換效能低、高溫時熱穩定性差及單價偏高等缺點，使其無法在商業上有廣泛的應用。

因熱電發電器質輕、體積小的優點，早在多年前被美國太空總署利用來作為外太空探測儀的能量供給裝置。另外市面上也有開發出利用體溫發電的腕錶。

熱電冷卻器方面則常用應用於汽車小冰箱、電腦中元件的散熱片。另外因其溫控精確的特性，現已被科學界廣泛應用作為恆溫裝置或精密儀器元件之冷卻器¹。

2-2 結晶學簡介²⁴：

晶體 (crystals) 為在三度空間有次序地排列所建構而成的固態化合物。換言之，利用結構中最簡單元經過適當的對稱操作 (Symmetry Operations) 即可使其在空間中重複堆疊而組成結晶性物質。

2-2-1. 對稱操作

晶體中基本的對稱操作有四種，分別為平移 (Translation)、旋轉 (Rotation)、鏡射 (Reflection) 與反轉 (Inversion)，組合對稱操作則有旋鏡射 (Rotoreflexion)、旋反轉 (Rotoinversion)、滑移 (Glide) 與旋移 (Screw) 四種。



2-2-1.1. 平移對稱操作 (Translation)

平移對稱操作一般以向量 \vec{t} 或 \vec{T} 表示，所有的晶體結構均具有平移對稱的特性。物體經由平移對稱操作而沿向量所指之方向，以向量之長度為單位在空間中重複排列。由於平移具有向量特性，因此沒有特定的原點，僅有大小與方向。故原點在晶體中不具任何意義。

一個三度空間的結構單位排列，是由三個不共平面的平移向量 \vec{a} 、 \vec{b} 及 \vec{c} 作用而成 (圖 12)。在結晶學中， \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} 遵守右手座標系，並定義為晶體之座標系統。由 \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} 所構成之結構單位即為晶體排列的最簡單單位，稱為晶胞 (unit cell)。三向量之絕對值 ($|\vec{a}|$ 、 $|\vec{b}|$ 、 $|\vec{c}|$) 即為晶胞之三邊長 (a 、 b 、 c)，任兩向量夾角則為晶胞之夾角 ($\vec{a} \wedge \vec{b} = \gamma$ 、 $\vec{a} \wedge \vec{c} = \beta$ 、 $\vec{b} \wedge \vec{c} = \alpha$)。

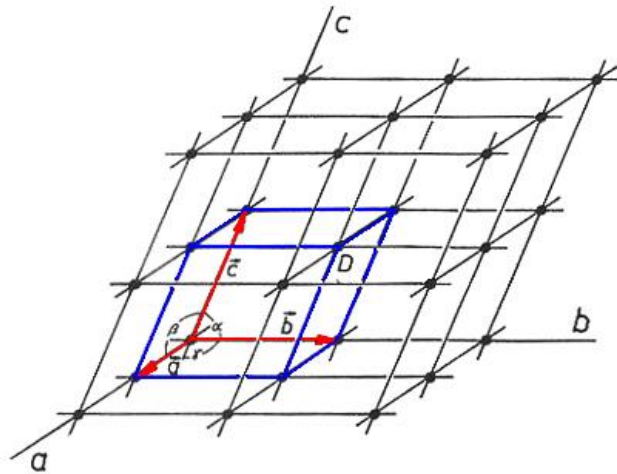


圖 12 三度空間晶胞由三個不同方向的平移操作向量組成。

2-2-1.2. 旋轉對稱操作 (Rotation)

旋轉對稱操作元素為一旋轉軸 (rotation axis), X , 其定義為：
 $X = 360^\circ/\varepsilon$ 。 ε 為晶胞所旋轉的最小角度。此旋轉軸稱為 X 重次或 X 摺
 (X-fold) 旋轉軸。對於空間中單一存在的旋轉軸而言， X 的數值大小並無任何特殊的限制，但在三度空間晶胞中，因涉及平移對稱操作，使得結晶學所允許的旋轉對稱僅有 1 重次、2 重次、3 重次、4 重次與 6 重次旋轉軸五種。

旋轉與平移對稱不會改變經對稱操作之後結構單位的「手形」 (Hand)。亦即當一個具有右手形狀特徵之物體經過旋轉或平移對稱操作後仍然會維持其右手的特徵，不會因此操作而轉為左手形狀特徵。在結晶學中，具相同的手形特徵而且彼此間可以以對稱操作來描述其空間關係之物體稱為「共調」 (Congruent)。

2-2-1.3. 鏡射對稱操作 (Reflection)

鏡射對稱以 m 表示，係以反射方式將物體由反射鏡面 (mirror plane)

的一端投映到平面的另一端。鏡射對稱會改變不對稱物體的手形，即右手特徵之物體經鏡射作用後會轉成左手特徵。

2-2-1.4. 反轉對稱操作 (Inversion)

反轉對稱操作為沿著任一條通過反轉對稱點 (inversion center, 亦稱對稱中心, center of symmetry) 的直線，將物體自直線的一端反轉投影至直線另一端，其符號為 i 或 $\bar{1}$ 。以一個空間座標為 (x,y,z) 的物體為例，當其以座標原點為反轉對稱點經對稱作用後，將在 $(-x,-y,-z)$ 位置產生一個手形相反之等效物體。

經由鏡射及反轉對稱操作後之物體皆會改變其手形。手形相反但具有對稱關係的物體稱為「非共調」(Enantiomorphous)。以結晶學的觀點而言，空間中分布的共調或非共調物體，只要兩物體間的關係能以一對稱操作描述，則可視為等效 (equivalent) 單位。



2-2-1.5. 對稱操作組合

組合對稱操作則有旋鏡射 (Rotoreflexion)、旋反轉 (Rotoinversion)、滑移 (Glide) 與旋移 (Screw) 四種。

旋反轉 (Rotoinversion, \bar{X}) 為旋轉對稱與反轉對稱的組合，與旋轉對稱軸類似，在結晶學中旋反轉對稱軸僅有 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 五種。

旋鏡射 (Rotoreflexion, S_n) 為旋轉對稱與鏡射對稱的組合，在結晶學只存在 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_6 五種。其中 $S_1 \equiv m$ ； $S_2 \equiv \bar{1}$ ； $S_3 \equiv \bar{6}$ ； $S_4 \equiv \bar{4}$ ； $S_6 \equiv \bar{3}$ ，故結晶學中並沒有旋鏡射的代號。

滑移 (Glide) 結合了平移對稱與鏡射對稱，兩個具有鏡射關係的物體平行鏡面 (滑移面) 相距二分之一個單位。(圖 13-b) 其滑移面共有三

種：(1) 沿任意兩主軸所形成的平面，ab、ac 或 bc 平面，分別以 $a/2$ 、 $b/2$ 、 $c/2$ 滑移，依其滑移的主軸方向分別稱為 a-glide、b-glide、c-glide，標示為 **a**、**b**、**c**。(2) 若於平面上沿對角線以 $\frac{a+b}{2}$ 、 $\frac{b+c}{2}$ 或 $\frac{a+c}{2}$ 滑移，則稱為對角滑移 (diagonal glide, n-glide)，標記為 **n**。(3) 滑移情況為 $\frac{a+b}{4}$ 、 $\frac{b+c}{4}$ 、 $\frac{a+c}{4}$ 或 $\frac{a+b+c}{4}$ 則稱為鑽石滑移 (diamond glide, d-glide)，標記為 **d**。

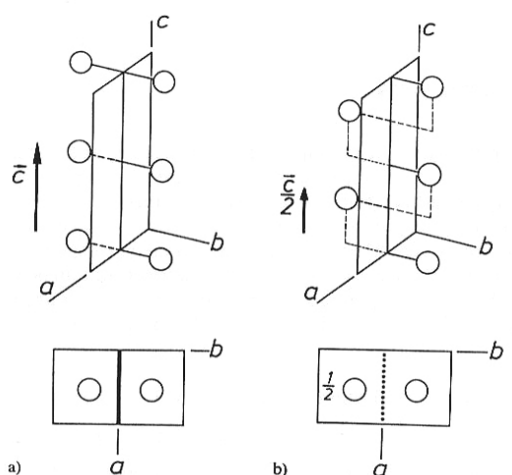


圖 13 a) 以 ac 平面為鏡面之鏡射對稱。b) c-glide：在 ac 平面鏡射對稱後，沿 c 軸平移 $1/2$ 向量。²⁴

旋移 (Screw) 結合了平移對稱與旋轉對稱。每旋轉 $\frac{360}{\epsilon}$ 度，則沿旋轉軸平移 $\frac{1}{\epsilon}$ 個單位 (圖 14)。標示法為主旋轉軸之右下方加一數字表示平移的次數，所有的旋移操作如下：

$$2\text{-fold} : 2_1, 2_2=2$$

$$3\text{-fold} : 3_1, 3_2, 3_3=3$$

$$4\text{-fold} : 4_1, 4_2, 4_3, 4_4=4$$

$$6\text{-fold} : 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5, 6_6=6$$

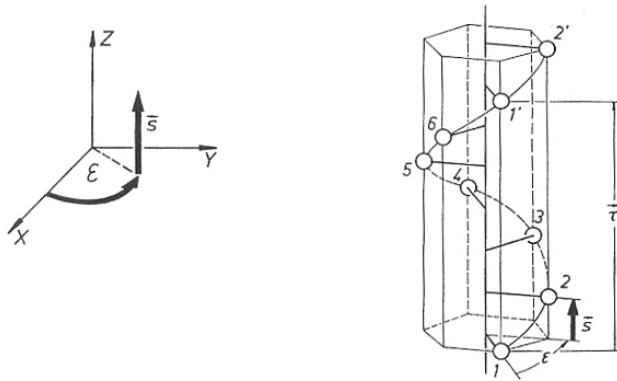


圖 14 旋移操作：每旋轉 $360/\epsilon$ 度，則沿旋轉軸平移 $1/\epsilon$ 個單位。
圖右為 6 重次旋移軸簡圖²⁴。

表 1 基本對稱操作組合表。括弧中為對稱元素²⁴。

	Rotation	Reflection	Inversion	Translation
Rotation	×	Roto-reflection	Roto-inversion	Screw rotation
Reflection	(Roto-reflection axis)	×	2-fold rotation	Glide reflection
Inversion	(Roto-inversion axis)	(2-fold rotation axis)	×	Inversion
Translation	(Screw axis)	(Glide plane)	(Inversion centre)	×

2-2-2. 晶胞的標示法

2-2-2.1. 晶胞點 (lattice points)

平移對稱操作產生的週期性 (Periodicity) 是所有結晶物質的共通特性，因此週期性的特性使得結晶物質可產生 X 光繞射 (Diffraction) 效應。因為物體單位之形狀對平移的週期性並無任何意義，為了簡化對稱操作之描述，在結晶學中將構成晶體的單位簡化為點，稱為「晶胞點」(lattice points)。每一個晶胞點將對應空間中一個被重複的物體單位，每一組晶胞

點與相對應的物體間的空間關係必須相同。

晶胞中的點座標可以晶體的三座標向量 \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} 線性組合而成：

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2-9)$$

\vec{r} 為原點指向選定之晶胞點的向量， u 、 v 、 w 為即為點的座標，標示法為三個連續數字， uvw 。

2-2-2.2. 晶胞方向

由於兩個晶胞點可決定一向量 \vec{r} （2-9式），因此向量的標示方法也被用來表示晶胞中的方向。 \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} 平移向量前之係數 uvw 經化減成互質的整數後以中括號寫出，標示為 $[uvw]$ 。若為座標位置於負方向則於數值上方加一橫槓，如 $[1, -1, 1]$ 方向標示法為 $[\bar{1}11]$ 。

由通過 $[uvw]$ 的對稱操作在空間中將 $[uvw]$ 複製出來的所有等效方向稱為「形」（Form）或「群」（Family），其標示方法為 $\langle uvw \rangle$ 。

欲求得一個晶向群 $\langle uvw \rangle$ 中包含的所有方向，必須先知道 $[uvw]$ 所通過的晶胞對稱特徵才能寫出 $\langle uvw \rangle$ 中包含的所有晶胞方向。 $\langle uvw \rangle$ 會因所在的晶系（Crystal System）不同而包含不同的晶胞方向。例如在正方晶系（Cubic crystal system）， $\langle 100 \rangle$ 代表 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$ 六個方向，但在三斜晶系（Triclinic crystal system）中， $\langle 100 \rangle$ 僅代表 $[100]$ 、 $[\bar{1}00]$ 兩個方向。

2-2-2.3. 晶面

晶面標示方法使用米勒指標 (Miller Indices)。在米勒指標，一個分別與三個座標軸 a 、 b 、 c 相切於 $m00$ 、 $0n0$ 、 $00p$ 三點的平面 (圖 15) 標示為 (hkl) ，其中：

a 軸座標： $h \sim 1/m$

b 軸座標： $k \sim 1/n$

c 軸座標： $l \sim 1/p$

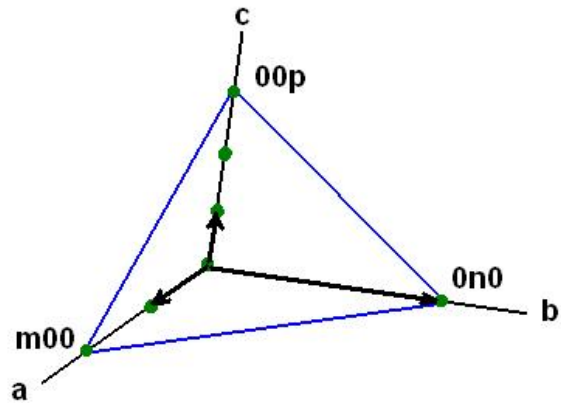


圖 15 晶胞平面示意圖

此晶面 (hkl) 並非指代表單一個晶面，而是所有具等效關係之晶面的集合。(圖 16)

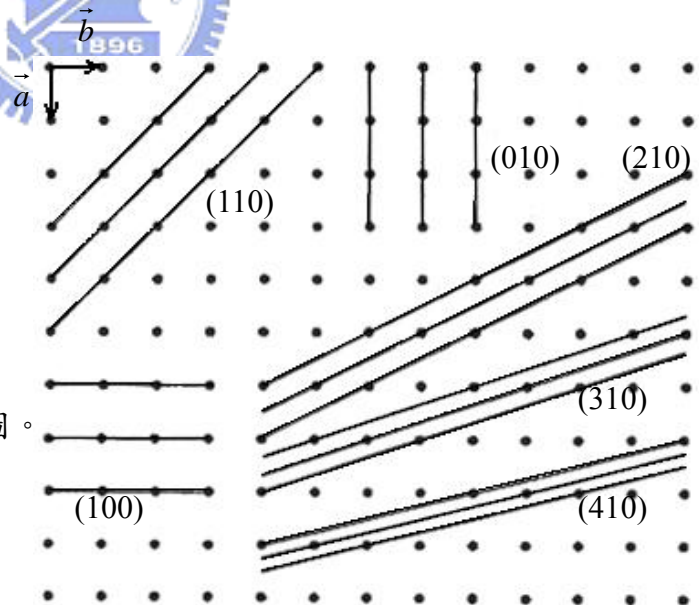


圖 16 在 ab 平面上的平面投影圖。每個 (hkl) 代表具等效關係晶面的集合²⁴。

2-2-3. 七大晶系

三度空間的晶胞形狀可視為由二度空間之平面晶胞沿第三方向堆積而得。事實上，由於三度空間中點對稱的限制，可形成之堆疊及所得晶

胞形狀有限。晶胞中以 a 、 b 、 c 為基本的單位向量長度， α 、 β 、 γ 為此三向量之夾角（圖 12）。若晶胞形狀無特別對稱條件，則 $a \neq b \neq c$ ， $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ，稱為「三斜晶系」（triclinic）。隨著對稱條件增加，根據晶體的三基本向量之間關係不同，可以發現空間中一共有七種類型不同的晶體系統。其中又由於晶胞內原子有四種不同的堆積方式：

1. 原形晶胞（Primitive Lattices, **P**）。
2. 基面面心晶胞（Side Centered Lattices, **C**）。
3. 面心晶胞（Face Centered Lattices, **F**）。
4. 體心晶胞（Body Centered Lattices, **I**）。

使得此七種晶系又可區分為十四種晶胞，稱為 Bravais Lattices。關於七大晶系名稱以及十四個 Bravais 晶胞基本向量之晶胞，請見表 2。



2-2-4. 點群與空間群

可維持結構至少一點不動的對稱操作組合稱為點群（point groups）。存在於結晶學中之點群一共有 32 種。表 3 列出各晶系必要的對稱元素以及可能的點群。

加入滑移（Glide）及旋移（Screw）後之對稱操作，因在空間上產生位移而無固定不動的點，是為點群之延伸，稱為空間群（Space groups）。結晶學中的空間群一共有 230 個，所有空間群之相關資料皆詳細記載於 *International Tables for Crystallography*²⁵ 中，每一個空間群皆有編號以利查詢。

表 2 七大晶系與十四個 Bravais 晶胞表²⁴

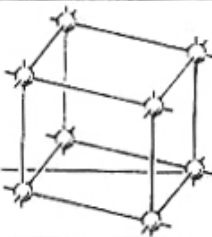
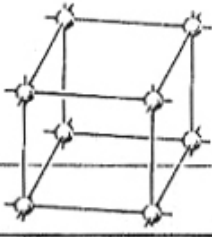
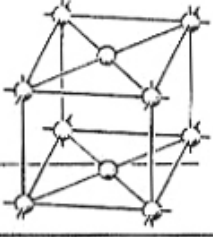
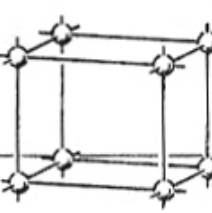
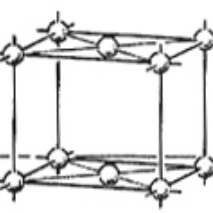
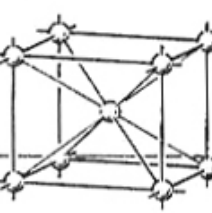
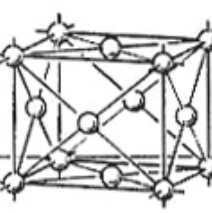
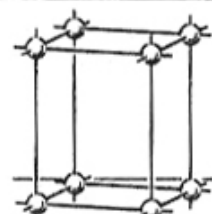
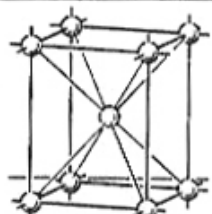
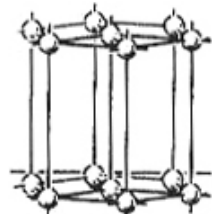
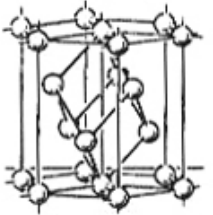
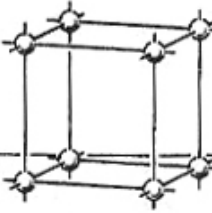
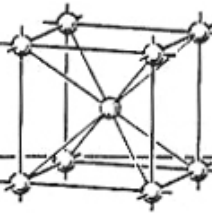
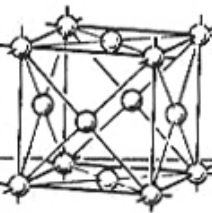
	P	C	I	F
Triclinic 三斜晶系 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Monoclinic 單斜晶系 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Orthorhombic 斜方晶系 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal 四方晶系 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal 三方晶系 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal 六方晶系 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Cubic 立方晶系 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

表 3 各晶系可能的點群以及必要的對稱元素表²⁴

Crystal system	Point groups ^a	Characteristic symmetry elements
Cubic	$4/m \bar{3} 2/m$ $\bar{4}3m, 432, 2/m\bar{3}, 23$	4 ▲
Hexagonal	$6/m 2/m 2/m$ $\bar{6}m2, \bar{6}mm, 622,$ $\bar{6}/m, \bar{6}, \bar{6}$	⬡ or ⬢
Tetragonal	$4/m 2/m 2/m$ $\bar{4}2m, 4mm, 422,$ $4/m, \bar{4}, \bar{4}$	1 ■ or 1 ▤ (3 ■ or 3 ▤ ⇒ cubic)
Trigonal	$\bar{3} 2/m$ $\bar{3}m, \bar{3}2, \bar{3}, \bar{3}$	1 ▲ (remember that m normal to 3 gives $\bar{6}$ ⇒ hexagonal)
Orthorhombic	$2/m 2/m 2/m$ $mm2, 222$	2 and/or m in three orthogonal directions
Monoclinic	$2/m$ $m, 2$	2 and/or m in one direction
Triclinic	$\bar{1}$ 1	$\bar{1}$ or 1 only

2-2-5. 倒序空間 (Reciprocal Space)

倒序空間中所形成的晶胞（倒序晶胞，reciprocal lattices）是由真實空間（real space）中各晶胞面的法向量所組成。倒序晶胞上的一點即代表真實空間的一晶面，此點與原點的連線即代表真實晶胞中晶面的法向量，而其距離的倒數則代表真實晶面的面距（d-spacing）。

2-3 X 光繞射結構分析方法簡介：

2-3-1. X 射線的發現

西元 1895 年，德國物理教授樂琴 (W.C. Röntgen)，在實驗中發現當陰極射線撞擊在陽極靶上時會引發一種不知名的射線，此射線可直接穿過空氣、玻璃及紙板，甚至可使密封的底片感光或造成氣體離子化。樂琴將此神秘射線命名為 X 射線 (X-ray)，由於此射線所具有的高度穿透性，在當時即大量被應用於醫學及工業上。

1912 年，勞厄 (Max Laue) 利用光學中光柵繞射的原理推導出 X 光在晶胞中的繞射理論。同年，英國的布瑞格父子 (W.H. Bragg and W.L. Bragg) 製作出首部 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer) 測定出氯化鈉晶體的原子結構，奠立 X 光在結晶學研究上的重要基礎。



2-3-2. X 光的產生原理

X-rays 是藉由經高電壓加速之電子束撞擊陽極標靶而產生，其波長為 $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ m}$ ，光譜存在的範圍介於 γ -ray 與紫外光之間。因此，當以高速電子受到標靶原子的阻擋急劇停止下來，高速電子在非彈性撞擊標靶原子的過程中，能量損失部分轉變成 X 光的能量。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，稱為白光光譜 (white radiation)，另一部份則是具有固定或單一波長之輻射，稱為特性光譜 (characteristic spectrum) ²⁶。

由於高速電子在這非彈性碰撞的減速過程中會放出輻射，因這些碰撞可以以許多不同的方式發生，故形成與撞擊電子之能量有關的連續白光光譜。而高速電子與標靶原子碰撞時，原子內層電子被游離，原子外

層電子隨即掉入內層之電子空位，同時射出特定波長之特徵 X 光，其波長與標靶原子的電子軌域能階有關，故為特性光譜。

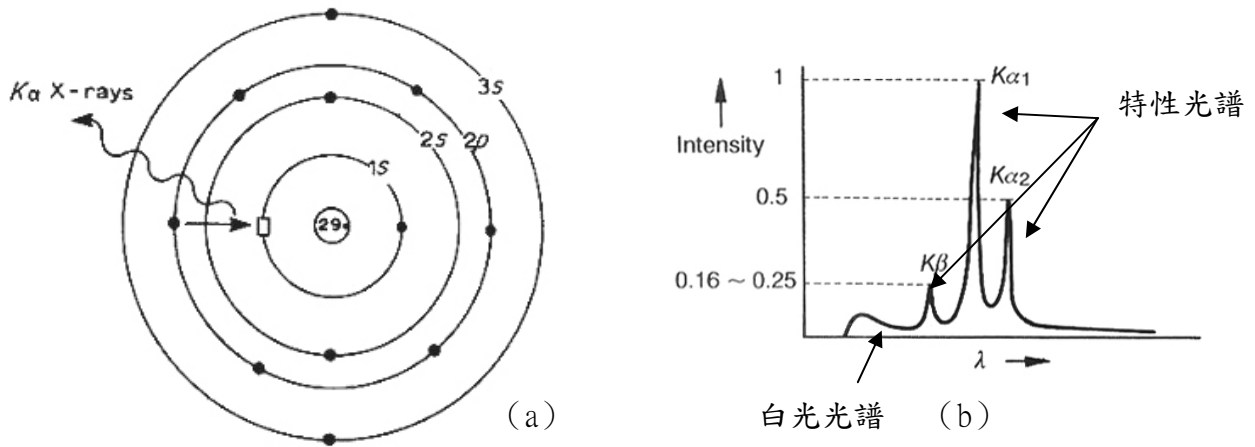


圖 17 (a) Cu 靶之 1S 電子游離後 2P 電子填入 1S 軌域而放出 $K\alpha$ X-ray。
(b) X-ray 之特性光譜及白光光譜。

2-3-3. 晶體結構分析原理

X 光繞射儀 (X-ray diffractometer) 經由電源供應系統提供穩定電壓給予 X 光管，使其產生 X-光照射在樣品上。當樣品具有適當晶面時，會在與入射光相距特定角度處產生繞射光。若在此特定角度放置 X 光偵測儀，經由數據處理，則可得到 X-ray 的強度。

當 X 光照射晶體時，光束經由表面與深層的原子反射，在適當的入射角度形成建設性干涉，關於形成建設性干涉之關係式稱為布瑞格定律 (Bragg's Law)。

符合 Bragg's law 之繞射圖案中每一繞射峰對應一組晶體平面間距離 $d(hkl)$ 。由已知波長 λ 及角度 θ ，可求出 d 值。 λ 為 X 光管所產生之特性光譜線波長，由於特性光譜線不止一條，通常在繞射儀上加裝單色器或濾光片，使測得之 X 光譜為單一波長。

粉末 X 光繞射儀主要是利用晶體粉末中結晶排列方向幾乎為連續的

優點，一次繞射實驗即可得到晶體中所有原子面間的距離，相當方便有效。由於每種化合物的原子組成、晶體構造與晶胞常數不同，利用其晶面間距離 $d(hkl)$ 的數據對照已知物的數據資料庫即可用來鑑定化合物中所含的已知物。

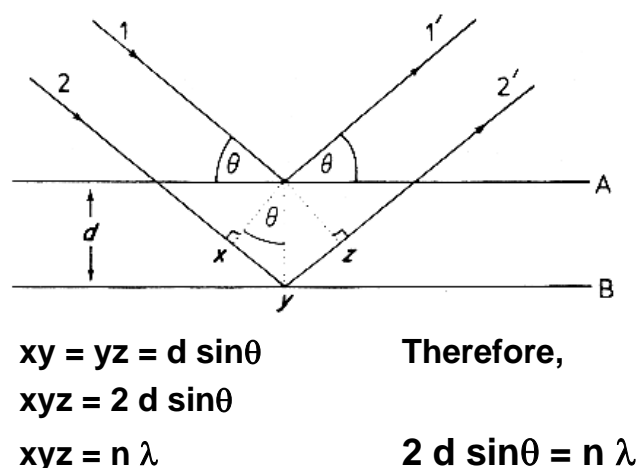


圖 18 Bragg's law 之繞射示意圖
 A,B 為晶體平面，平面間距為 d ，當繞射光程差 xyz 為波長整數倍時可產生建設性干涉。



2-3-4 晶體結構分析流程

單晶 X 光繞射法是獲得晶體結構之主要方法，圖 19 為自單晶樣品到最後獲得晶體結構模型之分析流程圖。

2-3-4.1. 繞射強度數據收集

在收集繞射數據前，必須先測定晶胞常數 (unit cell parameter) 和判定勞厄對稱^{27,28} (Laue symmetry)。晶胞常數包括晶胞之 a 、 b 、 c 三晶軸長與 α 、 β 、 γ 三軸夾角。勞厄對稱又稱勞厄群，為晶體倒序晶胞的對稱性，包括晶胞型態 (Lattice type) 以及是否存在旋移對稱軸或滑移面。使用二維偵測器收集數據約需數小時至一天，主要使用擺盪法與固定法兩種方法：

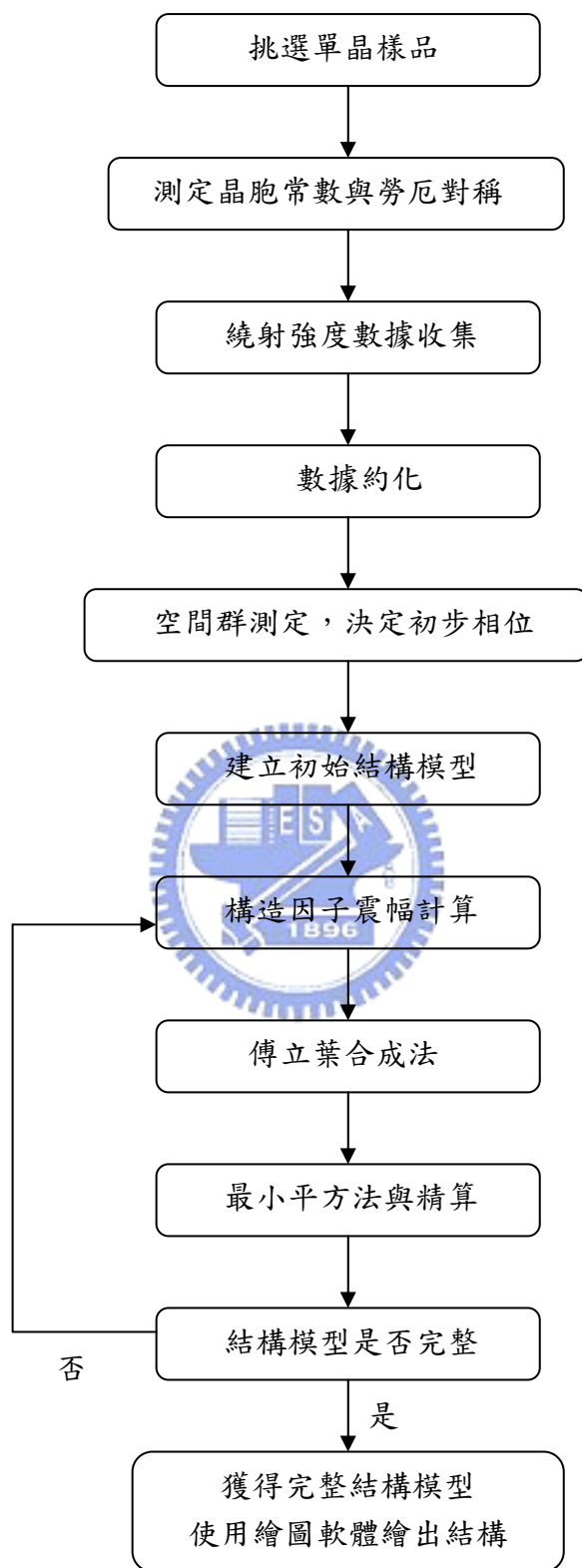


圖 19 從單晶樣品至建立晶體構造模型之分析流程圖

A. 擺盪法²⁹ (Oscillation Method) :

偵測器固定，晶體作小幅度擺盪，使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) :

偵測器對晶體作 ω 度掃描以收集數據而不將晶體擺盪，如同用一維偵測器之 $\omega/2\theta$ 掃描。

數據收集完成後，再使用不同因子對繞射點作校正，一般而言校正方法有二：

A. 吸收校正 (absorption correction) :

因 X 光通過晶體時會因晶體吸收而改變繞射點強度，此校正與 X 光波長、通過晶體之光程及晶體組成原子種類有關。

B. 強度衰減校正 (radiation damage correction) :

繞射點之強度因時間及晶體變化而改變，此校正可以一組繞射圖像做標準。

2-3-4.2. 數據約化

在得到繞射強度數據後，為求得結構因子振幅之實驗值，須經過一些物理現象的校正：

A. 羅倫子校正 (L ; Lorentz Correction)³⁰ :

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 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。

2-3-4.3. 使用傅立葉法與電子密度解晶體結構

因晶體結構基本單位為週期性排列的晶胞 (unit cell)。因任何具週期性性質者均可由傅立葉函數表示，故通常使用傅立葉函數來解決複雜的晶體結構問題。

晶胞內位於 XYZ 位置之電子密度標示， $\rho(XYZ)$ ，制訂一傅立葉函數使每一項均代表電子密度之駐波。因任一層晶面皆可作為 X 光反射面，以致每組駐波可產生強度 $|F_{hkl}|^2$ 的 X 光散射。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 $\rho(XYZ)$ 則涵括 hkl 所有值之總和：

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2-10)$$

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

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} F_{000} + 2 \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) \quad (2-11)$$

因繞射結果僅能測到繞射強度，即結構因子之絕對值。由上式可知無法藉由 X 光得知某一特定繞射之相位角。為了處理相位問題目前常利用派特森函數與直接法來解析：

A. 派特森 (Patterson) 函數解析法：

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：因晶胞中重原子之繞射能力高於其它原子，同時重原子之結構因子亦突出於其它原子。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。此方法相當適用於解析金屬氧化物之晶體結構。

B.直接法：

利用晶體繞射之基本物理性質；因空間中不存在負的電子密度，且繞射點間之相位具有一定的關連性，利用此關連性及其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。

2-3-4.4. 使用最小平方法之精算 (Least Squares Refinement) ^{31,32}

當獲得原子位置與熱振動參數後即可算出理論構造因子 F_c ，再與實驗數據 F_o 作最小平方法精算。而精算結果所得的吻合指數 (R-indices) 可用來判斷實驗值的精確度。

當精算過程收斂而獲得完整與合理之晶體結構後 (包含原子位置、熱振動參數、原子間距及夾角和最後精算結果之 R 值)，將數據匯入原子結構繪圖軟體 (如 ATOMS³³) 中即可呈現晶體原子之三度空間排列結構。

2-4 理論計算方法與電子結構分析：

2-4-1. 線性原子球軌道模型(Linear Muffin-Tin Orbitals, LMTO)

Muffin-Tin 為烘烤杯型蛋糕所用之烤盤，因其具有不互相重疊之圓球模型，故以其名借指互不重疊之原子球堆疊模型。原子球位能程式的核心在於提供一計算方程來計算晶體中各個晶胞點的原子位能。計算方法乃將晶體中個別原子位能假設為球形的位能平均值，以此假設堆疊出理論的晶體結構，來求晶體的位能。其方式為使用個別原子的波函數來計算各類型原子的相關位能值。並藉由假設所有原子視為硬球模型並放入適合的晶胞點來堆疊出合理的晶體結構。此圓球模型所得之平均位能可簡化各原子電子結構的描述。之後再將各點位能之平均位能值（位於傳導帶（conduction band）與價帶（valence band）之間）定義為晶體結構之位能零點值，所有的原子位能被此零點能重新定義後，一分為二形成以原子球為觀點的位能，即為原子球模式位能（The Muffin-Tin potential）。

原子球法最後所產生的位能含有三個部分：哈崔位能（Hartree）、交換位能（Exchange）及馬德羅（Madelung）位能。哈崔位能為波函數所計算出的基礎位能。交換位能為計算晶體中的原子與排列組合有關的交換項，會對哈崔位能產生影響。馬德羅位能只在當所有原子在價電帶（valence band）的位能不為零時才要計算。

LMTO 法假設原子具有半徑（ S_{MT} ）之硬球模型，利用此方法使原子球軌道為基礎波函數以簡化個別原子的位能計算。將晶體分為原子球（atomic region）與球間空隙（interstitial region）兩區域，球間空隙區之位能設為常數值，原子球區之位能則呈球形對稱。此位能值稱為 the

muffin-tin potential :

$$V_{MT}(r) \begin{cases} V(r) & , \quad r < S_{MT} \\ V_{MTZ} & , \quad r \geq S_{MT} \end{cases} \quad (2-12)$$

原子球中之位能, $V(r)$ 為球型對稱, 圓球半徑外之位能, V_{MTZ} 則是以指數函數下降的形式存在。當此函數應用於大塊結晶及表面時, 指數函數的參數為零。由此利用數學的推導可簡化計算參數。再輔以原子球近似法 (Atomic Sphere Approximation, ASA) 將原子球重疊則可避免原子球間 (Interstitial) 困難計算的區域。

線性原子球軌道模型-原子球近似法 (LMTO-ASA) 之理論假設圖示如下：

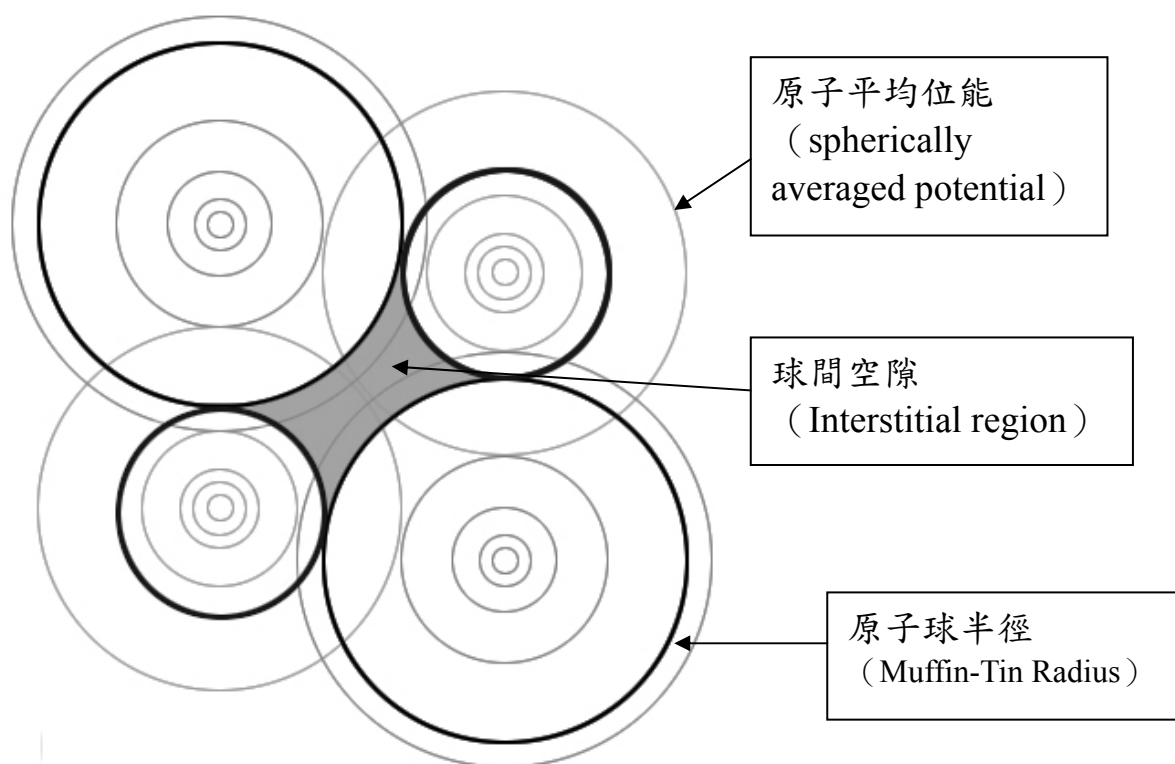


圖 20 線性原子球軌道模型-原子球近似法 (LMTO-ASA) 之理論假設圖示

2-4-2. 理論計算所得之分析圖譜

2-4-2.1. 能帶結構 (Band Structure) 圖

因晶體為原子的連續週期性堆積，利用其週期性質可簡化多原子波函數線性相加後之結果。以一維模型（見下圖）為例，其合成波函數為

$$^{34} \Psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n \quad (2-13)$$

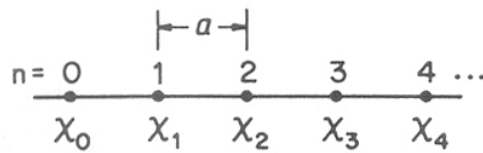


圖 21 一維多原子線性相加模型

a 為晶胞 (unit cell) 體積， n 為晶胞編號， χ_n 為各原子點之波函數。 k 為波函數 Ψ 中不可簡化單位的標號，以上圖為模型：當 $k=0$ ，波函數為全 bonding， $k=\pi/a$ 時則為全 antibonding，故其非週期單一值之範圍為 $-\pi/a \leq k < \pi/a$ ($|k| \leq \pi/a$) 此範圍稱為 the first Brillouin zone。每個 k 值可對應到相關之能階 (Energy level, $E(k)$)， $E(k)$ 與 k 做圖可得晶體中不可簡化範圍的能帶分佈圖 (圖 22)。

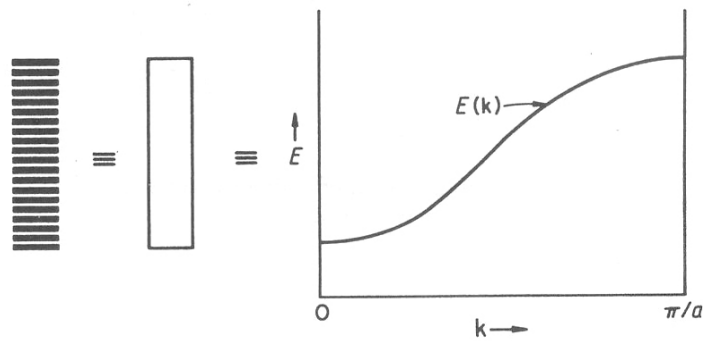


圖 22 晶體能帶分佈圖示

當晶體擴大至二維以上，其 the first Brillouin zone 亦產生二維或三維向量。根據其向量位置定義各位置代號以區分方向，各曲線則是代表不同軌域之間的 bonding 關係。下圖為 Bi_2Te_3 之局部 DOS 圖譜。橫軸之 L, Z, Γ , F 分別代表 first Brillouin zone 中不同的向量方向。各個代號實際代表的方向可查詢 LMTO 的計算結果輸出檔。

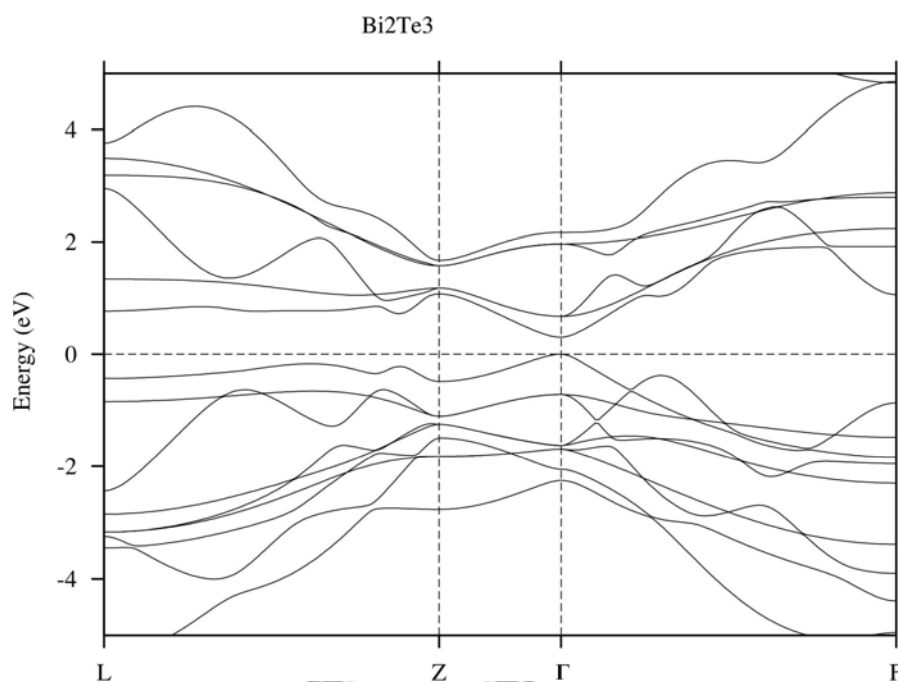


圖 23 Bi_2Te_3 的局部 DOS 圖譜

2-4-2.2. 能態密度 (Density of State, DOS) 圖

能態密度的定義為單位能量中所含有的能階數。因能帶結構曲線斜率越平坦表示其單位能量中所含之能階數越多，故 DOS 值與能帶結構圖之斜率成反比（見下圖例）³⁴。

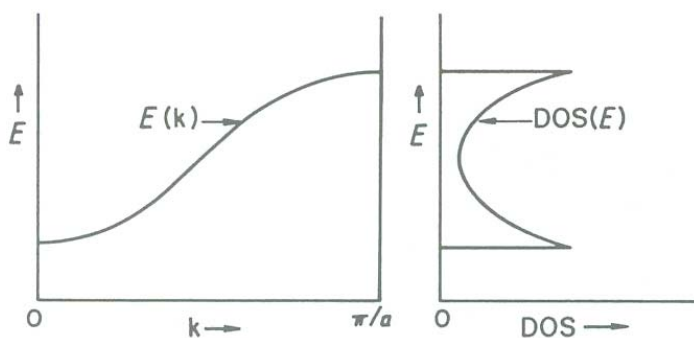


圖 24 DOS 值與能帶結構圖之斜率成反比

由 DOS 曲線可以計算能階 (level) 的數目。將 DOS 曲線由能量最底點積分到電子所填入的最高能階 (Fermi level)，可得所有被填滿之分子軌域之數目，因而得知電子在能量上的貢獻。Band Structure 圖譜具有方向性，DOS 圖則無。DOS 使用比 Band Structure 更直觀的方式來描述電子在分子軌域中的行為，故較常被用來解釋固體內分子的電子結構。下圖為 Bi_2Te_3 之 Band Structure 圖與 DOS 圖。由圖可知 Bi_2Te_3 的能隙小於 1eV。另外也可對個別種類的原子做 DOS 圖，即可獲得個別原子對於晶體電子結構的貢獻。

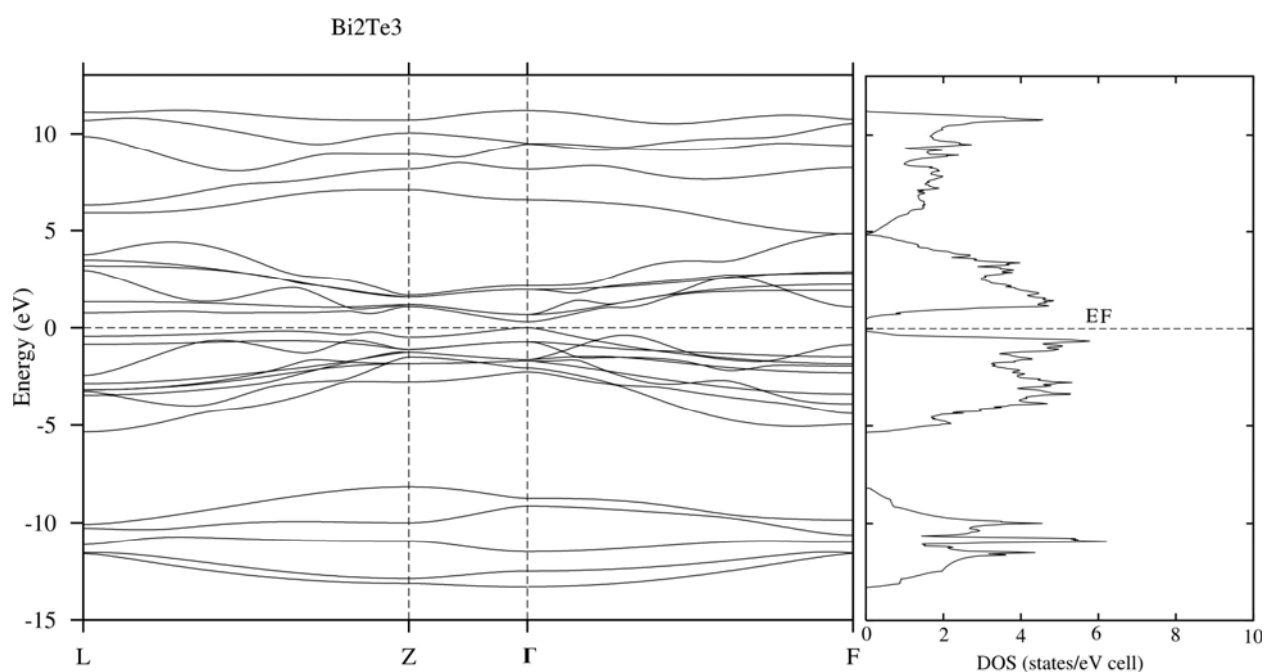


圖 25 Bi_2Te_3 之 Band Structure 圖與 DOS 圖

2-4-2.3. 晶體電子軌域漢米爾頓方程分佈 (Crystal Orbital Hamilton Population, COHP) 圖

COHP 分析技術是一種偵測固體內分子鍵結的工具，以『orbital pair contribution』的觀點使用理論計算的方法來將能帶結構之能量做分割。負值表示鍵結 (bonding)；正值則為反鍵結 (antibonding)，曲線的振幅與

其能量區段中成對態重疊的關係以及分子軌域係數有關。對 COHP 圖中曲線做積分可得到晶體中所有電子軌域的重疊分佈(overlap population)情形。圖 26 為 Bi_2Te_3 中 Bi-Te 鍵的鍵結情形。

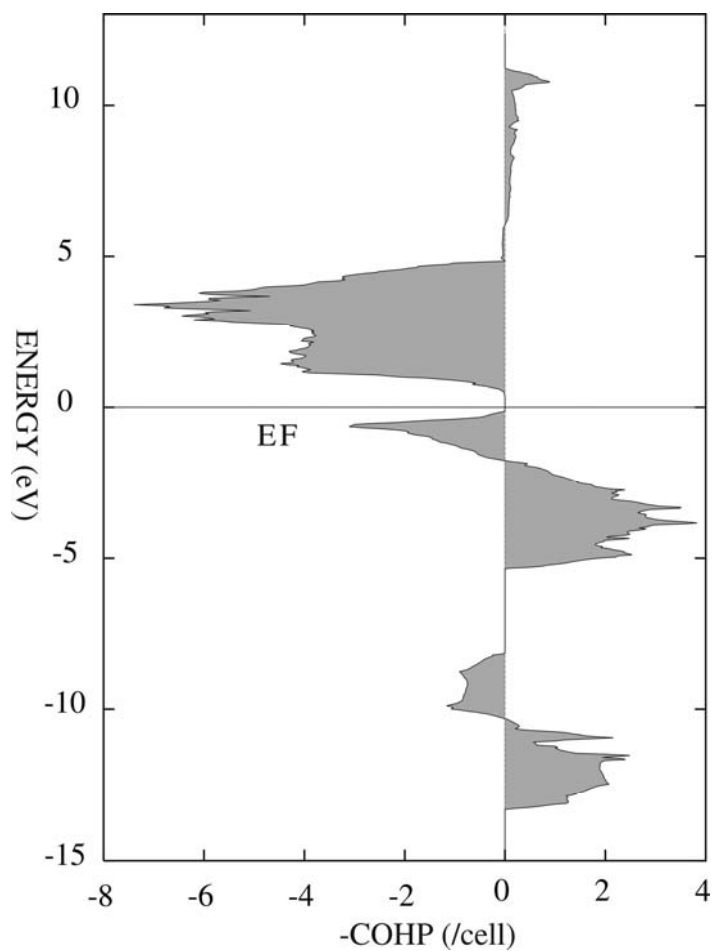


圖 26 Bi_2Te_3 中 Bi-Te 鍵的 COHP 圖