

### 第三章 實驗部分

#### 3-1 實驗藥品：

| 編號 | 藥品                | 簡稱                   | 純度      | 廠商         |
|----|-------------------|----------------------|---------|------------|
| 1  | Lithium           | (Li)                 | 99.99%  | Alfa Aesar |
| 2  | Calcium           | (Ca)                 | 99%     | Alfa Aesar |
| 3  | Strontium         | (Sr)                 | 99%     | Alfa Aesar |
| 4  | Barium            | (Ba)                 | 99%     | Alfa Aesar |
| 5  | Titanium          | (Ti)                 | 99.50%  | Alfa Aesar |
| 6  | Chromium          | (Cr)                 | 99%     | Alfa Aesar |
| 7  | Manganese         | (Mn)                 | 99.60%  | Alfa Aesar |
| 8  | Cobalt            | (Co)                 | 99.80%  | Alfa Aesar |
| 9  | Nickel            | (Ni)                 | 99.90%  | Alfa Aesar |
| 10 | Zinc              | (Zn)                 | 97.50%  | Alfa Aesar |
| 11 | Copper            | (Cu)                 | 99.90%  | Alfa Aesar |
| 12 | Silver            | (Ag)                 | 95%     | Alfa Aesar |
| 13 | Gold              | (Au)                 | 99.99%  | Alfa Aesar |
| 14 | Indium            | (In)                 | 99.99%  | Alfa Aesar |
| 15 | Antimony          | (Sb)                 | 99.90%  | Alfa Aesar |
| 16 | Bismuth           | (Bi)                 | 99.50%  | Alfa Aesar |
| 17 | Sulfur            | (S)                  | 99.50%  | Alfa Aesar |
| 18 | Selenium          | (Se)                 | 100.00% | Alfa Aesar |
| 19 | Tellurium         | (Te)                 | 99.90%  | Alfa Aesar |
| 20 | Potassium Bromide | (KBr)                | 99.90%  | Alfa Aesar |
| 21 | Potassium Iodide  | (KI)                 | 99.90%  | Alfa Aesar |
| 22 | Calcium chloride  | (CaCl <sub>2</sub> ) | 99.50%  | Alfa Aesar |
| 23 | Calcium Iodide    | (CaI <sub>2</sub> )  | 99.50%  | Alfa Aesar |

### 3-2 儀器設備：

1. 粉末繞射儀：Bruker AXS D8 Advance (Leipzig, Germany)
2. 單晶繞射儀：CAD4 Enraf Nonius FR590
3. 單晶繞射儀：Bruker D8 APEX (中正大學 貴重儀器中心)
4. 掃瞄式電子顯微鏡：Hitachi S-4000 (Tokyo, Japan)
5. 高溫爐：Thermolyne furnace 1300 (Iowa, USA)
6. 管狀爐：Lindberg/Blue
7. 能量散佈分析儀 (EDS)：Hitachi S-4700I (Tokyo, Japan)
8. 熱差分析儀 (DTA)：USA TA Instrument DSC (交大 貴儀中心)
9. 熱重分析儀 (TGA)：TA/Q50 TGA2920
10. Seebeck 測量儀：SB-100 MMR Technologies,inc.
11. 電壓計：KEITHLEY 181 NANOVOLTMETER
12. 電流供應器：KEITHLEY 224 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE

### 3-3 實驗步驟：

#### 3-1-1. 合成

本實驗以純元素（純度 99.99% 以上）或二元固態化合物為起使反應物。在充滿氫氣之無水無氧手套箱中，以目標化合物的元素莫耳比例計算每種起始物重量，混合成總重 0.5 克左右的固態起始物。將其混和均勻後，置入外接氣閥的石英管套件中（石英管內徑 9 公釐，長 15 公分）。套件密封後由手套箱取出，使用抽氣幫浦將石英套件中之氫氣抽去使管中壓力至 2 帕 (pa) 左右，再以氫氧焰燒融石英管使其密封。此密封石英管即形成一近乎真空之反應環境。

將密封好之真空石英管置入高溫爐中，經由參考反應物之特性（活性、熔點、沸點...等）及相關參考文獻來決定合成過程所需的反應溫度與時間。期望能利用不同的升/降溫速率及恆溫反應時間來控制反應來求得目標化合物。

### 3-1-2. 粉末分析

反應結束後將密封石英管自高溫爐取出，利用高速旋轉之磨砂片切開石英管。取出管中燒結完畢的產物，將其磨成細粉後鋪佈於長 2.5 公分、寬 0.8 公分、深 0.05 公分之承載片凹槽中。承載片水平置入 X 光粉末繞射儀 (Bruker AXS D8 Advance) 之樣品測量平台，以繞射角度( $2\theta$ )  $10^\circ \sim 80^\circ$  收集其繞射圖譜。所得之圖譜使用軟體 EVA Application (V8,0,0,2 SOCABIM 1996-2001) 處理，以 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫比對，鑑定粉末中是否含有未知物。如粉末繞射圖譜具有未知繞射峰，則嘗試利用長晶法取得較大之單晶來進行單晶繞射結構分析。

### 3-1-3. 長晶

本實驗所使用之長晶方法主要有四種：

- 一、助熔劑 (Flux) 法：在反應物中添加一定比例混和之鹽類<sup>35</sup> (例：KBr/KI = 1/1) 或添加大量熔點較低的元素<sup>36</sup> (如：錫、鎳)。因其在高溫時形成融熔狀的液態環境，可使反應物熔點降低，促進反應進行，並有利於結晶的生成。
- 二、緩慢降溫法：利用熱差分析儀 (DTA) 獲得產物之熔點，在熔點附近以長時間反應後，以極緩慢的速率降溫可幫助反應物生成較大之

單晶。

- 三、 傳輸劑 (transport agent) 法：在反應中添加微量的碘，因其具有低沸點之特性，可在石英管中形成蒸汽。利用管狀爐使石英管兩端形成溫差，管中的碘蒸汽會因此溫差由高溫端將生成物帶至低溫處凝結，形成較純結晶性較好之產物。
- 四、 電弧 (arc) 法：於充滿氫氣的環境下，利用高壓電極短暫接觸，在瞬間產生高達攝氏兩千多度的電弧。此高能量多利用在熔融高熔點之化合物，反應進行前需將反應物壓縮成錠狀，藉由縮短反應物間的距離來增進反應的效果。

#### 3-1-4. 單晶結構分析

粉末繞射圖比對過 JCPDS 資料庫後，若具有高強度但非已知物之繞射峰，可利用單晶繞射儀 (CAD4) 進行初步的結構鑑定。

首先，利用光學顯微鏡在生成物中挑取多顆晶面明顯之晶體。取其中之一置於單晶繞射儀的承載頭上，設定角度範圍後，任意尋找出 25 個相異的繞射訊號以計算晶體的晶胞。

將此晶胞常數與 Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)、CRYSTMET、Pearson's Handbook 等晶體結構資料庫比對數據。若仍無相仿之結構資料，則假設其為未知結構，進行單晶結構分析。

單晶結構分析使用 CAD4 單晶繞射儀收集繞射強度數據。取其中四個高角度之繞射點做吸收校正後，將收集的數據以 WinGX<sup>37</sup> 軟體處理。使用 SHELX<sup>38</sup> (v6.10, Bruker AXS) 軟體做直接法與最小平方法之精算，可得到一初步的模型。經由最小平方法精算之 R 值、原子熱參數值以及使用結構繪圖軟體 (ATOMS<sup>33</sup>) 繪出之晶體結構圖中原子排列及鍵結狀況可判斷模型是否合理。再將此晶體模型所推導出之繞射圖譜與原始實

驗所得繞射圖比對，以判斷所解出之模型是否即為反應產物。

若可進行純化得到純相產物，得到高解析度、高雜訊比之粉末 X 光繞射圖，則可使用 General Structure Analysis System (GSAS)<sup>39,40</sup> 軟體以繞射峰數據來精算晶體結構，得到更準確的結構數值。

### 3-1-5. 能帶理論計算

利用 LMTO<sup>41-43</sup> 軟體，輸入所求得之晶體結構參數及各原子位置可得其 DOS、Band Structure 及 COHP 圖。藉由能帶的分佈、能隙大小及各元素在能帶中的貢獻來推測此結構的各種物理性質。並可以此圖譜結果來設想如何改善其物理性質。

### 3-1-6. 物性測量

純化後之產物較適合作物性測量。要求得一物質之熱電優值 (ZT 值)，需求得其 Seebeck 係數 (S)、導電度 ( $\sigma$ ) 及導熱度 ( $\kappa$ )。目前實驗室尚無導熱度量測系統，故無法求得其熱電優值，但可經由量測熱電力 (Seebeck 係數) 及導電度來瞭解所得之產物是否為具潛力的熱電材料。

首先以 300~500 公斤之壓力將實驗產物壓成長 0.5 公分、寬 0.1 公分、高 0.1 公分左右的條形塊材。壓好之塊材需先以真空封管後置入高溫爐中以 500°C~700°C 使其內部熔解形成較緊實的材料 (需預防溫度過高導致變形)。

量測熱電力，必須使用銀膠將條形塊材黏於 Seebeck 測量儀的陶瓷載片上 (圖 28)，在真空中量測塊材於 300K~700K 時之 Seebeck 係數。

導電度的量測則是利用四點探針法，利用銀膠將四條金屬線等距黏附於待測物上，在兩端之電線通一電流，測量中間兩條電線的電壓差以



得樣品的電阻值，進而算出導電度。

$$\text{電壓 } V = \text{電流 } I \times \text{電阻 } R \rightarrow R = \frac{V}{I}$$

$$R = \sigma \frac{L}{A} \rightarrow \text{電阻率: } \sigma = R \frac{A}{L} \rightarrow \text{導電度: } \rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3-1)$$

(A：樣品截面積，L：中間兩點距離。)

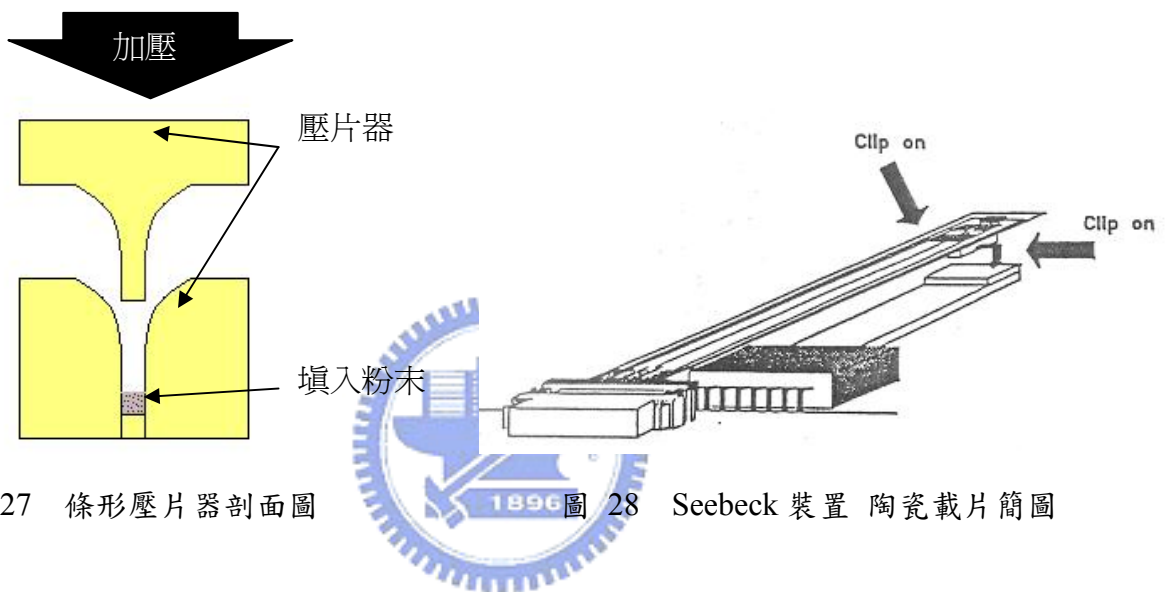


圖 27 條形壓片器剖面圖

圖 28 Seebeck 裝置 陶瓷載片簡圖



圖 29 四點探針導電度計裝置

## 第四章 結果討論

### 4-1 含IIA元素或過渡元素之多元含銦化合物合成與研究

本論文所嘗試之合成實驗比例、反應溫度、反應時間及粉末繞射圖譜所得結果附於文後附表。依其反應起使物可分為下列數個系統：

#### 4-1-1. Ae-In-X 三元系統：

以銦 (In) 為主體，添加 IIA 族元素 (Ae = Ca、Sr、Ba) 及 VIA 族元素 (X = S、Se、Te) 之三元系統。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，期望得到新化合物。

因 IIA 族元素化學活性高，多與 VIA 族形成 AeX 的二元簡單穩定化合物。若反應條件控制不佳更會造成 IIA 族與石英管壁反應。事實上使用單純石英管燒結法來合成含 IIA 族之三元化合物有其難行之處，一般而言需配合其他活性較低之材料如石墨或鈮 (Niobium, Nb)、鉭 (Tantalum) 等惰性金屬作為反應容器以避免反應物與管壁反應。

#### 4-1-2. Bi-In-X 三元系統：

目前在室溫下具有最高熱電優值之化合物為  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ，希望嘗試以價電數同樣為 +3 之 In 來取代 Bi 的位置。目前已知的化合物有  $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ <sup>44</sup> 及  $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ <sup>45</sup>。實驗使用 Te 取代 S 進行一系列之反應，結果大多形成  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  及  $\text{In}_2\text{Te}_3$  等穩定簡單的二元產物。另外根據文獻重製  $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$  及  $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$

並未獲得與文獻相同的結果。以 Se 取代 S 位置進行與上述二化合物相同比例之反應，亦僅得到  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  與  $\text{In}_2\text{Se}_3$  的混合產物。推測 In 活性不足以還原 Bi-X 系統，不易產生新的三元系統。

#### 4-1-3. TM-In-X 三元系統：

TM = Ti、Cr、Co、Cu，X = S、Se。因 IIA 族元素活性較大易與石英管壁反應，改以過渡金屬作為陽離子來嘗試合成新結構化合物。此系統已知化合物有  $\text{InTi}_5\text{S}_8$ <sup>46</sup>、 $\text{InCr}_5\text{S}_8$ <sup>46</sup>、 $\text{CrIn}_2\text{S}_4$ <sup>47</sup>、 $\text{CoIn}_2\text{S}_4$ <sup>48</sup>、 $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ <sup>49</sup>、 $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ <sup>50</sup>、 $\text{CuInS}_2$ <sup>51</sup>、 $\text{CuInSe}_2$ <sup>52</sup>、 $\text{CuInTe}_2$ <sup>53</sup> 等。依現有之化學式假設 TM 價數，考量電荷平衡來設計實驗所需的元素比例。結果顯示含 Cu 之三元化合物繞射峰強度大，推測其具有很好的結晶性。含 Ti、Cr、Co 之實驗則多產生二元化合物之混合產物，且其繞射圖譜強度小結晶性不高。

#### 4-1-4. Cu-In-X 三元系統：

X = Se、Te。因  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ <sup>50</sup> 具有相當好的結晶性，經由 LMTO 計算顯示上述結構能隙約在 1eV 左右，或許具有半導體之性質，可能有發展為熱電材料的潛力。於是嘗試以 Se、Te 取代 S，在考量電荷平衡的情況下藉由先固定 In 之值來調整 Cu 與 X 之相關比例，之後再改變 In 值來變動 Cu 與 X 的比例。根據此原則進行一系列 Cu-In-Se、Cu-In-Te 各 15 組的三元化合物合成反應（圖 32）。

實驗結果顯示 30 組反應產物皆為黑色熔塊狀固體，Se 組色澤較 Te 組略深。根據其粉末繞射圖譜得知  $\text{CuInX}_2$  與  $\text{CuIn}_5\text{X}_8$  兩比例之化合物晶體性質明顯，較易做結構解析及理論計算（圖 30、31）。



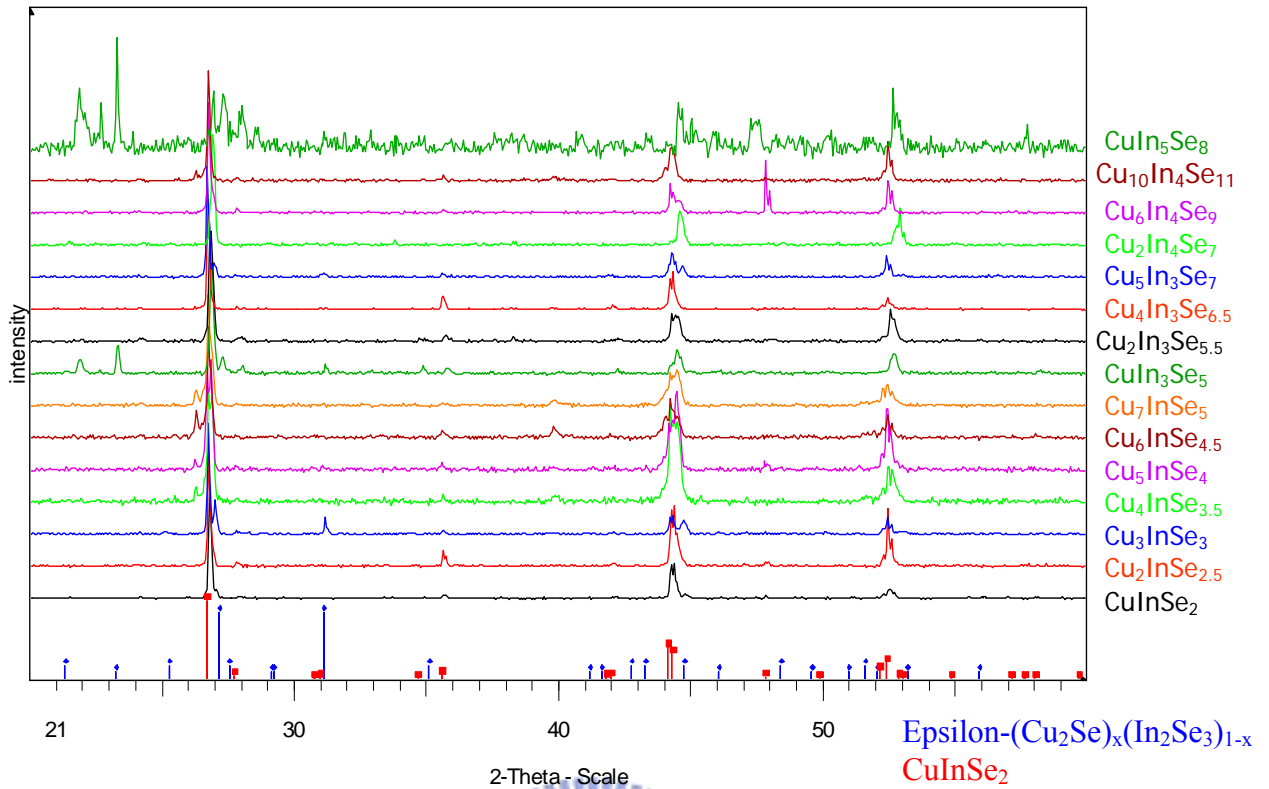


圖 30 Cu-In-Se 15 組反應產物之粉末繞射圖

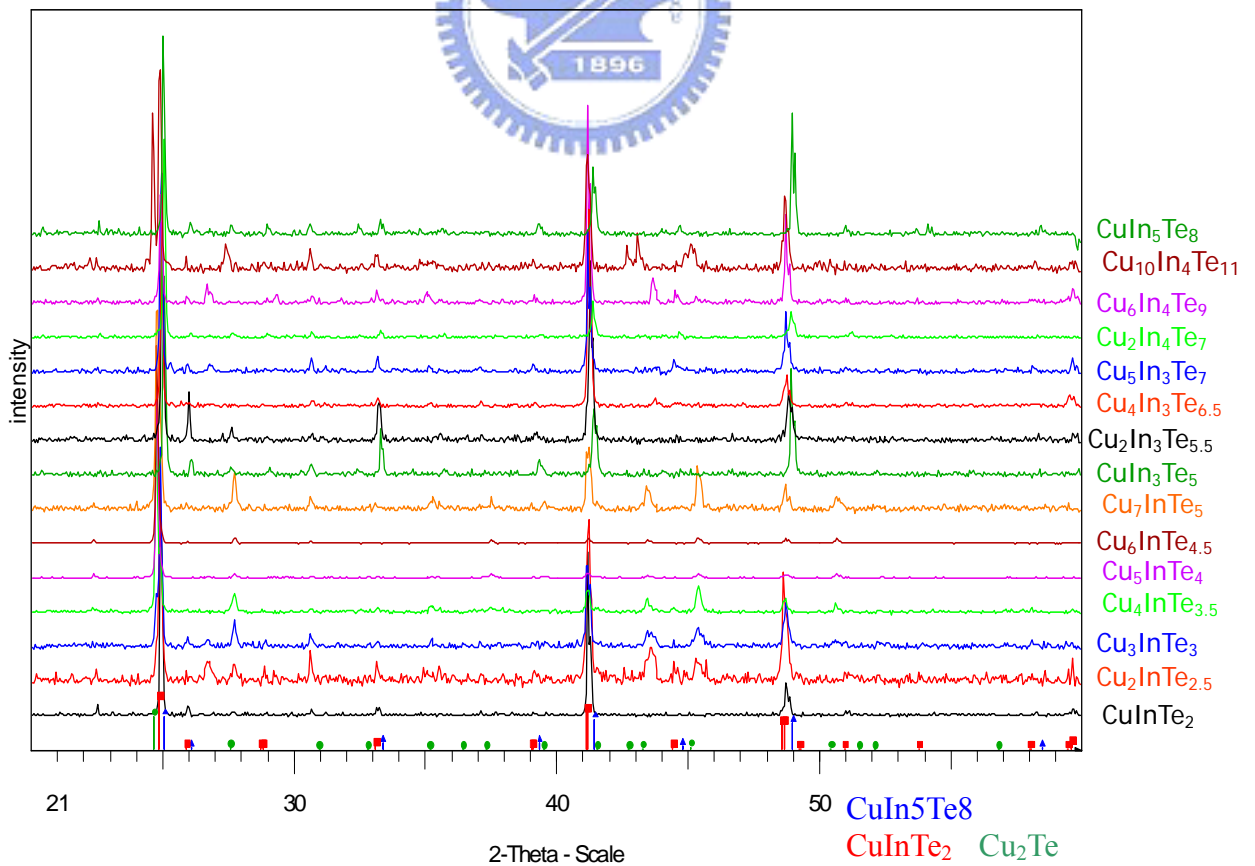


圖 31 Cu-In-Te 15 組反應產物之粉末繞射圖

其他合成比例產物大多具有與上述兩結構相似之粉末繞射圖譜，根據繞射峰判斷應為固溶體 (Solid Solution) 或為兩化合物之混合物。於是以前兩比例為基礎，進一步以 Ag、Au 取代 Cu 來觀察其物性的變化。此部分將在 4-2 做進一步的描述。

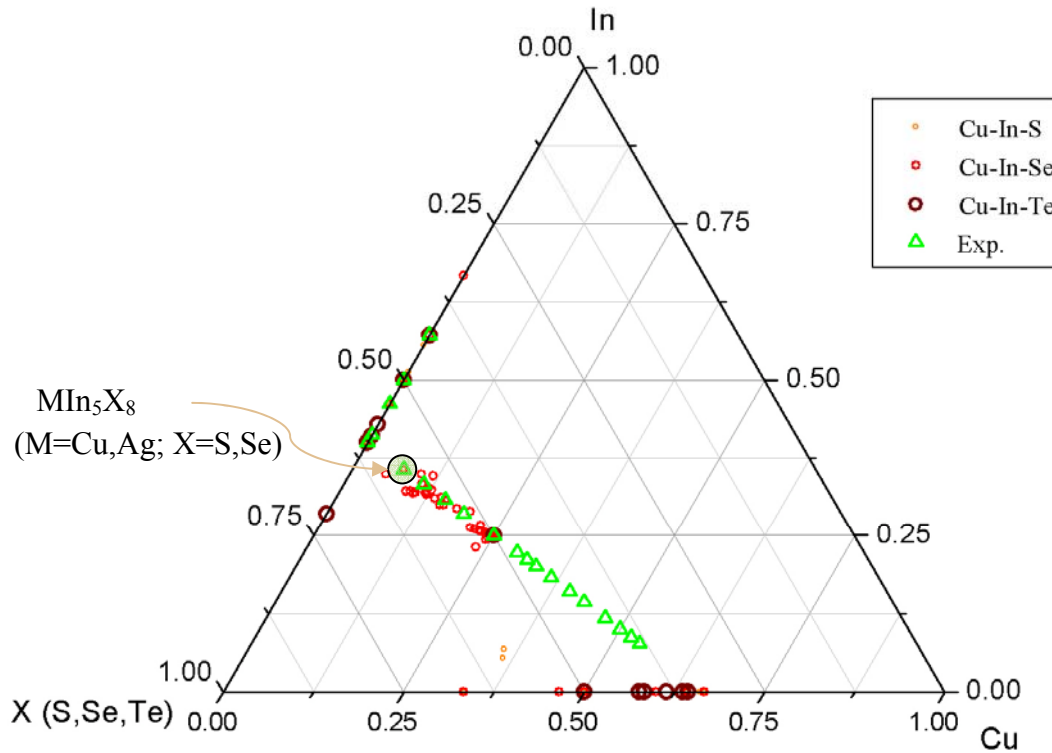


圖 32 合成比例之三相圖

#### 4-1-5. Li-In-(M)-X 三元及四元系統

M = Cu、Ni、Zn，X = S、Se、Te。因  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ <sup>50</sup>、 $\text{NiIn}_2\text{S}_4$ <sup>48</sup>、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ <sup>54</sup> 為類似 spinel 結構 (圖 33)，希望利用體積小之 Li 原子填充結構中中心空洞的 cubic 構造以改變晶體物性。過去雖有文獻發表過類似結構<sup>55</sup>，但晶體資料並不完整，故仍視為未知結構。

另外也嘗試直接以 Li 元素作為陽離子，添加 In 與 VIA 族來合成三元化合物。因 Li 原子序極小，不適合使用 X 光繞射方法來做結構分析，僅能以觀察產物結構之晶胞常數的改變來推論結構中是否填入 Li 原子。

又因 Li 熔點低反應性高，直接以 Li 參與反應之 Li-In-X 系統所得產物多為以  $\text{LiInX}_2$  及  $\text{In}_2\text{X}_3$ 、 $\text{InX}$  為主之混合物，目前仍未獲得理想的實驗結果。

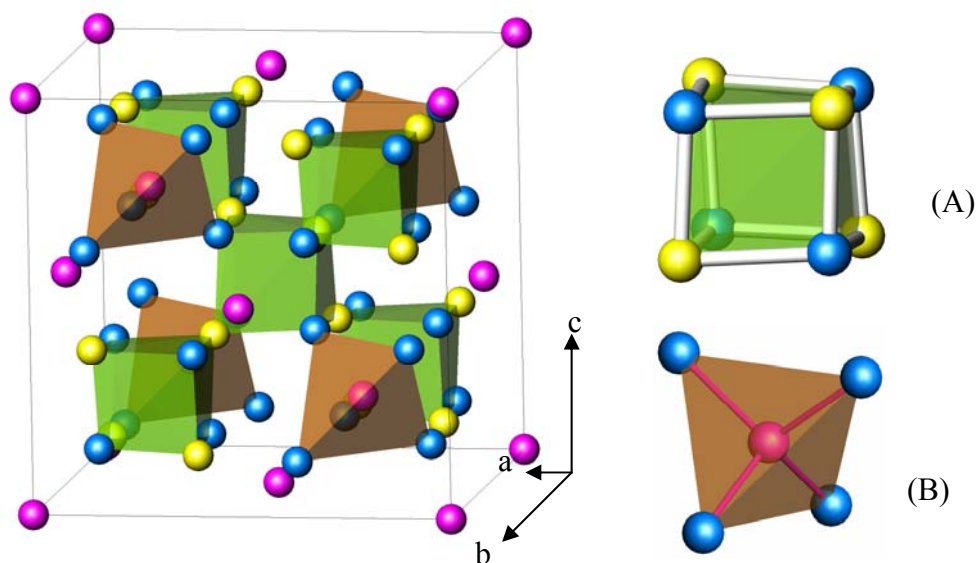


圖 33 Spinel 結構

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)。

#### 4-1-6. TM'-In-VA 族 三元系統

$\text{TM}' = \text{Ti}、\text{Mn}、\text{Zn}$ ，VA 族 =  $\text{Sb}、\text{Bi}$ 。因 VIA 族易與陽離子形成簡單穩定的二元化合物，嘗試改以 VA 族取代 VIA 族作為陰離子以進行反應。目前此系統並無類似成分的化合物，但有鹼金族 (IA 族)： $\text{Na}_3\text{InSb}_2$ <sup>56</sup>、 $\text{A}_2\text{In}_2\text{Sb}_3$ <sup>57,58</sup> ( $\text{A}=\text{Na}、\text{K}、\text{Rb}$ )，鹼土族 (IIA 族)： $\text{Ca}_{11}\text{InSb}_9$ <sup>59</sup>、 $\text{M}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ <sup>59,60</sup> ( $\text{M}=\text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}$ ) 等與 In-Sb 之已知三元化合物。

實驗結果顯示 In 與 Sb、Bi 會形成簡單的 InBi 及 InSb 二元化合物， $\text{TM}'$  則不產生反應。InSb 為 NaCl 結構之黑灰色粉末。InBi 則是白銀色之堅硬金屬塊。

## 4-2 $\text{AlnX}_2$ 與 $\text{Aln}_5\text{X}_8$ 系統之研究與比較

經由 Cu-In-X 三元系統 (5-1-4) 之實驗結果顯示此系列化合物易形成  $\text{CuInX}_2$  與  $\text{CuIn}_5\text{X}_8$  兩比例之化合物，其晶體性質明顯，較易做結構解析及理論計算。

因此本實驗系統，取與 Cu 同族元素 Ag、Au，利用上述實驗所得之兩穩定比例  $\text{AlnX}_2$  與  $\text{Aln}_5\text{X}_8$ ，以  $A = \text{Cu}、\text{Ag}、\text{Au}$ ； $X = \text{S}、\text{Se}、\text{Te}$  配對進行反應。期望以已知化合物理論計算結果比對化合物導電性質的變化來推證當相同原子位置填入電子軌域較大之元素時是否的確能減少電子結構能隙，並研究目前尚未被發現之 Au-In-X 系統化合物。

實驗按照分子式  $\text{AlnX}_2$  莫爾比例 (1:1:2) 以及  $\text{Aln}_5\text{X}_8$  莫爾比例 (1:5:8)，直接使用 A、In、X 三種元素 ( $A = \text{Cu}、\text{Ag}、\text{Au}$ ； $X = \text{S}、\text{Se}、\text{Te}$ ) 混合成總量約 0.5g 之反應物置入石英管中進行真空封管，反應溫度條件為以每小時  $100^\circ\text{C}$  升溫至  $500^\circ\text{C}$  後，以每小時  $40^\circ\text{C}$  升溫至  $900^\circ\text{C}$ ，於  $900^\circ\text{C}$  保持恆溫反應 24 小時，最後以 12 小時緩慢降溫至  $800^\circ\text{C}$  長晶後使其自然降溫。以下分別討論產物之結構、理論計算結果並利用實際量測的物性來驗證計算結果。

### 4-2-1. Cu-In-X 系統

目前  $\text{CuInX}_2$  與  $\text{CuIn}_5\text{X}_8$  系統已知化合物有  $\text{CuInS}_2$ <sup>51</sup>、 $\text{CuInSe}_2$ <sup>52</sup>、 $\text{CuInTe}_2$ <sup>53</sup>、 $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ <sup>61</sup>。以下將分別探討 Cu-In 與 S、Se、Te 三種 VI 族陰離子所形成的  $\text{CuInX}_2$  及  $\text{CuIn}_5\text{X}_8$  化合物相對性質：

#### 4-2-1.1. $\text{CuInX}_2$

$\text{CuInS}_2$  所得產物為黑色融熔塊狀，表面略具有晶體光澤及晶面； $\text{CuInSe}_2$  燒結產物呈灰黑色片狀依附於管壁，表面細碎似砂紙有零星亮點； $\text{CuInTe}_2$  為亮灰色塊狀表面有明顯晶面。上述化合物皆質地脆易於磨粉。下圖為三者之 X 光繞射圖，由圖可瞭解此系統化合物之晶體結構簡單且三者結構相像，其中由於原子半徑為： $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$  若三者具有相同結構則其晶胞應以  $\text{CuInTe}_2$  最大， $\text{CuInSe}_2$  次之， $\text{CuInS}_2$  最小。比較三者繞射圖之  $2\theta$  角可發現  $\text{CuInTe}_2$  之繞射角較小， $\text{CuInSe}_2$  次之， $\text{CuInS}_2$  繞射峰所在之  $2\theta$  角最大。對於相同結構之化合物而言，晶胞越大則所得繞射圖譜之繞射角度越低，由此亦可證明此三化合物之結構的確具有相關性。

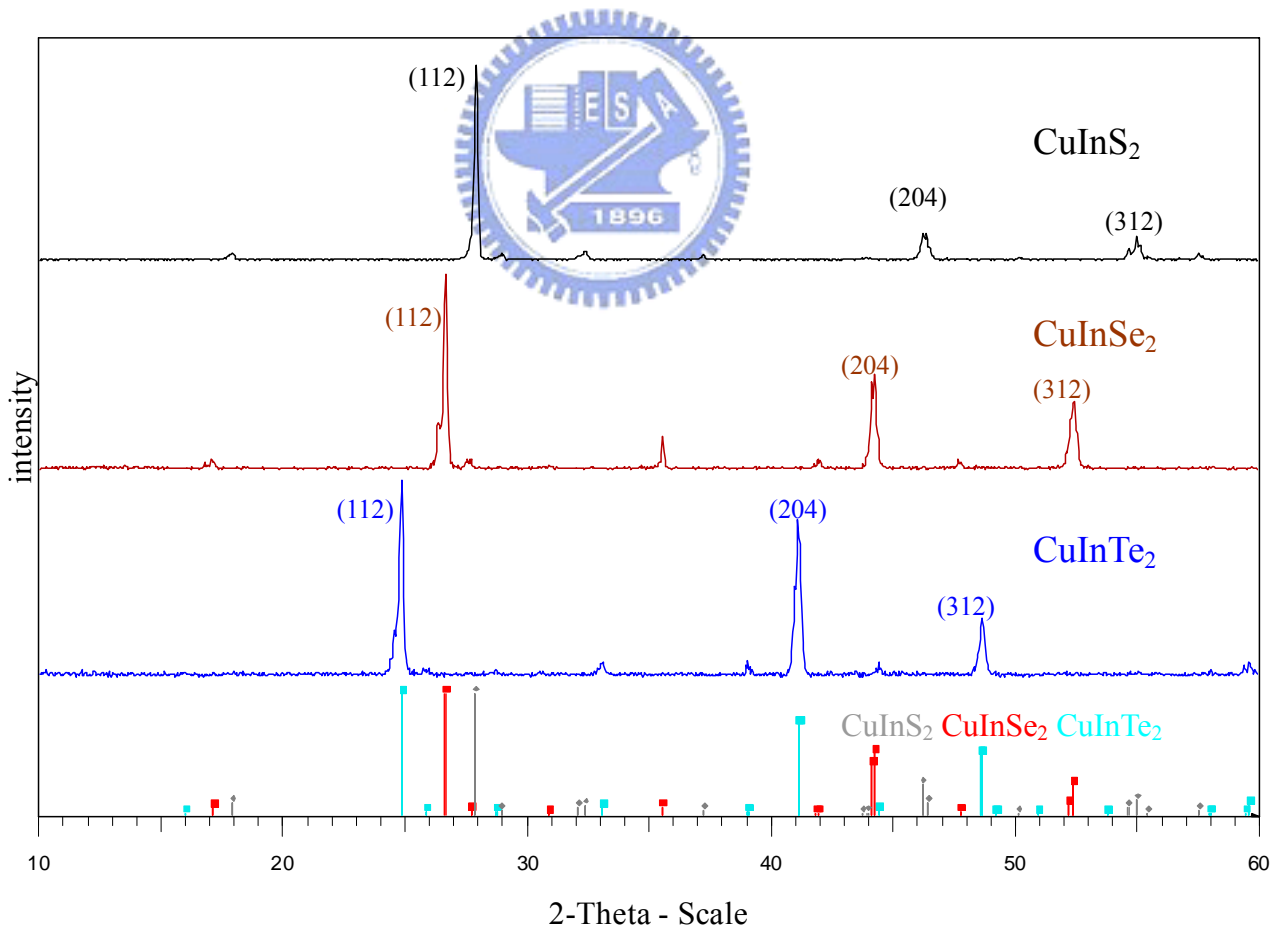


圖 34 反應比例  $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  與  $\text{CuInTe}_2$  所得產物之繞射圖譜。

經由比對 JCPDS 資料庫可確定以上三種所得產物的確符合目前已知的  $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  與  $\text{CuInTe}_2$  晶體資料，以下詳列其晶胞係數及晶體精算 (cell refinement<sup>62</sup>) 後之誤差值數據 (表 4)，陰離子原子半徑與結構中鍵長比較表，及其晶胞結構圖 (圖 35)：

表 4  $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  與  $\text{CuInTe}_2$  繞射圖精算後之晶體結構數據。

| chemical formula structural | $\text{CuInS}_2$ | $\text{CuInSe}_2$ | $\text{CuInTe}_2$ |
|-----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| symmetry cell setting       | tetragonal       | tetragonal        | Tetragonal        |
| symmetry space group        | I-42d            | I-42d             | I-42d             |
| symmetry Int Tables number  | 122              | 122               | 122               |
| Structure Type              | $\text{FeCuS}_2$ | $\text{FeCuS}_2$  | $\text{FeCuS}_2$  |
| cell formula units, Z       | 4                | 4                 | 4                 |
| cell length a (Å)           | 5.528(4)         | 5.780(3)          | 6.194(2)          |
| cell length b (Å)           | 5.528(4)         | 5.780(3)          | 6.194(2)          |
| cell length c (Å)           | 11.125(1)        | 11.6220(3)        | 12.4080(9)        |
| cell angle alpha            | 90               | 90                | 90                |
| cell angle beta             | 90               | 90                | 90                |
| cell angle gamma            | 90               | 90                | 90                |
| cell volume                 | 339.905(6)       | 388.294(4)        | 476.055(4)        |

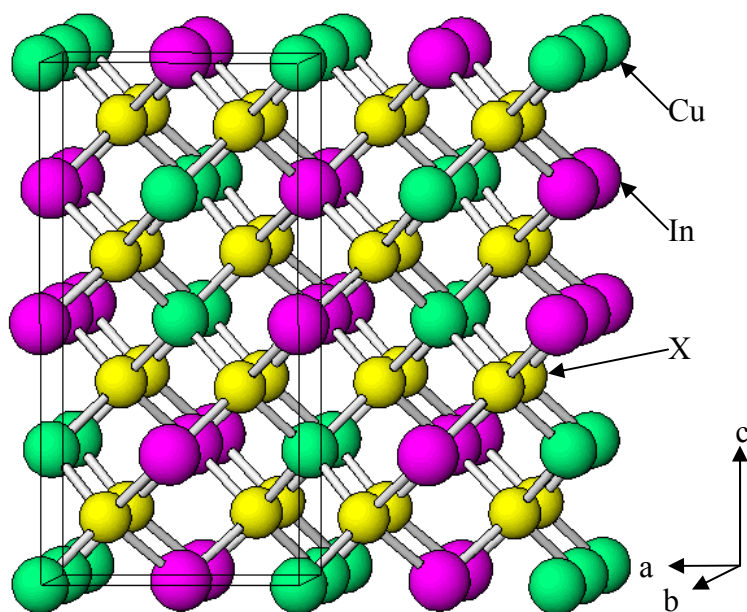


圖 35 空間群為 I-42d 之結構圖。其中每個原子皆接四個鍵，結構與鑽石相同。

表 5 陰離子原子半徑與結構中鍵長比較表

| X atom              | S        | Se       | Te       |
|---------------------|----------|----------|----------|
| Covalent radius (Å) | 1.02     | 1.16     | 1.35     |
| Cu-X bond (Å)       | 2.334(3) | 2.431(2) | 2.556(4) |
| In-X bond (Å)       | 2.464(3) | 2.591(2) | 2.815(4) |

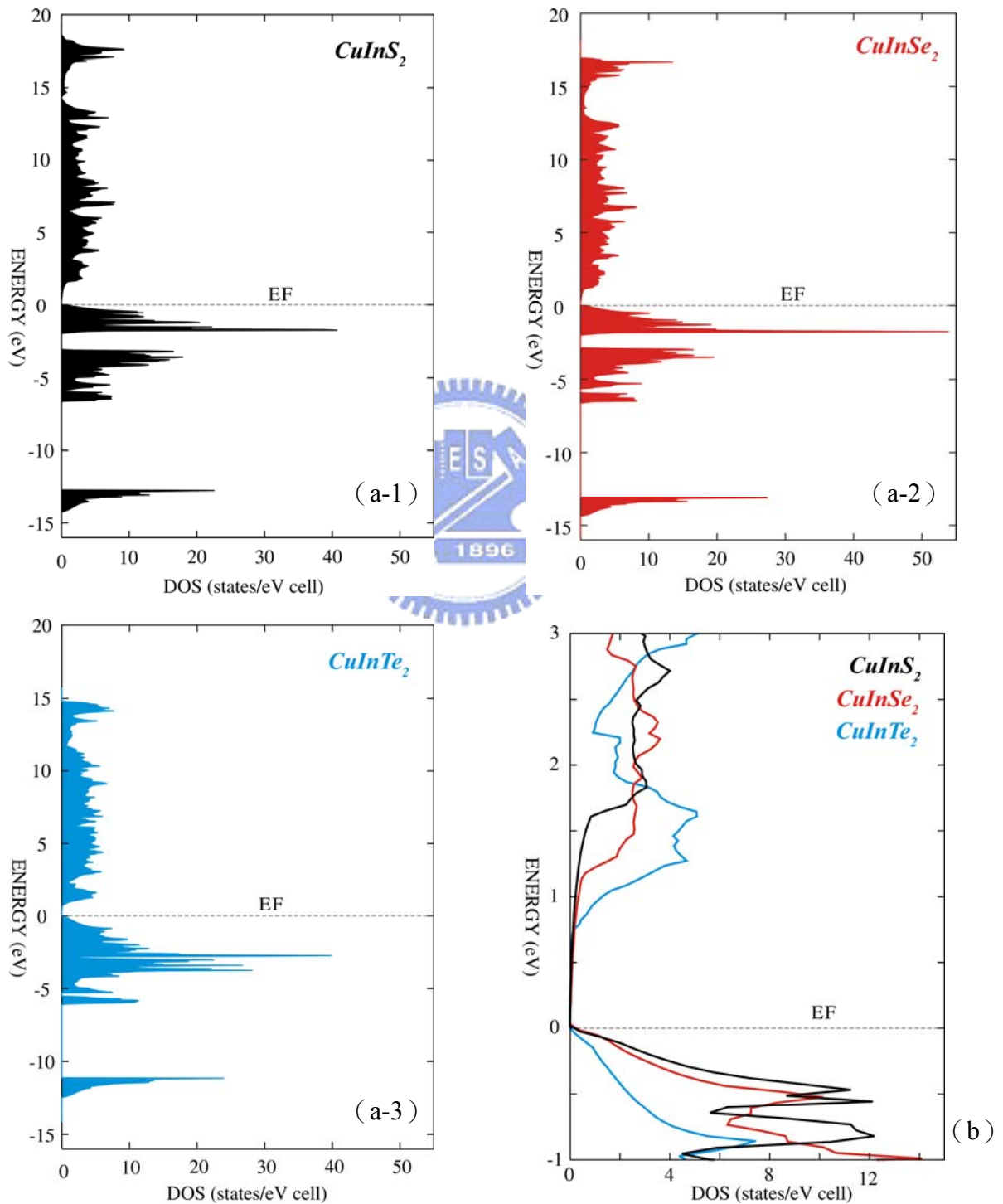


圖 36 (a-1,2,3) CuInX<sub>2</sub> 三化合物之 DOS 圖，(b) CuInX<sub>2</sub> 系統能隙比較圖

利用 LMTO 軟體對此結構系統進行理論計算，發現其能隙接近 0.1eV，可能具有可作為熱電材料之半導體性質。理論上而言，當同一晶體結構中的原子位置填入同族的元素時，原子電子軌域越大其電子結構分佈越接近，系統能隙減小。比較三化合物理論計算之能隙（圖 36-b）亦可得到當  $\text{CuInX}_2$  系統中之 X 原子越大則能隙越小之規則性。

利用四點探針法量測此三化合物 30°C 至 120°C 之電阻率，除  $\text{CuInS}_2$  電阻過大無法量測，其他兩化合物之電阻率分佈結果如下：

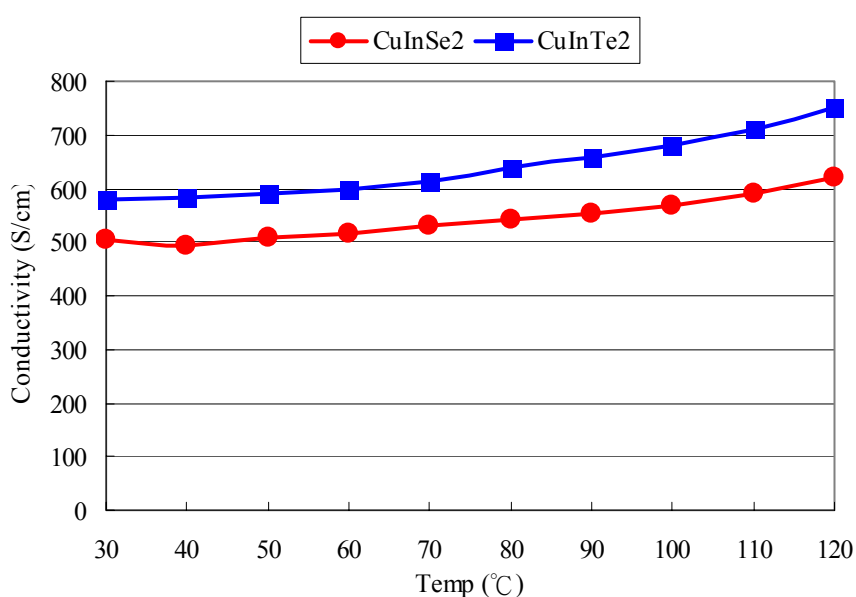


圖 37  $\text{CuInSe}_2$  與  $\text{CuInTe}_2$  導電率分佈圖

經由導電性質可證明當 X 原子越大時， $\text{CuInX}_2$  化合物的能隙越小，與前述之理論計算結果相同。

#### 4-2-1.2. $\text{CuIn}_5\text{X}_8$

$\text{CuIn}_5\text{S}_8$  所得產物為與  $\text{CuInS}_2$  相似之黑色融熔塊，且表面的晶體光澤及晶面更為明顯； $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  燒結產物呈銀黑色片狀依附於管壁，質地易碎，搖晃石英管後遂形成黑色粉末； $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  為亮灰色塊狀，表面有細長紋路。



目前此系統中唯一已知物為  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ，其結構屬於立方晶系 (Cubic, 圖 38)，晶體排列方式類似 spinel (圖 33)，在晶胞中心位置及二分之一 Tetrahedral site 為由 In 與 S 組成的 cubic 結構，另二分之一的 Tetrahedral site 位置則為 In 與 Cu 混合佔據。

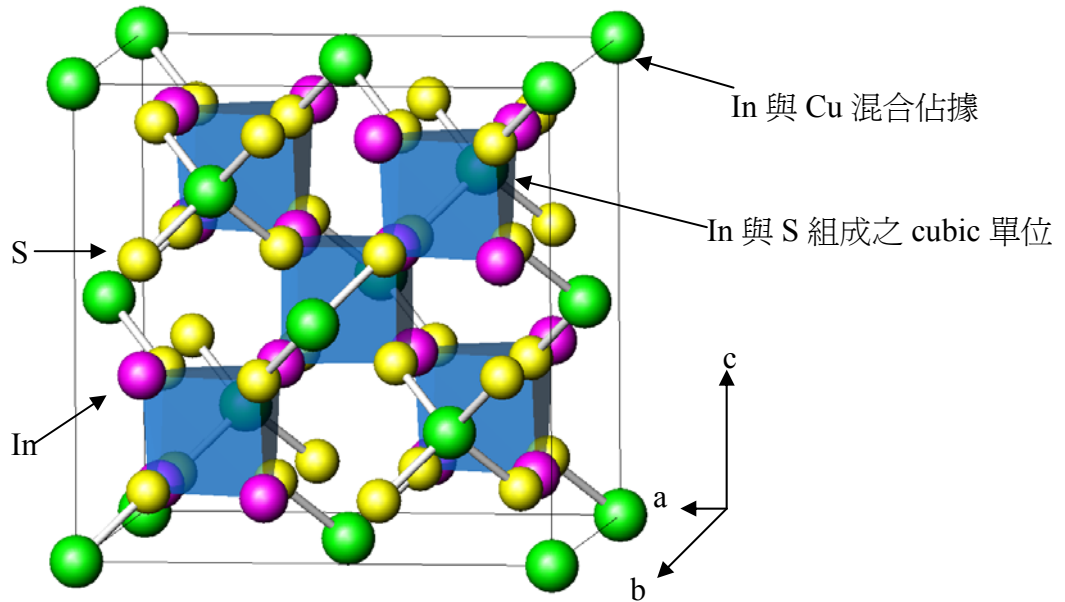


圖 38  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  晶胞結構圖

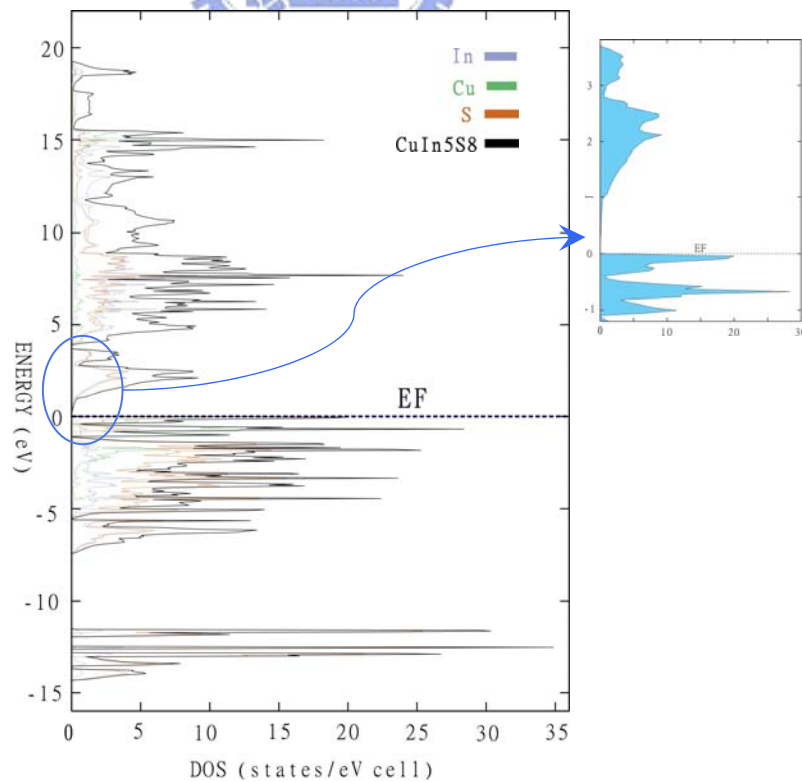


圖 39  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  DOS 圖

由於  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  結晶性優良，肉眼即可見其結構具明顯的晶形，利用 LMTO 軟體計算結果發現  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  能隙約在 1eV 左右 (圖 39)，具有可能成為熱電材料之半導體性質。但由於其結構性質較硬難以壓成條狀塊材以測量其物理性質。期望使用 Se 與 Te 取代 S 進行反應以改變材料性質並得到未知結構的產物。

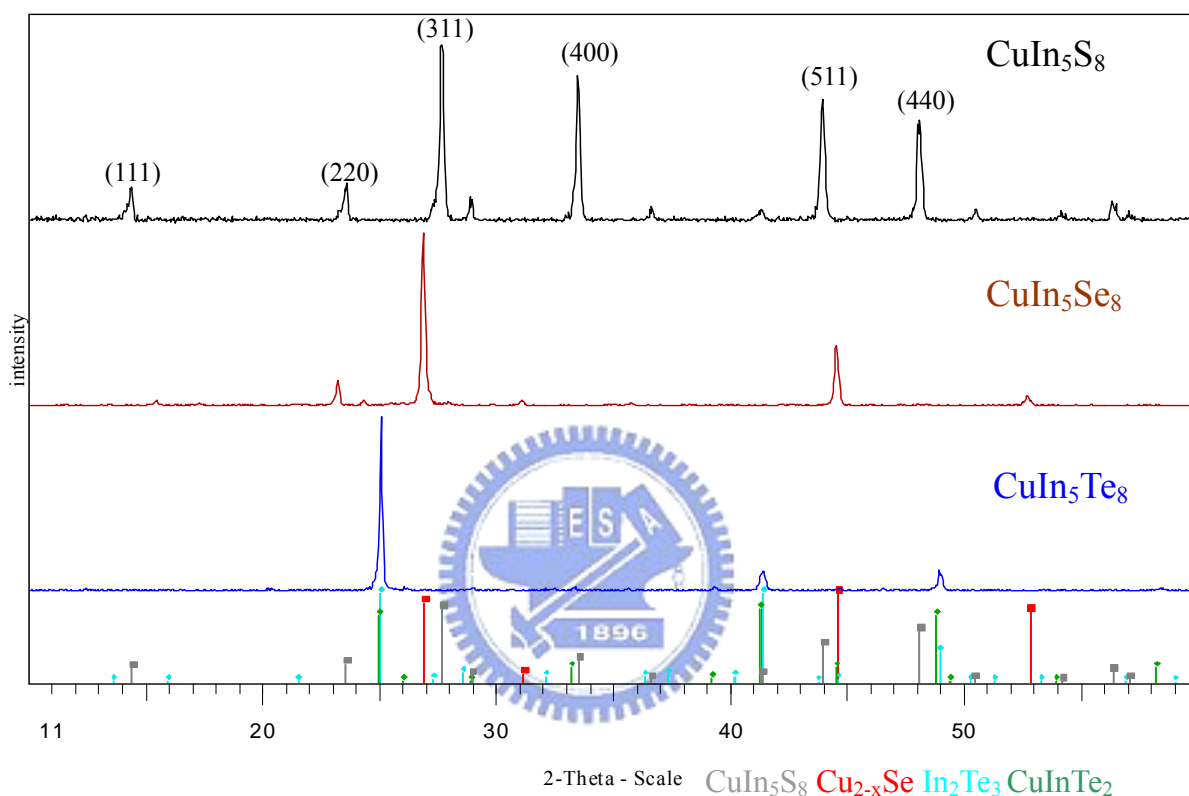


圖 40 反應比例  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 、 $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  與  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  所得產物之繞射圖譜。

反應物經由 X 光粉末繞射分析所得結果獲得  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  反應比例之產物與已知物繞射峰相當吻合； $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  對照資料庫結果發現其結構實際為  $\text{Cu}_2\text{Se}$  與  $\text{In}_2\text{Se}_3$  結構混合之固溶體，目前因  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  結構為鬆散的片狀材料，較難取得單晶以進行單晶繞射晶體解析。 $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  反應比例產物之繞射峰則與  $\text{CuInTe}_2$  及  $\text{In}_2\text{Te}_3$  相仿，材料結構亦較鬆散，難以取得單晶。

藉由能量散佈分析儀 (EDS) 分析  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  與  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  之元素組成，得到  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  反應比例之塊材組成中幾乎沒有 Cu； $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  反應比例之塊材組成則約為  $\text{Cu} : \text{In} : \text{Te} = 1 : 2.32 : 3.95$ 。證明產物中應有 Cu 存在而

非  $\text{In}_2\text{Te}_3$ 。

由  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  之 DTA 圖譜將相同元素比例分別以  $700^\circ\text{C}$  與  $900^\circ\text{C}$  燒結，另外也嘗試使用  $\text{NaCl}$  作為反應助熔劑，但目前仍未獲得較明顯不同的粉末繞射圖譜或是適合作為結構分析之單晶。

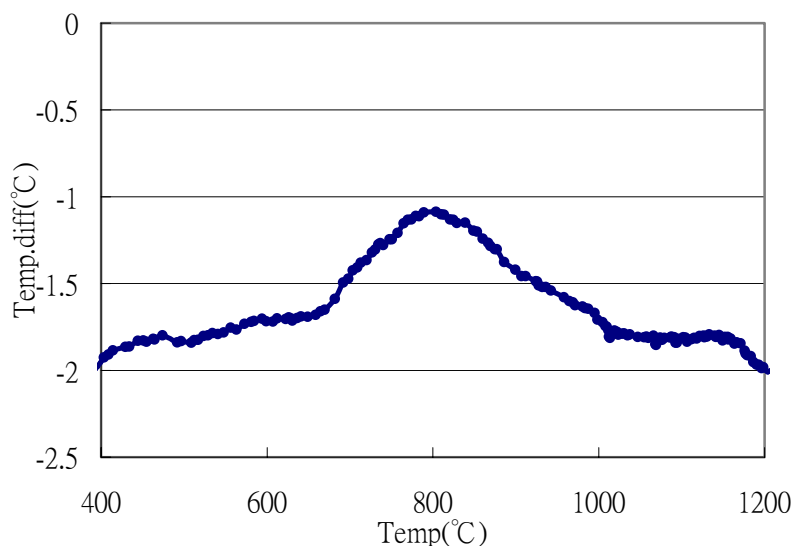


圖 41  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  反應比例熱差分析圖譜。

物理性質的量測方面，由於  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  與  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  樣品性質較硬，難以壓成理想的條形塊材，目前只測得  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  反應比例之產物的導電度。

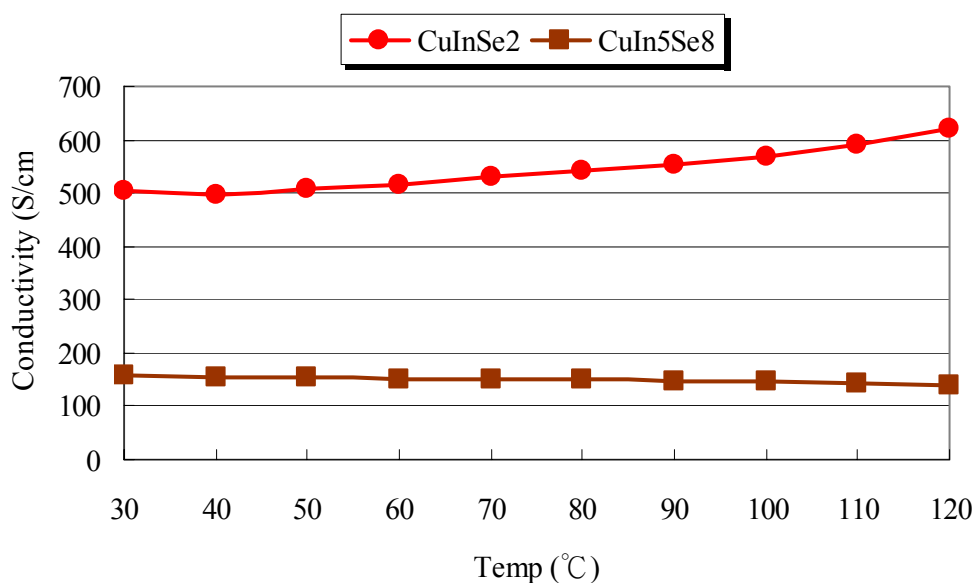


圖 42  $\text{CuInSe}_2$  與  $\text{CuInTe}_2$  導電率分佈圖

比較  $\text{CuInSe}_2$  與  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  可知當過渡金屬含量較高時，材料的導電度較高。另外，以材料特性而言，Cu-In-Se 合成之三元產物多為顆粒細緻之薄片狀，顆粒間黏滯性較好容易壓成片狀。Cu-In-S 之產物則多為結晶明顯但顆粒粗硬之塊材，難以壓片成形。

## 4-2-2. Ag-In-X 系統

### 4-2-2.1. $\text{AgInX}_2$

$\text{AgInS}_2$  燒結產物顏色黑亮，表面有凹凸顆粒，反應後成塊狀黏附於石英管底； $\text{AgInSe}_2$  為黑灰色，表面平滑之熔塊； $\text{AgInTe}_2$  產物呈黑色熔塊狀，表面略具平整晶面。在 ICSD 資料庫中， $\text{AgInS}_2$ <sup>63</sup>、 $\text{AgInSe}_2$ <sup>63</sup> 及  $\text{AgInTe}_2$ <sup>63</sup> 三者皆具有與  $\text{CuInS}_2$  結構相同之正方晶系 (Tetragonal system, 圖 35) 之結構。其中  $\text{AgInSe}_2$  與  $\text{AgInTe}_2$  的 X 光繞射結果對照 JCPDS 晶體資料庫後可確定與已知物資料相符，經由其繞射峰可發現上述兩化合物結構也呈現一關連性。

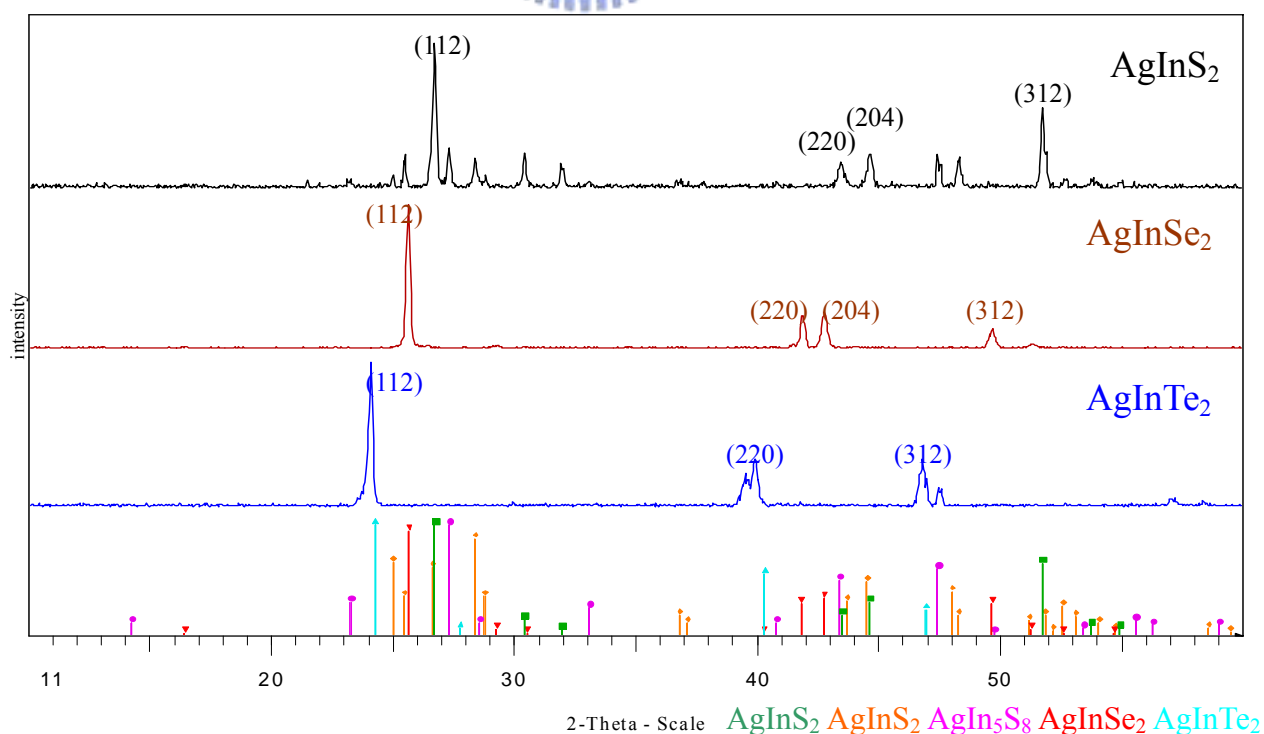


圖 43 反應比例  $\text{AgInS}_2$ 、 $\text{AgInSe}_2$  與  $\text{AgInTe}_2$  所得產物之繞射圖譜。

表 6 AgInSe<sub>2</sub> 與 AgInTe<sub>2</sub> 繞射圖精算後之晶體結構數據。

| chemical formula structural   | AgInSe <sub>2</sub> | AgInTe <sub>2</sub> |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| symmetry cell setting         | tetragonal          | tetragonal          |
| symmetry space group          | I-42d               | I-42d               |
| symmetry Int Tables number    | 122                 | 122                 |
| Structure Type                | FeCuS <sub>2</sub>  | FeCuS <sub>2</sub>  |
| cell formula units, Z         | 4                   | 4                   |
| cell length a (Å)             | 6.096(6)            | 6.37(2)             |
| cell length b (Å)             | 6.096(6)            | 6.37(2)             |
| cell length c (Å)             | 11.6919(7)          | 12.857(3)           |
| cell angle alpha              | 90                  | 90                  |
| cell angle beta               | 90                  | 90                  |
| cell angle gamma              | 90                  | 90                  |
| cell volume (Å <sup>3</sup> ) | 434.433(9)          | 521.69(3)           |

2001 年 A. J. Mora 等人<sup>64</sup> 以真空燒結方式合成 AgInS<sub>2</sub> 並利用粉末繞射解析出由此法合成的 AgInS<sub>2</sub> 為兩種不同晶系的 AgInS<sub>2</sub> (Tetragonal 與 Orthorhombic) 以及 AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 的混合物。其中晶系為 Tetragonal 之 AgInS<sub>2</sub> 結構與 CuInS<sub>2</sub> 相同 (圖 35), AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 結構與 CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 相同之 spinel 結構 (圖 33), Orthorhombic 之 AgInS<sub>2</sub> 則是類似 wurtzite 結構, 每個原子與 Tetragonal 相相同皆為四配位, 但因結構較為扭曲故造成對稱性降低。

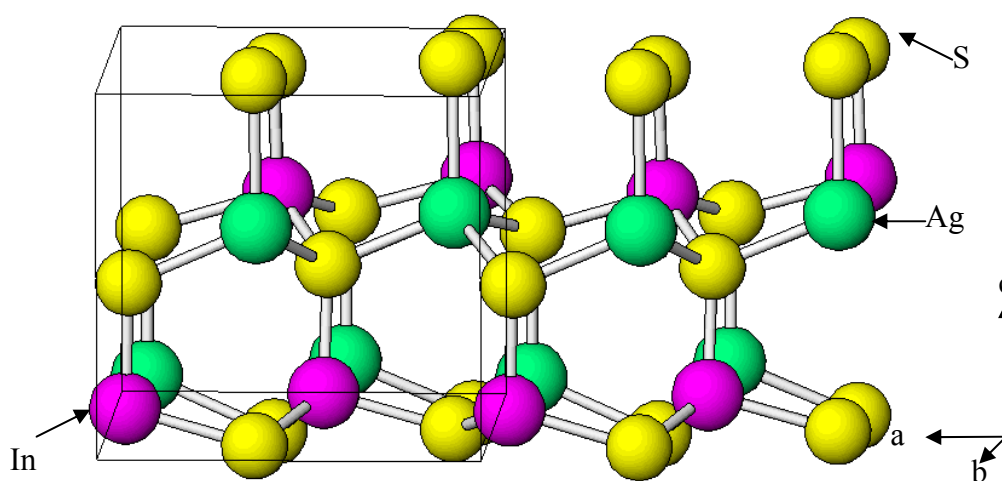


圖 44 AgInS<sub>2</sub> : Orthorhombic phase 晶體結構圖

表 7 AgInS<sub>2</sub> 反應比例所得產物之三種結構比較表。

| chemical formula structural   | AgInS <sub>2</sub> | AgInS <sub>2</sub> | AgIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub> |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| symmetry cell setting         | tetragonal         | orthorhombic       | cubic                            |
| symmetry space group          | I-42d              | Pna21              | Fd-3m                            |
| symmetry Int Tables number    | 122                | 33                 | 227                              |
| Structure Type                | FeCuS <sub>2</sub> | BeSiN <sub>2</sub> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| cell formula units, Z         | 4                  | 4                  | 4                                |
| cell length a (Å)             | 5.8760(2)          | 6.9972(6)          | 10.8265(2)                       |
| cell length b (Å)             | 5.8760(2)          | 8.2733(6)          | 10.8265(2)                       |
| cell length c (Å)             | 11.2007(6)         | 6.6939(6)          | 10.8265(2)                       |
| cell angle alpha              | 90                 | 90                 | 90                               |
| cell angle beta               | 90                 | 90                 | 90                               |
| cell angle gamma              | 90                 | 90                 | 90                               |
| cell volume (Å <sup>3</sup> ) | 386.73(3)          | 387.51(6)          | 1269.01(4)                       |

本實驗雖嘗試以不同的反應溫度來嘗試合成純相，可惜所得之結果仍為三種化合物的混合。利用熱差分析儀（DTA）與熱重分析儀（TGA）分析此反應產物結果如下：

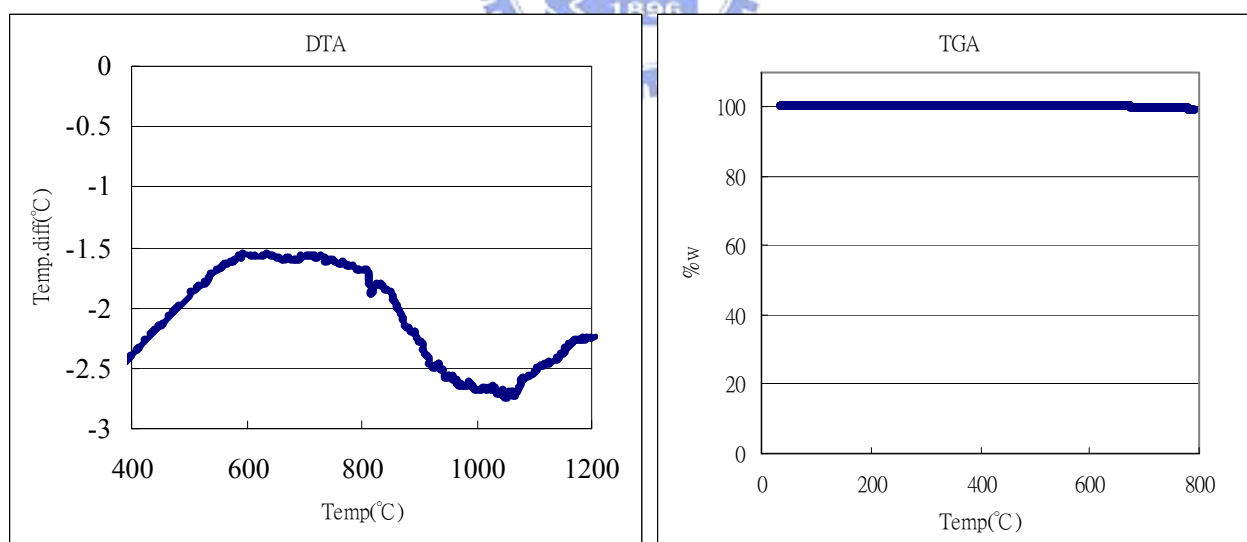


圖 45 AgInS<sub>2</sub> 反應比例熱差分析圖譜。

圖 46 AgInS<sub>2</sub> 反應比例熱重分析圖譜。

經由此分析圖結果分別嘗試以 820°C、550°C 恆溫反應一天以上，仍無法合成出單一純相化合物。

#### 4-2-2.2. $\text{AgIn}_5\text{X}_8$

$\text{AgIn}_5\text{S}_8$  反應後之產物呈黑灰色塊狀，其中有小部分面積可見細碎的晶面，其他表面呈平滑狀； $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  外觀與  $\text{AgInSe}_2$  產物類似，為略有晶面之黑色熔塊； $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  呈灰黑色塊狀，其表面為平滑有小細紋霧面。

利用 X 光粉末繞射圖譜對照 JCPDS 已知物晶體資料庫得知  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ <sup>65</sup> 產物為已知物之純相，其結構與  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  同屬 spinel (圖 33)。 $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ <sup>65</sup> 之結構與  $\text{AgInSe}_2$  相仿但其中有空洞。 $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  反應比例產物之繞射峰則與  $\text{AgInTe}_2$  及  $\text{In}_2\text{Te}_3$  相仿，但其材料結構亦較鬆散，目前尚未取得單晶。

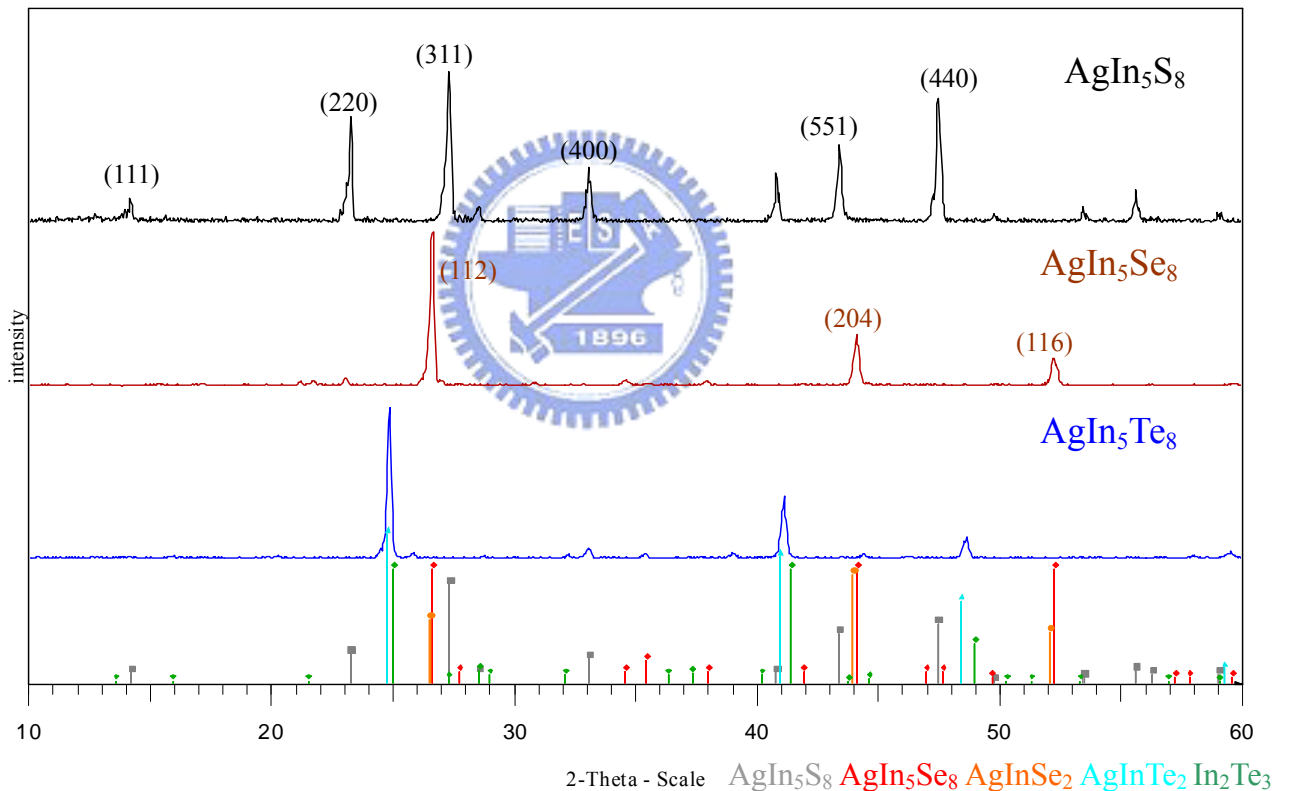


圖 47 反應比例  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ 、 $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  與  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  所得產物之繞射圖譜。

藉由能量散佈分析儀 (EDS) 分析  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  與  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  之元素組成，得到  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  反應比例之塊材組成約為  $\text{Ag}:\text{In}:\text{Se} = 1:4.77:6.61$ ； $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  反應比例之塊材組成則約為  $\text{Ag}:\text{In}:\text{Te} = 1:6.26:10.55$ 。證明產物中應有 Ag 存在而非  $\text{In}_2\text{Te}_3$ 。嘗試以 EDS 所得之比例，並考慮電荷平衡而設計

出  $\text{AgIn}_{4.33}\text{Se}_7$  及  $\text{AgIn}_{6.33}\text{Te}_{10}$  利用相同之反應條件進行兩反應。或是添加  $\text{NaCl}$  作為助熔劑來參與  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  之反應，但目前仍未獲得較明顯不同的粉末繞射圖譜或是適合作為結構分析之單晶。

利用四點探針法量測此三化合物  $30^\circ\text{C}$  至  $120^\circ\text{C}$  之電阻率，除  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  電阻過大無法量測，其他兩化合物之電阻率分佈結果如下：

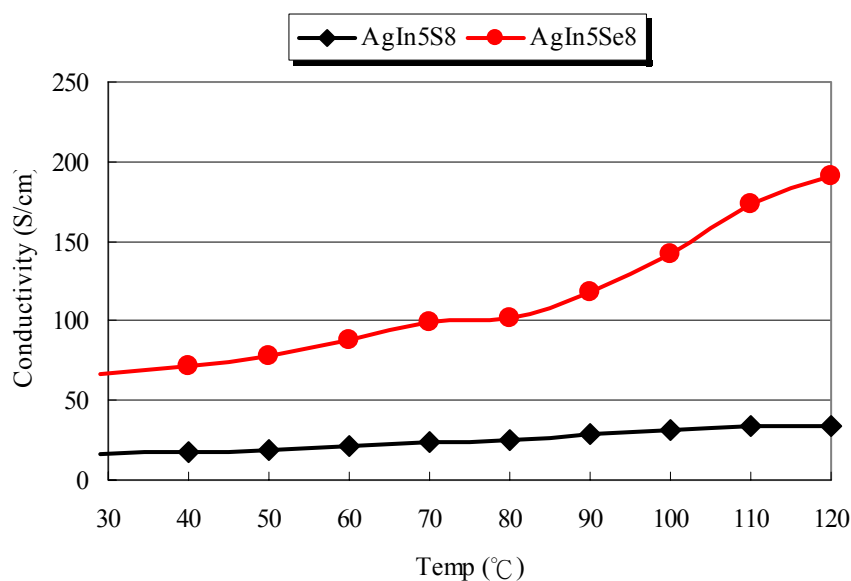


圖 48  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  與  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  導電率分佈圖

### 4-2-3. Au-In-X 系統

在目前的已知物結構中並未出現  $\text{Au-In-X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 的組合，本實驗期望藉由以  $\text{Au}$  替換在已知的  $\text{CuInX}_2$  及  $\text{CuIn}_5\text{X}_8$  化合物中  $\text{Cu}$  之位置。

$\text{AuInS}_2$  及  $\text{AuIn}_5\text{S}_8$  兩反應產物皆為黑色熔塊，反應後有  $\text{S}$  殘留於石英管壁而熔塊中則有少量黃色為反應的  $\text{Au}$ 。兩者的 X 光繞射圖繞射峰位置相同 (圖 50、51)，對照晶體資料庫發現與  $\text{In}_{21.333}\text{S}_{32}$  化合物 (磚紅色) 之繞射峰相仿。經由 EDS 元素分析發現其中的確有  $\text{Au}$  的訊號，但比例很少無法確定是否是沾附在材料表面之  $\text{Au}$  或是實際結構中所含的  $\text{Au}$ 。將兩產物壓片後測其導電度結果為絕緣體，與  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  性質不同。



表 8 AuInS<sub>2</sub> 與 AuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 反應比例所得產物之元素分析比例表。

|    | AuInS <sub>2</sub> |       | AuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub> |       |
|----|--------------------|-------|----------------------------------|-------|
|    | Atoms %            | Ratio | Atoms %                          | Ratio |
| Au | 4.09               | 1     | 2.98                             | 1     |
| In | 36.52              | 8.92  | 36.94                            | 12.37 |
| S  | 59.39              | 14.51 | 60.08                            | 20.13 |

AuInSe<sub>2</sub> 反應產物呈黑灰色塊狀，表面有細長紋路。AuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> 則為表面細碎凹凸之薄片。兩者的 X 光繞射圖譜（圖 50、51）皆無相似之已知物繞射峰，元素分析之結果顯示兩化合物中的確有 Au 存在，推測應為未知之結構，但因其材料性質鬆散難以挑出適當的單晶，目前仍未分析出正確的晶體結構。

表 9 AuInSe<sub>2</sub> 與 AuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> 反應比例所得產物之元素分析比例表。

|    | AuInSe <sub>2</sub> |       | AuIn <sub>5</sub> Se <sub>8</sub> |       |
|----|---------------------|-------|-----------------------------------|-------|
|    | Atoms %             | Ratio | Atoms %                           | Ratio |
| Au | 14.66               | 1     | 6.41                              | 1     |
| In | 35.35               | 2.41  | 39.23                             | 6.12  |
| Se | 49.99               | 3.41  | 54.36                             | 8.49  |

兩塊材導電度分析結果：AuInSe<sub>2</sub> 無明顯的導電性；AuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> 在室溫下導電度則約為 7.71 S/cm。

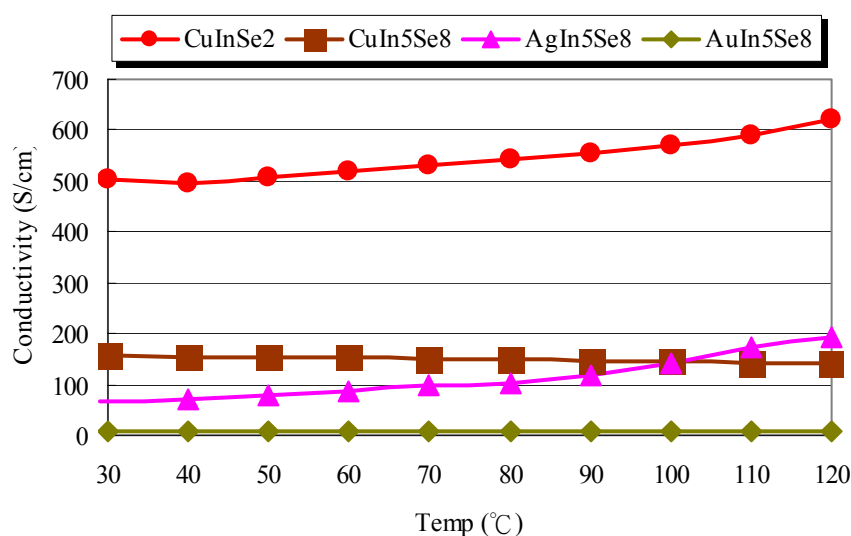


圖 49 AuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> 與其他相關化合物之導電率分佈圖

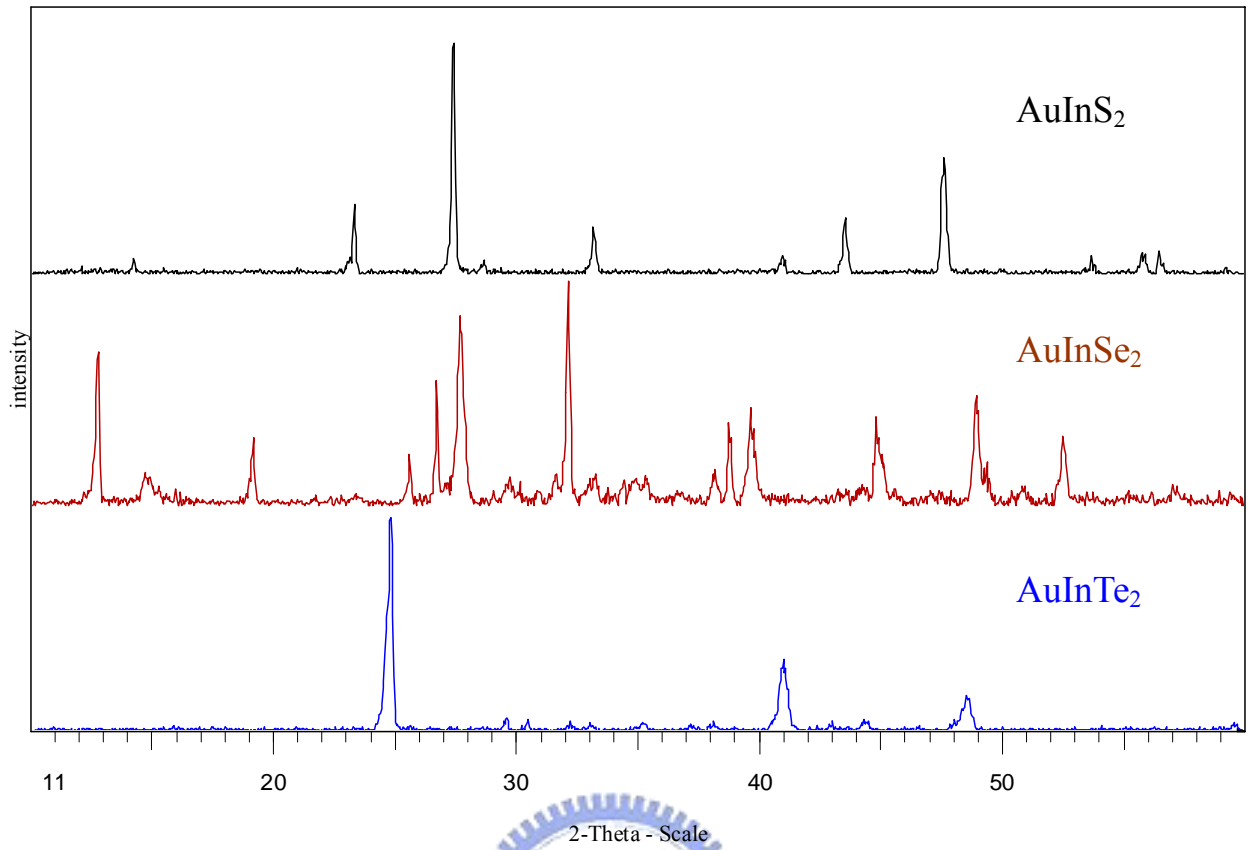


圖 50 反應比例  $\text{AuInS}_2$ 、 $\text{AuInSe}_2$  與  $\text{AgInTe}_2$  所得產物之繞射圖譜。

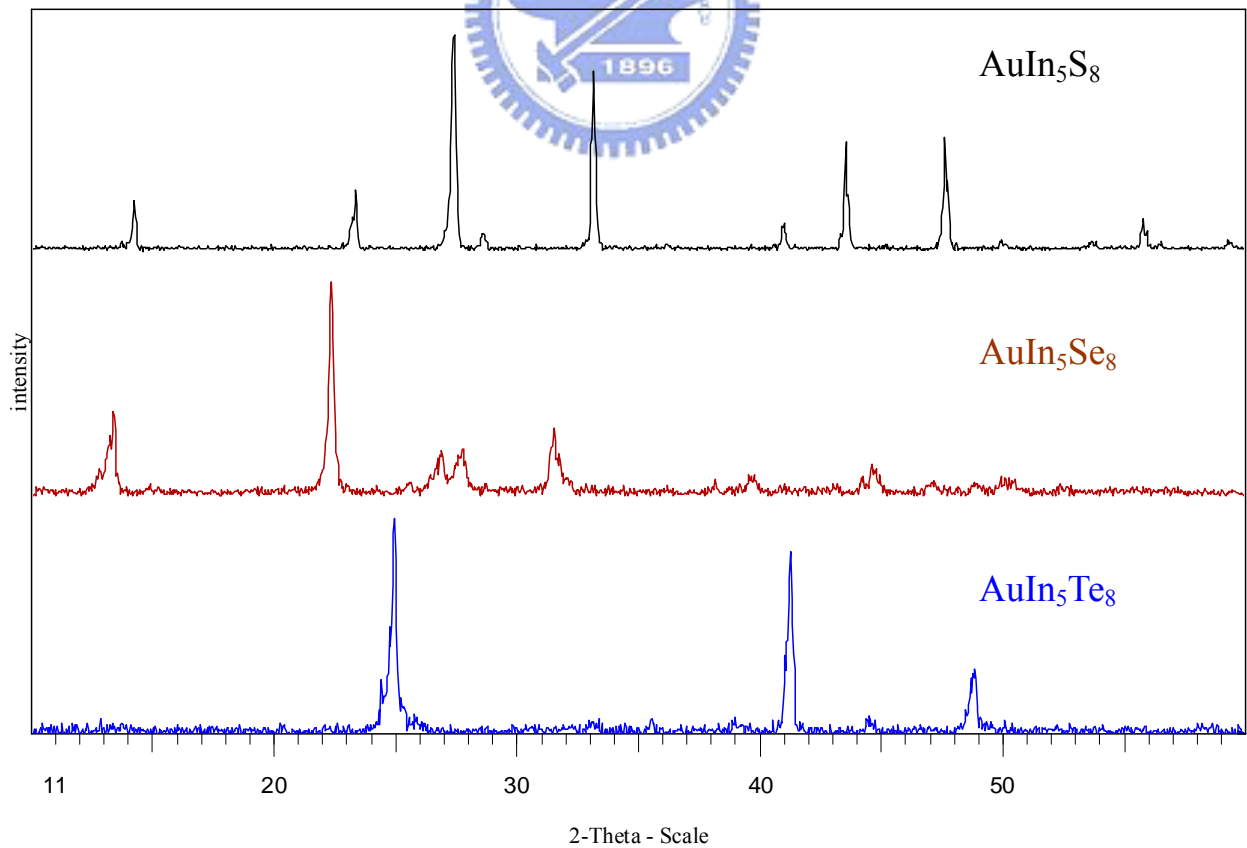


圖 51 反應比例  $\text{AuIn}_5\text{S}_8$ 、 $\text{AuIn}_5\text{Se}_8$  與  $\text{AuIn}_5\text{Te}_8$  所得產物之繞射圖譜。

AuInTe<sub>2</sub> 反應產物為淺灰銀白色塊狀，為此系列反應產物中唯一不為灰黑色之產物，表面平滑無晶面，外觀較似金屬具有光澤但質地軟易磨碎單晶結構不明顯，室溫下電阻度約為  $1.65 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ 。AuIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub> 則為顏色較深之銀灰色熔塊，表面亦有金屬光澤，電阻值超過儀器可量測之最大值 ( $2 \times 10^{11} \Omega$ )。

上述兩反應產物之 X 光繞射峰與 In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 類似，經由 EDS 元素分析結果得到化合物中的確有 Au 存在。

表 10 AuInTe<sub>2</sub> 與 AuIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub> 反應比例所得產物之元素分析比例表。

|    | AuInTe <sub>2</sub> |       | AuIn <sub>5</sub> Te <sub>8</sub> |       |
|----|---------------------|-------|-----------------------------------|-------|
|    | Atoms %             | Ratio | Atoms %                           | Ratio |
| Au | 12.00               | 1     | 6.38                              | 1     |
| In | 31.62               | 2.64  | 34.34                             | 5.39  |
| Te | 56.38               | 4.69  | 59.28                             | 9.30  |

表 11 In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 與 AuIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub> 單晶初步所得之晶胞係數比較表。

| <b>chemical formula structural</b> | <b>beta-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>66</sup></b> | <b>AuIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub></b> |
|------------------------------------|---|---------------------------------------|
| <b>symmetry cell setting</b>       | cubic   | orthorhombic                          |
| <b>symmetry space group</b>        | F-43m   |                                       |
| <b>symmetry Int Tables number</b>  | 216   |                                       |
| <b>Structure Type</b>              | ZnS   |                                       |
| <b>cell formula units, Z</b>       | 1   |                                       |
| <b>cell length a (Å)</b>           | 6.160(3)  | 6.167(5)                              |
| <b>cell length b (Å)</b>           | 6.160(3)  | 12.34(1)                              |
| <b>cell length c (Å)</b>           | 6.160(3)  | 12.355(9)                             |
| <b>cell angle alpha</b>            | 90  | 90                                    |
| <b>cell angle beta</b>             | 90  | 90                                    |
| <b>cell angle gamma</b>            | 90  | 90                                    |
| <b>cell volume (Å<sup>3</sup>)</b> | 233.74(3)   | 940.156(6)                            |

AuIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub> 藉由添加 NaCl 作為助熔劑長晶之後挑出適當晶體做 X 光單晶繞射分析，由於所得圖譜中繞射點為圓形故視為單晶，其晶體繞射度

強，且經由初步的結構分析得其對稱性高，結構與  $\text{In}_2\text{Te}_3$  相近。推測 Au 或許可取代  $\text{In}_2\text{Te}_3$  中 In 的位置或是填入其結構中之空洞。由於  $\text{AuInTe}_2$  繞射峰與  $\text{AuIn}_5\text{Te}_8$  相似，但導電度遠高於  $\text{AuIn}_5\text{Te}_8$ 。若可調整 Au-In-Te 系統中 Au 之比例，或許可用以控制材料的物理性質。

目前已將晶體送至中正大學貴儀中心做進一步的結構解析。

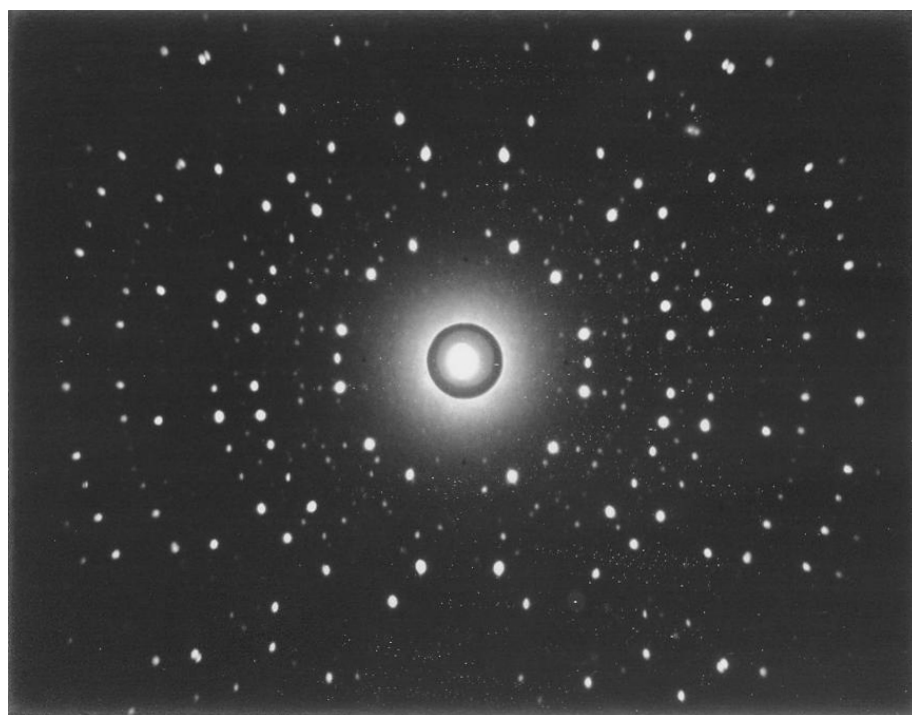


圖 52 反應比例  $\text{AuIn}_5\text{Te}_8$  所得產物之 X 光繞射圖。

## 結論

對於  $\text{AlnX}_2$  與  $\text{Aln}_5\text{X}_8$  ( $\text{A}=\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ ； $\text{X}=\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ ) 兩種三元化合物系統，目前的研究結果可歸類出下列幾點：

### 一、 $\text{AlnX}_2$ 化合物系統：

1. 以  $\text{CuInX}_2$  而言其導電性趨勢為  $\text{CuInTe}_2 > \text{CuInSe}_2 > \text{CuInS}_2$ ，可印證理論計算的結果。
2.  $\text{AgInX}_2$  系統中  $\text{AgInS}_2$  具有兩種不同型式的結構，由於性質相近目前無法分離出單一結構相； $\text{AgInSe}_2$ 、 $\text{AgInTe}_2$  的結構與性質分別和  $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInTe}_2$  相近。
3.  $\text{AuInS}_2$  繞射圖與  $\text{In}_{21.333}\text{S}_{32}$  相似與  $\text{AuInSe}_2$  可能皆為未知結構但測量其導電性質發現為絕緣體而非適合做為熱電材料之半導體。
4.  $\text{AuInTe}_2$  為未知化合物且具有較高的導電度，但因單晶難以取得，仍有待進一步的研究。

### 二、 $\text{Aln}_5\text{X}_8$ 化合物系統：

1.  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  與  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  結晶性高但導電性質差。
2.  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ 、 $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ 、 $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  與  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$ ，目前雖無其晶體原子位置資料，但因產物材質鬆散難以得其單晶以進行結構解析。
3.  $\text{AuIn}_5\text{S}_8$  與  $\text{AuInS}_2$  繞射峰相似，塊材亦為非導體。
4.  $\text{AuIn}_5\text{Se}_8$  為未知結構於室溫下導電度僅有  $7.71\text{S/cm}$ ，其他性質及結構解析仍有待進一步研究。
5.  $\text{AuIn}_5\text{Te}_8$  晶體結構與  $\text{In}_2\text{Te}_3$  相似，推測應為以  $\text{In}_2\text{Te}_3$  結構為主體， $\text{Au}$  填充其中或取代  $\text{In}$  位置。由於  $\text{AuInTe}_2$  繞射峰與  $\text{AuIn}_5\text{Te}_8$  相似，但導電度遠高於  $\text{AuIn}_5\text{Te}_8$ 。若可調整  $\text{Au-In-Te}$  系統中  $\text{Au}$  之比例，或許可用以控制材料的物理性質。