

第一章 緒論

尋求能源有效的轉換應用並非無關緊要的嘗試。現今能源的使用上都是將自然界所蘊藏的化學能以內燃機轉化為熱能之後，再利用機械轉化為功。在這一連串轉換之後，最高只有 40~50% 的能源被實際應用，亦即剩下的能源皆轉為無法應用的廢熱。從經濟的成本考量，光是美國一年即浪費了等值於 256 億美元的能源。加上 1973 年的能源危機以後，石化能源的驟減更是讓人無法接受如此龐大的浪費。另一方面，環保意識的高漲也促使人類必須降低二氧化碳及氟氯碳氫化合物帶給地球環境的傷害。因此尋求更潔淨的再生能源並提高轉換使用的效率，對於人類未來的經濟發展與地球環境的維持有著相當急迫的必要性。熱電材料或許是答案之一。

熱電材料是一種將熱能與電能進行直接轉換的材料。當熱電材料的兩端有溫度的差異時，可以在其內部製造穩定的電壓差。因此將能源轉換間產生的廢熱予以回收發電，就算只有 10% 的回收效益也是具有相當可觀的經濟價值。由於是兩個物理量之間的直接轉換，所以並不會另外產生污染環境的副產物。加上以無機材料製作的熱電組件具有體積小、堅固、無噪音及熱與電之間靈敏的可逆轉換特性，熱電材料一直是研究人員極欲努力開發的領域。

熱電現象最早發現於 1821 年。物理學家 Thomas Johann Seebeck 在兩種不同的導體接合成的線路上加熱時，藉由指南針的偏轉發現有磁場的存在¹；事後證明磁場是源自迴路中所產生的微小電流。1834 年，物理學家 Jean Peltier 在兩個不同的導體所製作的迴路中施以電流，可以發現兩個導體分別有放熱及吸熱的現象²。1851 年，W. Thomson 歸納上述的結果推導出 Seebeck coefficient (S_{ab}) 及 Peltier coefficient (Π_{ab}) 的關係 ($S_{ab} = T \Pi_{ab}$)³，並提出第三種熱電現象 (Thomson effect)⁴：當電流通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⁵；亦即加熱或者冷卻的效應。至

此科學家們雖已建立熱電效應的基礎理論，但是受限於材料與技術的限制，在當時並無法提出得以應用的前景。

維持熱電的效益關鍵在於提升導電性的同時仍必須有效降低熱傳導的能力，讓材料兩端能維持穩定的溫差並使得電流能進行有效率的移動。在 20 世紀初期，研究人員嘗試結合各種不同的金屬去探索其熱電效益，卻總是無法得到令人滿意的結果：如在某些合金裡，或許可以有效的降低熱傳導性，卻犧牲了電子傳導的能力。因此為了進一步綜合熱導與電導能力對於熱電效益的影響，科學家們以 ZT 值來決定該材料的實用特性。

ZT 值又稱熱電優值，在數學上的關係為 $ZT = (\sigma S^2/\kappa)T^6$ ，S = Seebeck 係數、T=溫度、 σ =導電度、 κ =熱傳導率；ZT 值越大，代表熱電的效益越好。因此要得到越好的熱電材料，Seebeck 係數(即 thermopower)應越大，導電度應越大，熱傳導率應越小。圖一⁷為綜合不同材料的各種係數對於熱電優值的影響。從趨勢上可以觀察到導體的電阻雖然最小，但是無法拉低熱傳導率；而絕緣體的熱傳導率雖然最低，卻也伴隨著相當低的導電度。再加上 thermopower 的考量，可以推知半導體在理論上是擁有最佳的熱電性質。

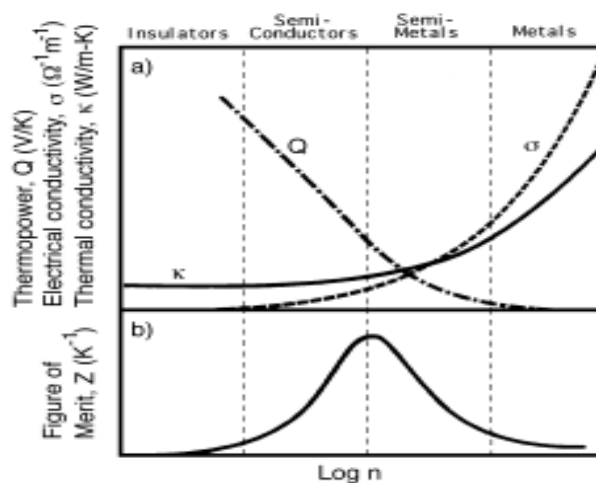


圖 1-1. 絕緣體、半導體與導體材料之熱電性質趨勢簡圖

到了 1950 年代，Abram Ioffe 證明摻有雜質的半導體材料確實有較高的

熱電效應⁸。因此之後在材料開發上，包含 Bi₂Te₃ 等二元或三元的無機化合物、Skutterudite 系統及籠狀化合物(clathrates)等，在電性上都是以半導體為主，再藉由摻雜不同的元素去調整材料的能階與電子填入的狀態，期待可以獲得更好的熱電特性。本論文的實驗目的亦是希望以 chalcogenides 搭配金屬元素利用傳統固態燒結的方式合成半導體材料。

Metal chalcogenides 的化合物在過去的研究被發現具有 Q···Q interaction(Q=chalcogens)的特徵。Q···Q interaction 即當系統發生形變時，原本在空間中等距的 Q 會因此呈現遠-近-遠-近的交替分佈，使得電荷密度有週期性的高低，類似於 Peierls distortion，在費米位能上造成能隙的產生，進而影響材料物理性質上的變化。具有 Q···Q interaction 的化合物通常是屬於 kinetic product，即利用較低溫的反應途徑形成位能上較高的產物。以 James A. Ibers 為主的團隊對於這一類化合物的研究有著相當大的貢獻。Ibers 團隊專攻的領域在於使用 reactive-flux method⁹ 成功發現以過渡元素及 chalcogenides 為主的三元或四元化合物¹⁰。Reactive-flux 意即可反應的助熔劑，利用 A₂Q/Q(A=alkali metal)的熔化物一方面做為在較低溫度下的合成媒介，一方面也做為反應的試劑之一。同時在已知結構的化合物中，藉由加入 reactive-flux 中鹼金族元素，更可以達到降低結構維度的目的。

本論文是以 La、In 及 Se 為主體元素，進行新穎化合物的研究。在過去的文獻裡，這三個元素被發現的組合僅有 La₆In₃Se₁₄¹¹。進一步擴大到 chalcogenides 的搜尋，也只有 LaInS₃¹²、LaIn₃S₆¹³、La₃InS₆¹⁴ 及 La₄In₅S₁₃¹⁵ 等四種。因此，除了檢驗此類已知的硫化物是否可以在 Se 去取代的狀態存在，更期望可以發現其他元素參與合成四元化合物的可能。結果發現 Se 的確可以取代 La₄In₅S₁₃ 中的 S，並指出此化合物內各原子正確的填佔情況。另外，利用 flux 亦成功的合成含鈉的四元化合物，並讓其他金屬元素參與反應，使其摻雜在某些陽離子的位置上。同時，本論文會詳加介紹各化合

加介紹各化合物的晶體結構，理論計算及物理性質。

1. Seebeck, T. J. *Abhandlungen der Deutschen Akademie Wissenschaften Zu Berlin* **1823**, 265.
2. Pollock, D. D. *American Society for Testing and Materials* **1985**, 852.
3. Seebeck, T. J. *Methode*. ed.; Platinatiegel auf ihr chemische
4. Carier, P. *Sctbnord.*; Joint Stock company: 1999;
5. Seebeck, T. J. *Ann. Phys.* **1826**, 2, 1.
6. Wng, K. S.; Yoshisato, K.; Yoshinao, M. *Advanced Materials for Energy Conversion II* **2004**, 14-18, 337.
7. *Thermoelectricity: Science and Engineerig*, Interscience, New York 1961
8. Gerald Mahan, B. S.; Sharp, J. *Physics Today* **1997**, 42.
9. Sunshine, S. A.; Kang, D.; Ibers, J. A. *J. Amer. Chem. Soci.* **1987**, 109, 6202-6204.
10. Mitchell, K.; Ibers, J. A. *Chem. Rev.* **2002**, 102, (6), 1929-1952.
11. Patrie, M.; Guittard, M. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1969**, 268C, 1136-1138.
12. Guittard, M.; Carre, D.; Kabre, T. S. *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 279-286.
13. Aliev, O. M. *Inorg. Mater. USSR* **1980**, 16, 1027-1031.
14. Carre, D.; Guittard, M.; Adolphe, C. *Acta Crystallographica B* **1978**, 34, 3499-3501.
15. Guseinov, G. G.; Mamedov, F. H.; Mamedov, H. S. *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR* **1979**, 35, 50-53.