

第一章

緒論

現今一般需要動力供應的設備都面臨能量轉換效率不佳的問題，我們常常是提供了百分之百的動力，最後卻只有一半不到的應用價值，其餘部分卻以廢熱損失不見，所以如何提高能源效率的轉換是一項非常重要的課題。比如說現在在環保能源領域的進展，像太陽能電池或是燃料電池的開發，同樣是遇上棘手的使用效率不佳的難題。不過在歷史悠久、持續進步且應用層面更趨多變的半導體領域上，隱藏著巨大潛力可以改善現今能源轉換效率不佳的缺失，就是“熱電材料”¹⁻³。這種可以將廢熱轉換成電能利用的熱電材料，不僅吸引相關研究團隊投入心血，更是絞盡腦汁在組裝可便利使用的設計上面(見圖 1-1)，這是因為此待開發的領域隱藏了龐大商機。麻省理工學院熱電領域的研究先驅，美國能源部科學辦事處的董事，Mildred Dresselhaus 教授就說：“雖然熱電晶片(見圖 1-2)或是其他熱電技術的應用仍不成熟，還不足以堪任廣大經濟價值的能源開發，但是在經過數十年的技術停滯後，現在熱電領域的研究已經有大幅度的進展”¹。麻省理工學院另一位叫作陳剛的機械工程師也說道：“若是熱電領域持續進步，發展成熟到可以利用熱電裝置回收 10% 的廢熱並且轉換成電能使用的話，那麼就意味著有夠大的進展，同時也可以預見相當可觀的能源回收後所產生的經濟價值”¹。熱電材料不僅可以藉著熱與電的轉換特性製作成像是感應晶片的使用，另外藉著電子傳遞熱量，更可以發揮冷卻或是加熱作用，進而當成雷射和 CPU 散熱片的裝置。現在更有熱電材料運用於家電用品方面，例如已有不會破壞大氣的臭氧層，不需要大型幫浦以及沒有噪音的商業化小冰箱問世。為了在熱電領域有更新奇的發現，把熱電材料帶往奈米技術⁴方向發展是一項不錯的選擇。加州柏克萊大學一位材料科學家，R. Ramesh 就說：“在未來的五到十年之間將會有一連串使人興奮的相關研

究發現”¹。所以從地球上有限的能量使用資源(例如:石油)來看熱電材料的前景，其開發價值不僅有相當的未來性，更是有其必要性存在。

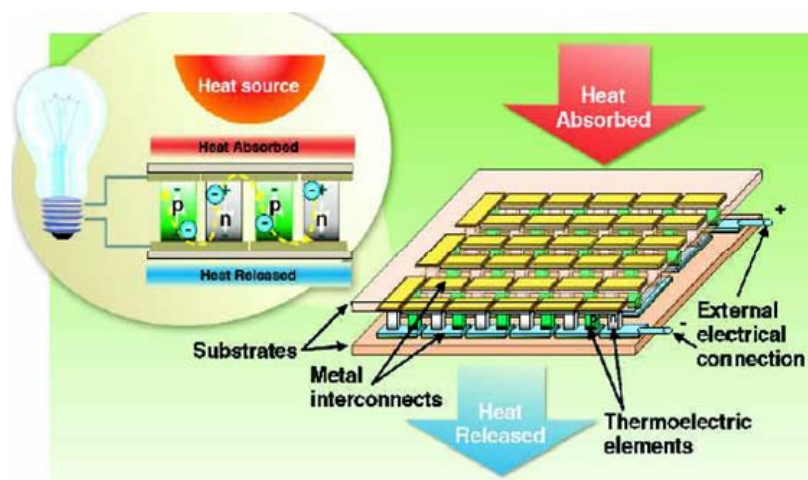


圖 1-1. 熱電材料裝置產生動力示意圖¹。

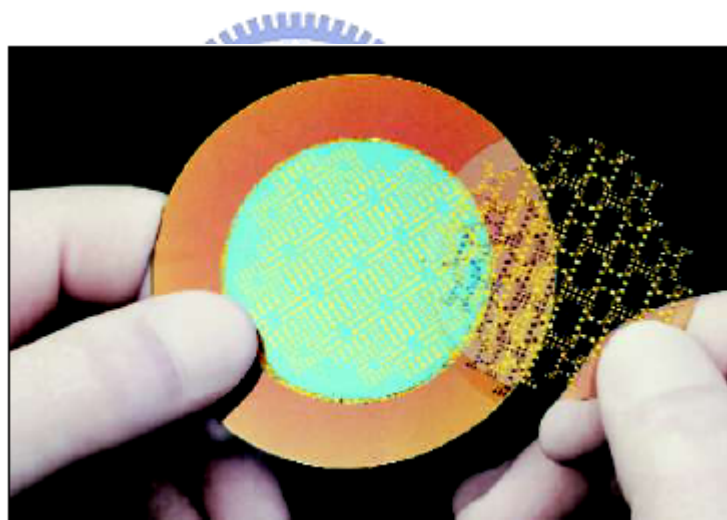


圖 1-2. 冷卻晶片。熱電材料的晶片原型，由一千個半導體薄片構成，可以產生電能，也有冷卻作用¹。

接著我們簡單地介紹熱電科學的發現與重要進展。根據熱電領域相關的期刊或是參考書籍報導⁵，熱電材料的研究大概有二百年的歷史了。在一八二一年由愛沙尼亞物理學家，Thomas Johann Seebeck 先生發現將兩種不同的導體以外接線路連接在一起，並且加熱其中一塊塊材，結果會產生電流，此電流產生的磁場變化(安培右手定則)會使得指南針偏轉。西元一八三四年的法國物理學家，Jean Peltier 先生則是連結相同裝置，不同的是他

發現若先提供此裝置一大小固定的電流，那麼電子會形成熱量的載體，在外接線路移動並運送熱能，導致兩種不同的塊材一個溫度較低，另一個溫度則上升，形成溫度差效應。這種特殊現象正代表熱與電是可逆的，可以互相轉換控制的。早期研究者發現熱電材料的優劣關鍵在於材質的導電性要好，電阻要小，而且必須盡可能地降低導熱度，當材質達到如此要求時，就可以使能量傳導迅速，亦能讓材料維持產生熱電效應所需的溫度差 (temperature – junction)，這些特性後來也被具體化寫成數學式子，

“ $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ ，稱做熱電優值⁶”，S: Seebeck 係數、T:溫度、 σ :導電度、 κ :導熱度。熱電優值的大小可以判定材料的熱電性質好壞，熱電優值愈大代表材料的應用效率愈好，在常溫下使用的可能性就愈高。

在二十世紀早期，研究者較專注於探討金屬材質的熱電特性，當他們把這類材質的導熱度降低時，導電度同時也跟著下降，導電度與導熱度的相依性極高，所以熱電效應不好。為了降低導電與導熱度的相依度，於是分開控制兩種不同物性的想法便出現，接下來的研究方向則轉為半導體合金材料，因為此類材料的導電性不如導體來得好，所以就有可能實現導電與導熱分開調控的想法，經過研究後的熱電優值也從開始發現的零點一或零點三上升到一，如 $PbTe^7$ ，雖然熱電優值已明顯提升，但是要成為廣泛地應用則必須要有更高熱電優值的半導體材料才行。往後隨著奈米科技領域的進步，熱電材料的研究又有大幅突破。Mildred Dresselhaus 的研究團隊與其他學者認為：“若是可以將熱電材料奈米化，它們的熱電優值便會大幅上升，甚至可達六以上，而實際上若是熱電優值超過五，就可以做大範圍應用，在家電工業上也會產生革命式發展”¹。

我們尋找近年來較具代表性的幾則重要報導，都發現將熱電材料製成薄膜或是將材質大小奈米化的確可以收到不錯的成果。像是 Venkatasubramanian 教授和他的同事就組裝了兩層超薄層熱電材料(Bi_2Te_3

與 Sb_2Te_3) 的半導體熱電裝置⁸，藉著控制聲子與電子傳輸特性的差異，此裝置的熱電優值可達到二以上，比之前以固態合成的 Bi_2Te_3 大了許多，同時轉換速率更有兩萬三千倍之大，所以他們宣稱未來可以將此裝置應用成微機電或是光纖系統的轉換器使用等等高科技領域。

在二零零二年，T.C.Harman 的研究團隊不同於 Venkatasubramanian 的發現則是他們發表了在 PbSe/PbTe 合金薄層材料上作出奈米級的量子點超晶格 (quantum dot superlattice)⁹，此材料於室溫下的熱電優值可達到二，之後發現相同的做法可以使熱電優值在 600K 下增加到三。二零零四年，Kanatzidis 的研究團隊發表了可以大量製造的 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ¹⁰ 熱電材料，其熱電優值在工作溫度等於 800K 下可達到二點二，雖然此工作溫度太高以致於無法應用在一般家電用品，不過在高溫系統的熱燃料發電機或是汽車工業上卻有極大經濟價值。本論文的合成研究方向之一即是參考了此篇報導的元素組成。現在更引人注目的研究方向則是不僅將半導體材料奈米化，並且更要發展成可以以超晶格與奈米線¹¹⁻¹³ 合成方式作結合，熱電領域的學者們認為此種做法預料可以使熱電優值大幅提升，不過如何使奈米線接成像一般電機裝置的外圍電流回路仍是目前待克服的難題，所以要行實際應用還有一段距離得走。

本論文除了往熱電材料合成方向研究外，另一個合成的方向則是參考天然礦物的組成方式。多數的天然礦物都是硫化物，而且有一大部分的族群含有重金屬鉛，例如 $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ ¹⁴、 $\text{Mo}_{18}\text{Pb}_3\text{SnS}_{24}$ ¹⁵ 或 $\text{Cu}_3\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{15}$ ¹⁶ 等等。它們在結構與物性上有多樣化的特點，結構空間從一維到三維空間都有分佈；這些 chalcogenides 化合物更是有讓人感興趣的特殊物理性質，像是磁性或是熱電效應。較為人熟知的例子有 FeSb_2S_4 ¹⁷，其晶體呈現一維構造，過渡元素 Fe 形成的 FeS_6 八面體會連結成單一長鏈並且平行於結構的延展面，如此的排列就會造成特殊的螺旋磁性結構 (spiral magnetic structure

)；還有 MnSb_2S_4 ¹⁸，此化合物的磁性與結構之間的相關性甚至到現在都還沒被研究徹底。近年來更有學者試著以固態合成法合成這些已知礦物，如 jamesonite, $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ^{19,20}，它有兩種晶系(orthorhombic 和 monoclinic)與三維的立體結構，屬於 one- dimensional Heisenberg antiferromagnetic(1D-HAF)的磁性變化。

綜合以上的想法與特點，我們將研究的系統著重在 M-Pb-In-(S, Se)上，M 是過渡元素，試著合成出具有優異熱電性質與特殊物理性質的固態材料，實驗結果發現有 A, $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M-Mn, Fe)與 B, $(\text{MIn})_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{17}$ (M=Cu, Ag, Au)二相同結構的新材料。尋找與上述二系統相關且已發表的文獻可發現有與 A, B 原子數相同的 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ ²¹ 與 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ ²² 的 orthorhombic 結構；除此之外，還有以 PbS-In₂S₃ 及 PbSe-In₂Se₃(40% PbSe) 特定比例的合成方式，因為反應相變化所產生的衍生物，如在 PbSe-In₂Se₃ 系統找到 monoclinic $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ ²³，以及在 PbS-In₂S₃ 系統中發現 monoclinic $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ ²⁴，這兩種化合物都是在高溫才穩定存在的產物(見圖 1-3)，而且和 A, B 有相同的晶胞常數，但是一樣都沒有發表結構，不過我們試著加入過渡元素後便可以形成 A, B 化合物且穩定存在。在本論文中還會詳加介紹四元 A, B 化合物的晶體結構，探討它們的電子結構，討論 Mn^{2+} , Fe^{2+} 的磁性表現以及 UV 反射光譜，電導係數與 Seebeck 係數。

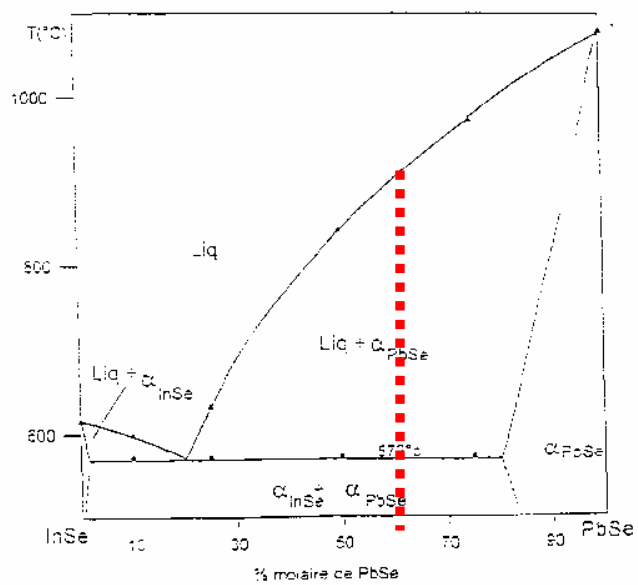


圖 1-3. 在 PbSe-In₂Se₃ 系統中，Pb₂In₆Se₁₁ 必須在 700°C 下反應，並藉急速冷卻方式才存在的產物²³。



1. 參考文獻:

1. Service, R. F. *Science* **2004**, *306*, 806-807.
2. DiSalvo, F. J. *Science* **1999**, *285*, 703-706.
3. Tritt, T. M. *Science* **1999**, *283*, 804-805.
4. Lyeo, H. K.; Khajetoorians, A. A.; Shi, L.; Pipe, K. P.; Ram, R. J.; Shakouri, A.; Shih, C. K., *Science* **2004**, *303*, 816-818.
5. Cadoff, I. B. ed., *Thermoelectric materials and devices*. **1960**.
6. Wood, C., *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 459-539.
7. Dughaish, Z. H., *Physica B-Condens. Matter*. **2002**, *322*, 205-223.
8. Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Quinn, B., *Nature* **2001**, *413*, 597-602.
9. Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E., *Science* **2002**, *297*, 2229-2232.
10. Hsu, K. F.; Loo, S.; Guo, F.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C.; Hogan, T.; Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G., *Science* **2004**, *303*, 818-821.
11. Bjork, M. T.; Thelander, C.; Hansen, A. E.; Jensen, L. E.; Larsson, M. W.; Wallenberg, L. R.; Samuelson, L., *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1621-1625.
12. Martensson, T.; Carlberg, P.; Borgstrom, M.; Montelius, L.; Seifert, W.; Samuelson, L., *Nano Lett.* **2004**, *4*, 699-702.
13. Thelander, C.; Nilsson, H. A.; Jensen, L. E.; Samuelson, L., *Nano Lett.* **2005**, *5*, 635-638.
14. Euler R, H. E., *Z. Kristallogr.* **1960**, *113*, 345-372. (ICSD)
15. M. Sergent, R. C., *J. Less-Common Metals* **1978**, *58*, 179-193.
16. Horiuchi H, W. B. J., *Can. Mineral.* **1977**, *15*, 527-535. (ICSD)
17. Lukaszewicz, K.; Pietraszko, A.; Stepień-Damm, J.; Kajokas, A.; Grigas, J.; Drulis, H., *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 79-83.
18. K. Bente, A. E., *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 31. (ICSD)
19. Leone, P.; Andre, G.; Doussier, C.; Moelo, Y., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *284*, 92-96.
20. Matsushita, Y.; Ueda, Y., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7830-7838.
21. Ginderow, P. D., *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 1804-1811.
22. Ramdani, D. E. a. A., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 309-316.
23. Eddike, D.; Brun, G.; Tedenac, J. C.; Ramdani, A.; Liautard, B., *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1997**, *94*, 1101-1106.
24. Berroth, V. K. a. K., *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 299.