

東海大學物理學系
碩士論文

論文題目

以放電加工法製作 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 奈米熱電材料及其物性之研究

The Research on the Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Nanostructures by
Electrical Discharge Method

指導教授：王昌仁 教授

研究生：邱明宏

中華民國一〇二年七月十一日

誌謝

終於可以開始寫誌謝了，走到這一步也表示我的碩班生涯可以做個收尾，邁向新的挑戰，在東海大學物理系待的比別人久的我，一路走來要感謝的人好像也真的感謝不完，然而這本論文的完成，還是有許多對我幫助很大的人。

在此要感謝我的指導教授王昌仁老師，老師強大的分析能力與許多嶄新的想法，使我在碩班獲益良多，尤其在分析方面也有了更符合科學邏輯上的思考，對我此後的工作更是不可或缺的技能，感謝張晃暉老師亦師亦友的相處模式與嚴謹的實驗態度也對我影響很大，還有對於我管理 TEM 上的信任，使我在管理 TEM 時能夠盡情發揮，感謝口試委員林志明老師在拉曼光譜分析上的提點，讓此論文拉曼的分析更為完整，感謝蕭錫鍊老師將管理 TEM 的責任託付於我，讓我了解管理儀器該有的責任與強化處理問題的方法，同時感謝蕭錫鍊老師與簡世森老師實驗室不吝嗇的出借相關設備與儀器，讓我的實驗得以順利進行。

實驗室的學長們:小旭、德穎、至為，感謝你們在 XRD 與實驗方向上的經驗分享與建議，COCO 除了過去的幫忙在未來的工作上也要請你多多提點指教了，簡世森老師實驗室的學長阿條在拉曼光譜的原理與操作上的指導，蕭錫鍊老師實驗室的學長奕松在 TEM 的管理與操作上的指導，Mouse 在實驗上相關的經驗分享與提點，另外還有這票大學好同學，碩班好學長們:詹媽在 XRD 與實驗室相關的儀器等指導，達葛在我進東海碩班後，給予的方向建議，砲仔在 TEM 的原理與操作還有簡報的製作上給予的建議與指導，還有其他學校的大學好同學，碩班好前輩，烏鴉、建州在我準備研究所時所給予的建議，99 級碩班的好同學好夥伴們，聖原在實驗室強化我解決問題的能力，王帥在 raman 給我的幫助，政德與正庸一起研究與討論 XRD 的原理及相關分析，阿棟在 SEM 操作與原理上的指導，嘉琪在海報的英文摘要給予的建議，實驗室的好學弟們:前輩志瑋在 PLD 方面的相關經驗傳授，超級好幫手健群，讓我在實驗無法分身之際幫忙處理很多事

情，小炳、便當在 P-E 量測上的幫助，竣翔讓我 TEM 的相關經驗得以傳承，也讓我可以有個發洩的管道，碩庭、明忠，感謝你們破壞實驗室善良風氣，簡世森老師實驗室の秉辰，感謝在拉曼分析與電性量測上給予的幫助，也感謝 BS 與 ST 所有實驗室的所有學長、同學、學弟妹們除了專業上的幫助外，你們也讓我在實驗室串門子的時候有聊不完的話題，工作之餘的飯局與娛樂，也讓我有個放鬆的管道，雖然無法在這邊一一道謝，但你們使我碩班的時光更為完整豐富。

思涵、阿貴、尹之、阿凱，特別感謝你們在我最艱難的日子裡給予的幫助，讓我能撐過那段日子。其他沒有列出來的兄弟們，感謝你們，在我這一路走來給予的支持，使我在這條路上能更為堅定的走下去。

最後感謝媽媽、鈺茹、怡萍與家家，你們是我持續前進的動力，也是支撐我夢想的最大支柱。老爸，雖然腳步慢了點，但是我還是挺住了，希望你也可以放心了。

此外，在這邊沒有列出來不表示你們就不重要了，在我一路走來支持我的各位，每位對我的幫助都是無法言喻的！

學校的關係是一時的，朋友是一輩子的！

中文摘要

熱電材料為少數能有效回收廢熱的綠能材料。評斷熱電材料效能之熱電優值 $ZT = S^2 \sigma / \kappa$ ，當中 Seebeck 係數(S)、電導率(σ)與熱導率(κ)皆與電子濃度有關，但熱導率除了與電子濃度有關外，也與聲子熱傳導有關，本實驗將 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 一系列塊材以放電加工法製作為奈米微粒，希望藉由材料奈米化將聲子熱傳導降低。

由 XRD 及 TEM 可確認經由放電加工法製作不同成分之微粒，與塊材相比無任何雜相的產生，而 TEM 的觀察結果發現微粒尺寸大多小於 10 nm，但當中混有少量大於 100 nm 之多晶顆粒。本實驗採用瞬態 ZT 量測法，測得 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 微粒以冷壓成型製作之塊材其 ZT 值約為原塊材 1/10，換算之熱電功率因子($S^2 \sigma$)約為原塊材 1/500，估計熱導率約為原塊材之 1/40，此結果顯示，製作為奈米材料後，可確實有效的降低其晶格熱傳導，但同時因奈米微粒界面大幅增加導致界面間電子散射機率增加，進而使得電阻率及熱導率有大幅度的改變。另外 Raman 的結果也顯示奈米化的樣品有疑似界面造成之表面振動模(Surface mode)特徵峰的產生。

英文摘要

The thermoelectric(TE) materials can convert heat directly to electricity as temperature gradient built up, so it is an important method to regain waste heat. There are more performance parameters that play a very important role in a TE module characterization. These parameters are thermal conductance (κ), electrical conductivity (σ) and the Seebeck coefficient(S) which combined as follows: $ZT = S^2 \sigma / \kappa$. The parameter Z is usually referred to as “figure-of-merit”. The thermal conductance (κ) of TE materials can be reduced by nano-technic. For this study, the $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nanoparticles were fabricated to research the size effect on the properties of TE materials.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nanoparticles were fabricated by electrical discharge method (EDM). All of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nanoparticles were the same phase with bulk by X-ray diffraction (XRD) patterns. The transmission electron microscopy (TEM) result shows that most nanoparticle with the average size below 10 nm. A transient method was used to measure ZT values. The ZT value of cool-pressed $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ nanoparticle sample is about 1/10 of bulk in room temperature. Considering that thermo-powerfactor $S^2 \sigma$ is about 500 times higher than bulk sample, we can estimate the thermal conductivity of cool-pressed nanoparticles sample was reduced dramatically to only 1/40 of its bulk sample. The reduced κ maybe derive from more scattering coming from the large number of grain

boundaries between nanoparticles. But so small κ imply that electronic concentration of sample maybe also affect by nanoized process. The additional peaks appearing on Raman spectra indicate that possibility surface-mode phonon existed in nanoparticle samples.



目錄

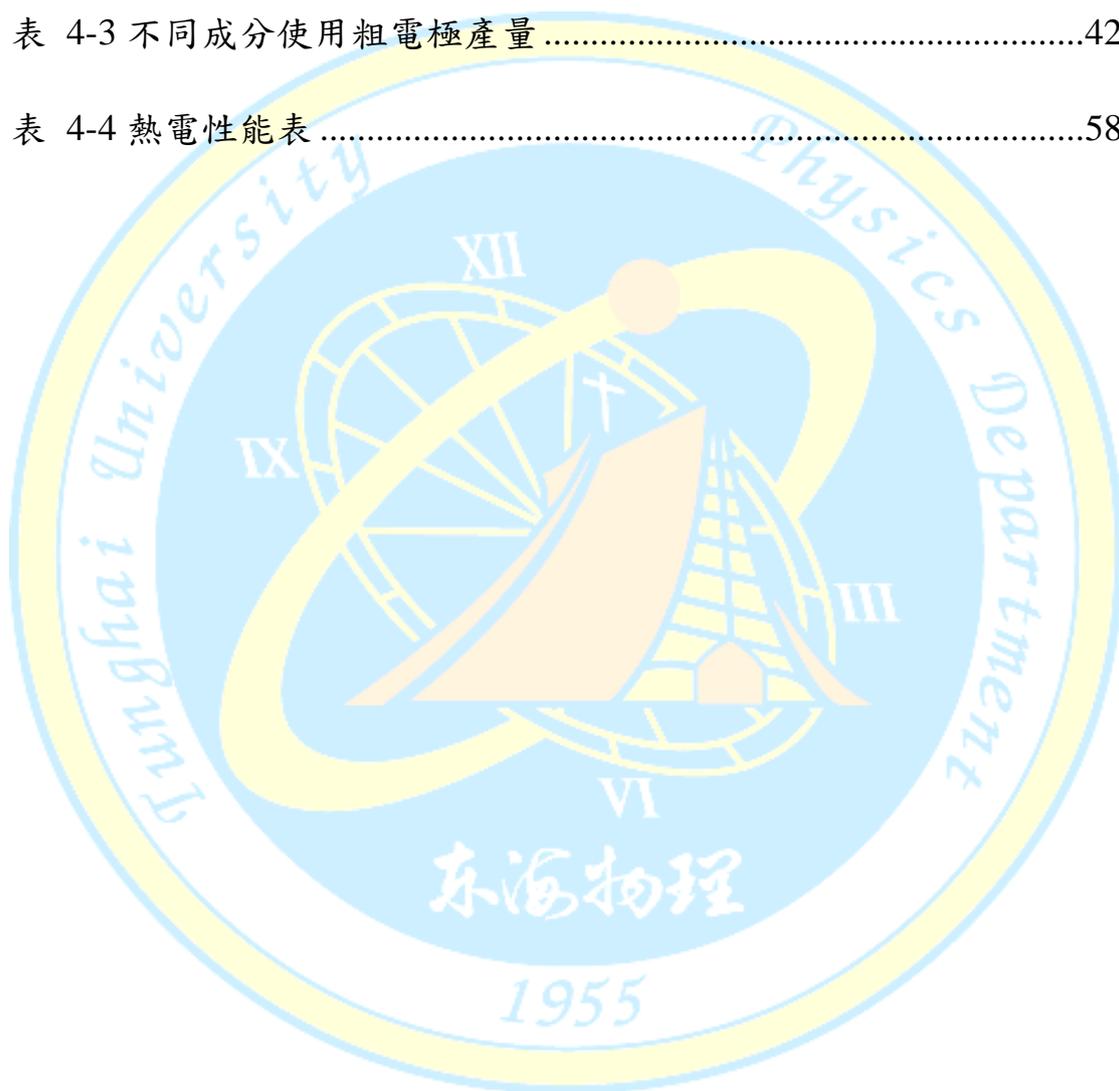
誌謝.....	i
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	iv
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章 導論.....	1
第二章 背景與文獻探討.....	4
2-1 熱電效應之原理介紹[1].....	4
2-1-1 Seebeck 效應.....	4
2-1-2 Thomson 效應.....	8
2-1-3 Peltier 效應.....	10
2-1-4 焦耳效應.....	13
2-1-5 傅立葉定律.....	13
2-2 文獻回顧.....	14
2-3 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 簡介.....	17
2-4 動機與目的.....	18

第三章 樣品製備及儀器介紹	19
3-1 放電加工法(EDM).....	20
3-2 X 光繞射分析(XRD)[25].....	23
3-3 穿透式電子顯微鏡(TEM).....	25
3-4 能量散佈能譜儀(EDS).....	28
3-5 掃描式電子顯微鏡(SEM).....	30
3-6 拉曼光譜(Raman spectroscopy).....	32
3-7 ZT 量測[29].....	34
第四章 結果與討論	37
4-1 結構與型態	38
4-1-1 工作液對奈米微粒製作的影響.....	38
4-1-2 電極粗細對奈米微粒製作的影響.....	41
4-1-3 微粒製作小結	49
4-2 奈米塊材成型及其特性	50
4-2-1 冷壓成型法製作塊材之品質鑑定.....	50
4-2-2 拉曼(Raman)光譜分析	53
4-2-3 電性量測	57
4-2-4 奈米塊材成型及其特性小結	61
第五章 結論.....	62



表目錄

表 4-1 電極直徑	42
表 4-2 不同電極產量	42
表 4-3 不同成分使用粗電極產量	42
表 4-4 熱電性能表	58

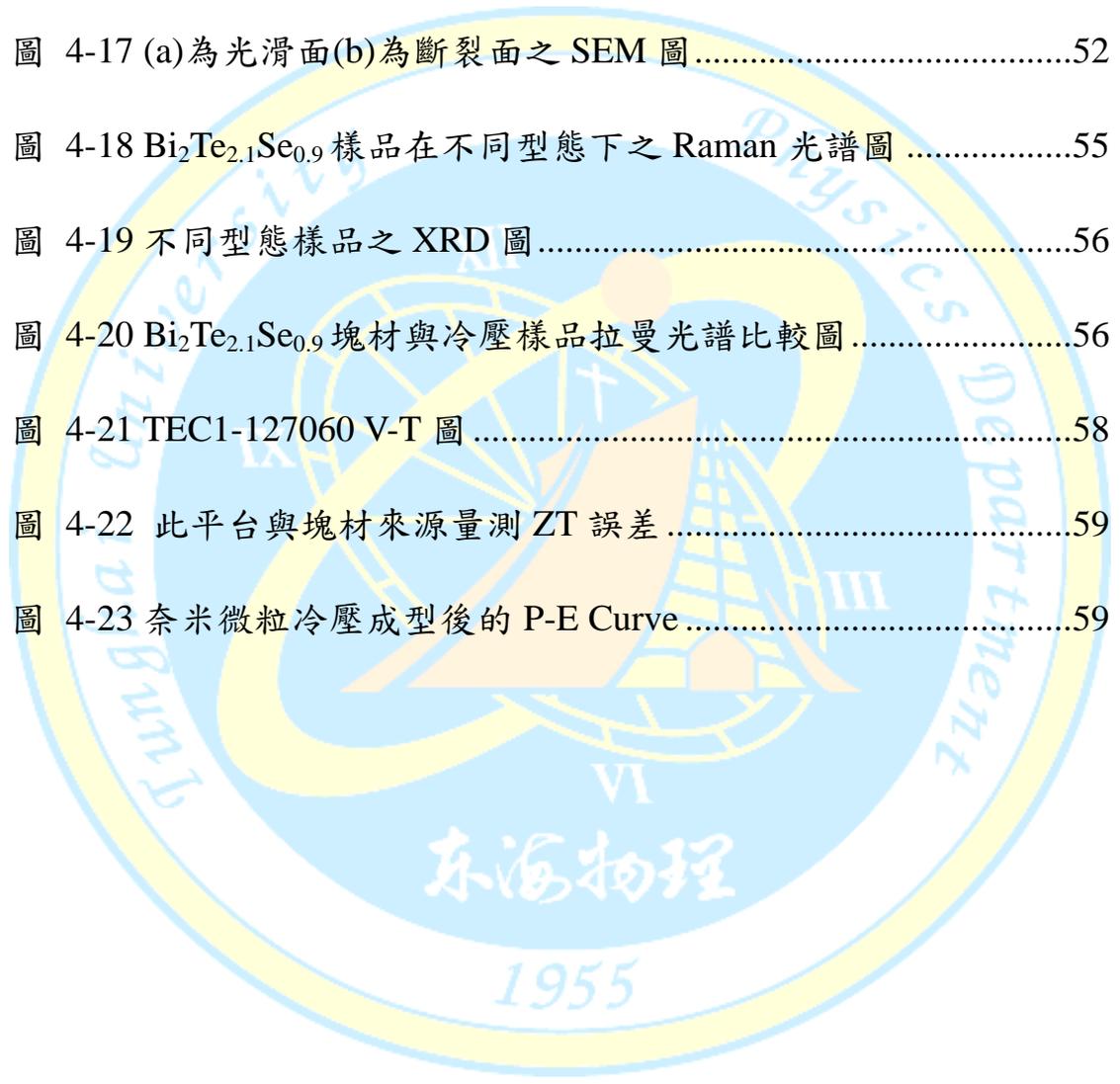


圖目錄

圖 2-1 Seebeck 效應示意圖[1].....	4
圖 2-2 體積電動勢示意圖[1]	5
圖 2-3 接觸電動勢示意圖[1]	7
圖 2-4 Thomson 效應示意圖[1]	8
圖 2-5 Peltier 效應示意圖[1].....	10
圖 2-6 半導體接頭處的 Peltier 效應[1].....	11
圖 2-7 多層奈米熱電膜尺寸與 ZT 值關係 [2]	14
圖 2-8 熱壓成型之奈米材料(黑點)與塊材(白點)ZT 值比較圖[4].....	15
圖 2-9 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ZT 圖[5].....	16
圖 2-10 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 菱形晶胞(Rhombohedral)結構[9]	17
圖 3-1 實驗配置架構	19
圖 3-2 放電加工機配置	20
圖 3-3 放電加工微觀過程	20
圖 3-4 繞射原理圖布拉格定律[25]	23
圖 3-5 PHILIPS X'Pert Pro MPD 配置	23
圖 3-6 光學顯微鏡與 TEM 之比較圖[26].....	25
圖 3-7 電子束與試片作用示意圖[27]	26

圖 3-8 EDS 構造圖[26].....	28
圖 3-9 UHR-TEM(JEOL JEM-2100).....	29
圖 3-10 SEM 構造圖[27].....	30
圖 3-11 以能階圖表示 Raman 效應之原理[28].....	32
圖 3-12 奈米物性量測平台配置.....	33
圖 3-13 ZT 量測配置圖.....	34
圖 3-14 致冷器瞬態響應曲線圖[29].....	34
圖 4-1 在不同工作液中 XRD 圖.....	39
圖 4-2 以酒精作為工作液製作出的奈米微粒之 TEM 圖.....	39
圖 4-3 以純水作為工作液製作出的奈米微粒之 TEM 圖.....	40
圖 4-4 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.45}\text{Se}_{0.55}$ 不同電極製作微粒之 XRD.....	43
圖 4-5 使用粗針製作 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 奈米微粒之 TEM 圖.....	43
圖 4-6 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 不同電極製作微粒 XRD 圖.....	44
圖 4-7 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 粗電極製作微粒之 TEM 圖.....	44
圖 4-8 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ XRD 圖.....	45
圖 4-9 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ T 奈米微粒 EM 圖.....	45
圖 4-10 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ XRD 圖.....	46
圖 4-11 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ 奈米微粒 TEM 圖.....	46
圖 4-12 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ XRD 圖.....	47

圖 4-13 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 奈米微粒 TEM 圖	47
圖 4-14 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ XRD 圖	48
圖 4-15 所有成分的奈米微粒樣品之 XRD 圖	48
圖 4-16 冷壓成型之塊材與微粒壓製前之 XRD 圖	52
圖 4-17 (a)為光滑面(b)為斷裂面之 SEM 圖	52
圖 4-18 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 樣品在不同型態下之 Raman 光譜圖	55
圖 4-19 不同型態樣品之 XRD 圖	56
圖 4-20 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 塊材與冷壓樣品拉曼光譜比較圖	56
圖 4-21 TEC1-127060 V-T 圖	58
圖 4-22 此平台與塊材來源量測 ZT 誤差	59
圖 4-23 奈米微粒冷壓成型後的 P-E Curve	59



第一章 導論

近年來，由於石油能源日益短缺且因溫室效應造成的氣候變遷問題越趨嚴重，為了地球的永續發展，綠色能源的開發與研究成為熱門發展項目。除了備受矚目的太陽能源的利用外，熱能的收集與廢熱的再利用也是一個重要的課題，其中因廢熱的能源密度較低使其回收利用較其他能源困難許多。

而熱電轉換技術在 1950 年代，半導體材料相關研究發現新的熱電材料可成功降溫至零度 C 下，至此開始了熱電材料的研究熱潮，雖然其發電效率不高，但其材料結構簡單、安靜、無排放、體積小、無冷媒等特點，在特定環境下，是非常適合的冷卻或發電元件。也因為熱電技術是少數能較有效回收廢熱的技術，所以目前雖非主要能源供應來源，但利用此優點使其成為輔助能源達成互補的效果。綜合其優點如下：

1. 噪音低、震動小、無磨損、運行可靠
2. 致冷速度快、可透過改變電流方向達到冷卻與加熱的目的。
3. 體積小、重量輕、較無空間限制。
4. 不使用冷媒、無碳排放、可回收廢熱、不汙染環境。

評估熱電元件的性能高低是以熱電優值 ZT 做為依據， Z (Figure of Merit) 主要由電導率(σ)、熱導率(κ)及 Seebeck 係數 (S)所定義

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

Z 的單位為 $1/K$ ，通常會再乘上溫度 T ，使其成為無單位之值 ZT 。

因為 $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ，

所以此公式又可寫成：

$$Z = \frac{S^2}{\rho \kappa}$$

而 $S^2 \sigma$ ($\frac{S^2}{\rho}$) 被稱為功率因子 (Power Factor)，為材料本身的發電能力高低之數值。

目前商業化的元件產品 ZT 值最高約為 1 上下，和其他系統相比，其冷卻或發電效率都還不足以取代，若能將 ZT 值提升，當 $ZT > 2.5$ 其效率便能與家用空調或小型發電機相仿， $ZT > 4$ 時則能取代目前傳統熱機，如引擎與壓縮機，成為最有效率的能源應用。因為在理論上 ZT 值並無明顯的上限。

若要有效提高 ZT 值則材料需有高的 Seebeck 係數，低的電阻率與熱導率，但這三個因子彼此之間都與電子濃度有關係，過去數十年來， ZT 值提升的主要途徑都是透過參雜來調控電子濃度，但在塊材

的研究上已經相對的遇到了瓶頸，所以也是 ZT 值一直無法有效提升的原因。

由於奈米科技的進步，人們發現在奈米的尺度下，材料具有量子侷限效應(Quantum confinement effect)及擁有比塊材更多的界面，可以有效的降低其電子熱導率，尺寸的縮小，也可以有效的降低其晶格熱傳導，而半導體材料的蓬勃發展，也可以透過半導體製程降低材料的電阻率，使得熱電材料的性能提高出現了一線曙光。



第二章 背景與文獻探討

2-1 熱電效應之原理介紹[1]

熱電效應是由五種不同效應所組成。其中 Seebeck 效應、Thomson 效應與 Peltier 效應顯示熱能與電能相互轉換是直接可逆的。而焦耳效應與傅立葉定律則是熱的不可逆效應。

2-1-1 Seebeck 效應

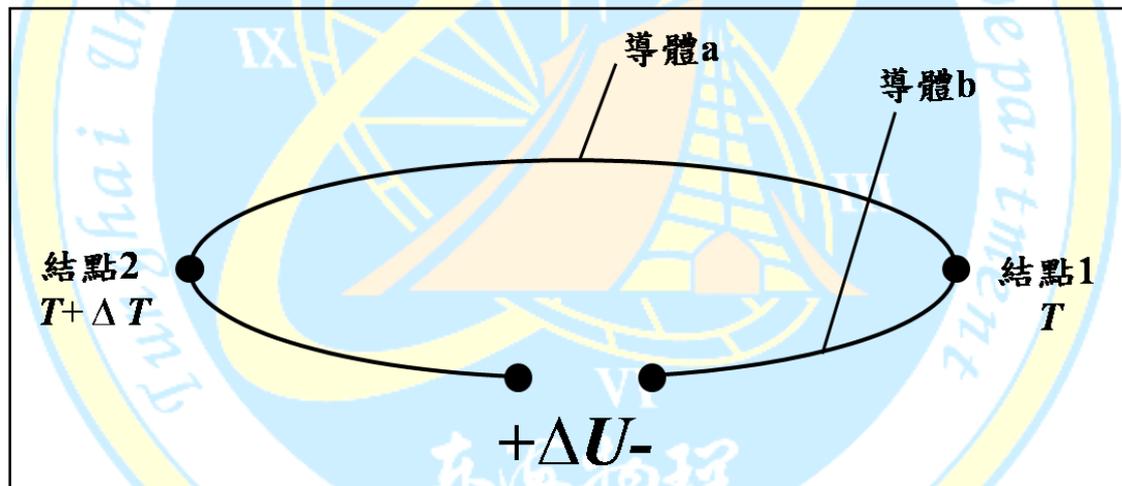


圖 2-1 Seebeck 效應示意圖[1]

在兩種不同金屬構成的迴路中，如果兩個接頭處的溫度不同，則迴路中有一個電動勢的存在，這種現象稱為 Seebeck 效應，如圖 2-1 所示，溫差電流 I 和溫差電動勢 E_{ab} 是同向的，而 E_{ab} 的大小與結點間的溫差成正比。

其比例常數則為 Seebeck 係數 S ，其值為

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{dU}{dT}$$

單位為 V/K 或 $\mu V/K$ 。

對 Seebeck 效應進一步的研究發現，溫差電動勢是由體積電動勢 (Thomson 效應) 和接觸電動勢 (Peltier 效應) 所組成。

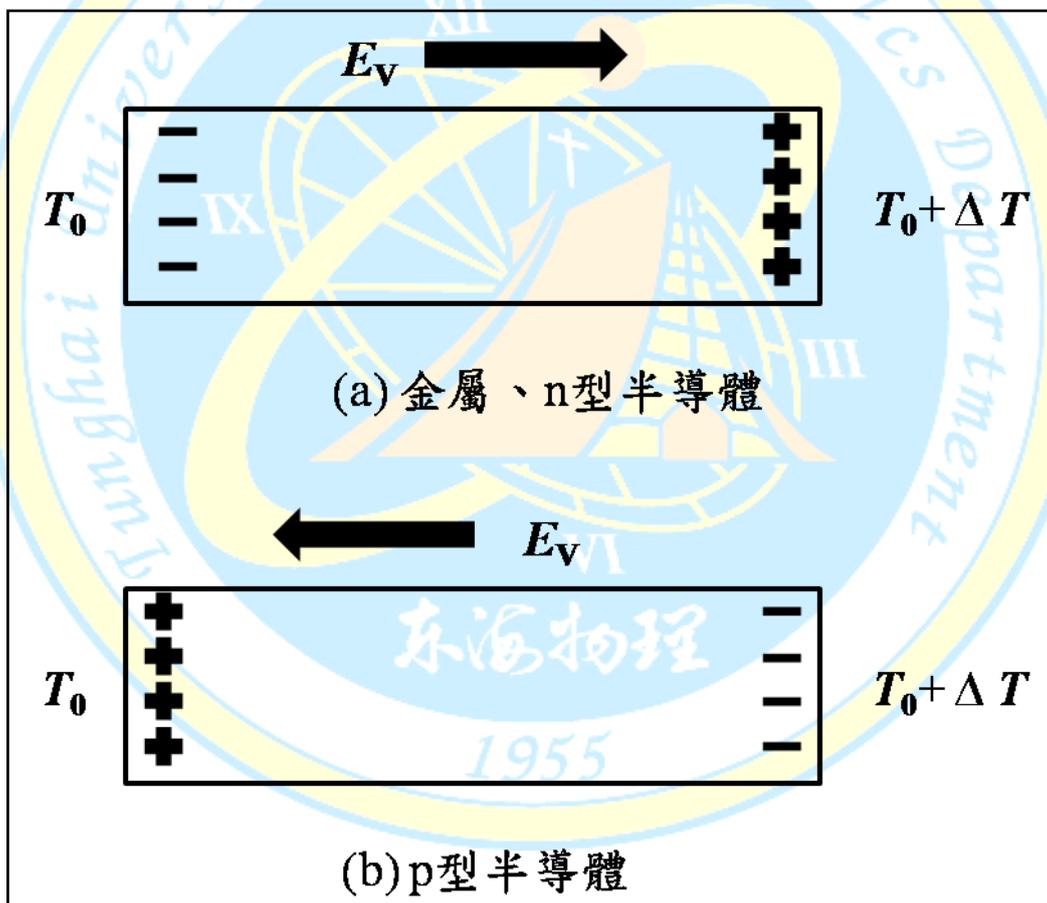


圖 2-2 體積電動勢示意圖[1]

體積電動勢 E_V 是由導電機制的熱運動產生如圖 2-2 所示，金屬的導電機制為價電子在晶格中作不規則的自由運動。當金屬棒的兩端存在溫差時，價電子就從高溫端往低溫端遷移，因此在低溫端累積電子而帶負電，高溫端則因缺少電子而帶正電。兩端的正負電荷在金屬棒中建立起一個靜電場，阻止電子從高溫端向低溫端運動，而使反向運動的電子加速。最後，朝兩個方向運動的電子數相等，在金屬棒建立起一定的電位差。體積電動勢 E_V 與此電位差相等且方向相反。由於金屬中價電子的密度與溫度無關，其運動速度隨溫度的升高而增大，因此數值 E_V 很小。

半導體的導電機制為自由電子與電洞。在半導體中價電子受到原子核的束縛而不能在晶格中自由運動。自由電子和空穴是價電子受熱激發後改變運動狀態所產生的。對於 n 型半導體，其導電機制是自由電子，與金屬的價電子相似，所以體積電動勢 E_V 的方向與金屬一致。而 P 型半導體，其導電機制是電洞，與自由電子的電荷相等但方向相反，所以體積電動勢的方向與金屬相反。在半導體中，自由電子與電洞的密度隨著溫度的升高而迅速增大，因此半導體與金屬不同，其 E_V 的數值相當大。

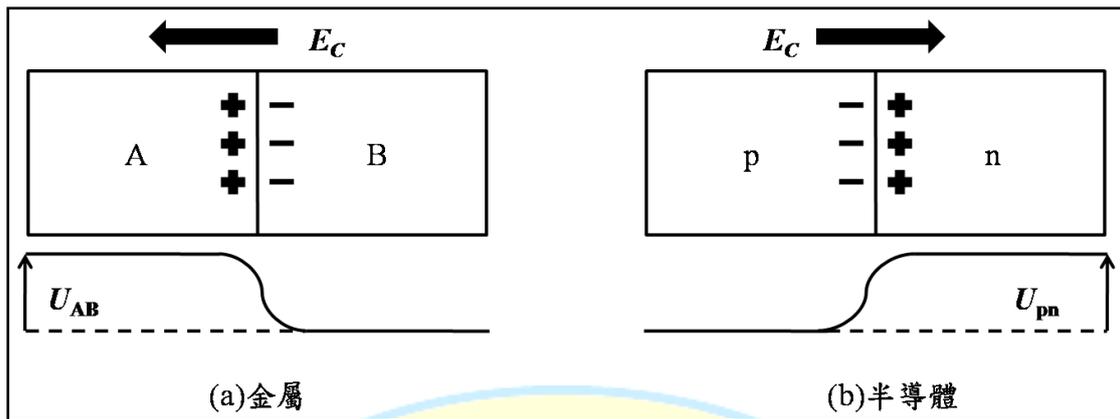


圖 2-3 接觸電動勢示意圖[1]

接觸電動勢 E_C 是在熱電偶接頭處存在的電動勢，它是由於接觸面兩邊的金屬價電子密度不同，與電子溢出電位不同而引起的，因此電子從一種金屬向另一種金屬遷移時，在接觸面兩邊形成正負電荷的累積並建立起一個靜電場，阻止電荷的遷移，最後達到平衡，在接觸面兩邊建立一定的電位差，即接觸電位差 U_{ab} 。 E_C 與 U_{ab} 的數值相等方向相反。在半導體熱電偶中，由於 p 型與 n 型半導體的導電機制不同，接觸面的不對稱性更加顯著，也因此其接觸電動勢 E_C 比金屬更大。如圖 2-3。

2-1-2 Thomson 效應

若電流流過有溫度梯度的導體，則在導體和周圍環境之間將進行能量交換如圖 2-4，此現象稱為 Thomson 效應。由實驗得出單位長度吸收或放出的熱與電流和溫度梯度的乘積成比例

$$Q_T = \tau I \frac{dT}{dx}$$

或

$$Q_T = \tau I \Delta T$$

Q_T 為每單位長度導體的吸放熱率也稱作 Thomson 熱； τ 為比例常數，稱為 Thomson 係數； I 為通過導體的電流； dT/dx 與 ΔT 為溫度梯度和溫差。

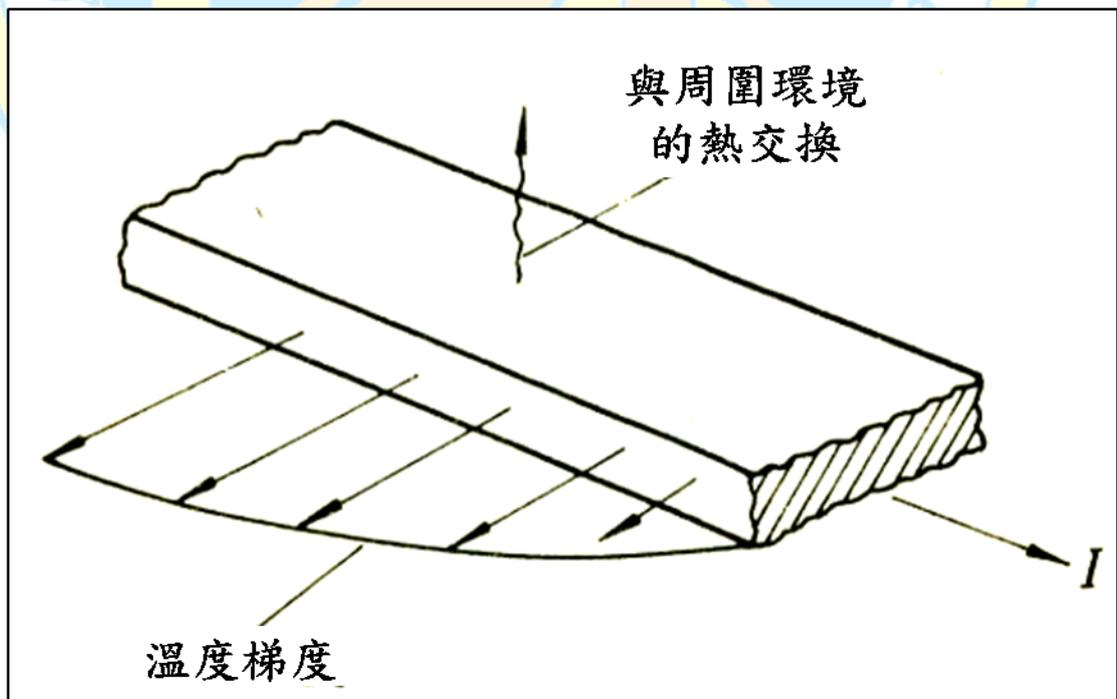


圖 2-4 Thomson 效應示意圖[1]

若電流方向和溫度梯度的方向一致時有吸熱現象，則 Thomson 係數 τ 為正值。其特點是只涉及一種材料的性質。
 $\Delta T/T_c$ 的值越大，Thomson 現象越明顯。一般因為這種熱交換是二級效應，它在電路的熱分析計算中處於次要地位，可忽略不計。



2-1-3 Peltier 效應

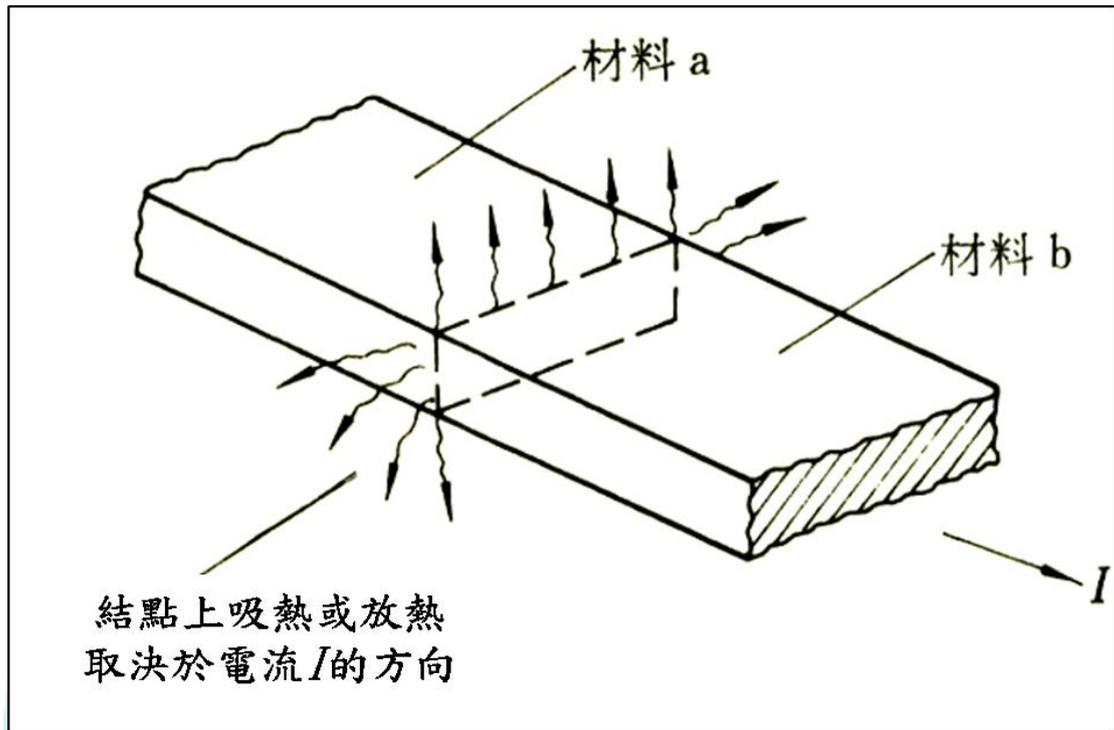


圖 2-5 Peltier 效應示意圖[1]

當直流電通過兩種不同導電材料構成的回路時，結點上將產生吸熱或放熱現象如圖 2-5，此現象稱為 Peltier 效應。

由實驗結果顯示，結點上的熱交換量與電流成正比

$$Q_P = \pi_{ab} I$$

π_{ab} 為比例常數也稱作 Peltier 係數。

由 Thomson 完成的溫差電路熱力學分析，確立了 Seebeck 係數與 Peltier 係數之間的關係

$$\pi = ST$$

T 為絕對溫度。

因此，兩種不同材料結點上單為時間內吸收或放出的熱為

$$Q_P = \alpha_{ab} IT$$

金屬熱電偶由於接觸電位差的存在，使通過接頭的電子經過電位突變，當接觸電位差與外電場同向時，電場力作功使電子能量增加 eU_{ab} 。同時，電子與晶格點陣碰撞將此能量變為晶體內能的增量，進而使接頭溫度升高，並釋放出熱量。當接觸電位與外電場反向時，電子反抗電場力作功 eU_{ab} ，其能量來自接頭處的晶格點陣，從而使接頭溫度下降，並從周圍環境吸收熱量。

然而，對於半導體熱電偶，由於存在兩種導電機制，所以其 Peltier 效應特別顯著如圖 2-6。

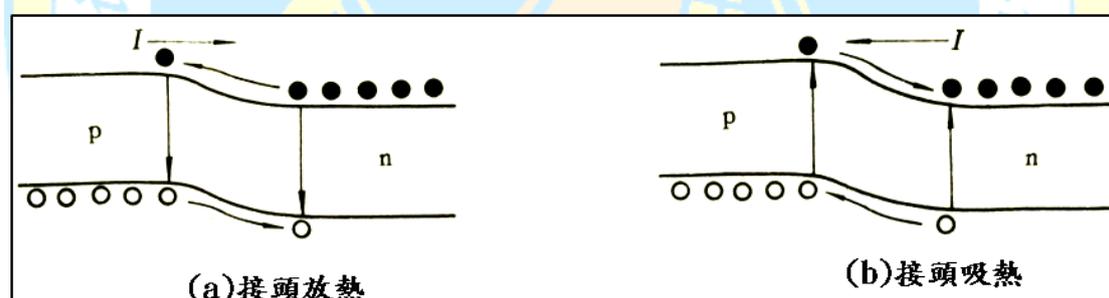


圖 2-6 半導體接頭處的 Peltier 效應[1]

當電流方向是 $p \rightarrow n$ 時，p 型半導體中的電洞和 n 型半導體中的自由電子同向接頭處運動。在接頭處，n 型半導體導帶內的自由電子將透過接觸面進入 p 型半導體的導帶。此時，自由電子的運動方向與接觸電位差是一致的，相當於金屬熱電偶冷端，當自由電子通過接頭時將吸收能量。但進入 p 型半導體導帶的自由電子立刻與價帶中的電

洞複合，它們的能量轉變為熱量從接頭處放出。由於這部份能量遠超過它們為克服接觸電位差所吸收的能量，消耗之後仍然呈現放熱。同樣 p 型半導體價帶的電洞將會透過接觸面進入 n 型半導體的價帶，也要克服接觸電位差而吸熱。由於進入 n 型半導體的價帶立刻與導帶中的自由電子複合，其複合能量遠大於克服接觸電位差的能量，而呈現放熱狀態。最後，接頭處溫度升高而成為熱端，且向外界放熱。

當電流方向是 $n \rightarrow p$ 時，p 型半導體中的電洞與 n 型半導體中的自由電子同時作遠離接頭的反向運動。在接頭處，p 型半導體價帶中的電子躍入導帶而成為自由電子，在價帶中形成電洞，即產生電子 - 電洞對 (electron-hole pair)。而新生成的自由電子立刻透過接觸面進入 n 型半導體的導帶，此時自由電子的運動方向是與接觸電位差相反的，相當於金屬熱電偶熱端，電子通過接頭時放出能量。但是產生電子 - 電洞對時所吸收的能量遠超過它們通過接頭時放出的能量，須從外界吸收熱量。同樣的，n 型半導體也會產生電子 - 電洞對，新生成的電洞也同樣進入 p 型半導體的價帶，最後使接頭處的溫度下降而形成冷端，並須持續從外界吸熱，即產生製冷效果。

2-1-4 焦耳效應

單位時間內由穩定電流產生的熱量等於導體電阻和電流平方的乘積稱為焦耳效應

$$Q_J = I^2 R = I^2 \frac{\rho l}{a}$$

其中 Q_J 是由焦耳效應產生的熱量，又稱焦耳熱； I 為通過導體的電流； R 為導體的電阻； ρ 為導體的電阻率； l 為導體長度； a 為導體截面積。

2-1-5 傅立葉定律

單位時間內經過均勻介質沿某一方向傳導的熱量和垂直這個方向的面積與該方向溫度梯度的乘積成正比

$$Q_K = \frac{\kappa a}{l} (T_h - T_c) = K \Delta T$$

其中 κ 、 K 為導體的熱導率和總熱導； T_h 為熱端絕對溫度； T_c 為冷端絕對溫度。

2-2 文獻回顧

1993 年 L.D.Hicks 以理論預測低維奈米超晶格材料之結構，當其寬度小於的德布羅伊熱波長(thermal de Broglie wavelength)時，ZT 值可達 4~8 以上如圖 2-7[2]。使得許多科學家，對於藉由奈米科技提升熱電效能產生了濃厚的興趣，開啟了近年來奈米熱電材料的研究熱潮。

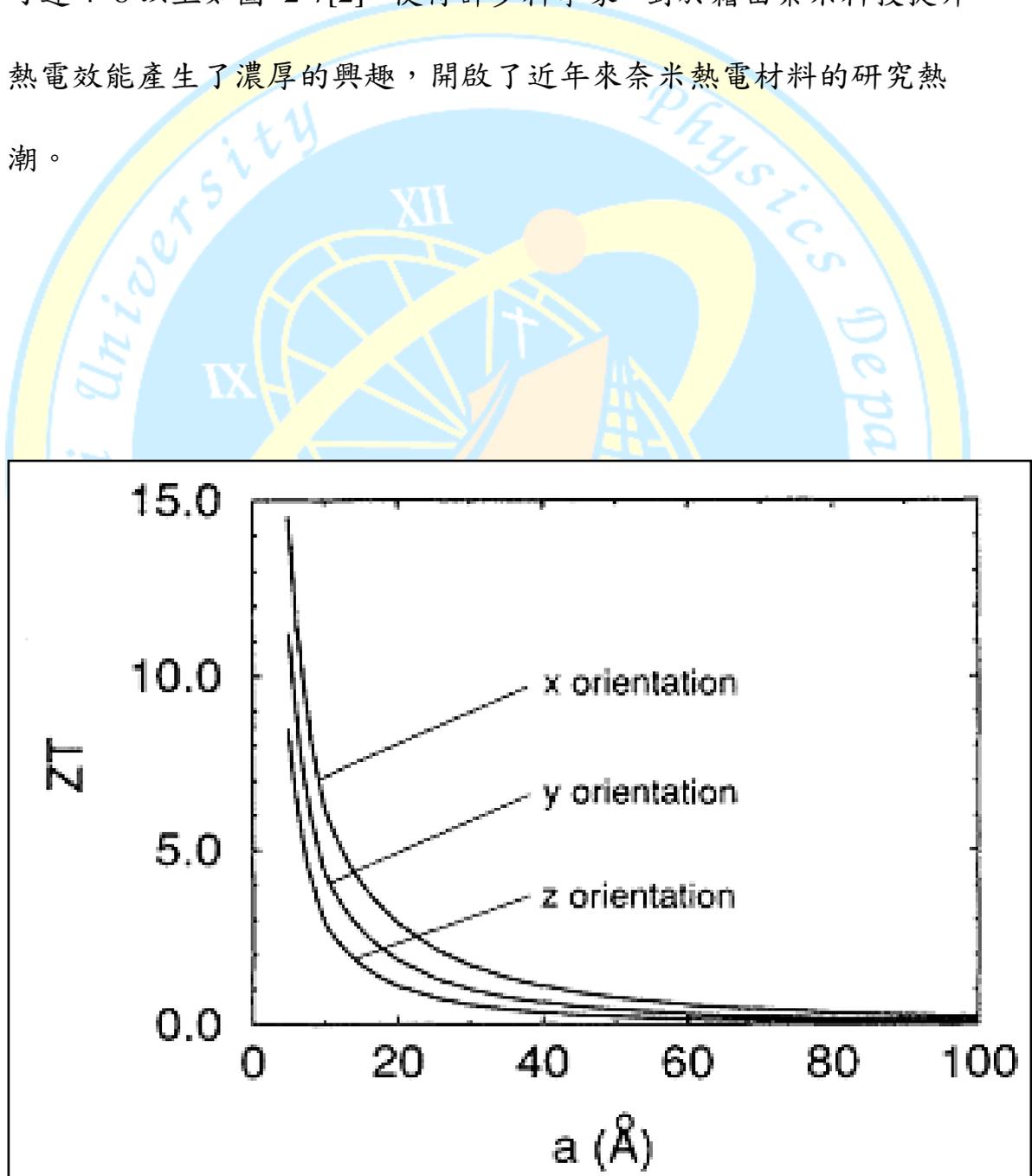


圖 2-7 多層奈米熱電膜尺寸與 ZT 值關係 [2]

在 2001 年時，Rama Venkatasubramanian 的團隊，製作了厚度為 $10 \text{ \AA} / 50 \text{ \AA}$ 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格(Super Lattice)薄膜，由於有效的降低了其 C 軸的晶格熱傳導(κ_L)，將 ZT 值推進至在室溫 300 K 下 2.4 的紀錄[3]，目前尚未有人超越，也證明了奈米技術對提升 ZT 值的確是正確的方向。

但因製作超晶格薄膜成本過高，且產率不佳，雖然可以獲得優良的效率，但無法普及，2008 年，Bed Poudel 等人利用球磨法製作 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的奈米微粒，平均粒徑為 20 nm，再利用熱壓法成型，使材料 ZT 值在 373 K 提升至 1.4 如圖 2-8[4]。

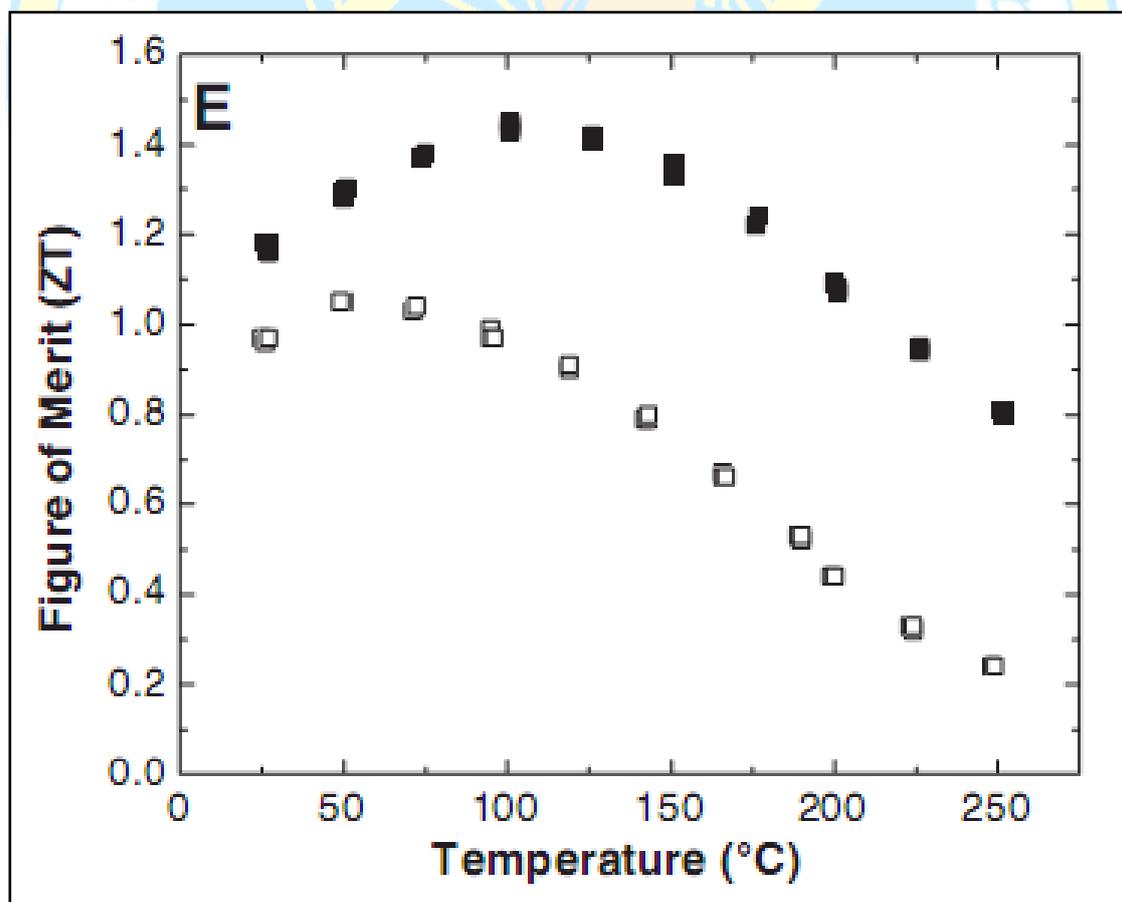


圖 2-8 熱壓成型之奈米材料(黑點)與塊材(白點)ZT 值比較圖[4]

2012 年國立彰化師範大學劉嘉吉教授的團隊利用水熱法製作 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 的奈米微粒並利用冷壓成型輔以熱退火的方式，成功的使 ZT 值在 275K 下提升至 1.75 如圖 2-9[5]。

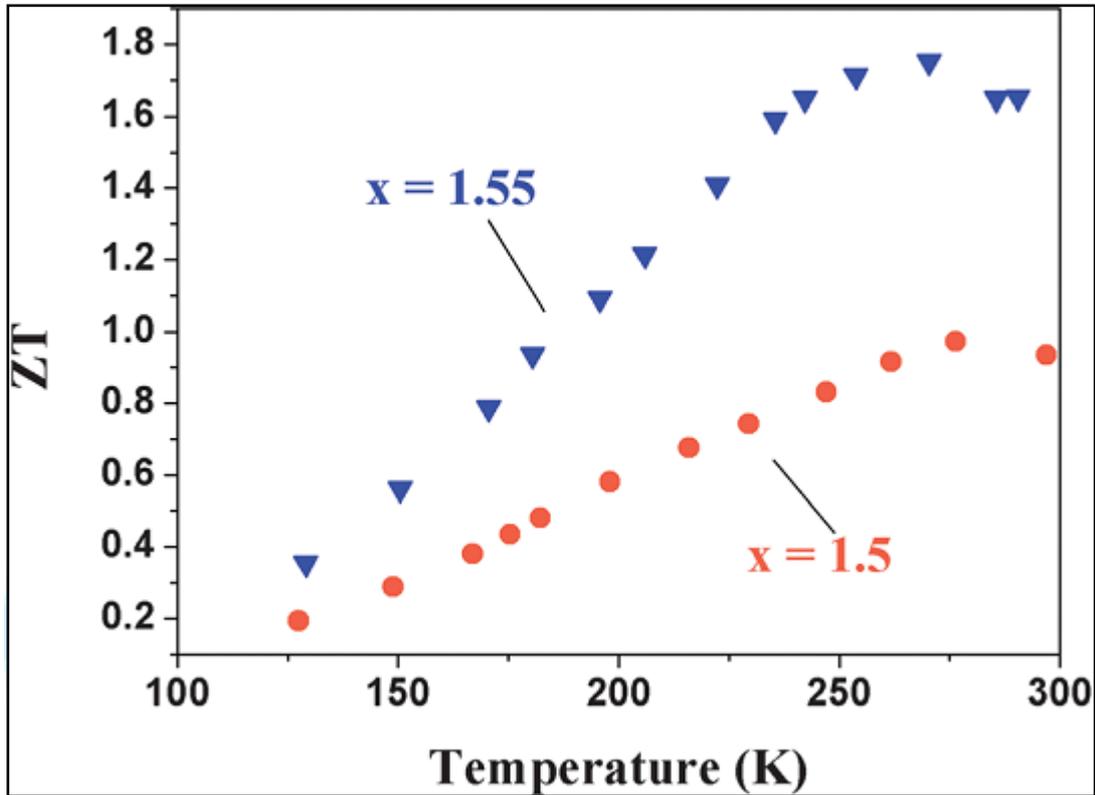


圖 2-9 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ZT 圖[5]

东海物理

1955

2-3 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 簡介

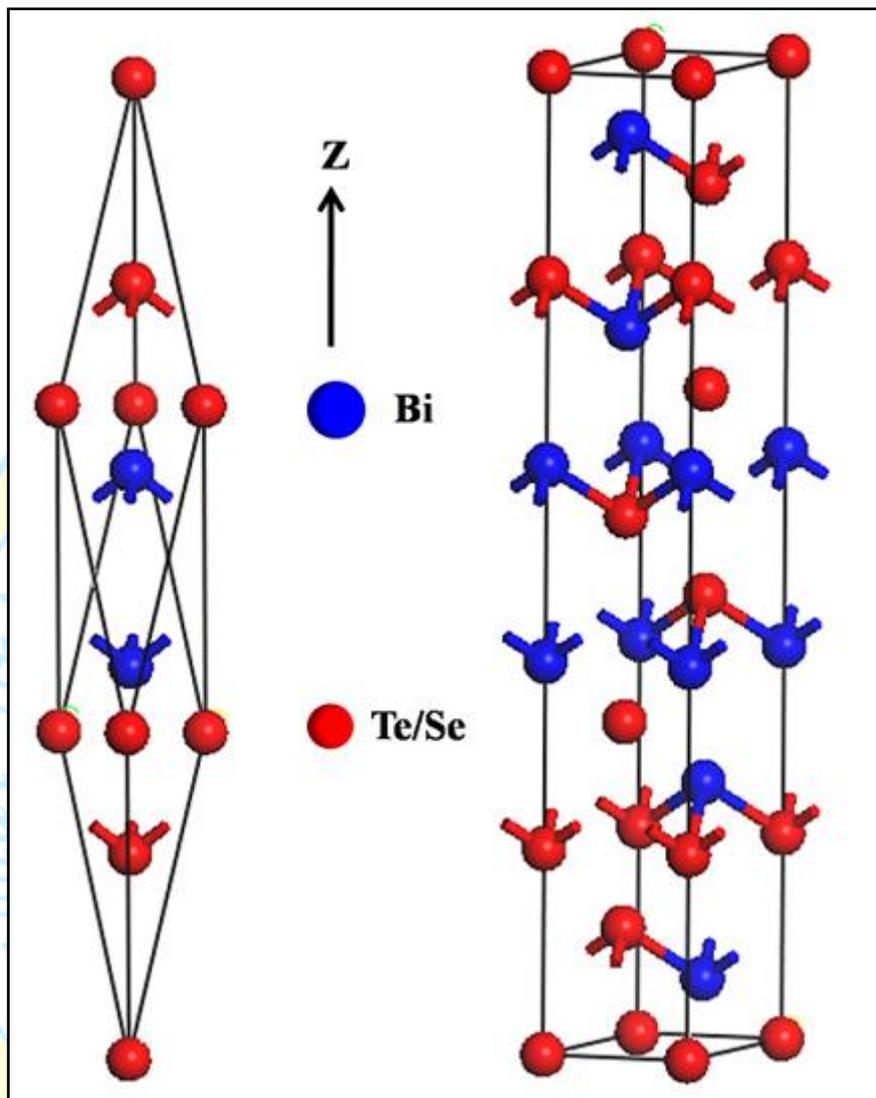


圖 2-10 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 菱形晶胞(Rhombohedral)結構[9]

雖然 Bi_2Te_3 本身就具有良好的熱電性質，但其 ZT 極限仍然在 1 左右，為了進一步改善其熱電性，通常會加入 Se 使其成為 p 型半導體之固溶體。也因此，具有與 Bi_2Te_3 相同的菱形晶胞(Rhombohedral)結構，空間群為 $D_{3d}^5(\text{R}\bar{3}\text{-m})$ [7]， $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 為層狀化合物，由共價鍵結的五原子網狀結構如圖 2-10，由圖 2-10 可看出層與層之間僅以凡

得瓦爾力(van der Waals' forces)連結，所以雖然單晶的 Bi_2Te 與 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 具有良好的熱電性，但其機械強度並不高，容易沿 Z 軸斷裂[8]。在單位晶胞中 Te/Se 層會重新堆疊六層的傳導層(conducting layer)，而 Bi 層則會重新堆疊為四層的絕緣層(insulating layer)[10]。

$\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 具有結構異向性，所以其熱與電傳導也具有異向性，p-type 的 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 在垂直 Z 軸方向的電導度約為平行方向的兩倍，熱導度約 1.5 倍；n-type 的 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 電導度更是高達四倍，熱導度則有兩倍的差距。[11]

2-4 動機與目的

製作奈米級的 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 通常是使用化學合成法[13]-[22]，物理製程則以球磨法[4],[23]與水熱法[5],[12]為主，化學法雖然粒徑均勻可調控，可是過程中所產生的化合物是否能在後製處理中清潔乾淨是一個問題。物理法雖然沒有化合物的問題，但粒徑大小容易不均勻，而且從文獻看來，其粒徑較難以做到 10 nm 左右的小粒徑，我們採用放電加工法製作微粒，根據經驗[24]，可將粒徑做到 10 nm 的尺度，且 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 結構較脆，使用放電加工法可在短時間內大量製作出微粒，對於後續工業應用上，也具有很高的價值，由文獻回顧得知，當粒徑小時，有機會改變其熱傳導以及能帶，進而使 ZT 提升。

第三章 樣品製備及儀器介紹

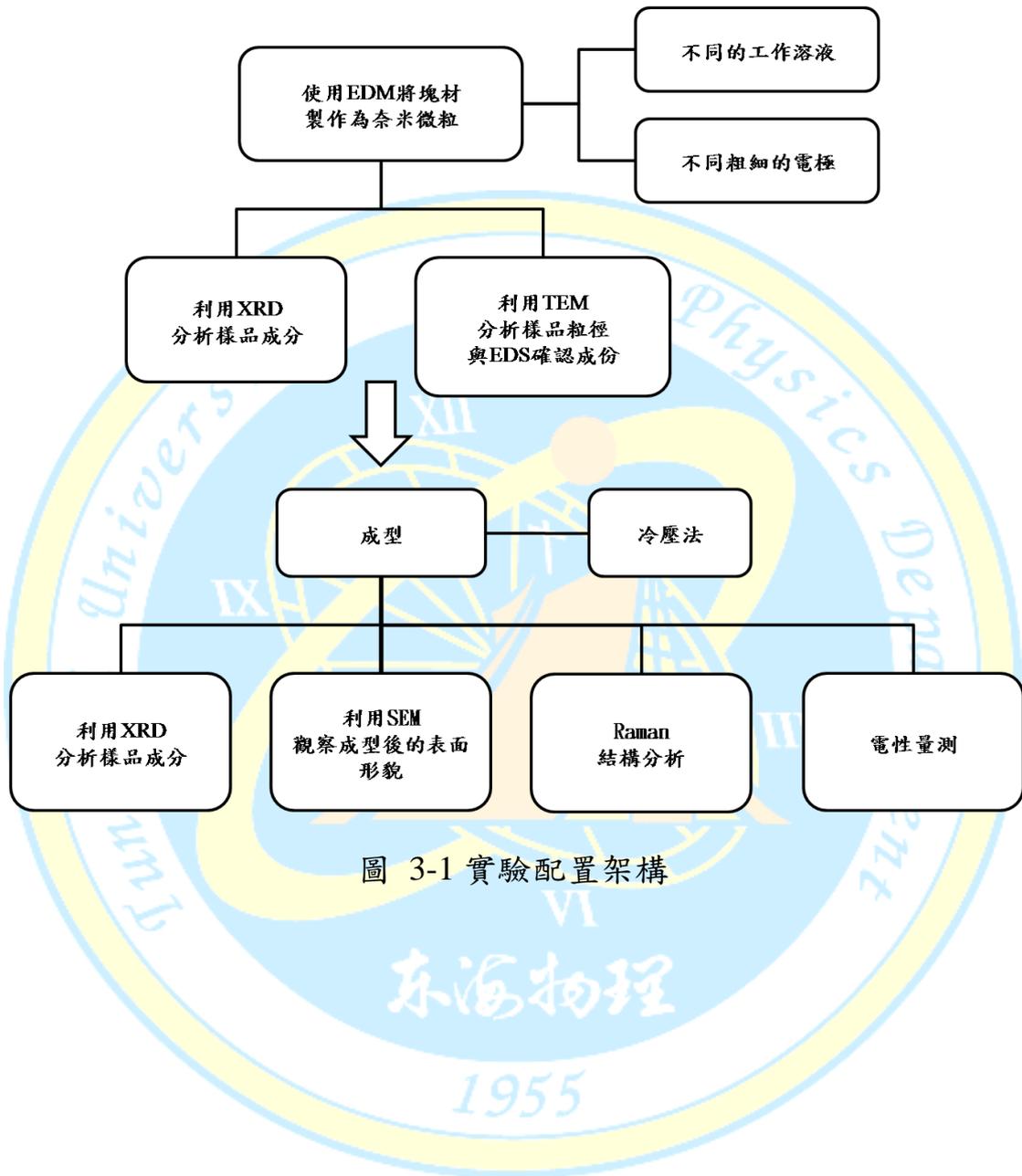


圖 3-1 實驗配置架構

3-1 放電加工法(EDM)

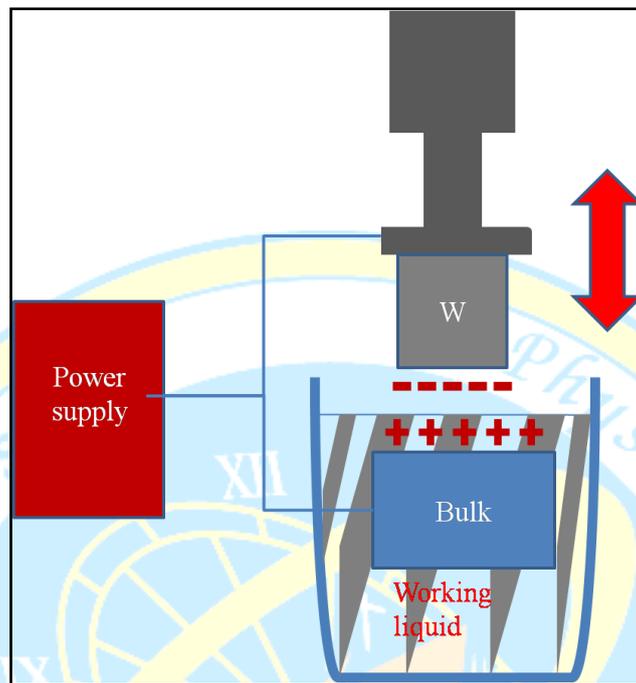


圖 3-2 放電加工機配置

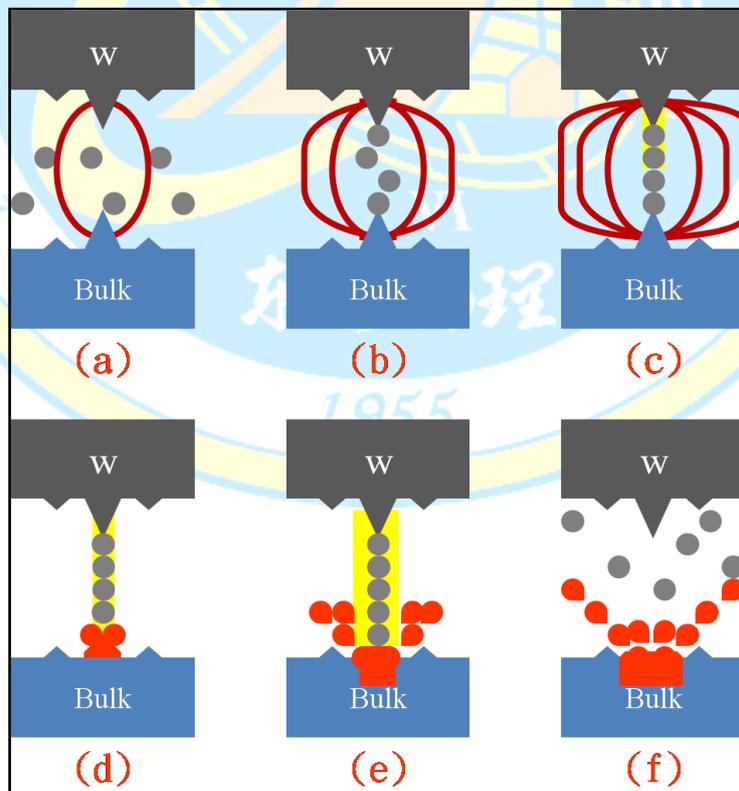


圖 3-3 放電加工微觀過程

放電加工(Electrical Discharge Machining; EDM)，在 1940 年代開始研究並逐步應用生產。該加工法使浸沒在工作液中的工具與工件之間不斷產生脈衝性的電弧放電，依靠每次放電時產生的局部瞬間的高壓高溫把金屬材料慢慢的切削成型[6]，傳統常用於金屬模具的精密加工，但我們利用其瞬間的高壓高溫融化工件的原理來製作奈米微粒。

放電加工機的配置如圖 3-2，以鎢針作為上電極，塊材以特製模具固定於石英管與不銹鋼製成之底座並在石英管中加入工作液，使液面高於塊材且令塊材為下電極，開啟電源後會在上下電極施加高壓直流電，此時上電極的活動搖臂將會往下作動，在偵測到短路時，搖臂會提起至離塊材數 μm 的距離，開始如圖 3-3 的一連串微觀過程，首先(圖 3-3(a))塊材與電極表面具有不平整之處，較不平整處因電場較大，此時會有電子由負極射向正極，接著因為高速電子的作用(圖 3-3(b))工作液開始解離成為離子態，當解離的離子足夠與電子產生交互作用後(如圖 3-3(c))，會形成放電通道，並開始產生電流，此脈衝電流將會開始(如圖 3-3(d))對塊材釋放能量，隨著電流的提高至我們所設定的工作電流(如圖 3-3(e))，其釋放的能量最高可在放電中心瞬時高達攝氏一萬度與十兆帕的瞬時壓力，此時機器會停止供電，而高溫高壓將我們的塊材瞬間氣化或融化為融溶態，成為融溶態的塊材會

散布在工作液中(如圖 3-3(f))被瞬間冷卻為奈米微粒。整個微觀過程是以數十奈秒(ns)為周期發生的。隨著工作液中散布的微粒越來越多，我們會在約數分鐘後結束或暫停實驗，將膠體溶液取出後若需繼續實驗，則繼續將工作液補充至適當高度之液面。

使用放電加工法製作奈米微粒有以下步驟：

1. 將塊材置於丙酮中，以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
2. 將石英管與不鏽鋼底座分開，將鎢針與針座分離，將這些零件置於去離子水中，以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
3. 將清洗完畢之零件與塊材以無塵紙擦拭乾淨，組裝於放電加工機之腔體中，並加入工作液，使液面高度高於塊材表面約一公分。
4. 注意腔體是否接地。
5. 調整所需之放電條件。
6. 開啟放電加工機電源，以遙控器控制電動搖臂距塊材適當高度後，開始放電過程。
7. 結束實驗後，將石英管中的膠體溶液以滴管吸出至玻璃管中保存，並再次以超音波震洗機清洗零件與塊材。
8. 將溶液置於通有氮氣流量之手套箱中蒸乾。

3-2 X 光繞射分析(XRD)[25]

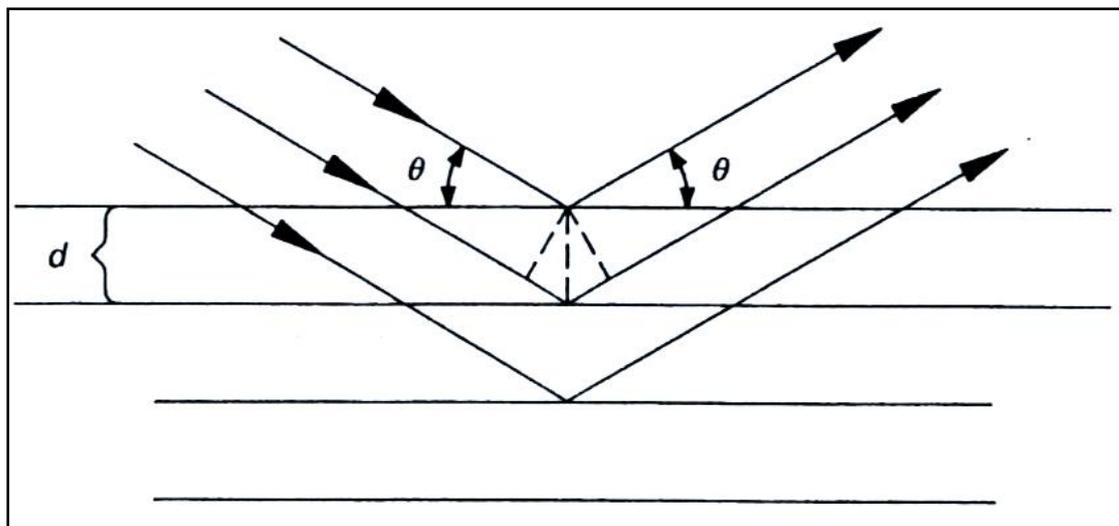


圖 3-4 繞射原理圖布拉格定律[25]

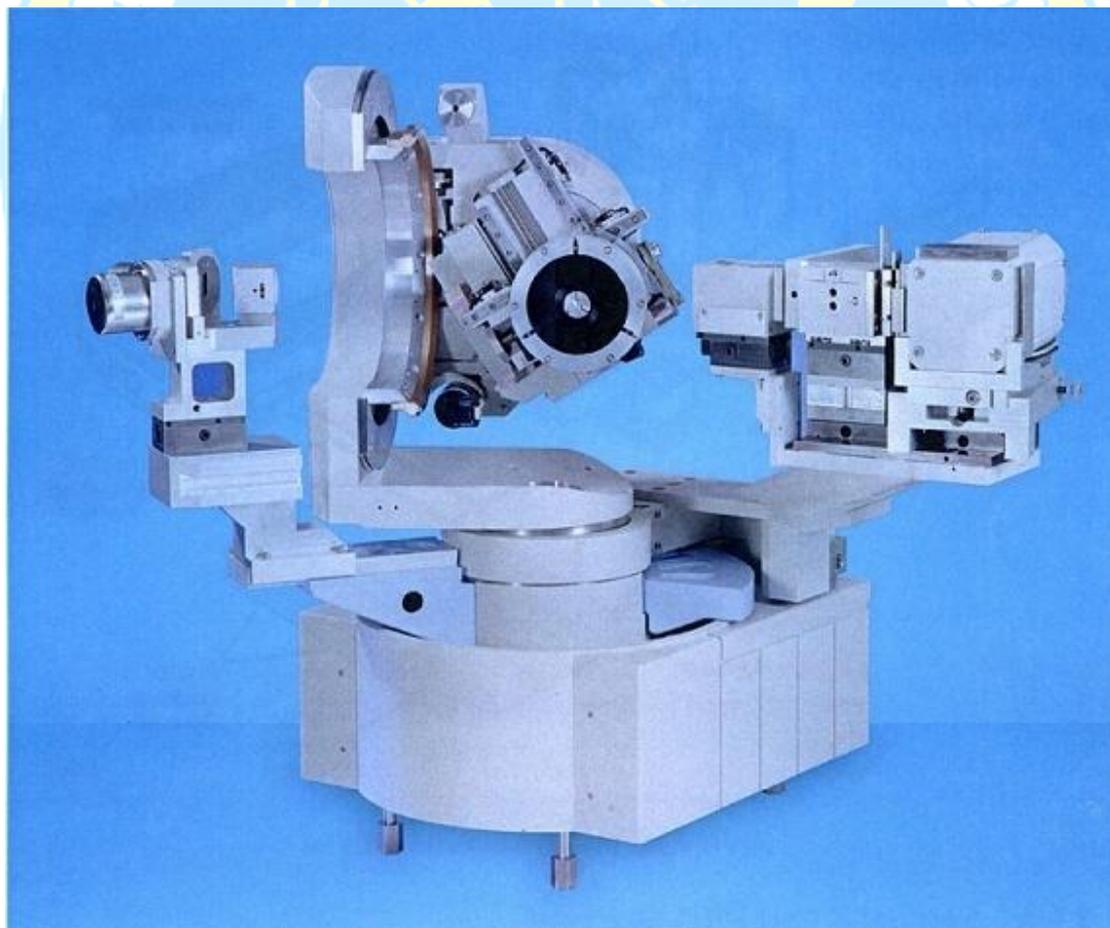


圖 3-5 PHILIPS X'Pert Pro MPD 配置

當帶電粒子在加速或減速的過程中，會釋放出電磁波，此加速與減速的過程十分劇烈時，所放出的電磁波具有高能量，當其波長在 $10^{-12} \sim 10^{-8}$ m 的範圍內時，則為 X 光。因此當經過高壓加速的電子束撞擊靶標，高速電子受到靶標原子的阻擋，急遽的停止下來，其部分動能即以 X 光的形式釋放出來。此法產生 X 光與靶材原子之特性無關，為一連續光譜；而高速電子在撞到原子時，很容易將能量傳遞給原子中的電子，而使原子離子化。當原子內層軌域之電子被激發後，其空出的位置很快會被外層電子的躍入填滿，在電子躍遷的過程中，由於不同軌域間的能階差，X 光會隨之放出。此過程所產生的 X 光與原子中電子軌域之能階有關，因此其波長與原子的種類有關，稱為特徵光譜。

本實驗使用東海大學貴重儀器中心的 X 光繞射分析儀(PHILIPS X'Pert Pro MPD)如圖 3-5，光源使用銅靶(Cu)，其特徵光譜為波長 1.5405 \AA ($K_{\alpha 1}$)，操作上會以鎳(Ni)將光源之 K_{β} 濾除，分析時以軟體消除 $K_{\alpha 2}$ ，以提高分析精確度。操作電壓/電流(45 kV/40 mA)。X 光繞射係遵守布拉格定律如圖 3-4:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

d 為晶格距離， θ 為散射角， d_{hkl} 表示法向量為 (hkl) 之平行晶面的距離， λ 為 X 光波長。

當繞射角滿足布拉格定律時，會產生建設性干涉，形成繞射峰。

3-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)

研究尺度進入奈米後，光學顯微鏡的放大倍率已經無法滿足實驗的觀察需求，所以電子顯微鏡應運而生，TEM 利用高能電子當作光源，以縮短光源波長，提高放大倍率，所以 TEM 的構造跟光學顯微鏡極為類似如圖 3-6。

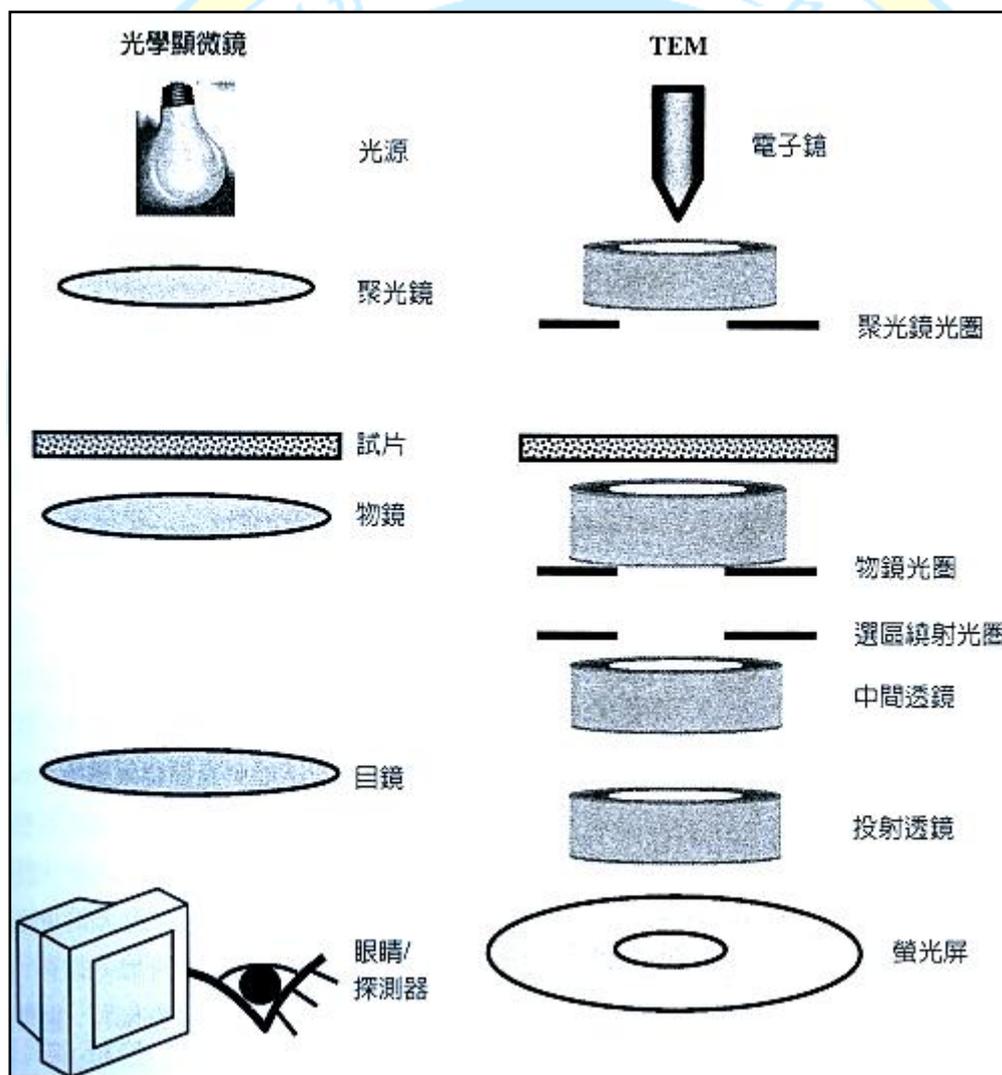


圖 3-6 光學顯微鏡與 TEM 之比較圖[26]

由於高能電子束入射試片後會產生許多訊號如圖 3-7，所以電子顯微鏡除了最基礎的放大功能外，還可以進行許多分析:鑑定微區晶體結構、顯微組織、化學成分、化學鍵結與電子分布結構[26]；TEM 的構造大體可分為:光源系統(包含電子槍、聚焦電磁透鏡及聚焦光圈)、成像電磁透鏡系統(物鏡、中間鏡、投影鏡)與影像系統(螢光屏、CCD)[27]；本實驗使用東海大學共同貴重儀器中心的 TEM，型號為 JEOL JEM-2100 UHRTEM，其光源系統為 LaB_6 晶體熱燈絲，工作電壓為 200 kV，在 200 kV 的偏壓下，其波長為 0.00251 nm，當燈絲尖端溫度達到 1700~2100K 時，電子會脫離表面束縛，在經由 200 kV 的高電壓加速後射出，成為光源[26]；經過聚焦電磁透鏡與聚焦光圈，將電子束聚焦後射入試片；試片厚度要在 200 nm 內。

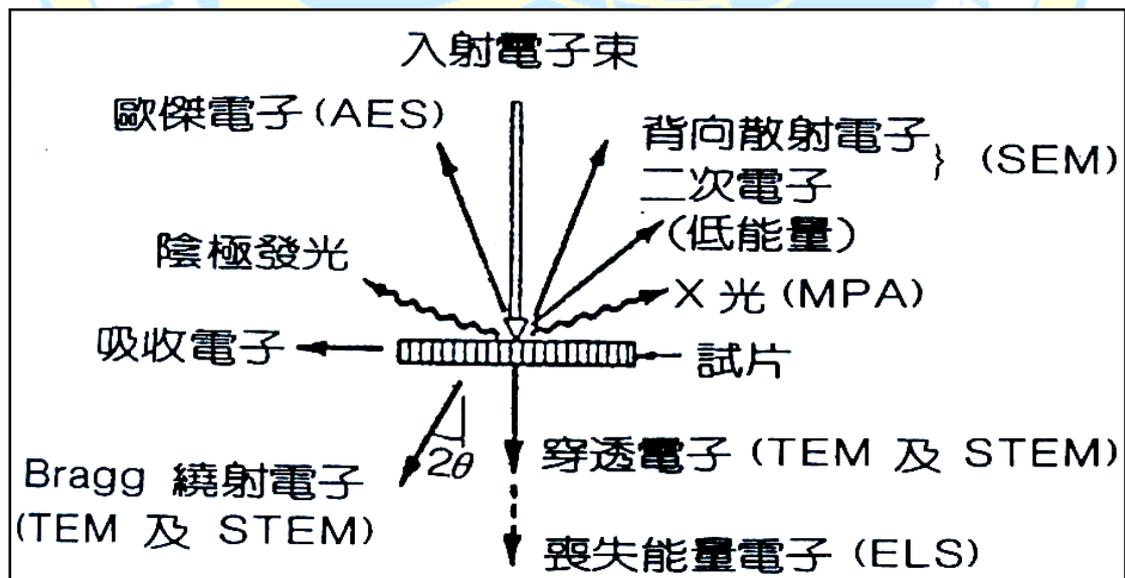


圖 3-7 電子束與試片作用示意圖[27]

電子束與試片作用後，穿透電子的訊號經由物鏡做第一次放大，中間鏡決定放大倍率，投影鏡做成像前的最後一次放大，並將影像投影至成像系統。我們所使用的型號其放大倍率最高可達一百五十萬倍。物鏡與中間鏡的中間具有兩個光圈，物鏡光圈主要用來增加影像成像對比，而選區光圈則是選取試片中的特定區域而獲得此微小區域的繞射資料。由選區繞射可得到微小區域的顯微影像與繞射圖形之相互關係，進而得到樣品的晶格常數與晶格結構。與 XRD 的結果交相對照後，即可精確的分析樣品的結構。



3-4 能量散佈能譜儀(EDS)

當入射電子入射樣品時，會撞擊樣品表面原子，當表面原子的內層軌道被撞離後，外層軌道電子會掉入內層軌道，同時放出特徵 X 光如圖 3-7，不同的原子會有不同的特徵光譜。

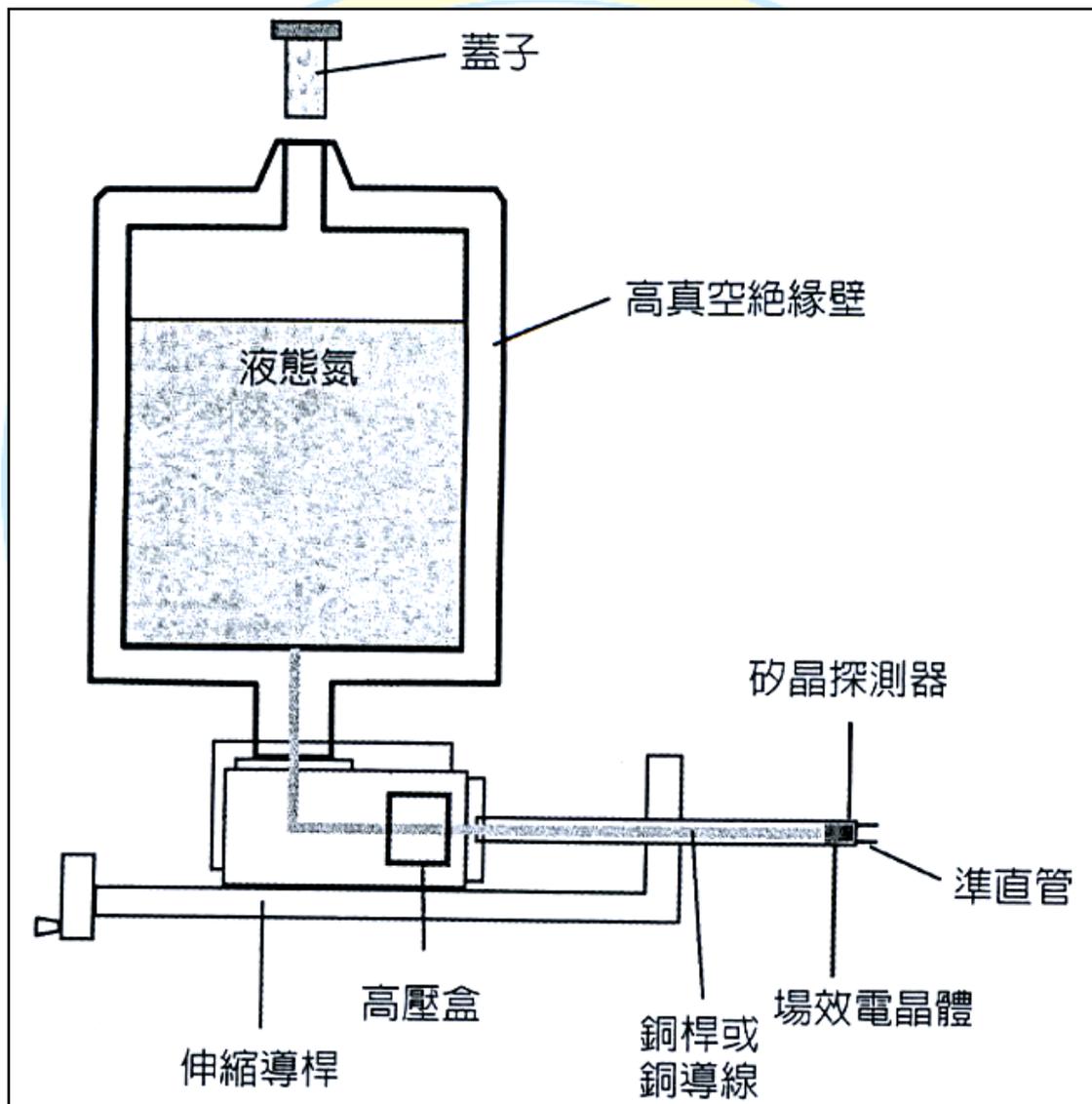


圖 3-8 EDS 構造圖[26]

能量散佈能譜儀(EDS)是電子顯微鏡常見的配件，為分析材料成分的重要儀器；其構造如圖 3-8，其矽探測器含有鋰雜質，元素產生的特徵 X 光透過準直管通過鈹窗後到達偵測器後，會將偵測器解離為電子-電洞對，鋰在偵測器中將此電子-電動對中和時即產生一個脈衝電流，此電流脈衝經過場效電晶體(FET)放大後，傳入主放大器，主放大器將電流脈衝轉為電壓脈衝並放大訊號送入複頻分析器，經過訊號轉換後，依其大小放入對應元素的頻道中；再以電腦收集訊號。

矽偵測器則需要在液態氮及高真空的環境下工作以減少雜訊干擾及減少鋰離子的遷移率。本實驗所使用的 EDS 為 Oxford 所生產的 Inca Energy 350，附掛於 JEOL JEM-2100 UHRTEM 上。



圖 3-9 UHR-TEM(JEOL JEM-2100)

3-5 掃描式電子顯微鏡(SEM)

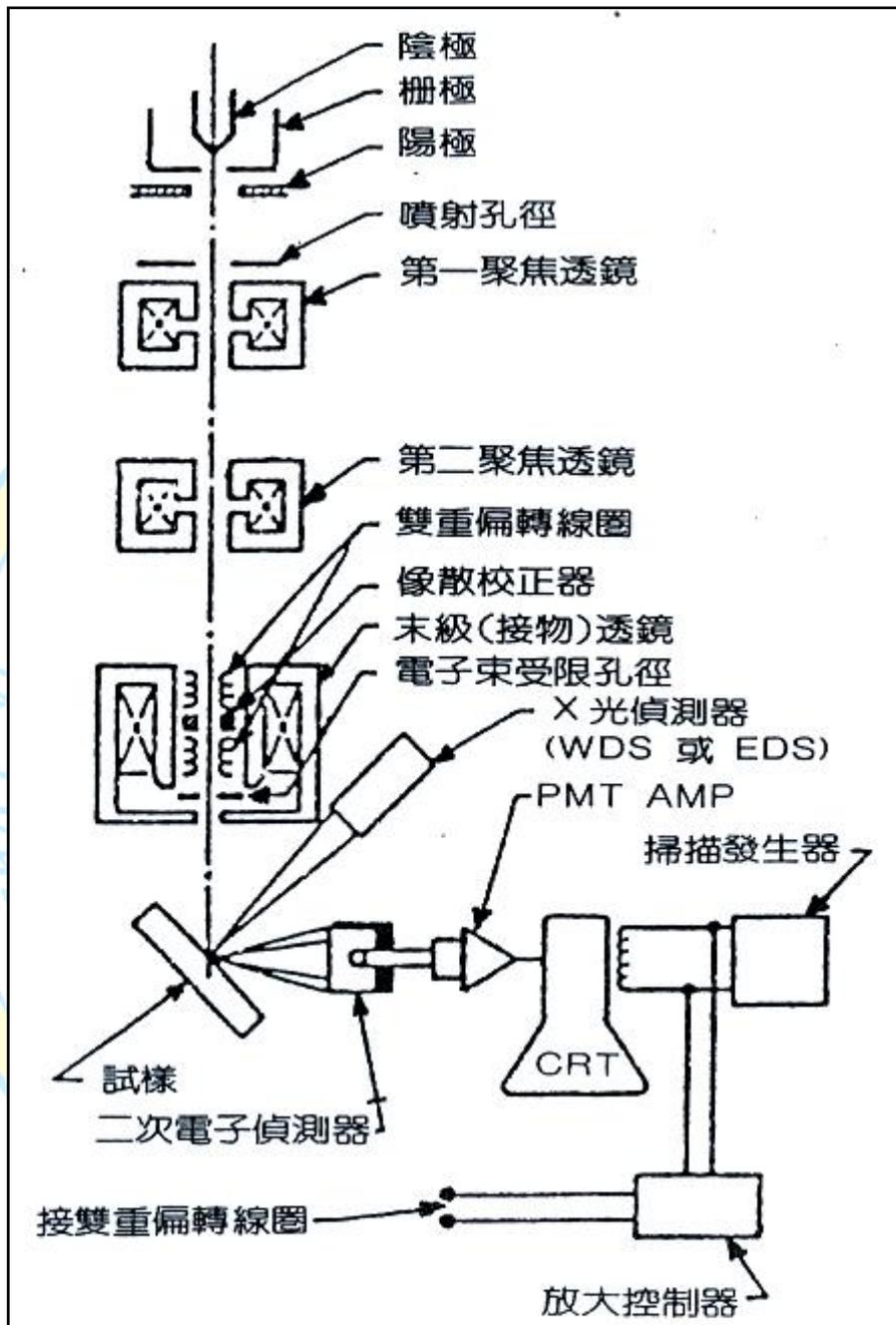


圖 3-10 SEM 構造圖[27]

掃描式電子顯微鏡(SEM)與 TEM 同樣都是利用電子束入射試片，所以在光源系統上與 TEM 相似，不同的地方在於，SEM 是利用掃描二次電子或背向散射電子(圖 3-7)的訊號成像如圖 3-10，對表面結構

的觀察不論在樣品製作，或者是操作上都較 TEM 簡單許多，本實驗採用東海大學貴重儀器中心之場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-6500F)，其電子槍採用熱場發射式與熱游離式不同，場發射式主要利用大電場的偏壓使燈絲表面的電子脫離功函數射出，燈絲壽命較熱游離式長，且電子束分佈較均勻強度也較強，若其外加電場受粒子影響，將使電子束無法達到工作強度，所以場發射式電子槍需要在超高真空(10^{-8} Pa)的環境下工作，同樣電子槍射出電子束後，經過聚焦電磁透鏡與聚焦光圈集中後射入樣品，此時二次電子偵測器接收訊號後，經由放大器放大，送至顯像管成像。由於掃描線圈的電流與顯像管相對應偏轉線圈上的電流是同步的，因此樣品表面任意點所產生的訊號將與顯像管之屏幕對應。利用掃描線圈使電子束在樣品上掃描，即可獲得樣品表面的特徵、形貌、結構等資訊。[27]

3-6 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

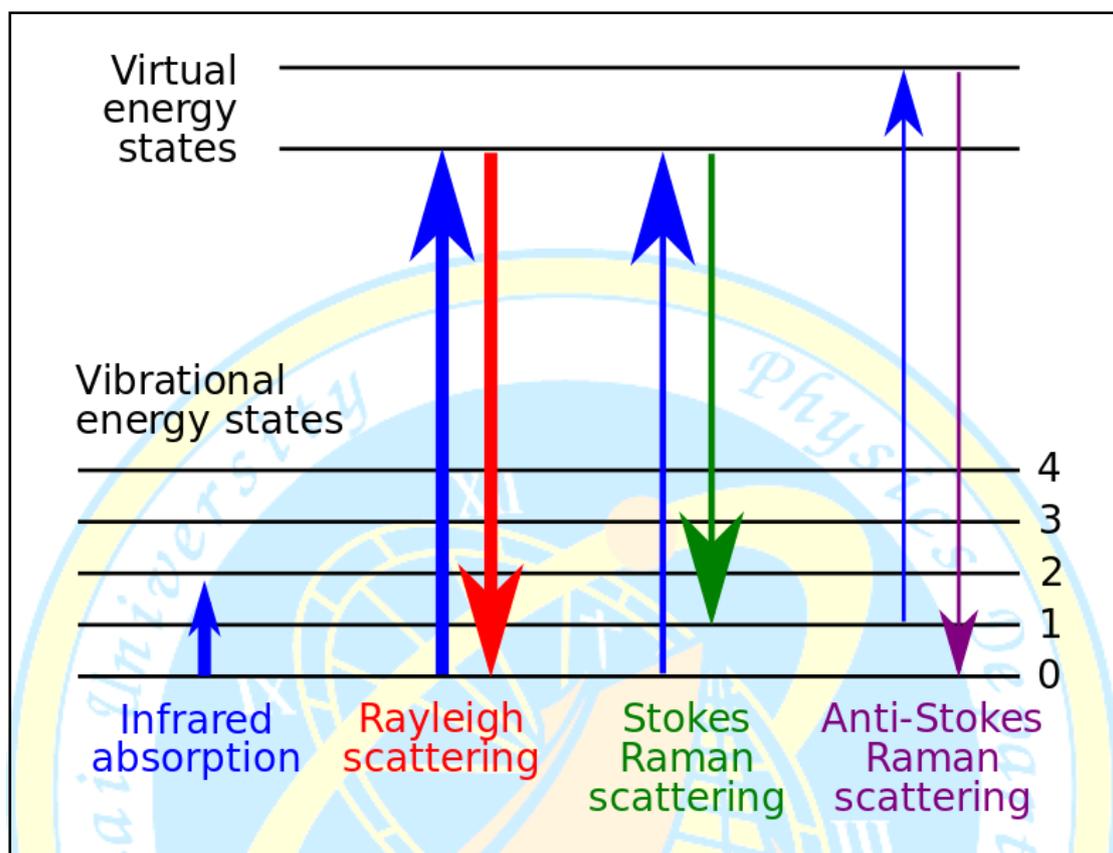


圖 3-11 以能階圖表示 Raman 效應之原理[28]

Raman 光譜儀是利用拉曼效應(Raman effect)來研究聲子振動模式的工具，拉曼效應如圖 3-11 所示，係利用光在物體進行散射時，有部分光能量與物體晶格進行非彈性碰撞，使散射光子能量有所改變，若光子能量減少但頻率增加此頻率差稱為 Raman shift，若光子能量增加但頻率減少，則此頻率差稱為 Anti-Raman shift，因為這些頻率差非常小，若沒有良好的光源與敏感的偵測器，光譜精確度會造成影響，近年來由於雷射光源的進步，使得拉曼光譜漸漸成為一種有效的觀察晶體結構的方法，由於不同的元素與晶型因光子所引起的聲子能量有

所不同，也因此有不同的特徵峰。

本實驗採用東海大學貴重儀器中心 NT-MDT 奈米物性工作平台如圖 3-12 進行拉曼光譜的測量，其光路整合了拉曼光譜系統、共焦顯微鏡系統、近場光學系統及掃描探針顯微鏡系統。其中拉曼光譜系統所採用的雷射光為氦氖激發雷射，波長為 633 nm，物鏡 NA 值：0.7，390 ~ 800 nm 接收範圍的光譜儀，波長解析為 0.025 nm。

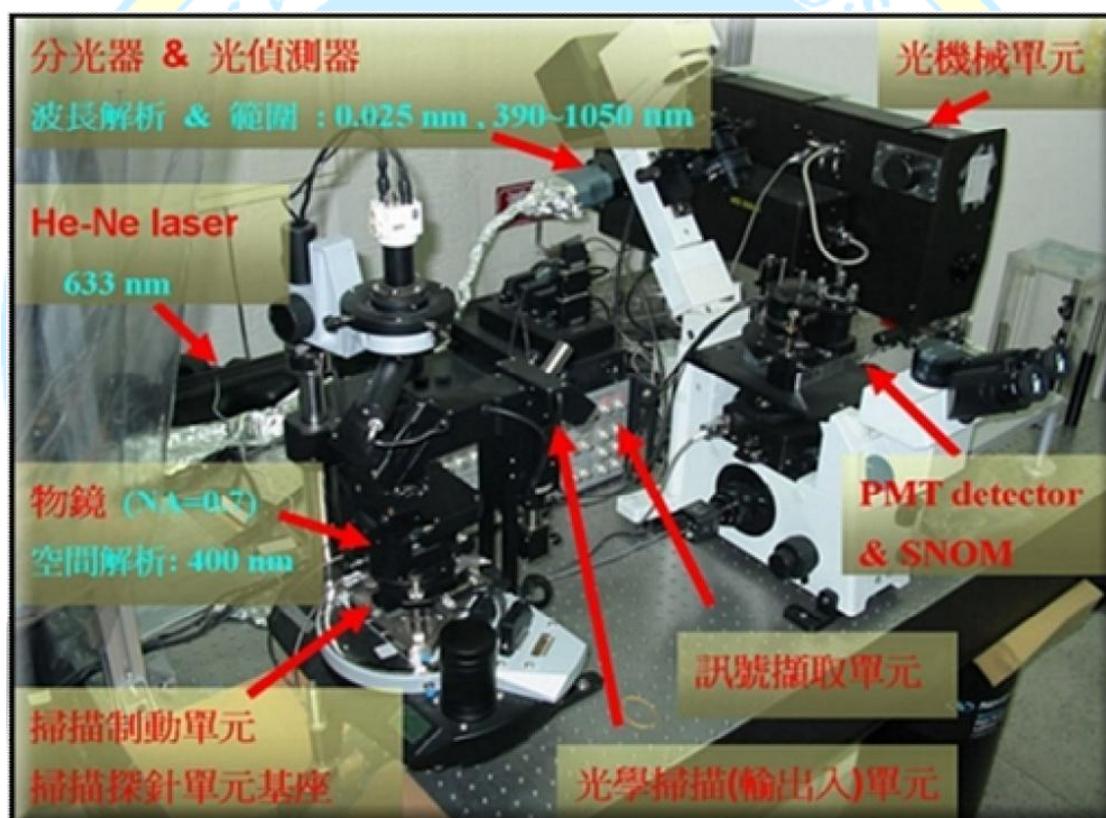


圖 3-12 奈米物性量測平台配置

3-7 ZT 量測[29]

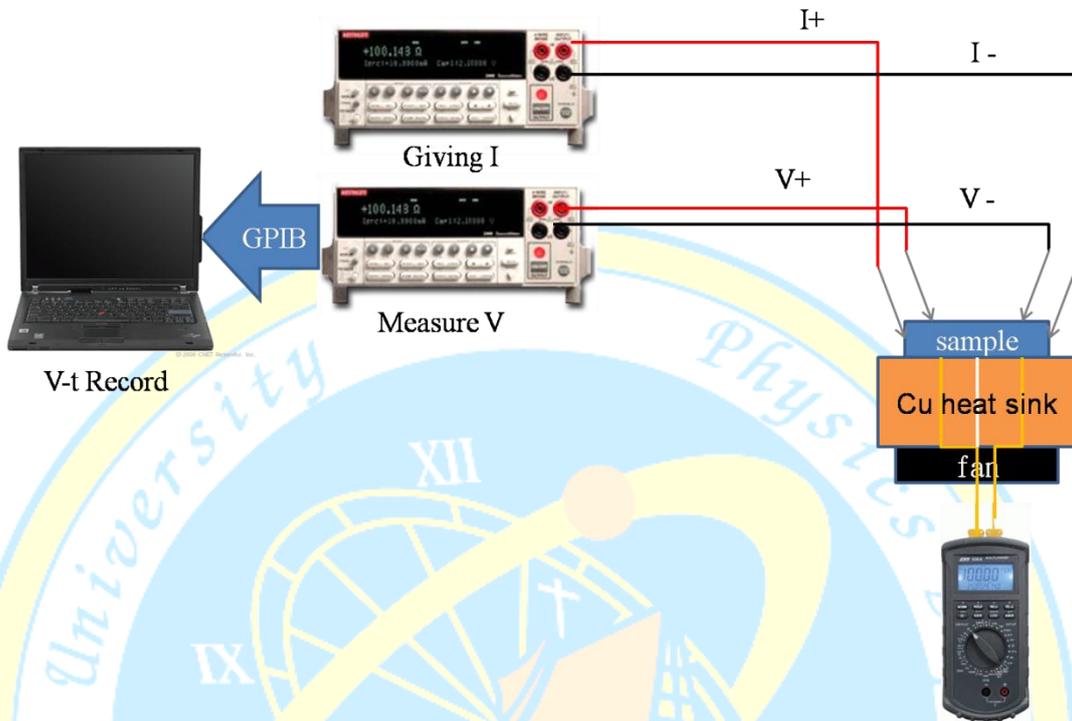


圖 3-13 ZT 量測配置圖

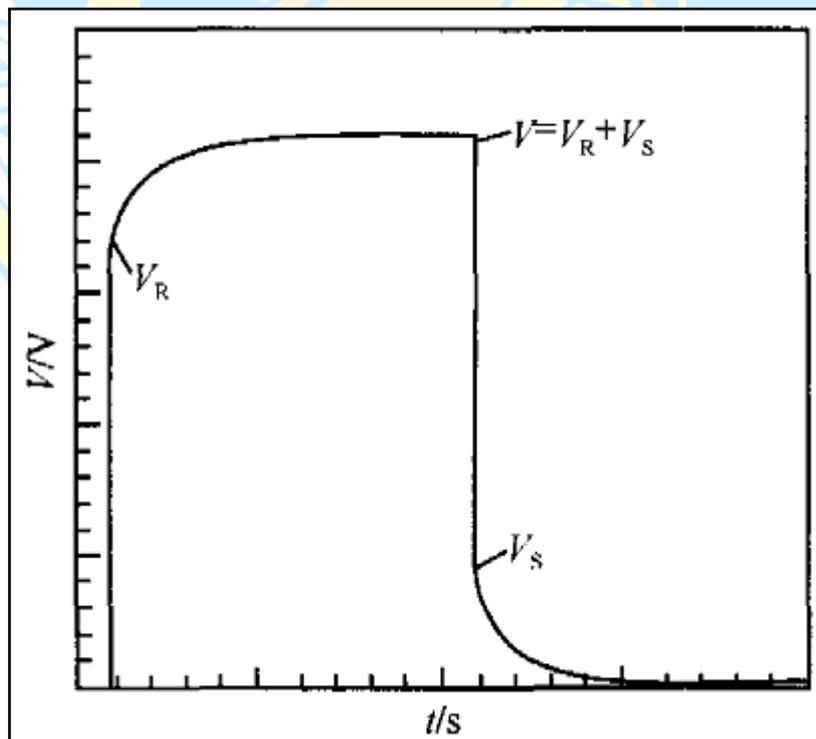


圖 3-14 致冷器瞬態響應曲線圖[29]

通常量測 ZT 值都是分別量測材料的 Seebeck 係數、電阻率與熱導率，再透過計算得到，雖然較為精確但耗時長且裝置複雜，故本實驗採用了一種瞬態的方式來測量，可在短時間內得到 ZT 值且裝置簡單，其配置如圖 3-13，其原理係利用致冷器在通電瞬間上升至一轉折點後，會開始慢慢升高達到飽和狀態，此飽和狀態為溫度與環境平衡後，由溫差所增加之 Seebeck 電壓與歐姆電壓之總和如圖 3-14。若增加熱沉穩定致冷器之溫度後，其熱流可表示為：

$$Q = STI - \frac{1}{2}I^2R - \frac{\kappa A}{d}\Delta T$$

上式可將熱量 Q 分為三部分，第一部分為 Peltier 效應所產生的熱流， S 為 Seebeck 係數， T 為絕對溫度， I 為電流；第二部分為電流通過待測樣品時，由樣品本身之電阻 R 所產生之焦耳熱，因我們假設焦耳熱是平均分布於塊材，故須乘 $1/2$ ；第三部分為熱端到冷端之熱傳遞， κ 為熱傳導率， A 為樣品截面積， d 為熱端到冷端之間的距離。

因為熱電材料的電阻趨近導體普遍較小，而且焦耳熱與電流平方成正比，所以當工作電流較小時，我們假設第二項表示的焦耳熱可以忽略，這樣熱流公式簡化成

$$Q = STI - \frac{\kappa A}{d}\Delta T$$

當溫差 ΔT 穩定時， $Q = 0$ ，所以：

$$STI = \frac{\kappa A}{d} \Delta T$$

整理後得到 ΔT :

$$\Delta T = \frac{STId}{\kappa A}$$

Seebeck 電壓:

$$V_S = S\Delta T = \frac{S^2 T I d}{\kappa A}$$

將 $ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T$ 代入上式:

$$V_S = \frac{S^2 T I d}{\kappa A} = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \times I \frac{d\rho}{A} = ZT \times V_R$$

即得到 ZT 之公式:

$$ZT = \frac{V_S}{V_R}$$

根據上述理論，本實驗以四點探針做為量測電極並使用 Keithley 2400 分別做為電流源與電壓量測，將電壓量測之 Keithley 2400 以 GPIB 連接至電腦，以程式量測其電壓隨時間之變化，在熱端與冷端分別置入熱電偶做溫差量測，且在待測樣品下方放置銅塊做為熱沉使用風扇強化熱沉之散熱效率。

量測開始時，先記錄一段無電流之電壓，之後開啟電流源並記錄電壓變化，由通電瞬間達到之電壓訂為歐姆電壓 V_R ，待溫差建立後所得到的穩定電壓為總電壓 V_{total} ，

$$V_S = V_{total} - V_R$$

之後求得 ZT 值。

第四章 結果與討論

本實驗可分為奈米微粒製作、樣品結構與型態鑑定，與微粒成型、成型型態、結構鑑定及電性量測。在微粒製作的部分，本實驗使用放電加工法來製作奈米微粒，因此將探討放電加工法的各項條件對製作微粒的影響。接著後製方面則會著重於製作微粒後再成型的塊材其電性與原塊材的比較。塊材則取自中央研究院物理所低溫與奈米材料實驗室。



4-1 結構與型態

本節實驗經由對不同工作液與電極粗細的調變，試圖在較容易控制的環境下，獲得最大產量的微粒；並經由 XRD 與 TEM 分析確定微粒品質與純度。

4-1-1 工作液對奈米微粒製作的影響

工作液的選用上，以最容易取得的酒精與去離子純水作為調變參數，選用 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.45}\text{Se}_{0.55}$ 的塊材進行實驗，XRD 結果如圖 4-1，可以看到不論選擇酒精或純水製作出來的奈米微粒在 XRD 的繞射峰都與塊材成分相似，無任何明顯雜相出現，且從 XRD 的峰寬可看出我們所製作的確實是奈米級的材料，進一步使用 TEM 觀察製作的奈米微粒，如圖 4-2 與圖 4-3 所示，可看出明顯的晶格線，且製作出的微粒大小約為 8 nm 左右，其中雖然有較大顆的多晶粒子，但可看出其晶粒大小平均為 8 nm。因此我們推斷，工作液對微粒製作並無明顯的影響。故為了應用方便，此後實驗都將以去離子純水作為工作液。

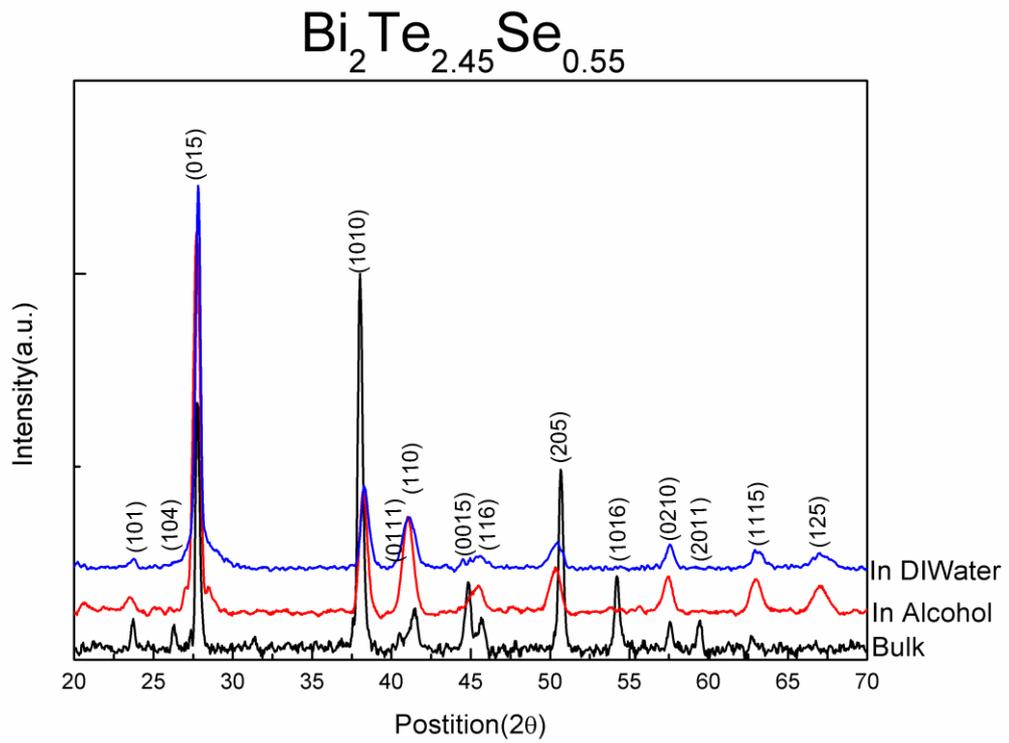


圖 4-1 在不同工作液中 XRD 圖

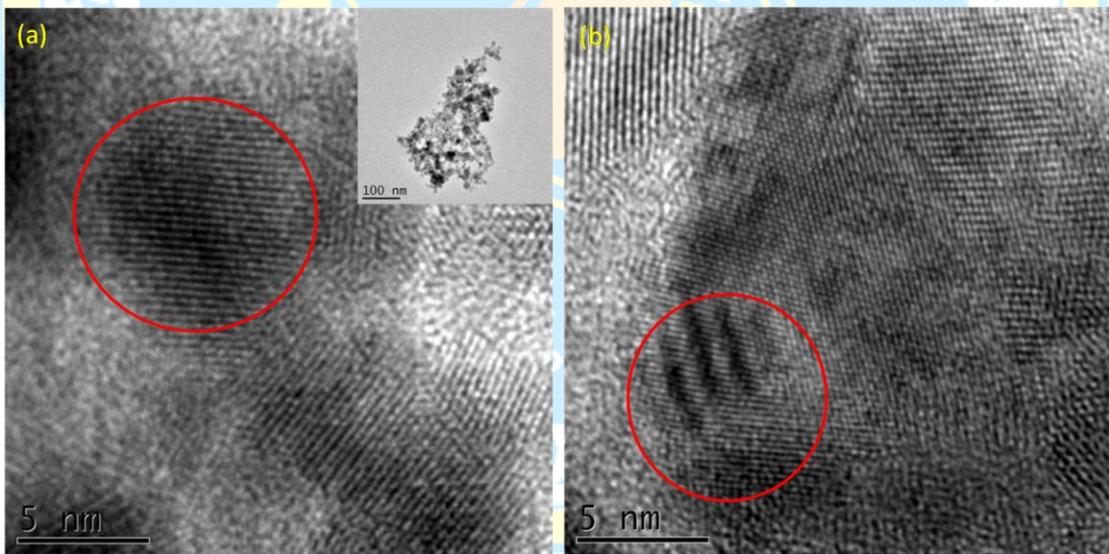


圖 4-2 以酒精作為工作液製作出的奈米微粒之 TEM 圖

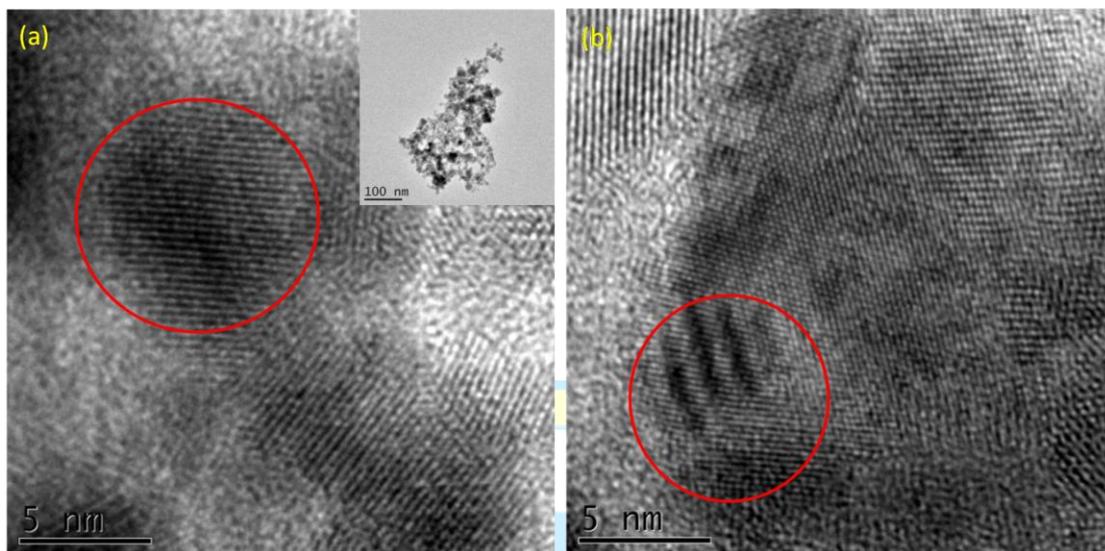


圖 4-3 以純水作為工作液製作出的奈米微粒之 TEM 圖



4-1-2 電極粗細對奈米微粒製作的影響

由於先前使用的電極較細，每次的產量有限，故我們使用不同粗細的電極作為調變參數，試圖在不影響品質的情形下提高產量，由表 4-1 得知電極直徑差 2.625 倍，作用面積相差 6.89 倍，我們選用兩種成分做為對照同樣以去離子水作為工作液並控制同樣的工作時間，由表 4-2 可得知使用粗電極可成功將產量提升 3 倍以上，如圖 4-4 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 的 XRD 結果顯示，其微粒品質並無太大變化，也無明顯雜相，由圖 4-3 與圖 4-5 都可看出明顯晶格線，且粒徑大小相近，皆為 10 nm 以內，由圖 4-6 與圖 4-7 也可明顯看出即使成分換為 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 其電極粗細對微粒品質並沒有太大的影響，也可成功的提高產量；所以接下來，即以粗電極與去離子水工作液製作一系列不同成分的樣品。其產量如表 4-3，並以 XRD 與 TEM 作品質鑑定，如圖 4-8~圖 4-14。比較所有樣品的 XRD 結果如圖 4-15，由結果可觀察到所有的繞射峰相近，並無其他雜相的產生，但隨成分有向右偏移的現象，其原因為 Se 較 Te 原子序小一週期，故 Se 之原子較小，在加入結構後雖與 Te 形成固溶體，但其晶格排列之 d 值隨著 Se 比例增加而降低， θ 隨之增加，因此繞射峰向右偏移。

表 4-1 電極直徑

Crude electrode	Thin electrode
2.1 mm	0.8 mm

表 4-2 不同電極產量

Composition	Thin electrode	Crude electrode	Increase production rates
p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$	0.13 g	0.64 g	506%
p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	0.20 g	0.53 g	270%

表 4-3 不同成分使用粗電極產量

Composition	Crude electrode
n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	0.48 g
n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$	0.28 g
p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$	0.27 g
p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	1.88 g

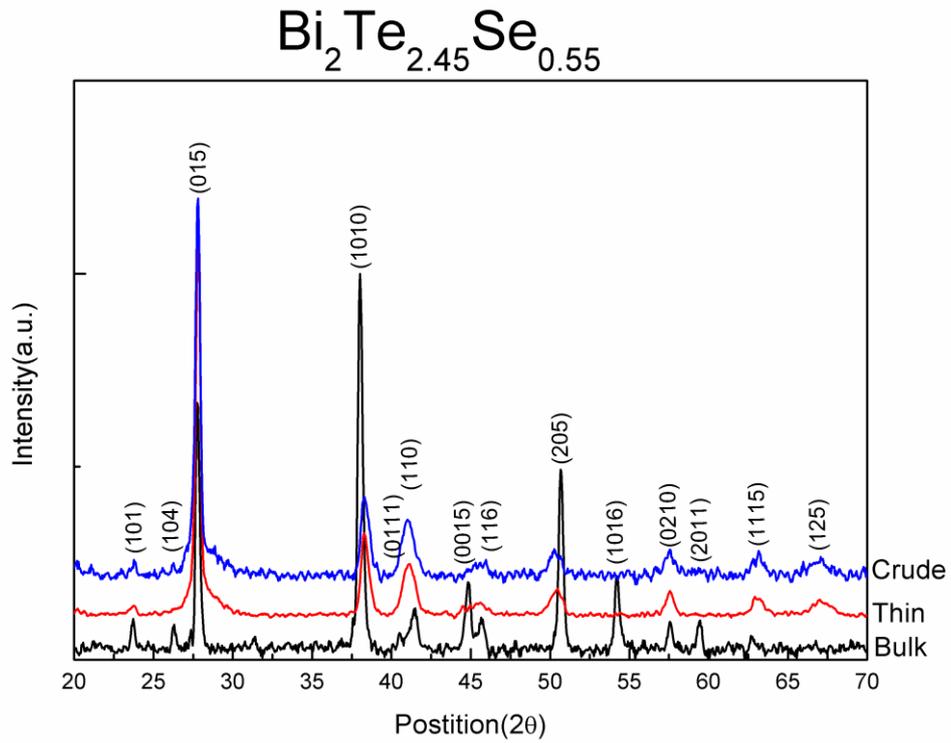


圖 4-4 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.45}\text{Se}_{0.55}$ 不同電極製作微粒之 XRD

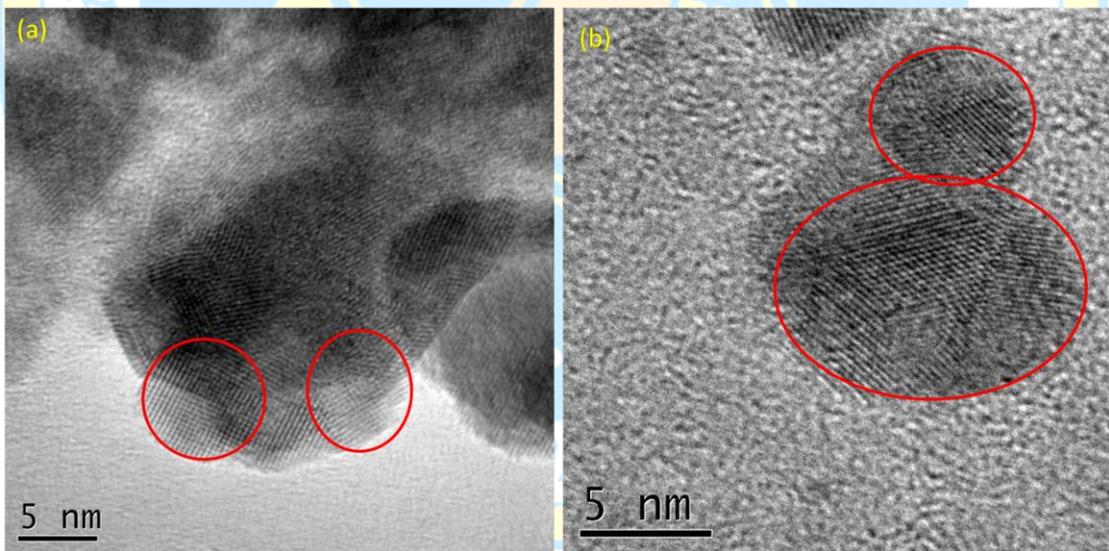


圖 4-5 使用粗針製作 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 奈米微粒之 TEM 圖

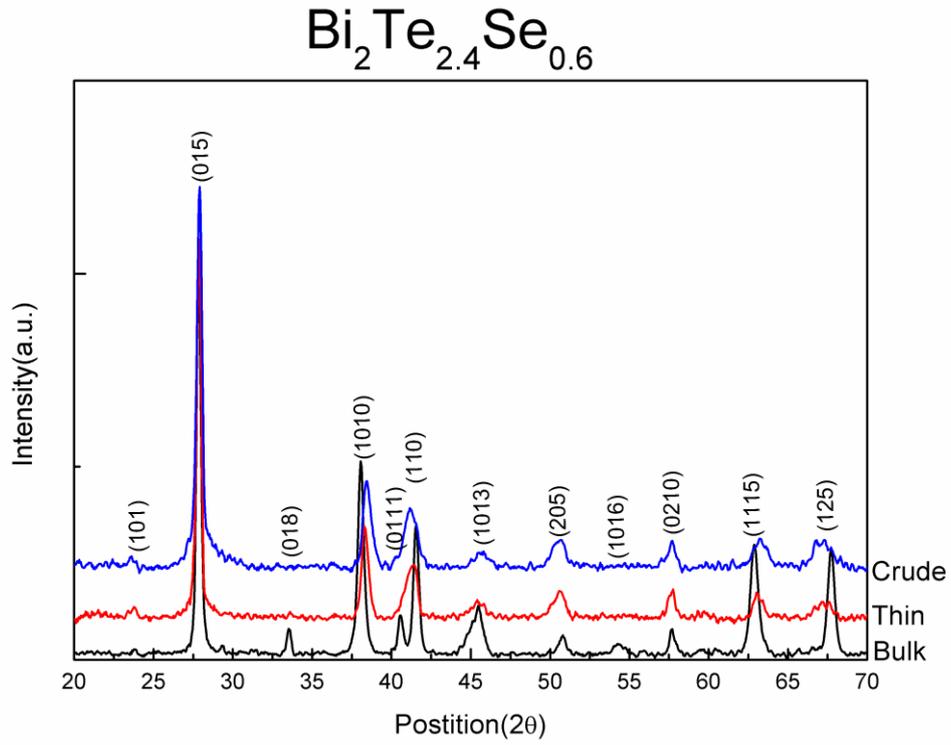


圖 4-6 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 不同電極製作微粒 XRD 圖

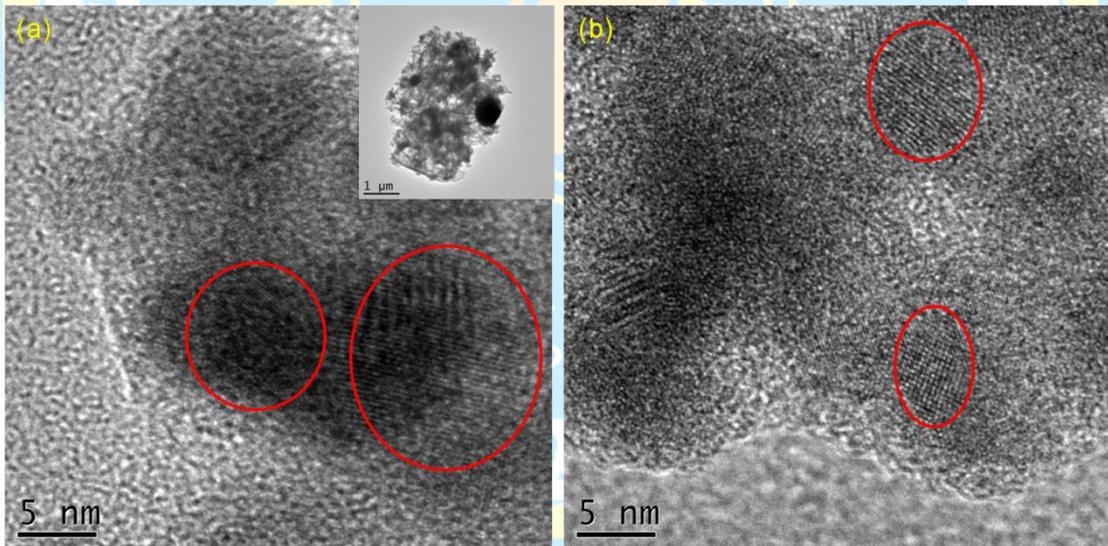


圖 4-7 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 粗電極製作微粒之 TEM 圖

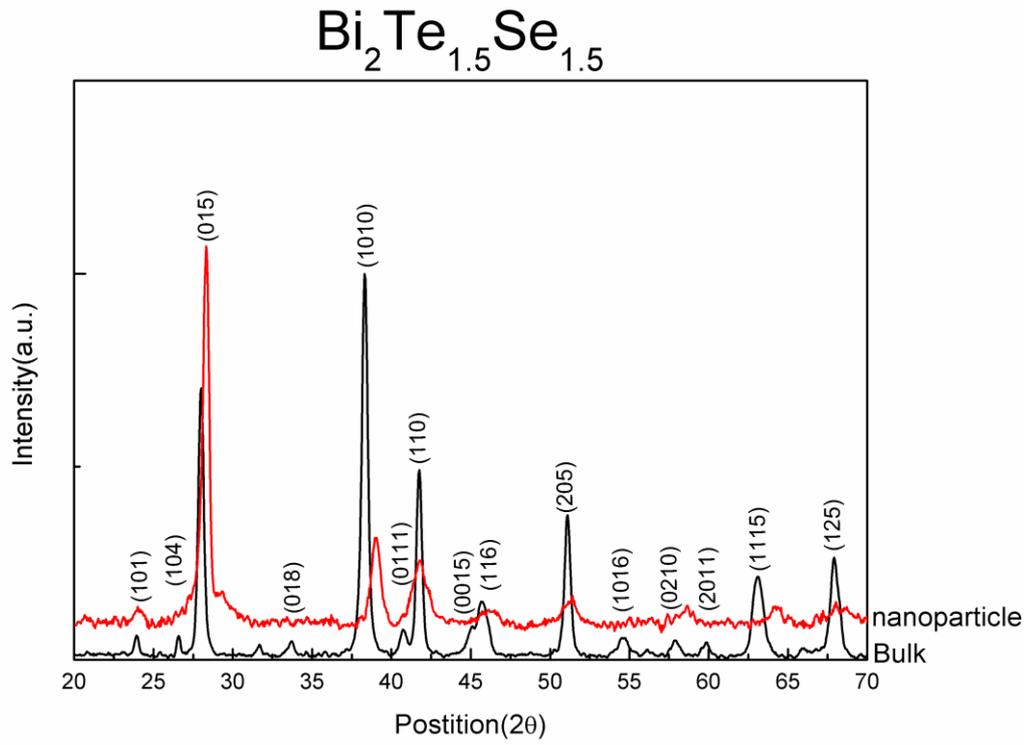


圖 4-8 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ XRD 圖

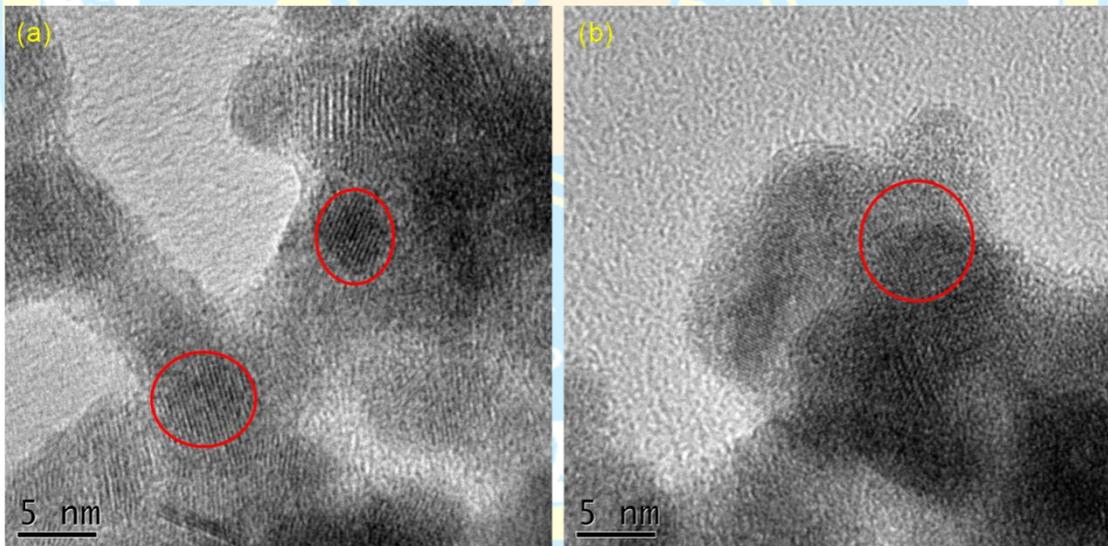


圖 4-9 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}\text{T}$ 奈米微粒 EM 圖

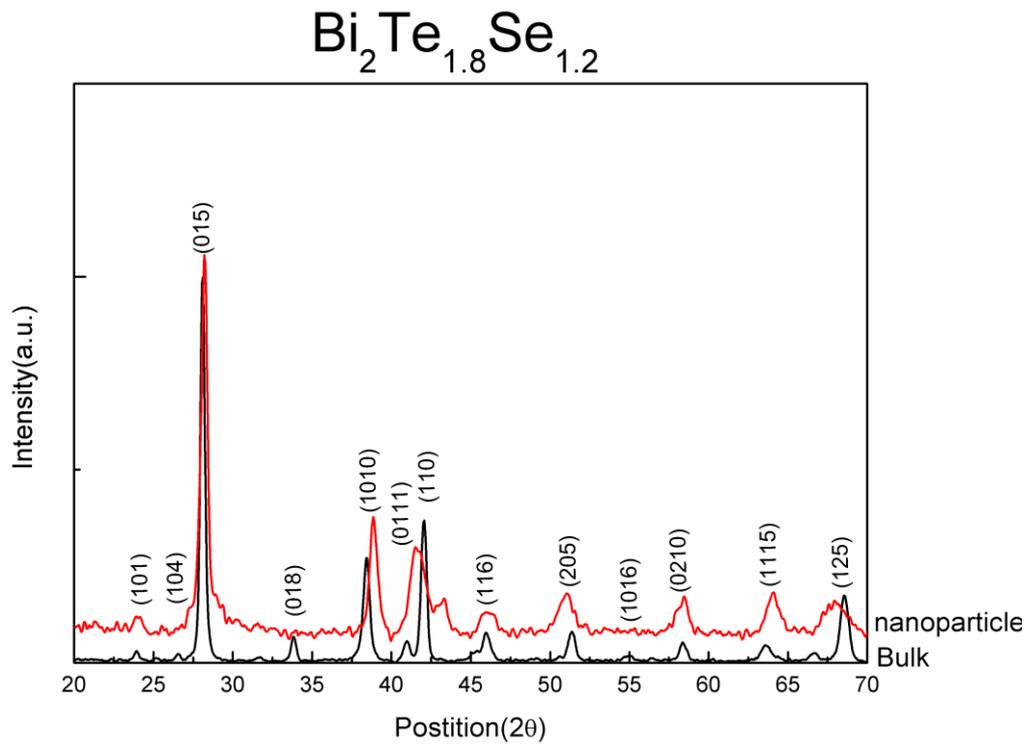


圖 4-10 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ XRD 圖

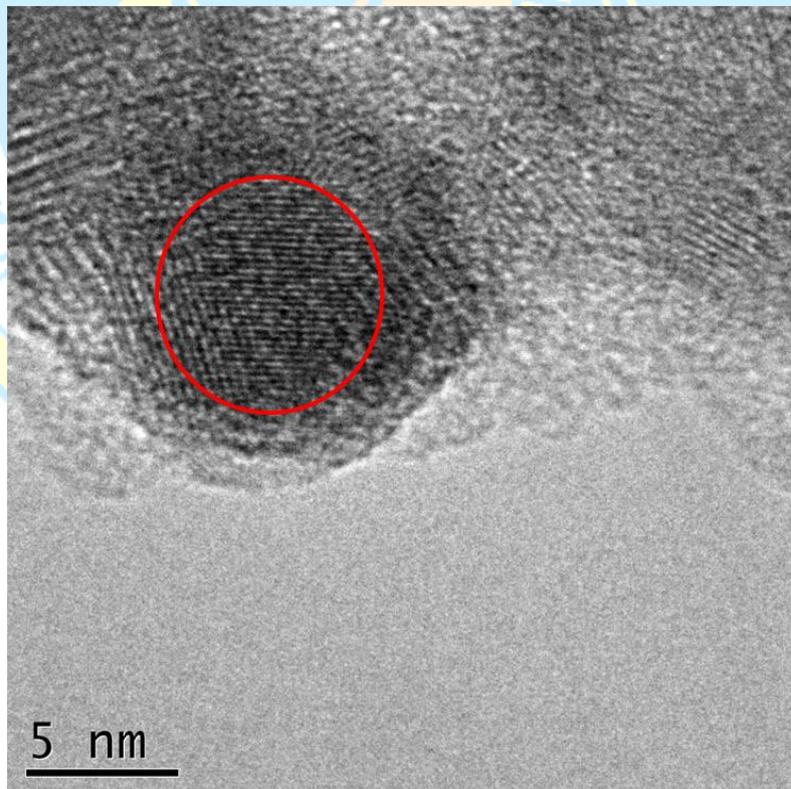


圖 4-11 n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ 奈米微粒 TEM 圖

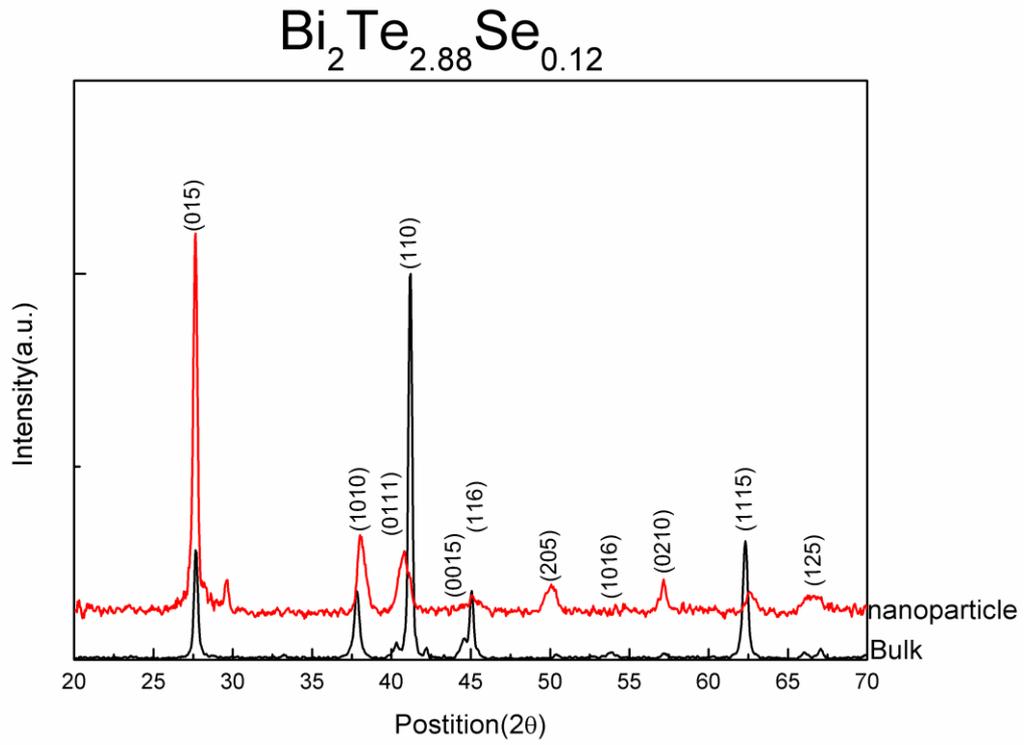


圖 4-12 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ XRD 圖

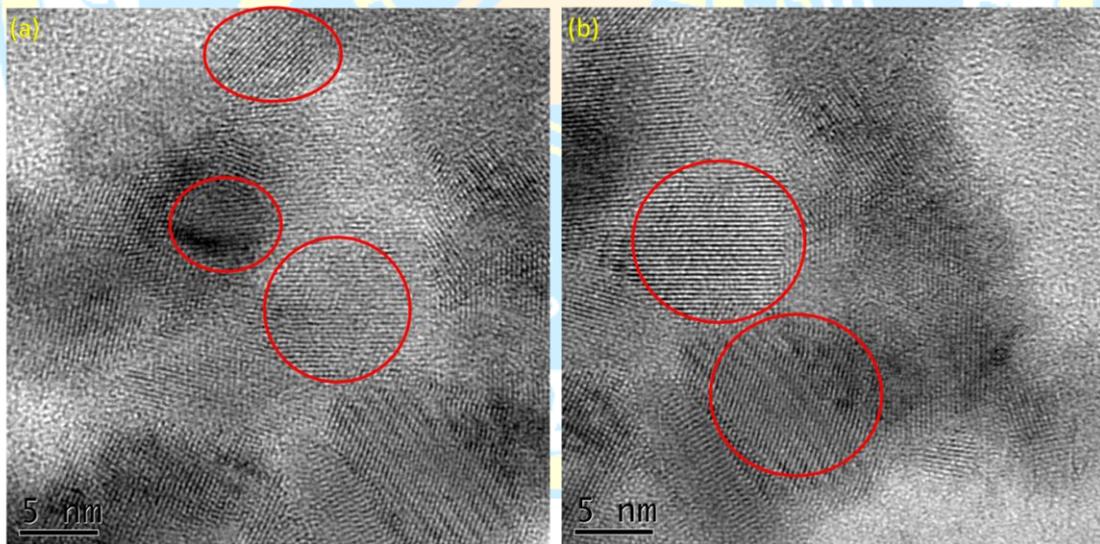


圖 4-13 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 奈米微粒 TEM 圖

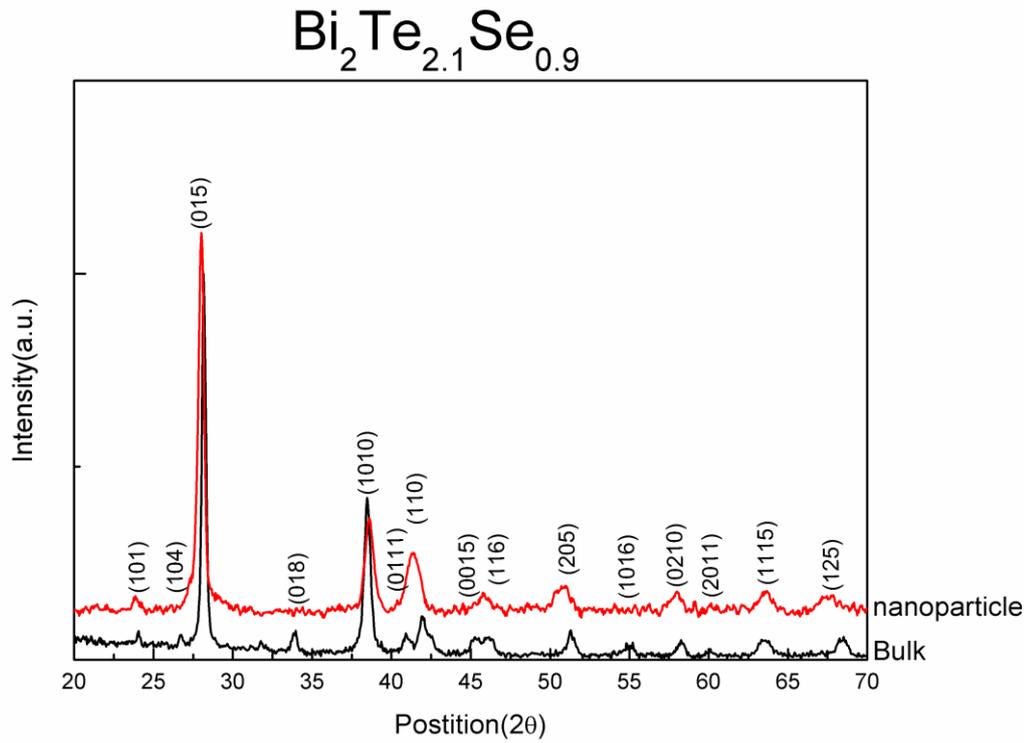


圖 4-14 p-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ XRD 圖

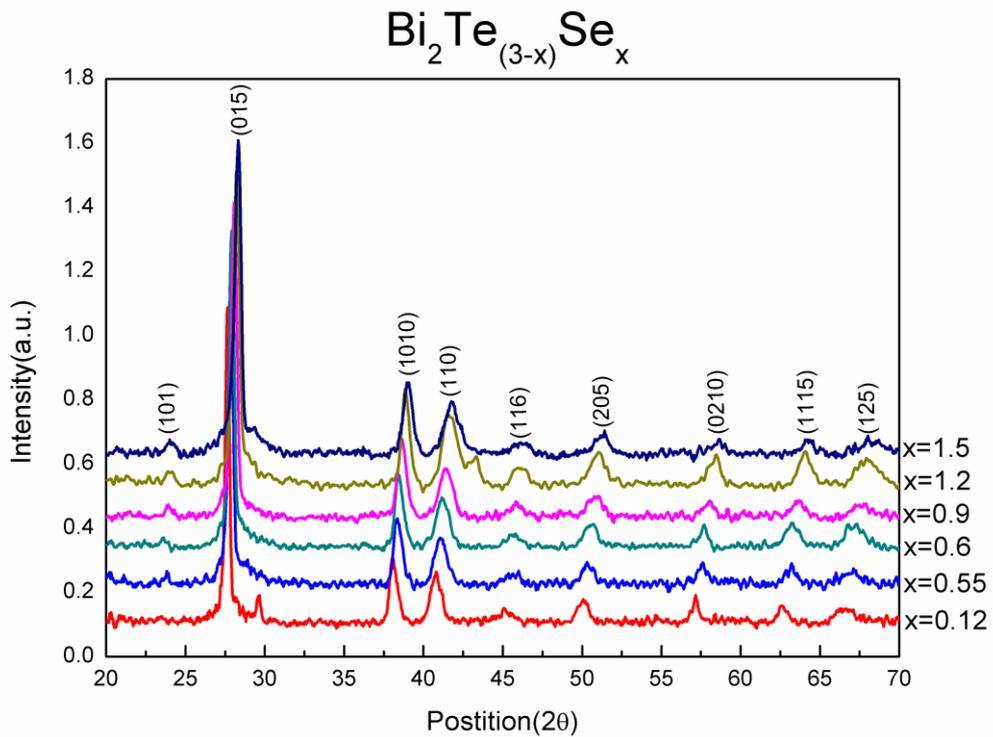


圖 4-15 所有成分的奈米微粒樣品之 XRD 圖

4-1-3 微粒製作小結

由實驗結果可以發現，放電加工法對製作 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 系列的奈米微粒，是一個簡單、快速與高產量的製作方式；其製作結果歸納如下：

1. 使用放電加工法製作 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 系列的奈米微粒時，以去離子水做工作液並不至於使微粒樣品產生氧化現象，故可將工作液使用容易取得的去離子水，以降低實驗成本。
2. 使用較粗的電極，因作用面積提高，局部區域的放電面積增加，使產量提高了 2~5 倍，可在單次製程中取得大量的樣品，對後續製程的應用較於方便。
3. 使用放電加工法製作的微粒，在甫製作完成時為膠體溶液狀態，在後續取出過程中，使用去離子水所需的蒸乾時間較長，可利用真空過濾法，加速蒸乾過程。

4-2 奈米塊材成型及其特性

本節為探討奈米樣品成型後是否仍保持其奈米結構，而能降低其熱傳導係數，故本節將以微粒成型後之塊材進行 XRD、SEM 及 Raman 之分析且以 ZT 量測與 P-E 量測電性進行分析。

4-2-1 冷壓成型法製作塊材之品質鑑定

微粒型態之樣品為了後續應用與量測方便須將其成形為塊材型態，本實驗採用冷壓成型法，由表 4-3 中選用產量最多成份為 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 之樣品施加 1500 kg/cm^2 壓力於模具中壓製奈米微粒，使之成為塊材型態。

壓製之塊材以 XRD 分析如圖 4-16，可看出其壓製後峰寬較微粒有更為寬化的傾向，可能為施壓過程引入應力所造成。除此之外，無其他雜相出現，顯示在壓製過程中樣品並未受到污染。

將壓製後之塊材進行 SEM 觀察，由於材料在模具壓製後取出過程即斷裂，故 SEM 分別對模具壓製時的平滑面(圖 4-17 (a))與斷裂面(圖 4-17 (b))做觀察，可發現平滑面有些條紋，此為模具本身之條紋，而斷裂面則有許多的坑洞，由於 XRD 中(015)方向之峰寬似乎有較寬與較窄的繞射峰交疊的現象，而在 TEM 中也觀察到有大顆粒存在(如圖 4-7(a))，推測為樣品中存在部分較大尺寸的多晶顆粒，在施力過

程無法將其平整的壓為塊材，因而造成樣品取出時，容易從大顆粒樣品存在處斷裂。



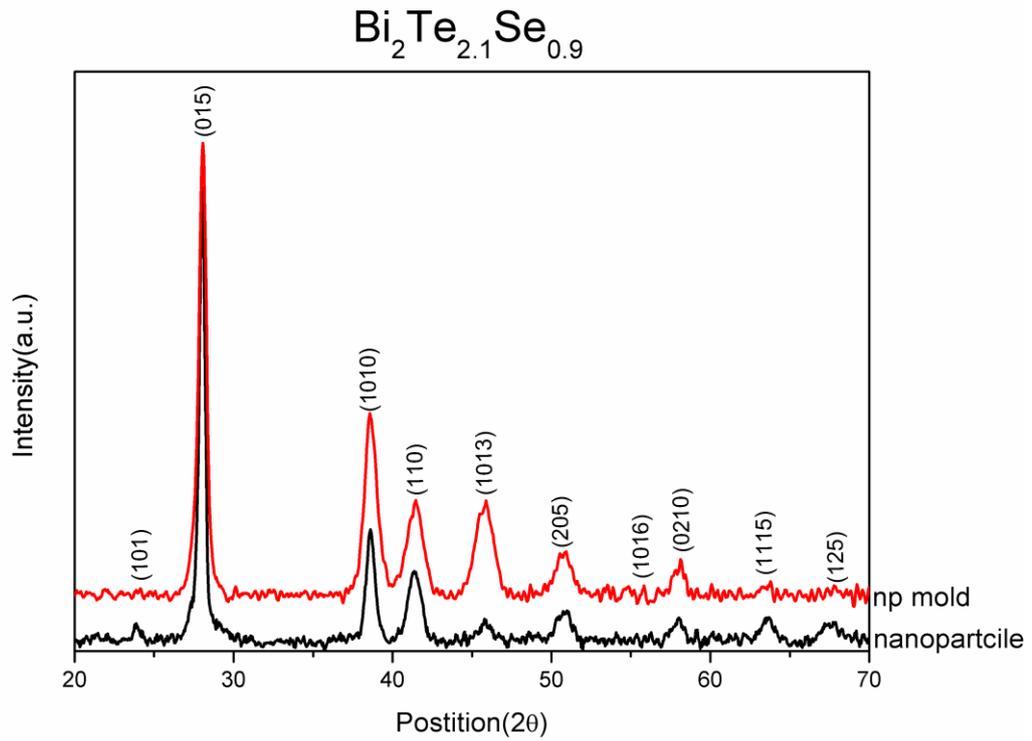


圖 4-16 冷壓成型之塊材與微粒壓製前之 XRD 圖

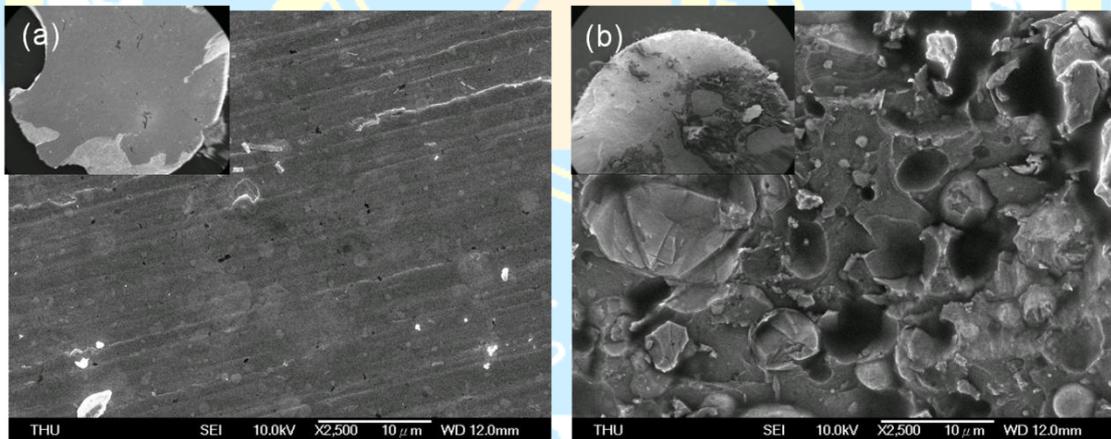


圖 4-17 (a)為光滑面(b)為斷裂面之 SEM 圖

4-2-2 拉曼(Raman)光譜分析

考慮到材料的熱傳導係數與聲子的行為有直接的關係,因此我們對樣品進行 Raman 光譜的測量,希望能探究奈米化對樣品的結構與聲子狀態的影響。圖 4-18 為不同成分比例的塊材與微粒之拉曼光譜圖,由圖可看出微粒的樣品除塊材的原有的峰外,在 $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 附近出現額外的共振峰值。在所有的塊材樣品均未觀測到此峰。而在各種比例成分的奈米微粒樣品均能觀測到此峰的產生。為釐清此峰值是否為材料奈米化後,可能因界面所產生之表面振動模(Surface mode)所造成。透過對 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 微粒施加不同壓力後再量測其拉曼光譜。由圖 4-18 可發現在不同壓力下塊材樣品固有的共振峰並無明顯變化。而在 $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 附近的未知共振峰在施加 4.9 Pa 的壓力時,此峰值仍然存在但訊號減弱,當壓力上升至 9.8 Pa 此峰值已漸漸消失,壓力提高至 14700 Pa,此峰則完全消失不見。此外此成分樣品在低溫(80°C)熱處理 24 小時則仍存在。

由圖 4-19 之 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 在不同形態下的 XRD 結果,可知樣品經過後製處理後其繞射峰之位置無明顯偏移,但峰寬有些許變化,顯示其結晶方向並無明顯改變,或在處理過程中遭到其他污染,因此未知的拉曼峰應非源自於雜相。而且若源自於雜相其強度應不會因加壓而漸弱甚至消失。考慮到樣品的內部之原子排列會因奈米化,造成可

能的對稱性改變，使界面之表面振動模被觀測到，其中 250 cm^{-1} 處在塊材及奈米樣品皆有一特徵峰，但經過壓力處理後，此特徵峰同樣有所消長，但這些現象目前仍然沒有相關文獻報導與討論需要更加嚴謹的實驗才可驗證其來源，但我們初步預測應與聲子表面振動模式有關。

另外，如同文獻所示[31]，在 $100\sim 150\text{ cm}^{-1}$ 處含有幾個密集的振動模式，但因本實驗所採用的平台濾光片正好在 100 cm^{-1} 處，造成此處的解析度不佳，但還是可觀察出塊材在峰頂並無分歧與高壓成型之樣品在峰頂有所分歧不同如圖 4-20。由文獻[31]的討論可知此峰值為垂直方向之振動模 A_{1u} ，且由文獻得知此兩峰值皆為 Bi 原子與 Te/Se 原子反向運動 IR-active mode 之 A_{1u} 與 Raman-active mode 之 A_{1g}^2 。由於在壓力作用下，微粒之形變引起偶極矩之變化進而使得 A_{1u} 變得更為明顯[31],[32]。初步而言，Raman 光譜在未來的相關實驗應可用來確認奈米樣品成型後之結構狀態變化。

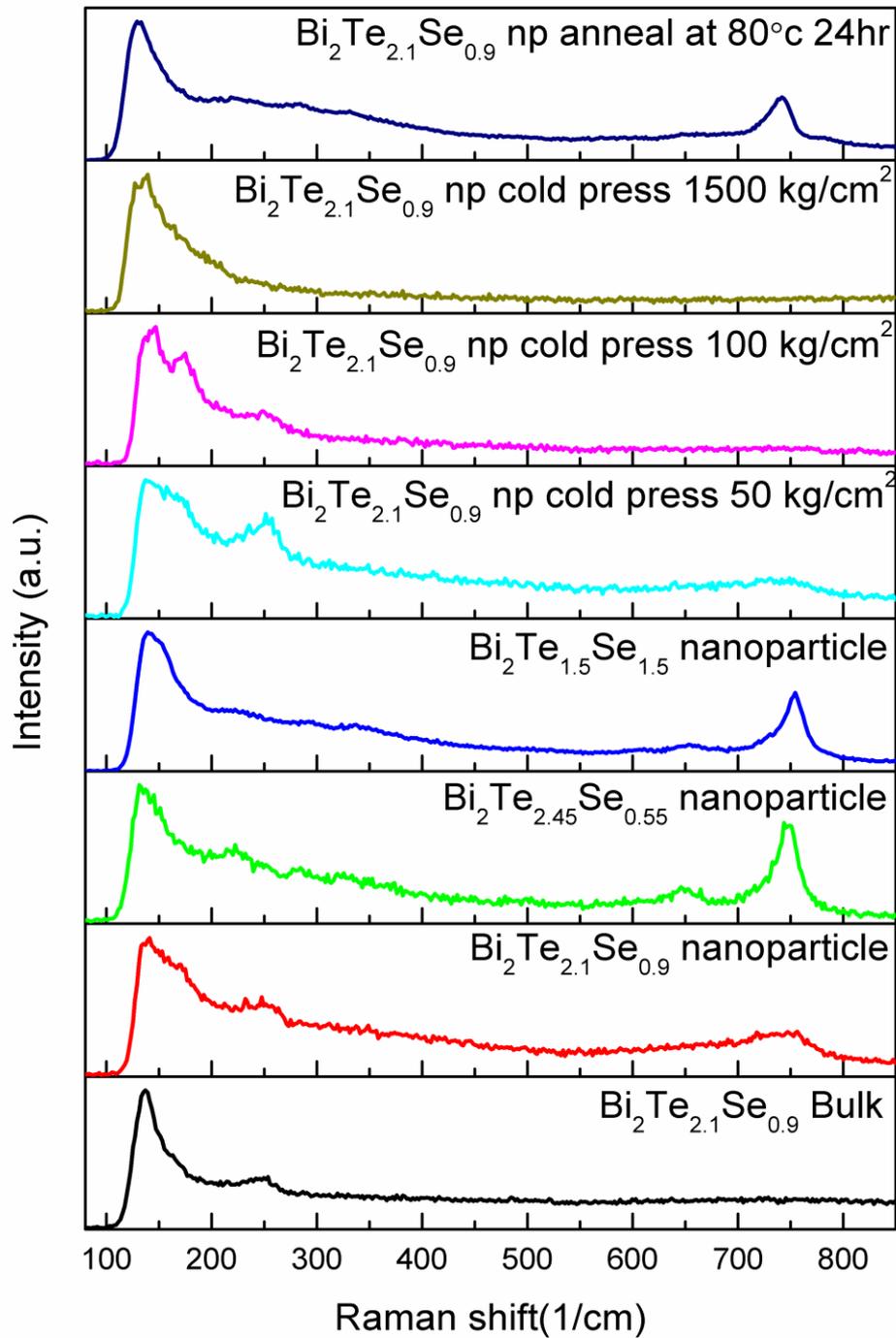


圖 4-18 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 樣品在不同型態下之 Raman 光譜圖

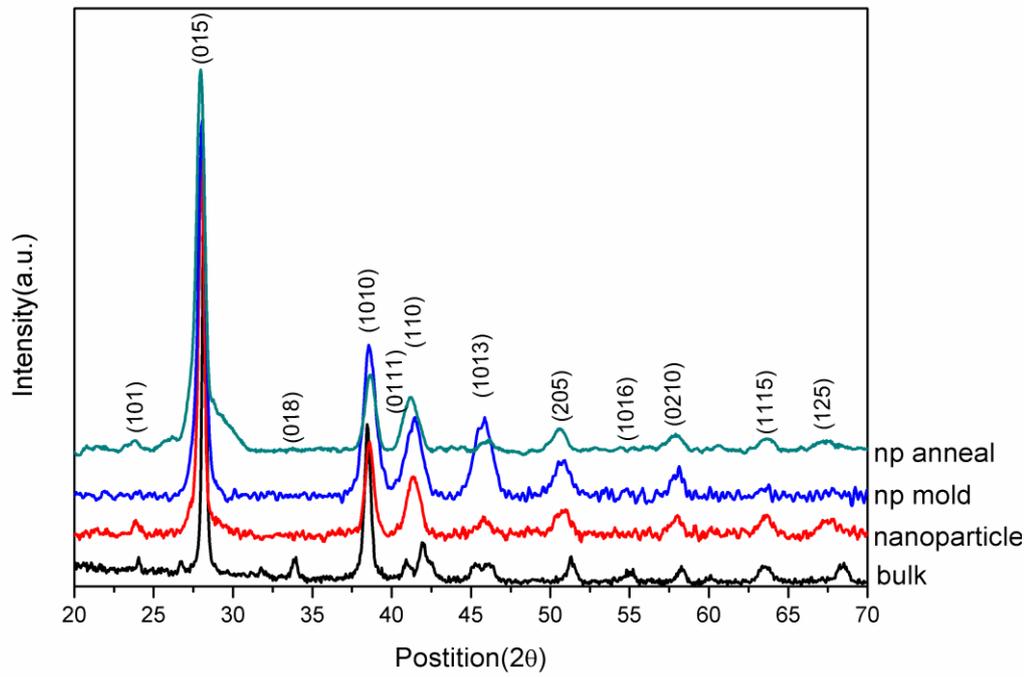


圖 4-19 不同型態樣品之 XRD 圖

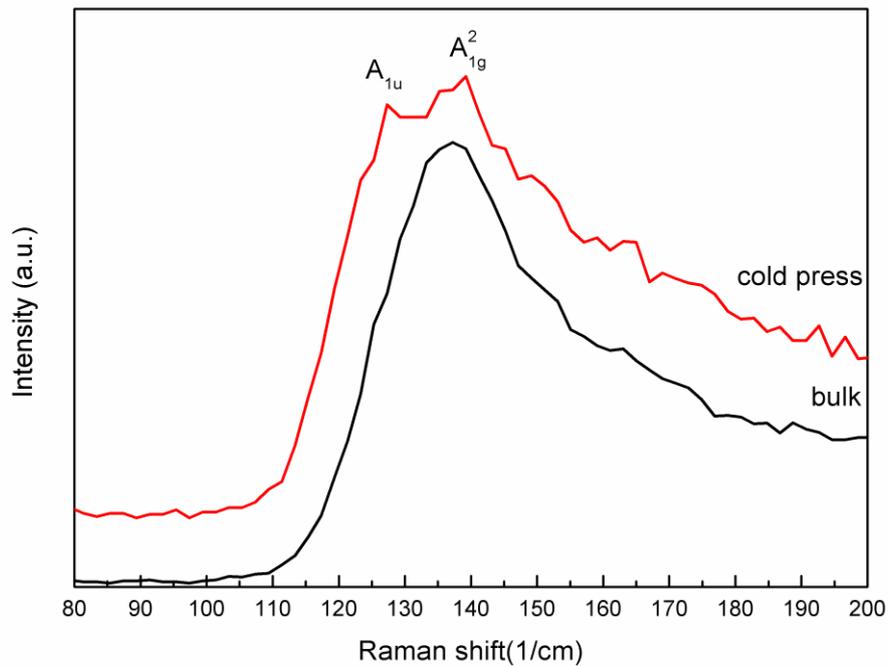


圖 4-20 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ 塊材與冷壓樣品拉曼光譜比較圖

4-2-3 電性量測

由於本實驗採用新的量測法來量測 ZT 值，為了驗證此法可信度合，先以本系統量測市售之致冷晶片模組。使用之型號為 TEC1-127060，內含 127 對 P-N 節，最大工作電流為 6A，最大致冷力為 60 °C，最大功率 54.9 W，其結果如圖 4-21 所示。我們估算其 ZT 值約為 0.6，由於致冷晶片其效率與輸入電壓約成二次函數之關係，且因此量測法之前提為輸入最佳功率電流 1/50 之大小以排除歐姆熱對量測上的影響，故其效率也非最佳值，因此量測出來的結果與廠商所示之 ZT(= 0.9)有些許不同。由此可知，雖然此方法在無法精確定量，但定性上做相對比較還是具有一定的可信度。

因此將先前實驗所做之樣品與塊材都以此法做基本的量測，以估算奈米結構對熱電性能造成的影響，其結果如表 4-4(塊材的參考值取自文獻[33]。)由實驗結果可以得知，奈米微粒成型後，其電阻率約提高了 50 倍，其應是源自奈米晶粒間存在大量的界面，因此使散射電子機率提高造成電子傳導不易。進一步以 P-E Curve 的量測觀察其電性，其結果如圖 4-23。由於熱電材料基本上為一導體，因此應該不會在此類樣品觀察到電滯現象。但冷壓成型之樣品卻能在此觀察到電滯的情形，顯示冷壓成型之樣品內部界面還是很多，導致在界面處出現類似等效電容的效果。這也說明了電阻為何明顯增大的原因之一。

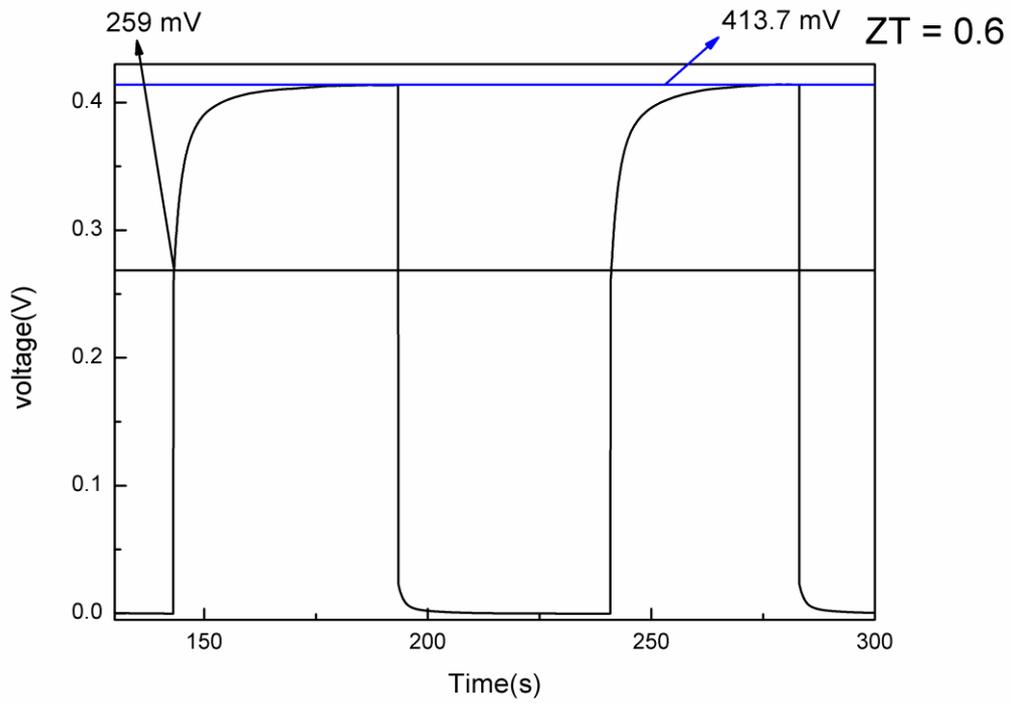


圖 4-21 TEC1-127060 V-T 圖

表 4-4 熱電性能表

composition	Resistance (Ω)	Resistivity (Ωmm)	Seebeck (mV/K)	Powerfactor (mW/mmK ²)	ZT
$\text{Bi}_{2}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	0.076	0.21	2.6	32.62	0.17
$\text{Bi}_{2}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$	0.111	0.42	0.3	0.21	0.01
$\text{Bi}_{2}\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	0.13	0.43	3.4	27.11	0.13
$\text{Bi}_{2}\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}\text{np}$	55.545	20.30	1.17	0.07	0.01
$\text{Bi}_{2}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	0.111	0.43	1.7	6.76	0.08
$\text{Bi}_{2}\text{Te}_{2.45}\text{Se}_{0.55}$	0.174	0.25	2.9	33.69	0.08
$\text{Bi}_{2}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$	0.014	0.06	5.2	479.95	0.18

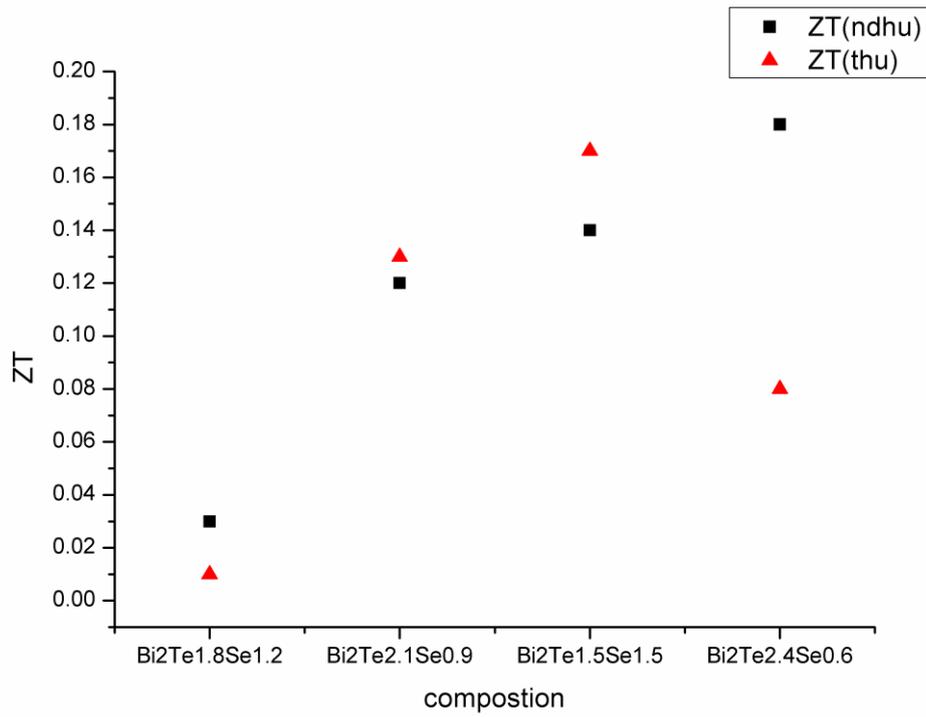


圖 4-22 此平台與塊材來源量測 ZT 誤差

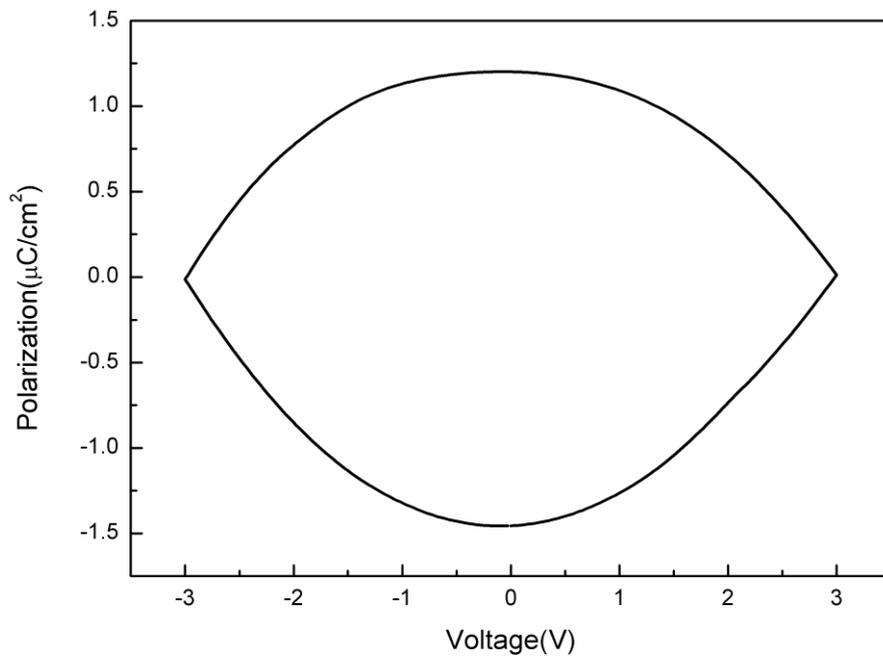


圖 4-23 奈米微粒冷壓成型後的 P-E Curve

由圖 4-22 與表 4-4 中可發現目前的簡易瞬態量測法對於各塊材的量測值與預估的 ZT 值[33]相差不大。而奈米樣品的 ZT 並未如預期地提升,反而較為降低。由表中的數據與塊材比較後,可發現奈米樣品的電阻率約較塊材大了 50 倍且奈米的 powerfactor 估計值較塊材小了近 400 倍,而 ZT 值小了約十倍。依此推估,奈米樣品的熱導係數則約為塊材的 1/40。顯示奈米化確實能有效降低樣品的熱導係數。不過一般而言約有 10% 貢獻來自自由電子。因此目前的熱導係數是偏低。因我們的比較基礎是來自微粒樣品與塊材樣品的電子濃度並無明顯變化的假設。但電阻率與熱導率如此劇烈的變化,顯示樣品除了因奈米化使晶格熱傳導降低外,其電子濃度應該也發生改變,此尚須進一步量測如霍爾係數等物理量來加以推定。因此未來的努力方向則是要盡力在維持目前的低熱導係數下,降低奈米樣品的電阻以期有機會能提升材料的 ZT 值。

4-2-4 奈米塊材成型及其特性小結

1. 利用冷壓法成型之奈米微粒樣品因含有少量多晶大顆粒，所以在壓制後的脫模過程容易產生斷裂現象。
2. 拉曼光譜結果顯示出奈米微粒樣品在約 $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 處出現塊材樣品所無之共振峰。此峰会依施加在微粒樣品上壓力的增加而逐漸地變弱最後消失。而熱處理也會影響此峰的型態。可以推測其可能為表面振動模所造成，但仍需更精細的鑑定才可確定。
3. 目前的簡易瞬態 ZT 量測法雖然無法很精確地測量樣品的 ZT 值，但在定性上能可以相對的評估塊材與奈米材料間的電性與熱性的變化。
4. 冷壓成型之奈米材料因內部晶粒尺寸仍為奈米級，所以存在許多晶粒界面，此界面效應明顯地使材料的電阻率變大與熱傳導係數降低。而由 P-E Curve 得知內部可能具有寄生電容效應的存在。

第五章 結論

本研究的實驗結果總結如下:

1. 放電加工法對於製作 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 的奈米材料是一種快速且有效的方法，並且有相對高的奈米微粒產率。
2. 以去離子水作為工作液對微粒的品質無明顯的影響不會造成樣品有氧化現象，其應用在放電法可降低生產成本。
3. 經由冷壓成型過程可以製作出保有奈米級晶粒的塊材，但因未經熱處理在脫模時可能容易斷裂。
4. 拉曼光譜的結果顯示，在 $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 有一未知的峰值，在微粒排列不緊密的狀態下(未加壓)出現，此峰會因加壓力於奈米樣品後而逐漸消失。可推測此峰應與材料界面的聲子行為相關。
5. ZT 量測顯示微粒的電阻率較塊材高了 50 倍，但其熱導率也同樣降低了 40 倍，在兩者互相消長下，使得 ZT 較塊材低了 10 倍左右。
6. 電性量測的結果，雖然奈米化成功的降低了晶格的熱傳導能力，但因內部高比例的界面導致電子散射機率提高，而使奈米化樣品之電子熱傳導與電阻也同步改變，後續需進一步研究如何在不影響低熱導率的情況下，降低奈米材料的電阻率，以提升 ZT 值。

參考文獻

- [1]. 半導體製冷與應用技術，徐德勝，第二版，(1998)。
- [2]. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, L.D.Hicks, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **47**, 12727, 1993
- [3]. Thin-Film thermoelectric devices with high room-temperature Figures of merit, Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts & Brooks O'Quinn, *Nature*, **413**, 597 (2001)
- [4]. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashaee, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, Zhifeng Ren¹, *Nature*, **320**, 634 (2008)
- [5]. High thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured (Bi,Sb)₂Te₃ fabricated via hydrothermal synthesis and evacuated-and-encapsulated sintering, Chia-Jyi Liu, Hsin -Chang Lai, Yen-Liang Liu and Liang-Ru Chen, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4825
- [6]. 先進電火花加工技術，趙萬生，2003
- [7]. Electronic structure of Bi₂Te₃ studied by angle-resolved photoemission, V. A. Greanya, W. C. Tonjes, Rong Liu, C. G. Olson, D.-Y. Chung and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **62**, 16425, 2000
- [8]. K.Fukuda, H.Imaizumi, T.Ishii, F.Toyoda, M.Yamanashi and Y.Kibayashi, *Proc 15th International Conference on Thermoelectrics*, pp.37-41(1996)
- [9]. Electronic structure and thermoelectric properties of Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ compound, *SciVerse ScienceDirect, Solid State Communications* 155 (2013) 34–39

- [10]. A new type of bulk quantum Hall effect in $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ crystals, Masasi Inoue, Naoki Miyajima, Minoru Sasaki, Hiroshi Negishi, Saiki Negishi, Hideoki Kadomatsu, and Vladimir A. Kulbachinskii, *Physica B* 284, pp.1718-1719(2000)
- [11]. T.Kajihara, K.Fukuda, Y.Sato, M.Kikuchi, *Proc. 17th International Conference on Thermoelectrics (ICT '98)*, 1998, pp.129-133.
- [12]. Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi_2Te_3) synthesized by a hydrothermal method, H.T. Zhang, X.G. Luo, C.H. Wang, Y.M. Xiong, S.Y. Li, X.H. Chen, *ScienceDirect Journal of Crystal Growth* 265 (2004) 558–562
- [13]. Aqueous chemical synthesis of nanoscale $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ and $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric compounds, Yongbin Xu, Zhongming Ren, Weili Ren, Kang Deng, Yunbo Zhong, *ScienceDirect Materials Letters* 62 (2008) 763–766
- [14]. Bi_2Te_3 hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 nanocomposites, X. A. Fan, J. Y. Yang, Z. Xie, K. Li, W. Zhu, X. K. Duan, C. J. Xiao and Q. Q. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 5975 (2007)
- [15]. Chemical alloying and characterization of nanocrystalline bismuth telluride, Muhammet Toprak, Yu Zhang, Mamoun Muhammed, *ScienceDirect Materials Letters* 57 (2003) 3976–3982
- [16]. Controllable Synthesis of Bi_2Te_3 Intermetallic Compounds with Hierarchical Nanostructures via Electrochemical Deposition Route, Gao-Ren Li, Fu-Lin Zheng, and Ye-Xiang Tong, *CRYSTAL GROWTH & DESIGN* 2008 VOL. 8, NO. 4 1226–1232
- [17]. Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ by spark plasma sintering, Jun Jiang, Lidong Chen, Shengqiang Bai, Qin Yao, Qun Wang, *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 334–338

- [18]. Size-controllable sonochemical synthesis of thermoelectric material of Bi₂Se₃ nanocrystals, Xiao-feng Qiu, Jun-Jie Zhu, Lin Pu, Yi Shi, You-Dou Zheng, Hong-Yuan Chen, ScienceDirect Inorganic Chemistry Communications 7 (2004) 319–321
- [19]. Solvothermal preparation and characterization of nanocrystalline Bi₂Te₃ powder with different morphology, Yuan Denga, Xi-song Zhoua, Guo-dan Wei, Jing Liua, Ce-Wen Nana, Shu-jing Zhao, Journal of Physics and Chemistry of Solids 63 (2002) 2119–2121
- [20]. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Bismuth Telluride, Edward E. Foos, Rhonda M. Stroud, and Alan D. Berry, NANO LETTERS 2001 Vol. 1, No. 12 693-695
- [21]. Synthesis and Thermoelectric Characterization of Bi₂Te₃ Nanoparticles, Marcus Scheele, Niels Oeschler, Katrin Meier, Andreas Kornowski, Christian Klinke, and Horst Weller, Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 3476–3483
- [22]. Synthesis of bismuth telluride nanostructures by refluxing method, Srashti Gupta¹, S. Neeleshwar, Vinod Kumar, Y.Y. Chen, Adv. Mat. Lett. 2012, 3(1), 50-54
- [23]. Effect of ball milling and post treatment on crystal defects and transport properties of Bi₂(Se,Te)₃ compounds, Sin-Shien Lin and Chien-Neng Liao, J. Appl. Phys. 110, 093707 (2011)
- [24]. GdAl₂ 微粒樣品製作及磁性研究，鄭信宏，東海大學物理所，(2009)
- [25]. X 光繞射原理與材料結構分析，許樹恩，(1993)
- [26]. 近代穿透式電子顯微鏡實務，鮑忠興，劉思謙，(2008)
- [27]. 材料電子顯微鏡學，陳力俊，(2004)

- [28]. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Raman_energy_levels.svg
- [29]. 一種測試半導體製冷器的瞬態方法，宮昌萌，陳震，吳洲，常國強，錢瑞明，陳雲飛，半導體學報，CHINESE JOURNAL OF SEMI CONDUCTORS ,VO1.27 ,NO.5,May,2006
- [30]. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures, Rama Venkatasubramanian, Phys. Rev. B **61**, 3091–3097 (2000)
- [31]. Crystal symmetry breaking in few-quintuple Bi_2Te_3 films: Applications in nanometrology of topological insulators, K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, D. Teweldebrhan, and A. A. Balandin, APPLIED PHYSICS LETTERS 96, 153103 (2010)
- [32]. Observation of infrared-active modes in Raman scattering from topological insulator nanoplates, Rui He, Zhenhua Wang, Richard L J Qiu, Conor Delaney Ben Beck, T E Kidd, C C Chancey and Xuan P A Gao, Nanotechnology 23 (2012) 455703 (7pp)
- [33]. 碲硒化鉍熱電性質之研究，郭永綱，曹以承，92 年度高級中學基礎科學資優人才培育計畫期末報告，(2003)