

東海大學電機工程學系
碩士論文

以奈米碳管紙作為熱電材料之特性
研究

**The study on the property of
buckpaper of the application of thermal
electricity material**

研究生：蔡仁輝

指導教授：苗新元博士

中華民國 102 年 3 月

誌謝

在工作多年後還有機會回學校讀書我真的太幸運了!首先感謝我的指導教授苗主任新元先生，感謝你收我為你的徒兒。不管在實驗或為人處事上老師都不惜賜教讓學生在這一段時間收穫良多，如果沒有老師我想我應該不會那麼順利就完成碩士學歷，學生這一輩子都不會忘記這兩年我們的相遇。也感謝劉日新老師在實驗上的指導，感謝奈米實驗室全體同仁的相互幫忙。

在此感謝我的家人，父母親、仁凱、仁智、子瑀感謝你們不管在精神或經濟上的援助讓我可以大膽的往前衝往自己的夢想前進，在此特別獻上我的碩士論文給你們!!特別感謝蔡家第一位小公主子瑀，妳的到來讓小叔叔身上充滿了幸運，因此順利的完成碩士學位!在此也希望妳平安快樂的長大。

最後特別感謝我的女朋友僑姿及豬小弟，感謝你們一路的相挺!認識你們讓我體驗不同的人生，也讓我在碩士班過程當中成長不少。豬小弟在此也希望妳平安快樂的長大!!!感謝自己的努力及付出!我真是太神了。

蔡仁輝 謹誌

中華民國一百零二年三月

中文摘要

Bi(鉍)、Te(碲)、Sb(銻)是目前應用在熱電材料上最常見的元素，因元素本身晶體結構就具有熱電性質，故本次研究將 Bi(鉍)、Te(碲)、Sb(銻)利用實驗室中的高真空熱蒸鍍薄膜法(High Vacuum Thermal Evaporator)以合金方式作改質。首先利用本實驗室之特殊真空過濾法將 CNTs 製得紙狀薄膜式塊材隨機巴克紙(Random Buckpaper,RBP)再經由改質 RBP 將奈米尺度擴展並且均勻化至宏觀等級。

本實驗引入熱力學及 Seebeck 之觀念，設置了一量測設備專為巴克紙應用在熱電效應上，並以合金的方式作改質；BiTe、BiSb、SbTe、BiSbTe 四種材料合金。利用 EDS、SEM、XRD、低溫四點量測及測試半導體制冷器的瞬態方法等探討薄膜之成分、表面孔隙度、晶格體系、電阻率及 ZT 值。

實驗數據顯示 BiSb 串聯五組熱電壓輸出值最佳約為-25.2mV，為改質前的 0.76 倍，熱電流輸出最佳為 BiTe 約為 1.43mA 為改質前的 0.6 倍。低溫四點量測未改質在 300K 時約為 0.0445Ω.cm，30K 時電阻率為 0.0470Ω.cm。改質後樣品分別為：BiTe、BiSb、SbTe、BiSbTe 300K 時電阻率分別約為：1.29Ω.cm、0.97Ω.cm、1.42Ω.cm、1.53Ω.cm 30K 時電阻率分別約為：1.38Ω.cm、1.02Ω.cm、1.51Ω.cm、1.66Ω.cm。

改質前後 ZT 值分別約為 0.02、0.1，上升了 5 倍。

本次研究成功的將 CNTs 粉末製成巴克紙，以便應用於日常生活中，並藉由熱蒸鍍薄膜法針對巴克紙進行改質，改質後巴克紙在熱電特性上較未改質更為優異，使巴克紙更能應用在熱電池及廢熱回收上 (Energy Harvester) 。

關鍵詞：巴克紙、晶格熱電效應、奈米碳管、合金、熱電效應、測試
半導體制冷瞬態方法、ZT 值



Abstract

Bi (bismuth) 、 Te (tellurium) 、 Sb (antimony) is currently the most common thermoelectric materials elements , Thermoelectric properties due to the crystal structure of the element itself , Therefore, this study will be Bi (bismuth), Te (tellurium), Sb (antimony) using laboratory high vacuum thermal evaporation film method to alloy modified . First, the laboratory the special vacuum filtration method CNTs prepared a paper-like film bulk random Buck Paper (Random Buckpaper, RBP) , Via modified RBP nano-scale expansion and homogenization to the macro level.

The experimental introduction of the concepts of thermodynamics and Seebeck, set up a measurement device designed for the Buck paper used in thermoelectric effect, And modified alloy; BiTe, BiSb, SbTe, BiSbTe four materials alloy EDS, SEM, XRD, low temperature four-point measurement and testing of semiconductor cooling transient of films composition, surface porosity, lattice system, resistivity and ZT values.

The experimental data show that the best is about-25.2mV BiSb series the five thermal voltage output value For modified 0.76 times, The thermal current output BiTe 1.43mA for approximately 0.6 times modified. Low-temperature measurements of the four-point unmodified In 300K about 0.0445Ω.cm, the the 30K resistance was 0.0470Ω.cm. Modified samples were: BiTe, BiSb, SbTe, BiSbTe

300K resistivity of approximately: 1.29Ω.cm, 0.97Ω.cm, 1.42Ω.cm, 1.53Ω.cm

The 30K resistivity were approximately: 1.38Ω.cm, 1.02Ω.cm, 1.51Ω.cm, 1.66Ω.cm. The ZT value before and after the modified approximately 0.02,0.1, increased by 5 times.

The study will CNTs powder made Buckpaper, In order to be applied to everyday life, Modified film by thermal evaporation method

for the Buck paper Modified Hou Bake paper on the thermoelectric properties than unmodified superior Buck paper more applications in thermal batteries and waste heat recovery (Energy Harvester)

Keywords: Buck paper, lattice thermoelectric effect, carbon nanotubes, alloy, thermoelectric effect, the test
The semiconductor refrigeration transient method, ZT values



目錄

誌謝.....	i
中文摘要	iii
Abstract.....	v
目錄.....	vii
圖目錄.....	x
表目錄.....	xvii
第 1 章緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機與目地.....	2
第 2 章文獻回顧	6
2-1 前言	6
2-2 碳元素簡介及特殊性和同素異形體.....	7
2-3 奈米碳管概論	12
2-4 奈米碳管的獨特熱傳導現象.....	34
2-5 巴克紙.....	36

第 3 章熱電效應基礎理論	41
3-1 前言	41
3-2 熱電優質(法一)[93][94][95]	45
3-3 格初步認識.....	63
3-4 金材料[106]	70
第 4 章實驗架構與量測儀器分析	72
4-1 實驗架構.....	72
4-2 實驗樣品製作	75
4-3 實驗儀器簡介.....	89
第 5 章實驗結果與討論	108
5-1 SEM 與 EDS 分析	108
5-2 X-光繞射分析.....	129
5-3 四點量測分析[119][120].....	132
5-4 改質前後巴克紙之熱電特性分析[121]	137
5-5 ZT(熱電優值).....	148
5-6 熱電裝置發電(FEC)及致冷(COP)運轉效率	152
第 6 章總論與未來展望	154

6-1 總結154

6-2 未來展望155



圖目錄

圖 1.1 台灣二氧化碳排放量[2]	2
圖 1.2 溫室效應造成氣候變遷災害[3]	2
圖 2.1 目前地球上存在的碳及其每年間移動量(億噸)[8].....	7
圖 2.2 苯、石墨烯和石墨的電子結構[15]	11
圖 2.3 幾種主要類型碳同素異形體結構示意圖[16]	12
圖 2.4 1~5 層的 MWCNTs[23]	15
圖 2.5 SWCNTs 示意圖[24]	15
圖 2.6 內徑為 0.4nm 的 MWCNTs[26]	16
圖 2.7 具有 C60、C70、C80 籠形結構及扶手形、鋸齒型和 螺旋形單壁奈米碳管結構示意圖[30]	18
圖 2.8 三層鋸齒型多壁奈米碳管示意圖[34]	20
圖 2.9 普通材料與單壁奈米碳管束斷裂過程示意圖[42] ..	22
圖 2.10 受應力時之奈米碳管六邊形網格出現 Stone-Wales 5-7-7-5 變形示意圖[43,44].....	24
圖 2.11 奈米碳管軸向受應力發生的塑性變形[45,46].....	24
圖 2.12 應力下奈米碳管彎曲和扭曲高解析度透射電子顯 微鏡圖	25

圖 2.13 模擬單壁奈米碳管拉伸斷裂過程[42]	27
圖 2.14 奈米碳管在 12% 壓縮下發生塑性塌陷四個階段....	27
圖 2.15 不同溫度下單壁奈米碳管 I/V 特徵關係[57].....	31
圖 2.16 巴克紙	38
圖 2.17 MWCNTs 水溶液.....	39
圖 2.18 機械 PUMP 過濾裝置	39
圖 2.19 Alignment 形式的巴克紙表面	40
圖 2.20 SEM 下 Alignment Buckypaper & Random Buckypaper	40
圖 3.1 熱電現象發展史[88].....	42
圖 3.2 Peltier effect 與 Seebeck effect 示意圖[89,90].....	44
圖 3.3 熱偶器原理示意圖	44
圖 3.4 Thomson effect 示意圖[92]	45
圖 3.5 制冷器瞬態響應曲線示意圖	48
圖 3.6 熱電發電效率與 ZT 值的關係	51
圖 3.7 熱電致冷 FCE 值與 ZT 值及溫度的關係.....	52
圖 3.8 運轉系數與輸入電流及冷熱溫差之關係	52
圖 3.9 Bi 之 ZT 值及奈米尺寸的關係	55
圖 3.10 已知塊材、超晶格及量子井等熱電材料 ZT 值	56
圖 4.1 實驗架構流程圖	73

圖 4.2 多壁奈米碳管懸浮液	76
圖 4.3 真空過濾系統	77
圖 4.4 Random 形式的巴克紙表面	77
圖 4.5 高真空熱蒸鍍示意圖	79
圖 4.6 靶材鉍(Bi)元素	80
圖 4.7 靶材碲(Te)元素	80
圖 4.8 靶材銻(Sb)元素	81
圖 4.9 Bi-Te 蒸鍍完樣品實際圖	81
圖 4.10 Bi-Sb 蒸鍍完樣品實際圖	82
圖 4.11 Te-Sb 蒸鍍完樣品實際圖	82
圖 4.12 Bi-Te-Sb 蒸鍍完樣品實際圖	83
圖 4.13 實際量測樣品圖	84
圖 4.14 樣品製作流程圖	85
圖 4.15 量測系統示意圖	86
圖 4.16 串接 3 組示意圖	87
圖 4.17 串聯 5 組示意圖	87
圖 4.18 並聯 3 組示意圖	88
圖 4.19 並聯 5 組示意圖	88
圖 4.20 傳統 X 光管構造[110]	91

圖 4.21 電子由高能階轉移至低能階時，能量差以 X 光形式 釋放，此為特徵 X 光[110].....	93
圖 4.22 掃描式電子顯微鏡構造圖[113].....	96
圖 4.23 能量色散譜儀原理圖 [114].....	98
圖 4.24 A collinear four-point probe.....	103
圖 4.25 程式溫度控制器(硬體).....	104
圖 4.26 程式溫度控制器(軟體).....	105
圖 4.27 程式溫度控制器介面(軟體).....	105
圖 4.28 Keithley Model 2410 Meter	106
圖 4.29 Keithley Model 2410 Meter 電壓錶軟體介面	106
圖 4.30 Keithley Model 2410 Meter 電流錶軟體介面	107
圖 5.1 CNTs 粉末在 10000 倍下 SEM 圖.....	109
圖 5.2 巴克紙在 10000 倍下 SEM 圖.....	110
圖 5.3 CNTs 粉末在 30000 倍下 SEM 圖.....	110
圖 5.4 CNTs 粉末在 50000 倍下 SEM 圖.....	111
圖 5.5 巴克紙在 30000 倍下 SEM 圖.....	111
圖 5.6 巴克紙在 50000 倍下 SEM 圖.....	112
圖 5.7 (a)改質後 BiTe 在 10000 倍 SEM 圖.....	113
圖 5.8 (b)改質後 BiTe 在 30000 倍 SEM 圖.....	114

圖 5.9 (c)改質後 BiTe 在 50000 倍 SEM 圖	114
圖 5.10(a)改質後 BiSb 在 10000 倍 SEM 圖	115
圖 5.11 (b)改質後 BiSb 在 30000 倍 SEM 圖	115
圖 5.12 (c)改質後 BiSb 在 50000 倍 SEM 圖	116
圖 5.13 (a)改質後 SbTe 在 10000 倍 SEM 圖	116
圖 5.14 (b)改質後 SbTe 在 30000 倍 SEM 圖	117
圖 5.15 (c)改質後 SbTe 在 50000 倍 SEM 圖	117
圖 5.16 (a)改質後 BiSbTe 在 10000 倍 SEM 圖	118
圖 5.17 (b)改質後 BiSbTe 在 30000 倍 SEM 圖	118
圖 5.18 (c)改質後 BiSbTe 在 50000 倍 SEM 圖	119
圖 5.19 CNTs 粉末 EDS 分析圖	120
圖 5.20 巴克紙 EDS 分析圖	121
圖 5.21 BiTe EDS 分析圖	124
圖 5.22 BiSb EDS 分析圖	125
圖 5.23 SbTe EDS 分析圖	126
圖 5.24 BiSbTe EDS 分析圖	127
圖 5.25 巴克紙 XRD 分析圖	130
圖 5.26 BiTe XRD 分析圖	131
圖 5.27 BiSb XRD 分析圖	131

圖 5.28	SbTe XRD 分析圖	132
圖 5.29	BiSbTe XRD 分析圖	132
圖 5.30	RBP 低溫量測分析圖	134
圖 5.31	BiTe 低溫量測分析圖	135
圖 5.32	BiSb 低溫量測分析圖	135
圖 5.33	SbTe 低溫量測分析圖	136
圖 5.34	BiSbTe 低溫量測分析圖	136
圖 5.35	巴克紙串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖	138
圖 5.36	巴克紙並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖	139
圖 5.37	BiTe 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖	140
圖 5.38	BiSb 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖	141
圖 5.39	SbTe 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖	141
圖 5.40	BiSbTe 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖	142
圖 5.41	BiTe 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖	142
圖 5.42	BiSb 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖	143
圖 5.43	SbTe 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖	143
圖 5.44	BiSbTe 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖	144
圖 5.45	巴克紙與四種合金材料串聯五組電壓比較圖	146
圖 5.46	巴克紙與四種合金材料並聯五組電流比較圖	147

圖 5.47 三方晶系結構圖	147
圖 5.48 ZT 值實際量測裝置	149
圖 5.49 LCR Meter 實際量測裝置	150
圖 5.50 KEITHLEY 2410 實際量測裝置	150
圖 5.51 改質前後單一金屬 ZT 值比較	151
圖 5.52 改質前後合金材料 ZT 值比較	151
圖 5.53 目前一般的熱電材料 ZT 值	152



表目錄

表 2-1 CNTs 應用領域[16]	34
表 3-1 十個具有熱電效應之晶體與極化方向	67
表 4-1 實驗藥品及材料	74
表 4-2 實驗儀器	75
表 5-1CNTs 粉末成份重量與原子百分比	122
表 5-2 巴克紙成份重量與原子百分比	122
表 5-3BiTe 成份重量與原子百分比	128
表 5-4BiSb 成份重量與原子百分比	128
表 5-5SbTe 成份重量與原子百分比	128
表 5-6Bi SbTe 成份重量與原子百分比	129

第1章 緒論

1-1前言

隨著人類文明的發展，能源的消耗也與日俱增，但是地球上所蘊藏之化石能源，如：石油、天然氣、煤等在人類的大量開採下，其使用年限也僅剩數十年或一、二百年，即將消耗殆盡；再則由於化石能源大量的使用，造成地球之溫室效應，使地球氣象異常。因此全世界都希望要降低二氧化碳之排放量如圖 1-1，基於上述兩種原因，生生不息且潔淨之再生能源，如：風力、水力能、太陽能、地熱能、生質能、海洋能之發展已成為當前重要且迫切之課題[1]。

科學家已證實人類為溫室氣體排放為造成全球暖化之主因，近年來世界各地氣候變遷造成自然災難(例如加劇的乾旱、風災、水災、冰川減少、海平面上升等，如圖 1-2)，更影響到人類及其他生物之生存，因此氣候變遷與全球暖化效應變成為全球矚目之重要議題。

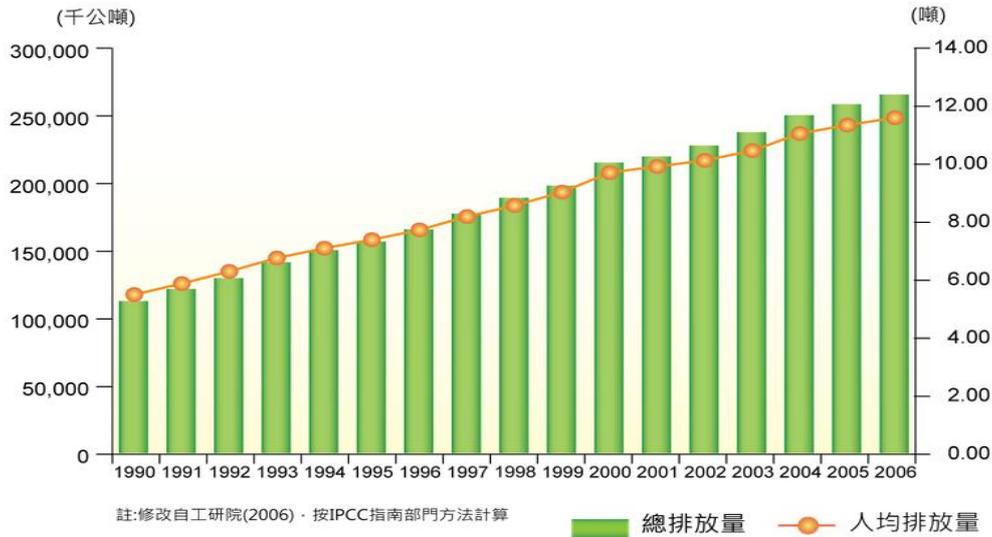


圖 1.1 台灣二氧化碳排放量 [2]



圖 1.2 溫室效應造成氣候變遷災害 [3]

1-2 研究動機與目地

從十八世紀發明蒸汽機(引擎)開始，人們就在為了"效率"這件事情傷透腦筋，希望能夠以同樣的能量輸入產出最大的功(提高效率的意思)，從能量守恆的角度來看就是要減少被浪費掉的能量。不過熱

力學[4]告訴我們，世界上沒有效率 100%的引擎，也就是說一定會有能量的損失，如果一定有損失那麼為何不再利用這些被損失掉且一定會被產出的熱呢??

能源的回收有千百萬種，其中又已廢熱的回收占了比例最大(例如：工業廢熱、核能廢熱、鍋爐廢熱、汽車引擎 ... 等等)的回收能源(Energy Harvesting)。如可將這些廢熱回收再利用，便可減少二氧化碳之排放量，故可減少溫室效應之速度對於全球氣候變遷的影響也不會如此嚴重。

奈米科技(Nanotechnology)是 20 世紀 80 年代末、90 年代初逐漸發展起來的新興學科領域。它的快速發展將在 21 世紀使幾乎所有工業領域產生變化。

奈米碳管(carbon nanotube,CNT)是在 1991 年才被發現的新型碳結構，它是由碳原子形成的石墨烯(graphene)片層捲成的無縫、中空的管體。一般可分為單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)和多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)。由於奈米碳管的直徑很小，長徑比(aspect ratio)大，故可視為准一維奈米材料。石墨烯平面中的碳碳鍵是自然界中已知的最強烈的化學共價鍵之一，奈米碳管的特殊結構為完整石墨烯網格，因此強度可以說接近碳碳鍵的強度理論預測其強度約為鋼的 100 倍，密度約為鋼的 1/6 並

且具有良好的柔韌性。故被稱為超級纖維(super fiber)，可用在高級複合材料的增強體，製成輕質量、高強的太空纜繩，在航空、太空領域大顯身手[5]。獲得諾貝爾獎的C₆₀發現者之一史莫利(R. E. Smalley)稱：奈米碳管將是價格最便宜，環保並為人類創造奇蹟的新材料[6]，因此在這些特異性能中代表奈米碳管會在多領域具有廣大的應用前景。儘管從發現奈米碳管到現在已經過去數十年了，但我們仍然處在奈米碳管科學的初期。今後在理論研究及應用開發人員的共同努力下，必將有更令人驚奇的發展，獲得更多、更為實用的成果。作為一種特殊的新型材料，奈米碳管必將為堆動人類的物質文明作出重大的貢獻。

從 1998 年 Rinzler 所率領之研究團隊[7]發展出由 SWCNTs 所組成的薄膜再將其撕下，且命名為(Buck paper)，中文亦可稱為巴克紙，成為一個非常有前瞻性的材料之一；其將奈米碳管的優點從微觀尺度放大到巨觀角度上。但對於此材料仍缺乏系統性的分析，因此 Buckypaper 也成為 CNTs 中最熱門的研究領域之一，基於以上理由本研究創新的以 CNTs 作為基礎材料來試圖解決此一問題。

使用 bottom-up 方式將 CNTs 製成 Random Buckypaper,(RBP)中文亦可稱為隨機巴克紙；透過此方法將 CNTs 的特性均勻化且放大至巨觀等級上作利用。在研究中並引入熱力學及導入 Seebeck 之觀念，且

設置了專為量測熱電效應之系統，針對 RBP 作一系列熱電效應之量測研究。實驗數據顯示 RBP 在熱電壓電流的部分上有優異的表現。並在進一步的摻雜其他具有熱電效應之元素來提高熱電壓電流對外界能量的反應，明顯使熱能轉換電能效率提高。此一結果可應用在日常生活上的廢熱回收(Energy Harvester)和新一代的熱電池上。期許巴克紙在熱電量測所表現之種種現象，能將此材料之特性發揮淋漓盡致並成功的成為能源轉換材料之一。



第2章文獻回顧

2-1前言

碳元素以單質或化合物廣泛的存在地球上，其蘊藏量高居第 6 位，在地球中的含量列居第 14 位，估計碳在地球上的總量為 7×10^{16} 噸[8]。如圖 2-1 碳是地球上一切生物有機體的骨架元素，沒有碳元素就沒有生命，因此在人類文明發展上也留下輝煌的篇章。因獨特之特性所以人類進而利用它來還原礦石以獲得鐵、銅等金屬，隨著 19 世紀開發電爐煉鋼時，就利用碳的特殊性質如；耐高溫性及導電性，經由高溫加工處理成功的創造出人造石墨電極；在 20 世紀基於碳材料快速的發展，初期就被應用於吸收臭氣及防水、防腐。中期因工業化生產活性碳故應用在淨化空氣、治理廢水等對保護環境產生了重大的作用。後期利用碳原子小而質量輕且具有良好的結合能力等性質製造了具有高純、高密、高性能炭粉、高強石墨及鑽石薄膜等，這些具有高度碳質製品漸漸嶄露頭角的被應用與開發[9]。

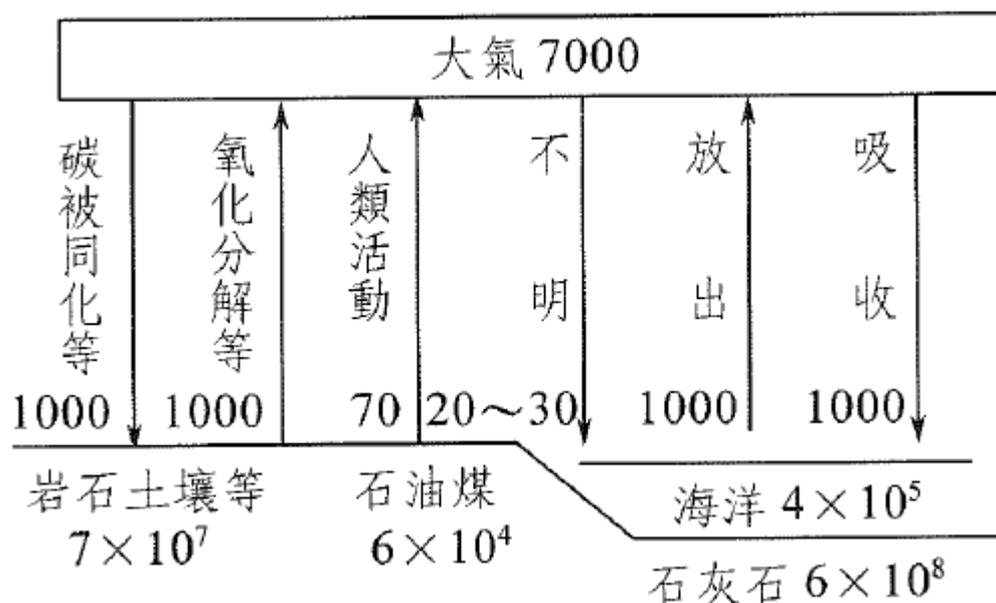


圖 2.1 目前地球上存在的碳及其每年間移動量(億噸)[8]

2-2 碳元素簡介及特殊性和同素異形體

2-2-1 碳(C)元素簡介

碳位於元素周期表中的第二周期第 IV A 族，原子序數為 6，其原子量為 12.011，又因碳元素存在自然界中極為豐富並具有良好的結合力，存在自然界中有已知的三種同位素，分別為 ^{12}C 量為 98.9%， ^{13}C 量為 1.10%及少量的放射性 ^{14}C ，為了統一原子量的標度在 1961 年國際純化學和應用化學聯合會(IUPAC,International Union of Pure and Applied Chemistry)以含量最多的 ^{12}C 為基準，故所有其他原子和分子均參照它來作各自的確定質量[10]。

2-2-2 碳元素的特殊性

碳原子在價鍵軌道中的混成(hybrid)僅只有 2s 和 2p，是因碳原子內部球狀只有 $1S^2$ 軌道含兩個鍵合力很強的核心電子外再沒有其它內部軌道，故除形成單鍵外還可形成穩定的雙鍵和三鍵。在同一類族中矽(Si)與鍺(Ge)無法像碳能形成大量的有機化合物和眾多同素異型體原因是因矽(Si)與鍺(Ge)的原子序數比碳還要大很多，那因原子序數大故電子次層(subshell)會更多，因層數多所以受內層其他內部軌道影響，基本上只能形成 sp^3 混成並不會出現 sp^2 和 sp 混成， sp^3 也是一種立方固體基態的混成鍵合[11]。故結合半徑比碳大所以無法形成穩定的雙鍵。在元素周期表中碳的結合半徑為 0.0772，比碳原子結合半徑更小的有氮(N)和氧(O)分別為：0.070nm，0.066nm；有可能形成多重鍵，但是氮和氧最外層電子數過多，所以會造成電子相互間形成孤電子對(isolated electron pair)，使參與成鍵的電子數會下降至 2~3 個。若成鍵中的兩個原子各自具有孤電子對，則兩相互間便會產生排斥作用。意味著價電子(valence electron)數少所謂的形成結構就會少，孤電子間的電相斥也會使兩者之間結合能變小結果發現周期表中再也沒有其他元素能媲美碳原子的獨特性，也只有碳具有結構數多、多變化及同素異形體之元素。所以碳原子最外殼的電子全部與鍵合有關成鍵之距離也最小，又無相互排斥之作用，故具有特別大的鍵合能，

使能形成鏈、環和網狀等各類結構。此外另一特徵是當碳再進行 sp^n ($n \leq 3$) 混成時， $n+1$ 個電子屬於 σ 軌道，而其他未混成的 $4-(n+1)$ 個 $2p$ 原子軌道的電子就會形成所謂的 π 軌道 [12]。 σ 電子平行於結合軸方向進行分佈，與鍵合關係密切，故鍵能較大；而 π 電子(electron) 垂直結合軸方向展開，和原子間的結合弱，鍵能較小。從固態物理學來探討是說； π 電子在晶體與分子形成時空間結構不發生變化得情況下，也就是說原子不變形的狀況會在表面及內部形成所謂的非定域共軛系統(conjugate system)內自由運動，型成所謂的 π 電子雲(electron cloud)。 π 電子能量高所以其提供最高佔據分子軌道(HOMO, highest occupied molecular orbital) 故能量也較高。 π 電子的有效質量小所以分布在一維和二維中的 π 電子會呈現出超高速移動和超極化現象產生。故石墨中的 π 電子有效質量為 $0.056 m_0$ ，半導體中的砷化鎵(GaAs) 電子有效質量為 $0.076 m_0$ (m_0 為自由電子的靜止質量) 故石墨中的有效質量比砷化鎵的有效質量還要小，當受外力時如：磁場、電場和溫度梯度等。在固體傳輸電子或電洞載子時，電子或離子會形成內部電場當固體受影響時表面的有效質量會變重或變輕。所以說在於半導體中的矽相比電子的移動速度一定遠大於很多 [13][14]，故可與半導體化合物的超晶格結構相比。

在碳家族中除了鑽石沒有 π 電子，其他多數都屬於 π 電子物質。苯 (benzene, C_6H_6) 分子是其中最簡單的多環芳烴其電子結構如圖 2-2(a)

π 形成價電帶(energy band)， π^* 形成導電帶(conduction band)各自在費米能階(Fermi energy level) E_f 處分開，成為能隙(energy gap)大的絕緣體。但隨苯環數的增加， π 與 π^* 間的能隙會逐漸的愈來愈減小，因此無限個苯環可形成石墨烯，如圖 2-2(b)為石墨烯之電子結構圖，其中 π 與 π^* 能帶會費米能階處相連接再一起，形成能隙為零的導體(conductor)。在石墨烯當中因為 π 電子相互連接在同一平面上，故可形成較大的 π 鍵，所以 π 電子自由流動於碳網平面內類似自由電子(free electron)因此石墨烯具有類似金屬導電性及到熱性之物理現象，當石墨烯層於層之間是由范德瓦力(van der Waals force)維繫在一起時，就會堆疊形成石墨。當石墨烯由 ABAB 方式作堆疊時因為單位晶格(lattice)中有 A、B 兩層以及於石墨烯相互作用關係下， π 與 π^* 帶會分裂成兩個，所以會在 0.04eV 處有費米能階相互重疊再一起，成為傳輸電子和電洞之載子。其電子結構圖如圖 2-2(c)故可屬半金屬類[15]。

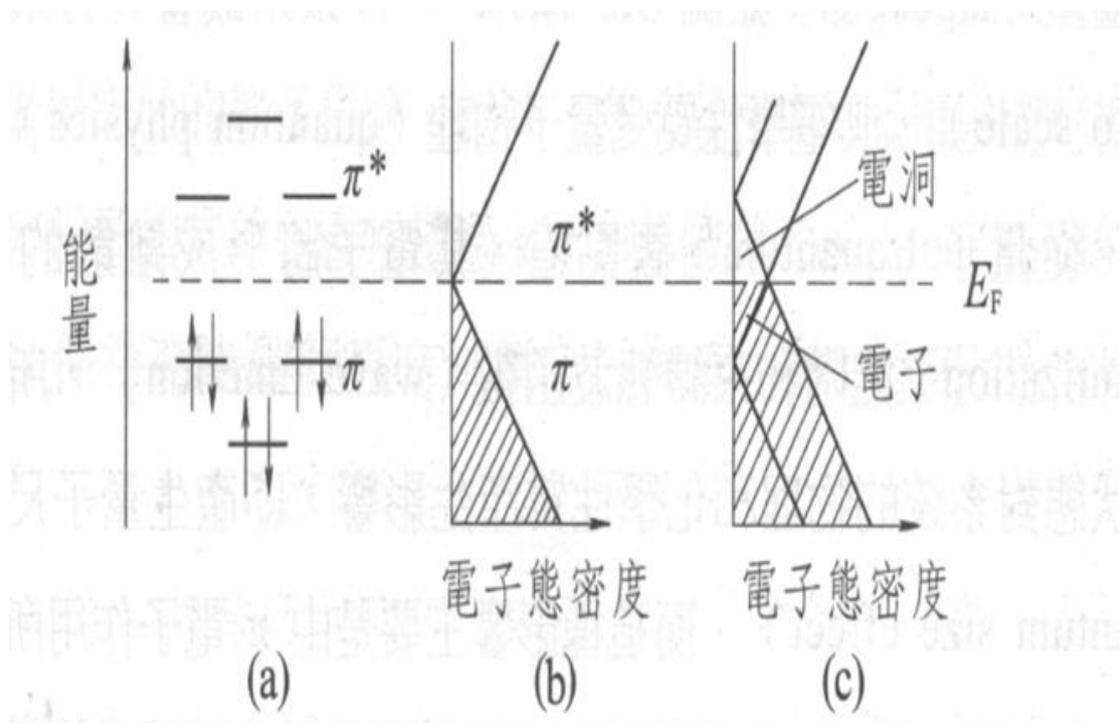


圖 2.2 苯、石墨烯和石墨的電子結構[15]

2-2-3 碳的同素異形體

所謂的同素異形體意謂這在同一元素組成但不同性質即為同素異形體(isomer)。早在人們都已熟知的鑽石及石墨就是碳的同素異形體。如圖 2-3；同素異形體含蓋了多型態(polymorphism)和多晶型(polytypism)兩種概念。所謂的多型態指的是說在結構及型態上的變化，而多晶型指的是說在結晶時具有不同性質之能力[16]。

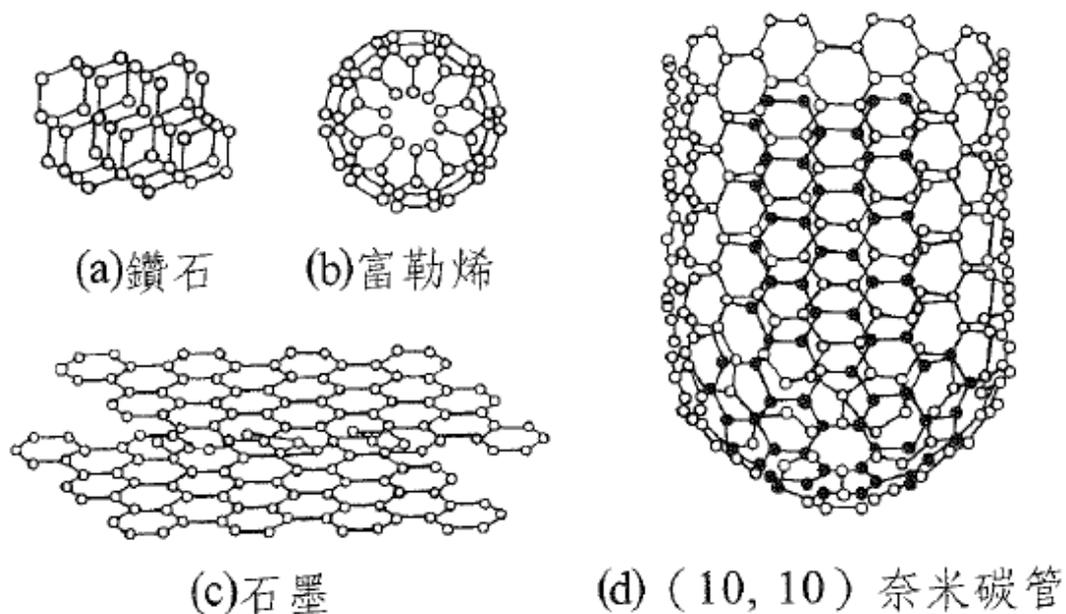


圖 2.3 幾種主要類型碳同素異形體結構示意圖[16]

2-3 奈米碳管概論

2-3-1 奈米碳管的發現

大澤映二(Osawa)早在1970年的日本化學雜誌上發表的論文中提到；「非苯系芳烴：超芳香族」也就是說由 sp^2 鍵合可以形成球形狀的分子，並且可以很準確的畫出 C_{60} 圖形[17]。1985年克魯托(H. W. Kroto)和史莫利(R. E. Smalley)在研究雷射(laser)蒸發石墨電極時發現了 C_{60} 而且含碳原子數目更多，並具有類似籠狀結構故命名富勒烯[18]。

1990年克拉次摩(W. Kratschmer)利用石墨作電極(electrode)，經由直流電弧放電(arc discharge)發現了類似炭黑的煙炱(soot)再經由苯作溶解後，可得到巨觀量的 C_{60} [19]。

奈米碳管的發現仍要歸功於日本電氣公司(NEC, Nippon Electric Company)的飯島(S. Iijima)博士，也正因為它的發現才引發了全球對奈米碳管研究的熱潮。雖然奈米碳管在被正式發現之前，其實早就被一些研究人員製造出來由於當時人類對奈米碳管的認知有一定的侷限在，因而未認識它是碳的一種最新最重要的型態，例如在 19 世紀末就可以從甲烷中製得奈米碳管[20]。早年飯島博士就利用了透射電子顯微鏡(TEM, transmission electron microscope)觀察過各種固體炭材料的結構，例如：非晶質炭、石墨薄膜、超微石墨粒子及玻璃炭[21,22,23]等，當時所觀察到的結構大部分為無定型，其中有少部分為石墨化區。

其中還包含了某些特殊結構為彎曲、封閉、類似由同一中心封閉殼所形成的離散石墨粒子，又某些結構伸展如同碳管一般，但當時飯島博士只是認為此結構是由 sp^3 鍵合所得到的結果，而並非像目前所瞭解的是因為五元環得存在所造成[21,22]。直到富勒烯被發現後，飯島博士改利用了高解析度透射電子顯微鏡(HRTEM, high resolution transmission microscope)重新的觀察固體炭材料，結果發現與利用 TEM 所觀察到的一樣是無定型炭很少帶有明顯的長範圍之結構。於是飯島博士又轉而觀察在電弧蒸發後留在石墨陰極(graphite cathode)上型成硬質沉積物，此一結果使飯島博士首先在 1991 年一次會議上報導並

發表在自然雜誌(Nature)上，由 HRTEM 上所觀察到直徑為 4~30nm、長約 1 μ m、是由 2 到 50 個同心管所構成，此一結構比先前所觀察到的長型纖維更要細小、更完整[23]，但在電弧放電法上所能收集到的奈米碳管很低。因此 1992 年艾加元(P.M. Ajayan)與艾伯辛(T.W. Ebbesen)研究中發現若利用氬取代氫為緩衝氣體故可增加電弧陰極上所長成的奈米碳管，因而促進了奈米碳管研究步伐。1991 年飯島博士在 Nature 上所發表的奈米碳管至少都含有兩層所組成，故而命名為多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotube, MWCNTs)如圖 2-4[23]，又在 1993 年與貝蘇(D.Bethune)摻入其他元素在石墨電極中，又再一次成功的合成出單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotube, SWCNTs)這種單壁奈米碳管始無前例，並且具有更完整的結構及性能如圖 2-5[24]。

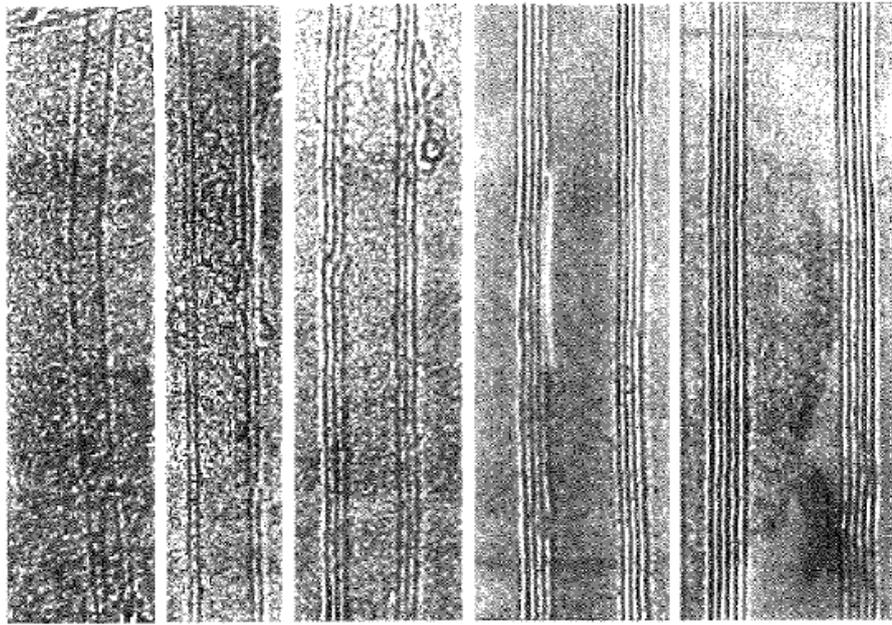


圖 2.41~5 層的 MWCNTs [23]

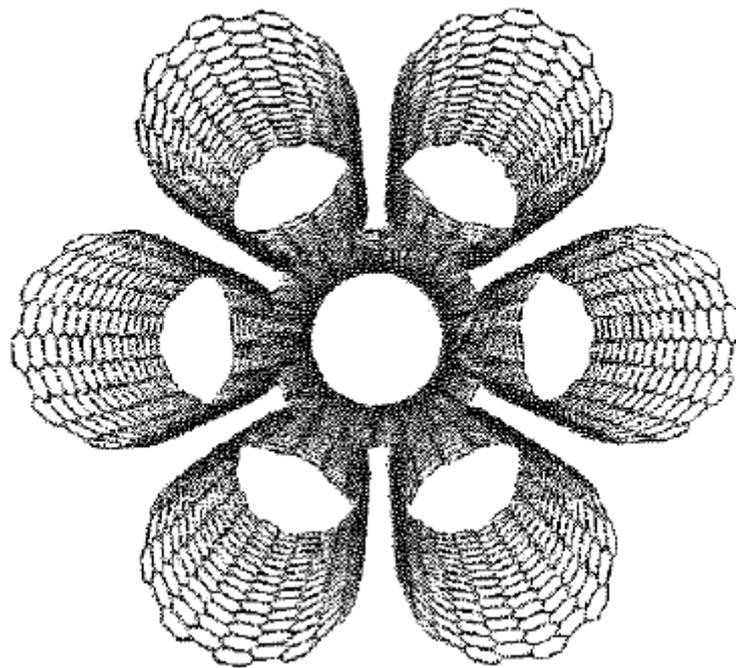


圖 2.5 SWCNTs 示意圖 [24]

近年來因奈米碳管研究熱潮，在 2000 年初中國科學家解思深製得了內徑 0.5nm 的 MWCNTs[25]，其後不久秦祿昌觀察到內徑 0.4nm 的 MWCNTs 如圖 2-6[26]，又與香港科技大學(Hong Kong University of Science & TeChnology)的王寧合成直徑只有 0.4nm 的 SWCNTs[27]為目前直徑最小並具有最穩定存在。

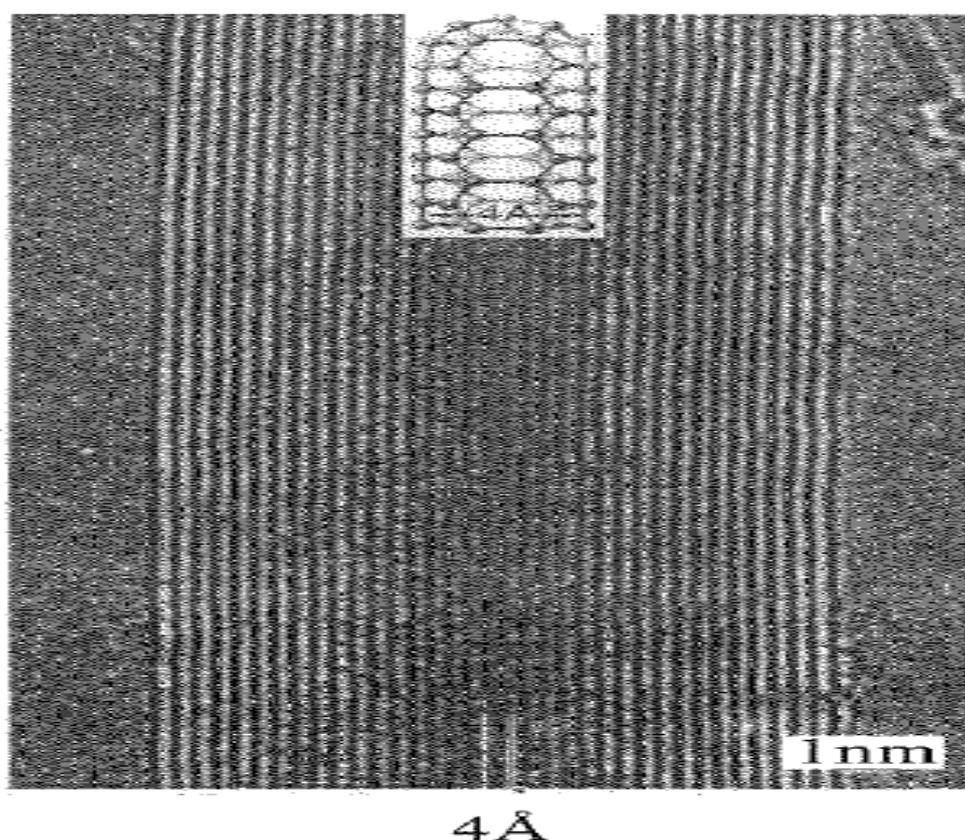


圖 2.6 內徑為 0.4nm 的 MWCNTs[26]

2-3-2 單壁奈米碳管結構特徵

奈米碳管所形成六角形網格結構是因每個碳原子會和相鄰的三個碳原子所相連造成，因此奈米碳管內部的碳原子以主要的 sp^2 混成

但奈米碳管結構中的六角網格會產生一定彎曲，形成所謂的空間拓樸(topology)結構，所以在 sp^2 混成中也可形成一定的 sp^3 混成鍵[28]。利用原子力顯微鏡(AFM)觀察奈米碳管其中發現碳原子所形成的 σ 鍵會產生彎曲作用，因此在 σ 鍵內定有部分具有 p 軌道特徵， π 軌道也具有一部分 s 軌道特徵，在同時形成化學鍵必然會具有 sp^2 和 sp^3 混成狀態存在，所以對奈米碳管來說碳原子以 sp^2 混成為主但是其中也具有一定 sp^3 混成的比例存在，對於單壁奈米碳管的直徑小、曲率(curvature)大，所以 sp^3 混成的比例相對也變大。當奈米碳管發生形變及直徑的增加 sp^3 混成比例也會逐漸的減少[28]，同樣的也會改變 sp^2 和 sp^3 混成的比例[29]。

石墨烯若捲成中空、無縫的圓柱體故可看成單壁奈米碳管，再捲曲的過程中石墨烯片層中的六邊形保持不變時，六角形網格會與奈米碳管的軸向產生一夾角。根據碳管中的碳六邊形沿軸向的不同取向會產生出三種不同形態之奈米碳管，其分為；扶手形(armchair)、鋸齒型(zigzag)及螺旋形(helix)如圖 2-7[30]。

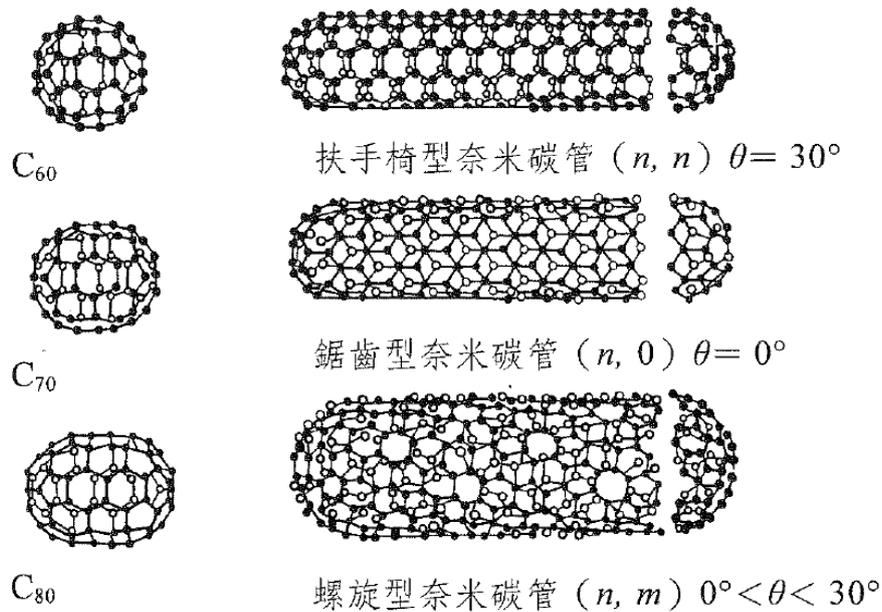


圖 2.7 具有 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{80} 籠形結構及扶手形、鋸齒型和螺旋形單壁奈米碳管結構示意圖[30]

螺旋性之奈米碳管因網格具有手性(chiral)故可分為左螺旋及右螺旋。扶手形和鋸齒型網格因不具螺旋性故沒有手性，其角度為 $\theta = 30^\circ$ 、 $\theta = 0^\circ$ 。

2-3-3 多壁奈米碳管結構特徵

至今研究多壁奈米碳管(MWCNT)學者仍然無法直接的證明多壁奈米碳管結構是同心圓柱[24]或是蛋捲狀[31]還是兩者混和結構[32]如圖 2-8。但唯一能確認的是從高解析度電子顯微鏡(HREM)觀察多壁奈米碳管中發現，層數及層間上基本是相同的[33]，因此一般認為多壁奈米碳管結構為同心圓柱結構。假設多壁奈米碳管是以同心管圓柱構成之結構而層距為 0.34nm 則相鄰的管間周長會相 $2\pi * 0.34 \approx 2.1\text{nm}$

由於鋸齒形管間具是 0.246nm 的倍數所以相鄰之管體之間會相差 9 排六邊形如圖 2-9[34]所以可得層間距 $0.352\text{nm}(9*0.246*2\pi \approx 0.352)$ 圖 2-9 所示為三層鋸齒形多壁奈米碳管，中間 9 個及最外層 18 個原子分別用黑線標示其產生蕭克來位錯(Skockley dislocation)，各層間近似於 ABAB 方式堆積。研究多壁奈米碳管層與層之間的相互作用，若利用密度函數理論(density function theory, DFT)計算結果顯示多壁奈米碳管層與層距間為 0.339nm 又層與層間所需發生滑移(slip)及旋轉(orient)之能量分別為 0.23eV 及 0.52eV，也就是說在室溫下之多壁奈米碳管很容易發生滑移及旋轉[35]。但在多壁奈米碳管穩定性上的研究發現其兩端並沒有懸鍵的存在，故而容易形成相似之富勒烯籠狀結構[36,37,38]而多壁奈米碳管中所存在之缺陷剛好可限制層與層間的滑移和旋轉。

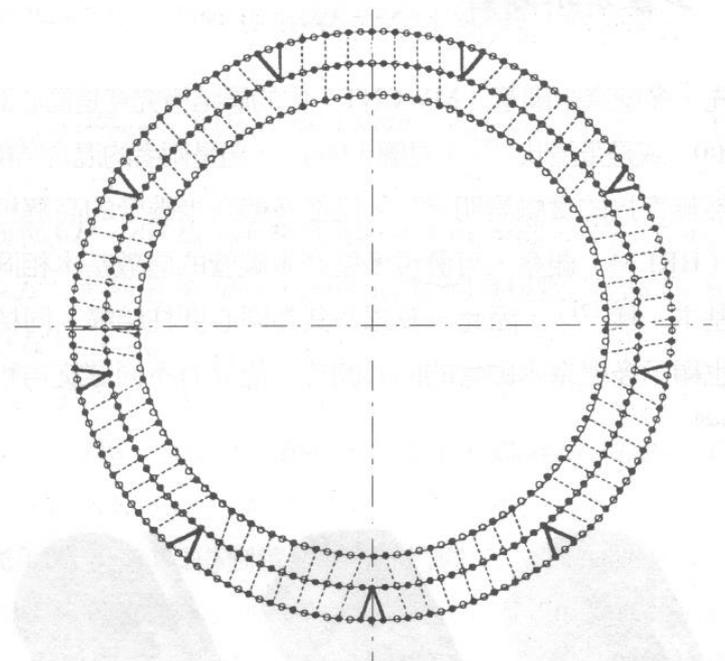


圖 2.8 三層鋸齒型多壁奈米碳管示意圖[34]

2-3-4 奈米碳管力學性能

自然界中最強的化學鍵—石墨烯，混成軌域為 sp^2 ，存在唯一的缺陷其層與層之間的相互作用力太弱，因此很難應用作結構材料[39]。為了利用 sp^2 混成鍵超高強度之特點，故唯一的方法製成平等於軸向之纖維。早在 20 世紀 60 年代就已發明具有此種結構的炭纖維，他被廣泛的應用於製作超輕高強的複合材料(composite material)及太空航空上，固然有很好的強度及模量在，但於結構上還是存在大量的缺陷故使其力學上和理論值相差甚遠[39,40]。於 1991 年飯島(Iijima)博士[24]所發現的奈米碳管中是由六邊型所構成的中空無縫之管體，其表面是 sp^2 混成共價鍵相連接，所以會比石墨烯片缺陷還要少，故從結

構上推測應具有很高的強度，甚至為人類發現強度最高之纖維 [40,41,42]。奈米碳管在力學性質上與一般普通的碳纖維及利用氣相生長所製成之炭纖維具有明顯的差異，因奈米碳管具有很強的回彈性 (resilience) 當奈米碳管在受彎曲時，僅僅只有六邊型及圓柱會發生型狀變化外並非有斷裂之情況產生，因此奈米碳管不僅具有高強度同時也具有優異的韌性 (toughness) 存在。因奈米碳管為奈米尺度的關係，固然要直接量測在力學性質上有一定的難度在，因此對於奈米碳管力學性質上的研究首先其理論上預測，採用各種模型來計算奈米碳管中的模量 (modulus) 從能量和體積關係所得，並根據奈米碳管中之六邊型網格型變的情況以及利用分子動力學來研究奈米碳管在應力下產生型變的機制。利用奈米碳管具有超高強度之特性，首先將單壁奈米碳管按照一定的排列方向製成複合材料，當單壁奈米碳管受到一定拉力作用即時在個別強度比較弱的單壁奈米碳管中發生了斷裂，但是在應力 (stress) 集中的部分相對的也較小 [42]，是因單壁奈米碳管受力均勻，使應力不會集中在某一點，因此在整個複合材料的強度相對性提高。如圖 2-10 [42]，而在一般材料不具有受力均勻之特性所以當受到一定拉力時其會在表面上出現裂紋 (crevices) 並在裂紋的尖端會產生應力集中現象，故而使材料的強度會大大降低。因此奈米碳管被視為用於高級複合材料的增強體，甚至認為可應用在製作太空纜繩 [42]。

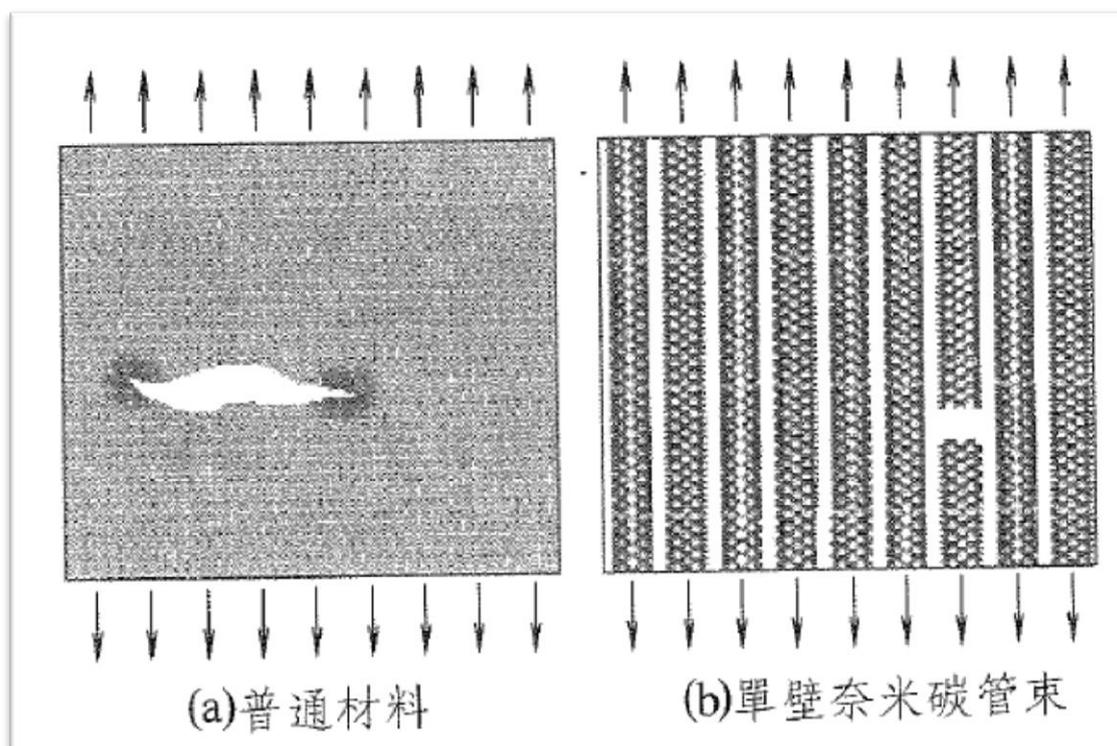


圖 2.9 普通材料與單壁奈米碳管束斷裂過程示意圖[42]

2-3-5 史東－威爾斯(Stone-Wales)型變

在談論力學性能的理论研究中指出，任何一材料當受應力或受拉力時都會產生所謂彈性型變(elastic deformation)。不外乎奈米碳管也會有型變的現象產生，當奈米碳管超出彈性型變(elastic deformation)以後，故會呈現特殊的塑型變型(plastic deformation)最主要是改變型狀消除應力(前一小節所描述之應力)此型變稱為史東－威爾斯型變(Stone-Wales deformation)。所謂 Stone-Wales 變型就是說；在一個完整的石墨烯中因為六邊型對稱當受力時會有 3 個滑移面(slip plane)出現，在接近鋸齒原子面的線會相互成 120° ，當受到非零的應力時就容易出現滑移(slip)。在滑移的過程中會在 c 軸出現位錯(dislocation)。通

常產生位錯的部分是在六邊型網格中的一個五邊形/七邊形對，此五邊形/七邊形是成雙產生如圖 2-11[43,44]。Stone-Wales 型變對奈米碳管來說占了很重要的作用，因奈米碳管可發生較大塑性型變可釋放應力。再經由計算[43,44]後顯示當手扶型奈米碳管再軸向施加一張力(tensile)時臨界值若超過 5%就會造成 Stone-Wales 型變的拓撲缺陷(topological defect)，故可提高奈米碳管的塑性如圖 2-12[45,46]，從石墨烯來解釋此現象，在平面中若位錯環(dislocation ring)改變就會造成 5-7-7-5 成對的缺陷出現，當此一缺陷出現後故可將兩個位錯分別來消除，使位錯可得移動，所以會使奈米碳管不僅具有很高的強度並且具有特別高的塑性。

從電子顯微鏡觀察奈米碳管可發現，當受到很大的彎曲程度時如圖 2-13[47]在截面處產生了很大的扭曲型變，但仍然沒有斷裂，此現象說明了奈米碳管具有優異的柔韌性(flexibility)，也就是說當改變網格結構時不僅可發生彈性型變、塑性型變及釋放應力之作用，故可保持一定的強度而不斷裂，此種特性更適合製作高級複合材料的增強體。

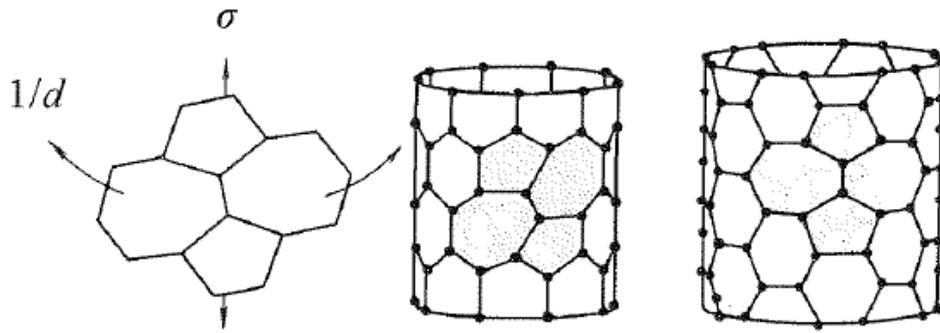
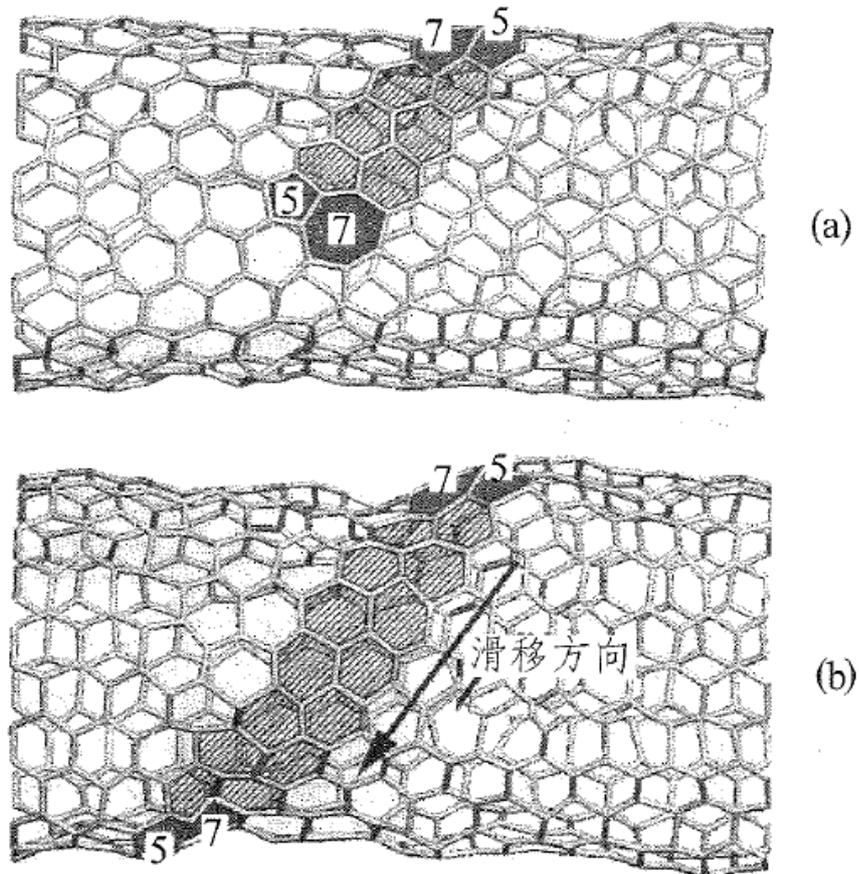


圖 2.10 受應力時之奈米碳管六邊形網格出現 Stone-Wales 5-7-7-5 變形

示意圖 [43,44]



(a)出現 5-7-7-5 變形；(b) 5-7-7-5 變形發生滑移

圖 2.11 奈米碳管軸向受應力發生的塑性變形 [45,46]

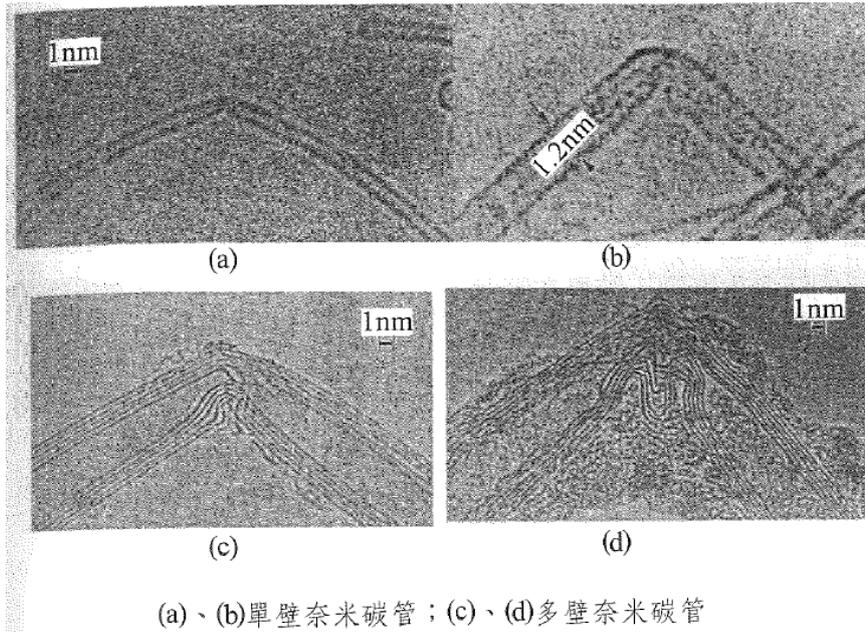


圖 2.12 應力下奈米碳管彎曲和扭曲高解析度透射電子顯微鏡圖

2-3-6 斷裂的理論分析

因奈米碳管之特殊的結構，當受較大應力時會出現塑性變形與斷裂現象，此一特性與一般材料有很大的差異。葉可伯生(B.I Yakobson)等[42,47,48]利用特索夫位能函數(Tersoff potential function)分子動力學，模擬單壁奈米碳管在軸向受一負載(壓縮、拉伸扭曲、彎曲)時，奈米碳管發生形變及斷裂的過程。實驗結果顯示，在拉伸時應力未達臨界點時，奈米碳管中的六角形網格會發生彈性型變，其應力會均勻分布在奈米碳管中，隨著應力的增加網格中會產生 Stone-Wales 型變，若此時停止應力增加或撤出應力，部分的 Stone-Wales 型變會消失，當應力超過臨界點時，此時奈米碳管中會大量出現 Stone-Wales 型變並且造成碳原子產生無序之現象，其中較弱的碳碳鍵因此會開始產生

斷裂使管壁出現孔洞，這些孔洞便是造成奈米碳管斷裂之處如圖 2-14[42]所示。隨著施加的應力又增加，奈米碳管內的碳原子更加劇了無序擴散最終導致奈米碳管產生斷裂。在奈米碳管發生塑性型變之過程，其中壓縮會比拉伸還要更加複雜 [47,49]。思伐斯也伐 (D.Srivastava) 等 [50] 選用了量子化緊束縛分子動力學 (quantum generalized tight binding molecular dynamics, QGTBMD) 研究發現奈米碳管在進行壓縮時，會在壓縮的碳碳鍵部位產生塌陷造成形態上之變化，故而從 SP^2 混成軌域轉變成 SP^3 混成軌域的奈米塑性機製 (mechanism of nanoplasticity) 產生。此轉變之過程與石墨在壓力 150GPa 下從巴基蔥轉變成鑽石很相似如圖 2-15[50]，奈米碳管中的碳碳鍵在 12% 壓縮 (壓力在 153GPa) 會由 SP^2 轉變為 SP^3 混成，由圖 2-15(a~d) 所示在徑向截面的前後兩部位出現塌陷形成不對稱結構變化，當奈米碳管受一應力作用時，其碳原子會產生型變來釋放應力。

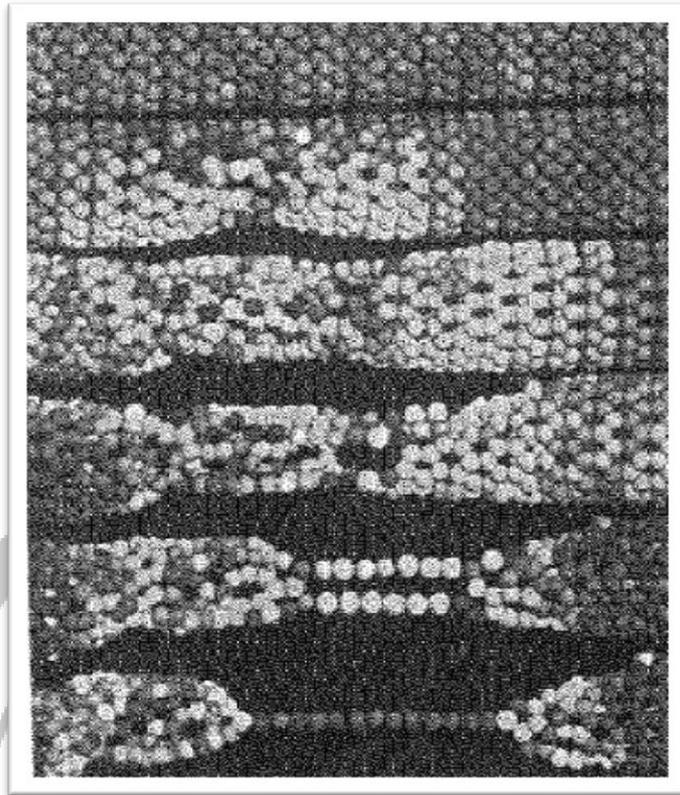
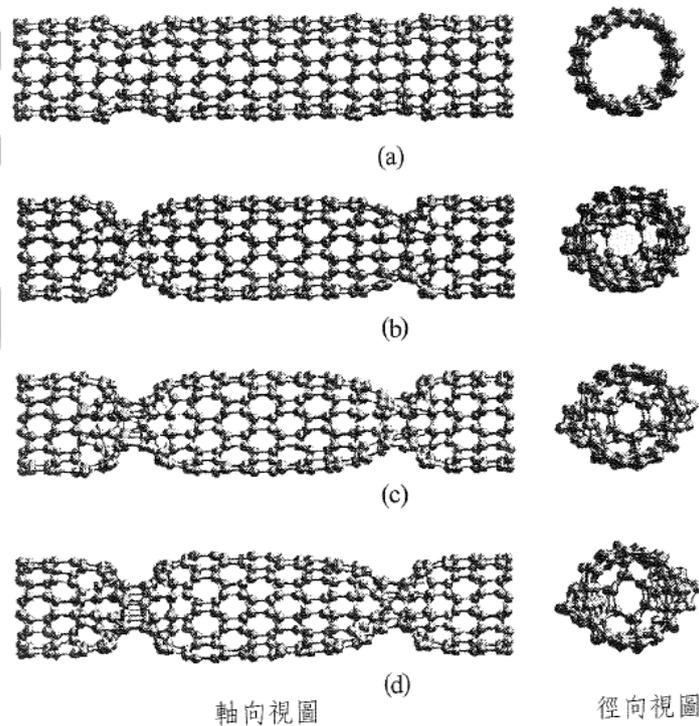


圖 2.13 模擬單壁奈米碳管拉伸斷裂過程[42]



軸向視圖
徑向視圖
(a)變形成核；(b)和(c)在形變部位形成向內塌陷結構；(d)在塌陷部位出現石墨向鑽石結構的轉變

圖 2.14 奈米碳管在 12% 壓縮下發生塑性塌陷四個階段

2-3-7 奈米結構造成的特殊電學性質

管的能隙(禁帶的寬度)隨直徑變化和螺旋結構、無散射彈道輸運(ballistic)、電阻隨磁場變化的阿哈諾夫-伯姆效應(Aharonov-Bohm effect, 簡稱 A-B 效應)、低溫下具有庫倫效應(Coulomb blockade effect)和吸附氣體對能帶結構的影響, 奈米碳管電學性質其中最特別的 5 點。奈米碳管網格及直徑隨著受量子物理的影響會有所不同, 單壁奈米碳管中的電子要從價電帶到導電帶的能隙從接近零(金屬)至 1eV(半導體)變化, 故導電性可為金屬、半金屬、半導體, 因此若改變管中的網格結構及直徑的變化故可改變奈米碳管之傳導性。目前為止尚未發現任何物質可輕易改變能隙大小, 並可在經由參雜改變其電導性質。例如針對多壁奈米碳管利用硼(B)、氮(N)取代碳(C), 故可形成金屬特徵的電子態密度(electron state density)[\[51\]](#), 在單壁奈米碳管中參雜鹼(alkaline)或是鹵素(halogen element)故可增加其導電能力。

在導電材料或半導體中其電子傳導是因受晶格振動(lattice vibration)及雜質散射(impurity scattering)所造成, 而相對也一定會產生一電阻。電場中的電子加速時, 所飛行最遠的距離稱為射程, 若半導體的純度提高或是溫度下降, 電子的射程相對會變長, 特別是經由超晶格(superlattice)的改質, 在高速移動下射程會更遠, 此種長射程的傳輸即所謂彈道傳輸(ballistic transport)。奈米碳管與石墨一樣都是

經由碳原子六方網格所形成，因此在電子傳輸過程中並不會因雜質而引起散射，主要是網格長度比一般原子所形成的網格還要短，故可形成彈道傳輸[52,53]。金屬奈米碳管故可取代目前在傳統電路中的金屬導線，一般的金屬導線的電致遷移(electromigration)是在電子散射區由電流感應導致原子重排及擴散故而會破壞金屬導線，但奈米碳管在一般室溫電子的傳輸類似光子(photon)飛行中無能量損失，故可克服傳統電路中的金屬導線，金屬奈米碳管提供了一個具有力學性能佳及柔曲的電子波導管(electron wave guide)。

2-3-8 單壁奈米碳管電學性質

希斯(A.Thess)[55]採用了四點量測法(four point method)直接量測單根單壁奈米碳管束的電阻，其量測結果顯示電阻率在 $0.34\sim 1.0\mu\Omega\cdot m$ 之間。導電性比單壁奈米碳管還要差，其原因為管束是由單壁奈米奈管所組成的故在量測電阻率時包含了管與管間的接觸電阻(contact resistance)，同時針對壓成薄片之單壁奈米碳管一樣採用了四電量測法，結果顯示電阻率為 $60.0\mu\Omega\cdot m$ [56]。在進行電阻與溫度量測的關係發現，壓成薄片的單壁奈米碳管在溫度 200K 以上電阻會隨著溫度上升而增加，而在溫度 200K 以下溫度下降而電阻反而增加，此現象可能為奈米碳管中的電子弱局域效應所造成的結果。

在低溫電學性質量測時發現，單根單壁奈米碳管具有單電子傳輸

(single electron transport)之特性存在。因單壁奈米碳管與電極構成的系統都很微小，又加上單壁奈米碳管與電極間的接觸電阻大於量子電阻(quantum resistance)同時電極間奈米碳管夠小其所構成的電容 C 也很小，所以一電子系統的能量 e^2/C 大於熱運動的能量 $K_B T$ 。柏克露斯(M.Bockrath)等[57]利用了雷射蒸發法製得直徑為 1.4nm 單壁奈米碳管束並進行量測，觀測到單電子傳輸現象。相對也採用四點量測法，量測經加工後不同區段之單壁奈米碳管的電學性質如圖 2-16 所示[57]，主要量測薄片利用單壁奈米碳管所構成的電路載流段的閘極電壓(gate voltage)及改變直流偏壓時的關係，量測結果發現閘極電壓會隨著管束電荷密度而改變。可藉由單電子傳輸時的量子化能階(quantized energy level)和管束間存在共振隧道效應(resonant tunneling effect)來加以說明。當高溫時， $I-V$ 成直線關係[56]，當溫度低於 10K 時直流偏壓 $V=0$ ，曲線在此時出現一平台是因庫倫阻塞效應(Coulomb blockade effect)所產生，當直流偏壓比奈米碳管中所需的電壓還要低時，管束便會產生單電子傳輸現象。根據圖 2-16 的 $I-V$ 關係來看，當 $V=0$ 時，單電子電荷與能障高度能量一樣故出現了隧道抑制，使單一電子經過隧道效應(tunneling effect)故可在奈米碳管中流動，產生電導隨閘極電壓改變而改變，因此在某些偏壓下此一平台固可抑制及恢復，故而證實了在單壁奈米碳管中確實是單電子傳輸(single electron

transport)現象。

A.F. Morpurgo 等[58]量測了單壁奈米碳管相連鈮(Nb)電極之電導時，發現超導近似效應(superconducting proximity effect)存在，M.Kociak 等[59]量測了單壁奈米碳管束與非金屬超導相連，實驗顯示在低電壓、70Mk 溫度下，當溫度低於 0.55K 時電阻會下降兩個級數，但當磁場大於 1T 或電流大於 $25 \mu\text{A}$ 時，電阻並不會有下降的現象產生，故可推測管束可能具有超導特性。Z.K. Zhang 等[60]利用沸石(zeolite)晶體生長出的單壁奈米碳管在 20K 以下量測，其發現具有超導之特性。

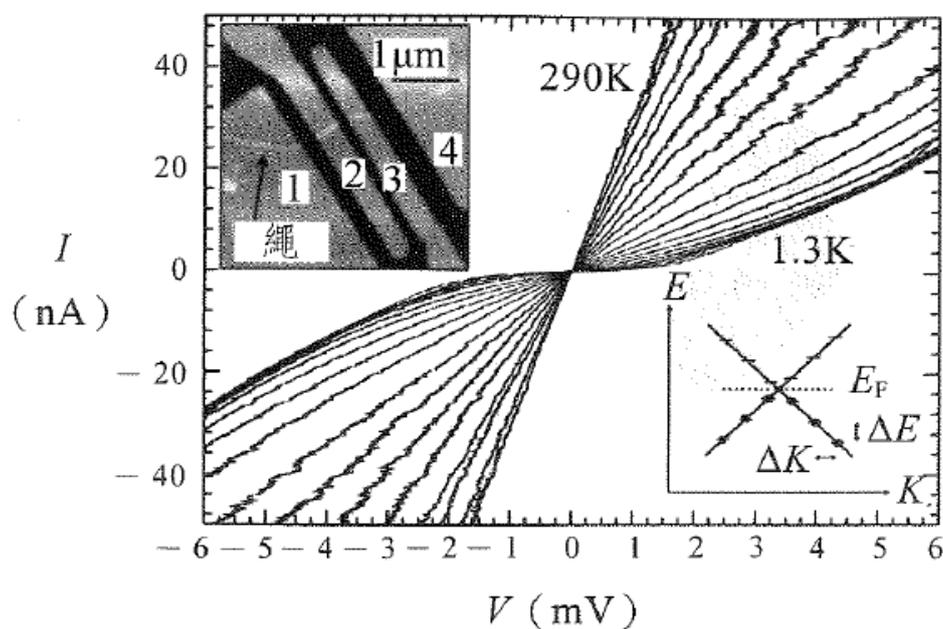


圖 2.15 不同溫度下單壁奈米碳管 I/V 特徵關係[57]

2-3-9 多壁奈米碳管電學性質

T.W. Ebbesen 等[61]利用電弧放電法製作出多壁碳米碳管進行量測，其所測得電阻為 $100 \mu \Omega \cdot m$ 。因多壁奈米碳管管與管之間接觸電阻(contact resistance)較大所以電阻相對會與一般石墨、熱解炭及碳纖維還要大[62]，又因多壁奈米碳管中同時存在奈米顆粒及其他無序結構的雜質這也會使電阻增加。最早量測單根多壁奈米碳管的電阻 L.Langer 等[63]同樣也利用電弧法製得直徑為 20nm 奈米碳管，利用金線當樣品之電極其測量發現電阻與溫度有關，當溫度 $T \leq 30mk$ 時電阻保持不變，當 T 大於 1K 時電阻會隨著溫度上升而下降

兩者關係為 $R = -\ln T (T > 1K)$ 。H.J. Dai 等[64]利用催化熱解法製得多壁奈米碳管直徑為 7~20nm，其中包含了彎曲狀與平直狀的樣品，共量測了六根(兩根為平直，4 根為彎曲)，平直狀直徑分別為 8.5nm 及 13.9nm，電阻分別為 $0.41M\Omega/\mu m$ ， $0.06M\Omega/\mu m$ 電阻率分別為 $19.5 \mu \Omega \cdot m$ ， $7.8 \mu \Omega \cdot m$ 。此量測結果與 L.Langer 等大概一致，因 L.Langer 等未量測室溫下之電阻但其推測在 20nm 碳管室溫下電阻為 $34K\Omega/\mu m$ ，電阻率為 $8 \mu \Omega \cdot m$ 。此結果顯示利用催化熱解法所製之碳管彎曲缺陷較大，故電阻率相對比平直還要大，其電弧法與催熱解法兩者相差不大。

T.W.Ebbesen 等[65]採用電弧法所製得奈米碳管在再經由 $2850^{\circ}C$

高溫處理後可去除碳管中存在的缺陷，利用四點量測法(four point probe)測量電阻，奈米碳管與接觸點之間距離為 $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 量測結果顯示距離在 $1.0\ \mu\text{m}$ 電阻為 $10\text{M}\Omega$ 最大直徑為 10nm ，而直徑在 18.2nm 電阻為最小 $200\ \Omega$ ，其電阻率分別為 $8\text{m}\Omega\cdot\text{m}$ 及 $0.051\ \mu\Omega\cdot\text{m}$ 。量測實驗結果顯示電阻率大小與結構有密切的關係，當中還發現在奈米碳管中不同的部位電阻率(resistivity)和溫度均有關。溫度在小於 200K 時電阻率會隨溫度上升而下降成負溫度效應，此時奈米碳管為半導體特徵，大於 200K 電阻率會隨溫度上升而上升為正溫度效應，呈導體特徵。

2-3-10 奈米碳管應用前景與發展方向

基於以上小節所談論到奈米碳管種種特性，全球已開始探索如何應用在實際商業製品中及量產化。有學者聲稱：「如果把所有在不同領域的應用都寫出來的話，假設富勒烯要寫一頁，而奈米碳管就要用一本書了[66]」。特別在微電子的應用更具有一定的潛力在，奈米碳管的應用大概進行了歸類如表 2.1 所示[16]。

自從 1991 年 Iijima 發現了奈米碳管以來及相關的科學與技術都有明顯的進步，而奈米碳管的應用及合成已成為現在碳質材料研究的熱點和前瞻。目前已可製造大量的單壁及多壁奈米碳管，也可形成管束和管繩或是在基體上形成陣列，在一些理論預測上特殊電學及力學

也都可從實驗數據上得到相關證實，但最為重要的是發展方向要如何進一步的開發實用及廉價的大量製造及控制合成特性的技術。雖然奈米碳管在奈米技術以及巨觀材料上的應用研究，特別在微電子元件、電極材料、奈米材料製造、等都有取得很大的進展，但離實際上應用還有一定的距離在，如何將其實際應用在各個領域上為此重要議題。

尺度範圍	領域	應用
奈米技術	奈米製造技術	掃描探針顯微鏡 (SPM) 的探針 (probe)、奈米類材料的模板、奈米泵、奈米管道、奈米鉗、奈米齒輪和奈米機械的元件等
	電子材料和元件	奈米電晶體、奈米導線、分子級開關、記憶體、微電池電極、微波增幅器等
	生物技術	注射器、生物感測器 (bio sensor)
	醫藥	膠囊 (藥物包在其中並在有機體內輸運及放出)
	化學	奈米化學、奈米反應器、化學感測器等
巨觀材料	複合材料	增強樹脂、金屬、陶瓷和炭的複合材料、導電性複合材料、電磁遮罩材料，吸波材料等
	電極材料	電雙層電容 (超級電容)、鋰離子電池電極等
	電子源	場發射型電子源、平板顯示器、高壓螢光燈
	能源	氣態或電化學儲氫 (electrochemical storage of hydrogen) 的材料
	化學	催化劑及其載體、有機化學原料

表 2-1CNTs 應用領域[16]

2-4 奈米碳管的獨特熱傳導現象

早在 18 世紀傅立葉(Jean Baptiste Joseph Fourier,1768-1830)就發現了傅立葉熱傳導定律，使我們對固體的熱傳導現象有進一步的認識。

此定律是說當一固體尺度不到聲子平均自由路徑，是無法觀測到傅立葉熱傳導現象，傅立葉又說熱傳導系數與材料的幾何形狀無關但與微觀的幾何形狀相關。奈米碳管的熱傳導系數和一般的材料不一樣，此系數是沒有辦法被決定的。在一維的奈米碳管中其熱傳導系數會隨著長度增加而增加，若其量測大於 200nm 之奈米碳管理論預測熱傳導系數會大於鑽石 10 倍，礙於技術目前只能量測 20nm 的奈米碳管。另一特點是在量測熱傳導系數時，當奈米碳管如何彎曲對熱傳導來說是不會改變此一系數，更受到注目的是奈米碳管具有非對稱的熱傳導現象，只能從比較重的一端讓熱流到較輕的一端而無法從輕的一端流回重的那一端。

奈米碳管是由碳原子中 sp^2 混成為主，在混合中也具有 sp^3 的理想結構，因此必然具有石墨極優異的本徵特性，如耐熱、耐熱衝擊、導熱佳等。一般在長度大於 10nm 之奈米碳管，其導熱系數(thermal Conductivity)大於 $2800W/m \cdot K$ [67]，與鑽石或藍寶石具有相同的導熱能力。在理論預測顯示室溫下熱導可高達 $6000W/m \cdot K$ 。 [68]。石墨因單晶故具有高度各向異性，其 c 軸方向熱膨脹系數較大(thermal expansion coefficient)，a 軸方向很小，在常溫下可為負值 [69]。奈米碳管因受幾何形狀得限制，垂直於管軸之熱膨脹系數為零。

2-5 巴克紙

2-5-1 巴克紙簡介

奈米碳管即便身具眾多優異的物理性質及特殊的結構，但因身為微尺度之材料在其應用於巨觀的日常生活上存在著一定門檻。如何有效的運用奈米碳管於宏觀的尺度下為一大挑戰，於 1998 年 Smalley 研究團隊[70]將單壁奈米碳管經過純化後過濾於濾紙上並將其取下為黑色薄膜之塊材如圖 2-17，稱為巴克紙(Buckypaper)。

巴克紙是由 CNTs 糾結團聚於一表面上，不限單壁或多壁奈米碳管都可構成之薄膜塊材，1998 年此一材料的出現使其漸漸轉為具有巨觀性質的薄膜塊材-巴克紙為研究重點之一。奈米碳管因具有優異的熱、電、力、磁及特殊結構，但此上述之優點為單根奈米碳管或 CNTs bundle，故將於應用在巨觀的日常生活上而不失其極佳之特性具有一定困難度，故藉由真空過濾法將 CNTs 製成片狀薄膜之塊材，將微觀放大至巨觀上並加以運用。

2-5-2 巴克紙的製造

奈米碳管因為尺度的關係往往無法有效的應用及商品化，為了使該材料能發揮極大的作用。Smalley 等製造出第一張 B.P。佛羅里達州

立大學的複合材料中心[71]將此 B.P 發揚至各領域，根據該中心相關研究指出製造 B.P 主要可分為兩大系統；過濾及懸浮系統，因奈米碳管之間存在著凡德瓦力並糾結團聚。為消除此一現象，首先將粉末加至純水中並加入介面活性劑，使該活性劑包覆於奈米碳管，並利用超音波破碎具有較弱之凡德瓦力，使能完整分散於水溶液中，如圖 2-18。再將含有奈米碳管的水溶液利用真空吸力抽至放有濾紙的濾頭此時奈米碳管便會沉積於濾紙上，故製得 B.P，如圖 2-17。2004 年 Yeh[72]將不同的介面活性劑(Triton X-100、SDS、NaDDBS)分別加入奈米碳管中，實驗結果所示加入 Triton X-100 具有最佳的分散性。2005 年 Muramatsu[73]以 DWCNTs 為主，製造過程並無添加任何介面活性劑，故得具有極高的可撓性不易產生破碎之現象。2006 年 Ji[74]利用機械 PUMP 來製造 B.P 如圖 2-19，故可大幅提升效能。

另外在 B.P 的製造過程中，隨著奈米碳管在表面的排列方式可分為隨機無序的排列(Random)及有序的排列(Alignment)如圖 2-20 為有序的 B.P，美國弗羅里達州立大學 Kadambala Ravishankar 等[75,76]利用 National Magnetic Field Laboratory (NHMFL)這種高強度的磁場來製備 Alignment 之巴克紙，其研究發現當磁場強度的範圍稍加縮減，亦可達到 Alignment 之效果，其所產出的巴克紙，經由 SEM 的觀察得知有明顯的排列情形如圖 2-21。

2-5-3 巴克紙的應用

2004 年 Vohrer[77] 等人，將 B.P 使用在人造肌肉開發上，並提出一種全新實驗方法分析出 B.P 電機械性質，所量測到的驅動位移約在 $1\mu\text{m}$ 以下，2005 年 Tsal[78] 對 B.P 驅動裝置特性製作一系列的分析，文中提出電壓、表面積與電解液的選用是影響 B.P 驅動裝置變形量的最大因素。

應用途徑分類如下：有機二極體[79]、微型天線系統[80,81]、場致發射[82,83]、燃料電池[84,85,86]、氣體過濾元件[87]等。

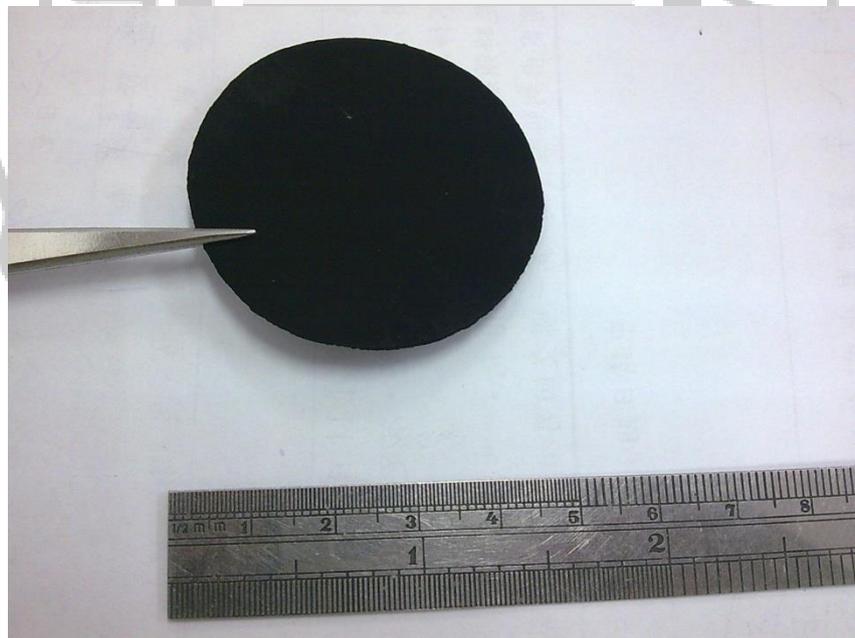


圖 2.16 巴克紙

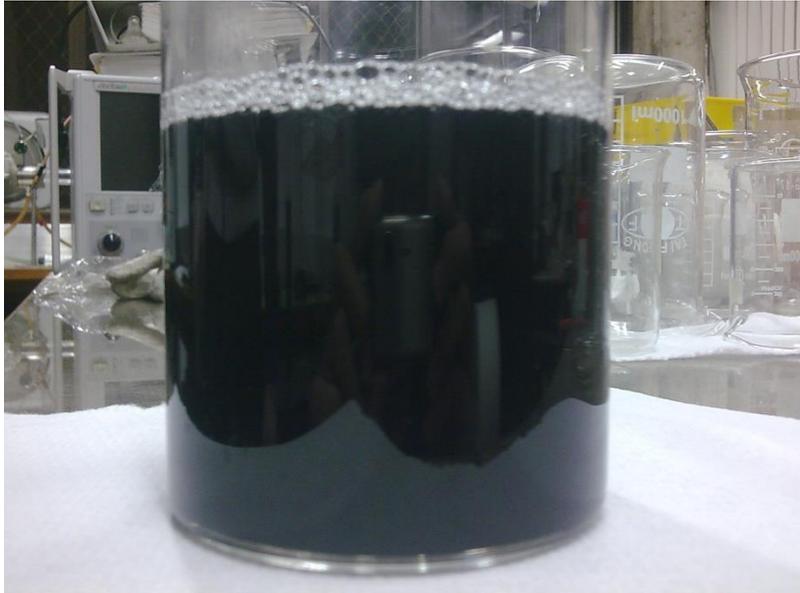


圖 2.17 MWCNTs 水溶液



圖 2.18 機械 PUMP 過濾裝置



圖 2.19 Alignment 形式的巴克紙表面

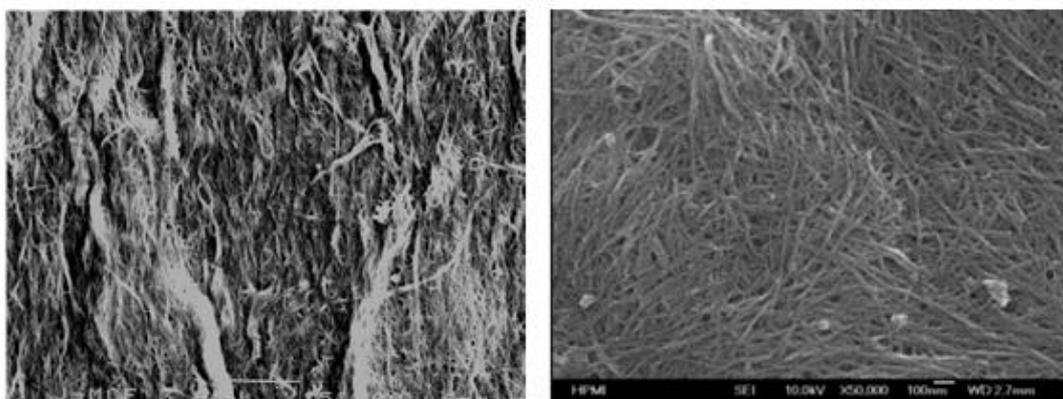


圖 2.20 SEM 下 Alignment Buckypaper & Random Buckypaper

第3章熱電效應基礎理論

3-1前言

廢熱的回收利用有很多種型態，常見的有熱水及熱氣。本研究探討熱電效應，也就是熱電之間的一種轉換，早在 1822 年 Seebeck 就發現當兩種不同之金屬線的兩端相接再一起，若兩接點間存在溫差時便會產生電位差。1934 年 Peltier 則發現若於兩種不同金屬接合成的線路上通上電流，其中一個接點會放熱，而另外一接點會吸熱，此一現象即為熱電致冷器(Thermoelectric cooler)之工作原理。此一現象被廣泛的應用在溫度的量測，即為熱電偶(Thermal couples)當兩條耦合在一起且不同性質的電線，若兩接點在溫度不同情況下即會產生電位差，由此校正成溫度的量測；致冷可應用在小冰箱及電子晶片得冷卻上。因材料的因素，其轉換效率並沒有很高，因此，致冷及熱電產生器(Thermoelectric generator, TEG)的應用一直侷限在特定的用途，如太空船利用同位素放射性的熱電產生器(Radio isotope thermoelectric generator)提供電力，而無法普遍化。因奈米科技的發展，在理論與實驗上都均有突破性的進展。更重要的是和傳統技術比較，熱電轉換技術具有如下之優點：高可靠度(>250,000 小時)、無噪音、無須壓縮

冷媒、質輕不占空間、無機械震動、符合環保概念。

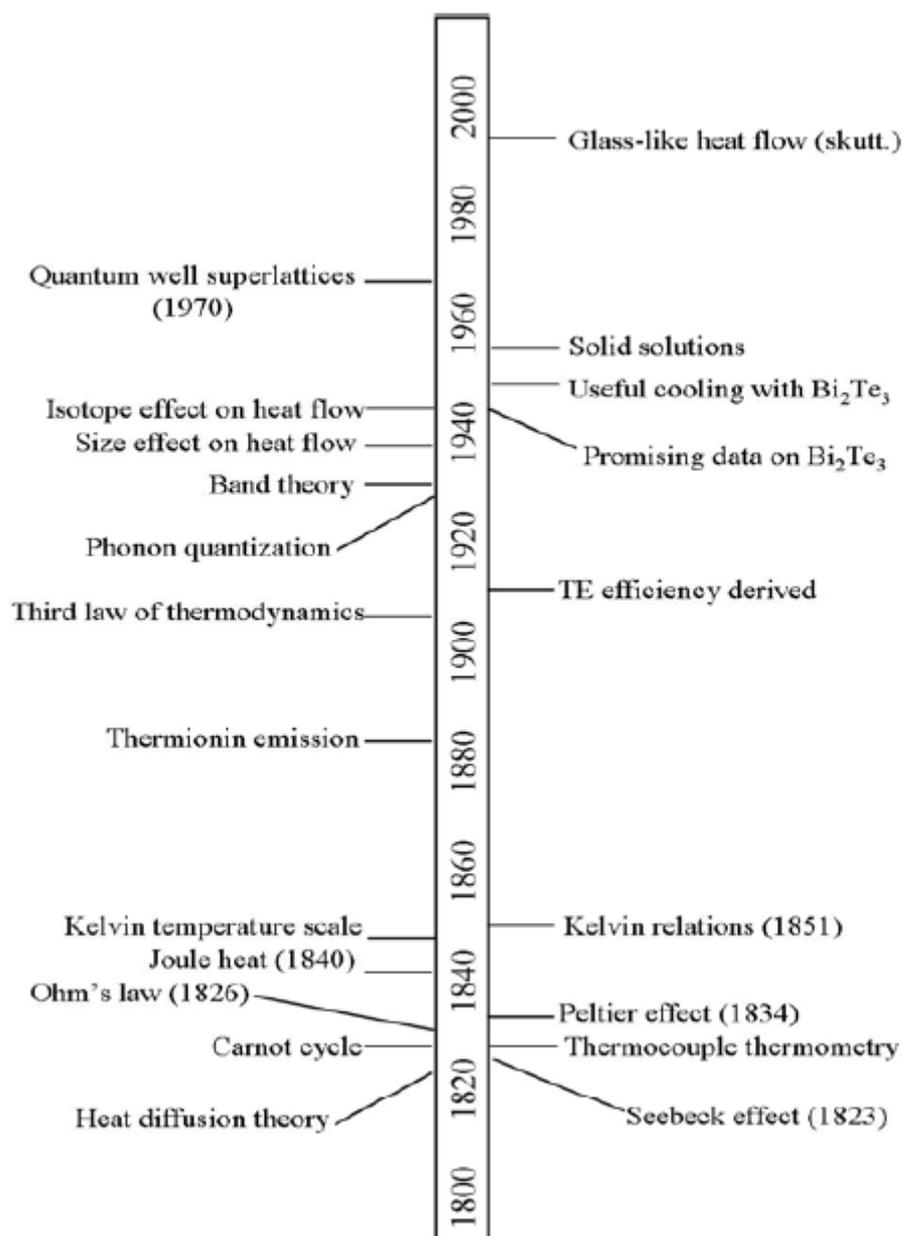


圖 3.1 熱電現象發展史[88]

3-1-1 熱電效應

所謂熱電效應(Thermoelectric effect)，是指當受熱物體中的電子(洞)，隨著溫度梯度由高溫區往低溫區移動時，所產生電流或電荷堆

積的一種現象。熱電流的方向與溫度梯度的方向相反，愈熱的那一端得到愈多的能量來產生熱電子，此時所存在的場稱為熱電場 (Thermoelectric field)[89]。當通過直流電時，具熱電能量轉換特性的材料將可產生致冷功能，稱之為熱電致冷。由於半導體材料具有較佳的熱電能量轉化特性，因此實用的熱電致冷裝置是由致冷效率較高的半導體材料所構成的。

3-1-2 熱電現象

西元 1823 年由德國物理學家 Seebeck 在烤麵包時所察覺。當時他將指南針放置在由兩種不同導體所組成的封閉迴路旁，同時在其中的一端接點處以烤爐加熱，而見到指針出現偏轉的現象。此處磁針的偏轉是由熱生電所致，稱為 Seebeck 效應如圖 3.1.B[90]。即為熱電產生器 (Thermoelectric generator) 及熱偶器 (Thermoelectric couple) 之工作原理如圖 3.2。1834 年法國實驗科學家 Peltier 則發現了 Seebeck 的逆效應，假設通直流電於 A、B 兩種不同的金屬所組成的封閉迴路中，若兩接點間產生溫度差，故稱為 Peltier 效應如圖 3.1.A[91]，即熱電致冷器 (Thermoelectric cooler) 故利用該原理。1856 年愛爾蘭物理學家 Thomson 結合了 Seebeck 系數與 Peltier 系數之關係，預測了第三熱電效應的存在，當一電流通過溫度不均的導體時，此一導體會吸收或釋放出一定的熱量，反之，當導體兩端有溫差存在時故會產生電位差稱

為 Thomson 效應如圖 3.3[92]。

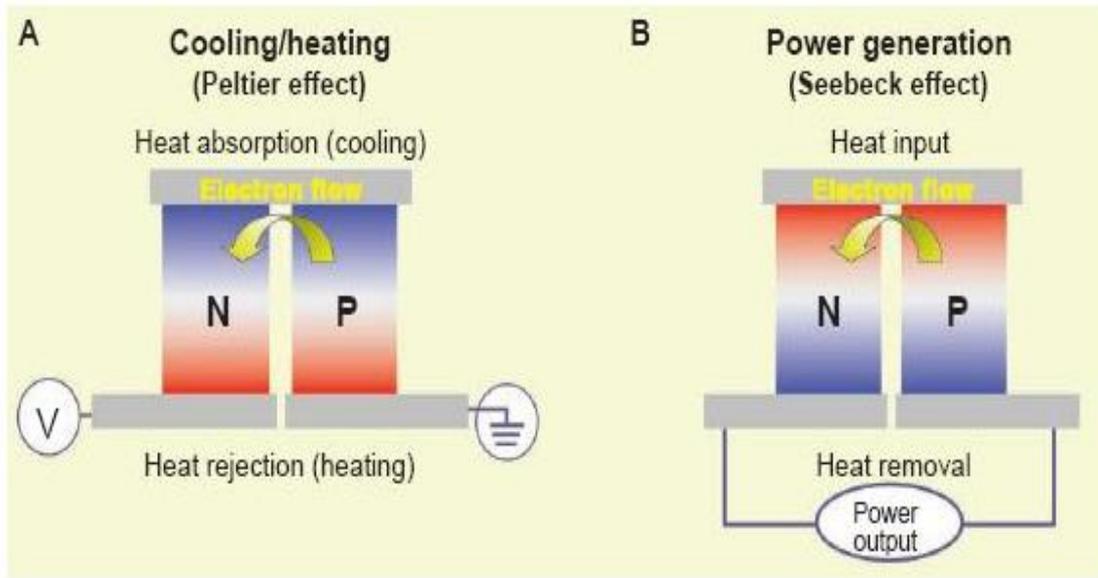


圖 3.2 Peltier effect 與 Seebeck effect 示意圖 [89,90]

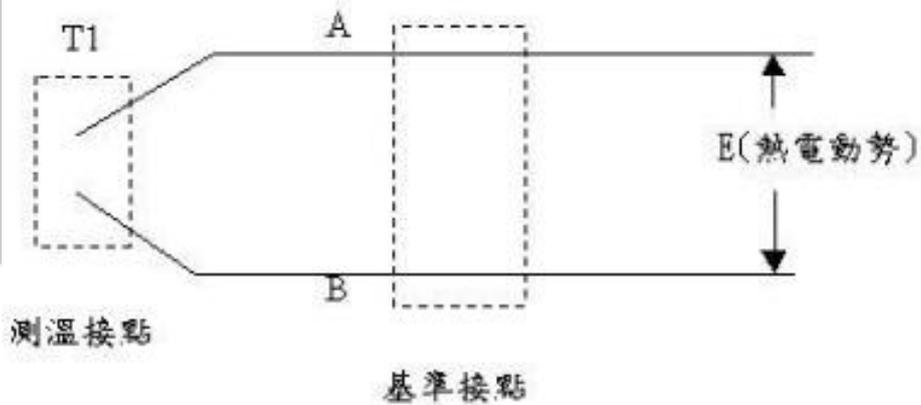


圖 3.3 熱偶器原理示意圖

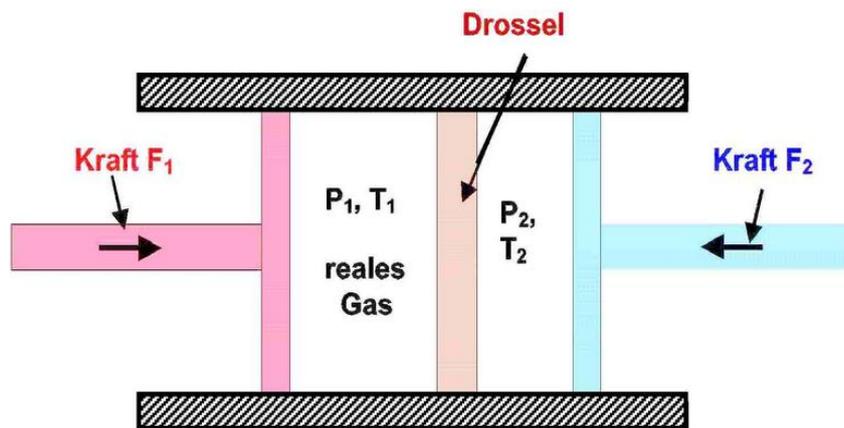


圖 3.4 Thomson effect 示意圖[92]

3-2 熱電優質(法一)[93][94][95]

影響熱電元件的效應主要三大因素：(1)熱電材料的 Seebeck 系數；(2)導電系數 σ ；(3)導熱系數 K 。因此若要提升熱電元件的品質，第 1 項熱電材料的 Seebeck 系數越大越好，第 2 項的導電系數必須高以減少內電阻，第 3 項導熱系數必須要低以避免過度散熱。這三個特性可以很方便的以一無因次之 ZT 優值表示(Figure of merit,FOM)表示：

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{K} \quad (3-1)$$

一般常見熱電元件的 ZT 值均小於 1，它和使用的熱電材料、元件的設計息息相關，而實際的熱電轉換效率僅約 5%，因此應用層面不大。近年來理論及材料製程均有突破，再加上奈米技術的成長，使 $ZT \geq 3$ 的熱電效應已經在實驗室實現。

3-2-1 熱電優質(法二)

半導體制冷器的重要參數為 ZT 值、最大制冷溫差及響應時間，本次研究利用了一種可以同時量測此三種參數的瞬態方法，利用電流脈衝產生器及數據採集卡組成的簡單測試系統測得制冷器在小電流下的電阻電壓及 Seebeck 電壓，經過這兩個電壓故可推導出 ZT 值、最大制冷溫差及響應時間。此種方法為非接觸式的量測，準確性高，

可用於薄膜熱電材料測試。

熱電制冷器之原理為根據 Peltier effect，即利用直流電流引起半導體材料中的熱量傳輸，製成的一種簡單方便的新型制冷器。結構簡單、無磨損、可靠性好、無噪聲等，只要接上電源即可迅速制冷，電流反向即可迅速制熱，熱電制冷器的最大制冷溫差和效率皆用 ZT 值來判定好壞， $ZT=S^2\sigma T/\beta$ 其中 S 為 Seebeck 係數、 σ 為導電率、 β 為熱導率、T 為絕對溫度。最大制冷溫差與 ZT 值的關係可表示為[96]：

$$\Delta T_{max}=0.5ZT^2 \quad (3-2)$$

ZT 值與熱電制冷器效率的關係可表示為：

$$COP_{max}=\frac{T_1[(1+ZT)^{1/2}-T_1/T_2]}{(T_2-T_1)[(1+ZT)^{1/2}+1]} \quad (3-3)$$

其中 COP_{max} 為制冷器可達最高能量轉換效率， T_1 為冷端溫度， T_2 為熱端溫度，ZT 值越高熱電制冷器的效率就越高，目前制冷器的 ZT 值不大於 1。當 ZT 值達到 4 時熱電制冷器的效率與壓縮機式制冷器的效率相當[97]。通常半導體制冷器的性能用熱電偶、熱敏電阻、二級管溫度傳感器或晶體管溫度傳感器測試，但這些測試方法有如下缺點：

(1) 使用前必須標定，操作過程耗時長。[98]

(2) 裝置複雜，需要探測器與被測物體接觸，制冷器的溫度會受到探測器溫度影響結果誤差大。[99]

本次所利用一種半導體制冷器測試的瞬間方法，與現有測試方法

相比較這種方法的優點為：操作過程耗時短，測試時間大於制冷器響應時間可大幅縮短半導體制冷器可靠性測試的周期，裝置簡單，探測器不需要與被測物體接觸並可準確預測薄膜熱電器的性能。

3-2-2 實驗原理與計算公式推導

制冷器通入電流後，冷端與熱端溫差 ΔT 從零增加至穩定值 ΔT_{max} 的時間稱為制冷響應時間，響應時間等於熱擴散所耗費時間[100]可用公式 $t=d^2/D$ 估算，其中 d 為冷端到熱短之距離， D 為熱電材料的熱擴散係數。對於一般半導體制冷器， d 為2mm以上，響應時間為數十秒。

熱電制冷器兩端電壓為 Seebeck 電壓 V_S 與電阻電壓 V_R 之和。Seebeck 電壓 $V_S=S\Delta T(t)$ ，其中 S 稱為 Seebeck 係數， $t=0$ 時，溫差為零， $V_S=0$ ；隨著溫差增大， V_S 增大；當 t 大於等於響應時間，溫差上升到最大值 ΔT_{max} 並保持穩定， V_S 相對也達到並保持穩定值即 $S\Delta T_{max}$ 。電阻電壓 $V_R=IR$ ，用歐姆定律來計算， I 為電流強度， R 為制冷器電阻，電阻電壓在通電的瞬間值達到穩定值。熱電制冷器兩端電壓降可表示為：

$$V(t,I) = IR + S\Delta T(t) \quad (3-4)$$

制冷器上的電壓降隨時間變化得曲線(V - T 曲線)如圖 3-4 電壓降再通電瞬間上升到一轉折點，然後經過一段弧線過渡到達頂部水平線，電

阻電壓 V_R 為零點上升沿轉折點的垂直距離，Seebeck 電壓 V_s 為弧線的垂直高度，響應時間為弧線的水平長度。制冷器在通電時有焦耳熱產生，未了避免熱量累增造成工作溫度升高，熱端應與散熱器連接。周圍空氣流動也造成制冷器的工作溫度產生波動，所以測試時還要注意減少空氣流動。

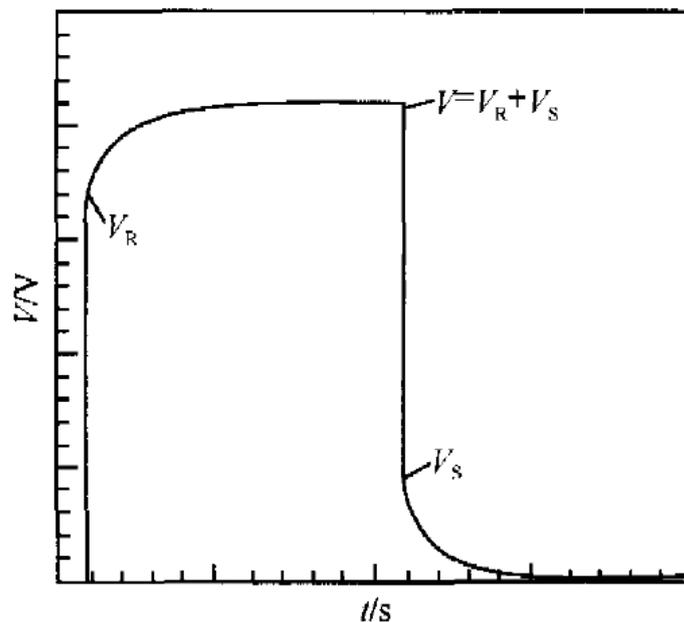


圖 3.5 制冷器瞬態響應曲線示意圖

3-2-3ZT 值計算公式推導

有了散熱穩定制冷器工作溫度時，電流由冷端抽至熱端之熱流可表示[101]：

$$Q = STI - \frac{1}{2}I^2R - \frac{\beta A}{d}\Delta T \quad (3-4)$$

上式由三項組成，第一項表示 Peltier effect 形成的熱流，S 為 Seebeck 係數，T 為絕對溫度，I 為電流；第二項表示電流流過電阻為 R 的制

冷器時產生的焦耳熱；第三項表示以熱端到冷端的熱傳遞， β 為熱導率， A 為制冷器橫截面積， d 為熱端到冷端的距離。因為熱電材料的電阻較小，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，

如此熱流公式可簡化成：

$$Q = STI - \frac{\beta A}{d} \Delta T \text{ 當溫差 } \Delta T \text{ 穩定時, } Q = 0 [102], \text{ 所以:} \quad (3-5)$$

$$STI = \frac{\beta A}{d} \Delta T \quad (3-6)$$

經整理後可得：

$$\Delta T = \frac{STId}{\beta A} \quad (3-7)$$

Seebeck 電壓：

$$V_s = S \Delta T = \frac{S^2 T I d}{\beta A} \quad (3-8)$$

將 $ZT = S^2 \sigma T / \beta$ 代入(3-8)式中：

$$V_s = \frac{S^2 T I d}{\beta A} = \frac{S^2 \sigma T}{\beta} \times \frac{I d}{A \sigma} = ZT \times V_R \quad (3-9)$$

得到 ZT 值的計算公式：

$$ZT = \frac{V_s}{V_R} \quad (3-10)$$

測試時熱端應與散熱端連接，以減少溫度波動。測試電流值應設定為最大溫差對應的電流 $1/50$ ，以保證焦耳熱為零的假設條件成立。用瞬態響應方法測試電阻電壓及 Seebeck 電壓 V_s 之數值，在代入(10)式即可求出 ZT 值。

3-2-4 運轉效率 [94]

熱電裝置可以用在發電及致冷，其運轉效率和 ZT 值及熱冷端的溫度有關。發電裝置的效率有如引擎，可表示如下：

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left[\frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{(1 + ZT)^{1/2} + T_C/T_H} \right] \quad (3-11)$$

式中 T_H 為熱電元件的高溫端， T_C 為熱電元件的低溫端，而 $(T_H - T_C)/T_H$ 正是卡諾引擎(Carnot engine)的效率，中括符內則為總稱為卡諾效率的分數(Fraction of Carnot Efficiency, FCE)，如圖 3-4 顯示 FCE 值與 ZT 值在 $T_C = 50^\circ\text{C}$ 及不同 T_C/T_H 值之下關係。由圖可知，如果在一般 $T_C/T_H > 0.3$ 的狀況下，想要達到 50% 的 FCE 值，則 ZT 值約須達到 10.0。此為一搖遠的目標，需有待更多的努力與研發，但並非遙不可及。此外，實際的運轉效率還須乘上 $[(T_H - T_C)/T_H]$ ，故整體的效率為 35%，相當於一般的內燃機引擎的效率，此一系列之數率為熱電元件所追求之目標。在致冷裝置的效率比發電裝置還要差，因為存在著導熱的問題，而且在低溫下的 ZT 值相對較小。製冷裝置的效率一般以運轉係數(Coefficient of Performance, COP)表示，此一數據為致冷功率(Q_C)及通電功率(W)之比，可由下式表示：

$$\text{COP} = \frac{Q_c}{W} = \frac{T_c}{T_H - T_c} \left[\frac{(1+ZT)^{1/2} - T_H/T_c}{(1+ZT)^{1/2} + 1} \right] \quad (3-12)$$

同樣的，式中 $T_c/(T_H - T_c)$ 為一理想的致冷卡諾運轉系數，中括符內亦相當於致冷的卡諾效率分數(Fraction of Carnot Efficiency, FCE)，如圖 3-5 所示。與熱電發電一樣，想要達到 50% 的 FCE 值，則 ZT 值約為 10.0。運轉系數實際意義如下說明，假設熱電致冷器的 COP=0.5，所需要的致冷功率為 100W，電源供應器消耗的電力是 200W，則散熱器所排放的熱量為 300W。若 COP=1.0 時，則 100W 的致冷功率僅需消耗 100W 的電力，故散熱器所排放熱量為 200W。所以 COP 數值愈高時，散熱器所排放熱量愈小，相對電源供應器也愈小，如圖 3-6 所示， I_{max} 為在最大溫差 DT_{max} 之下的輸入電流。

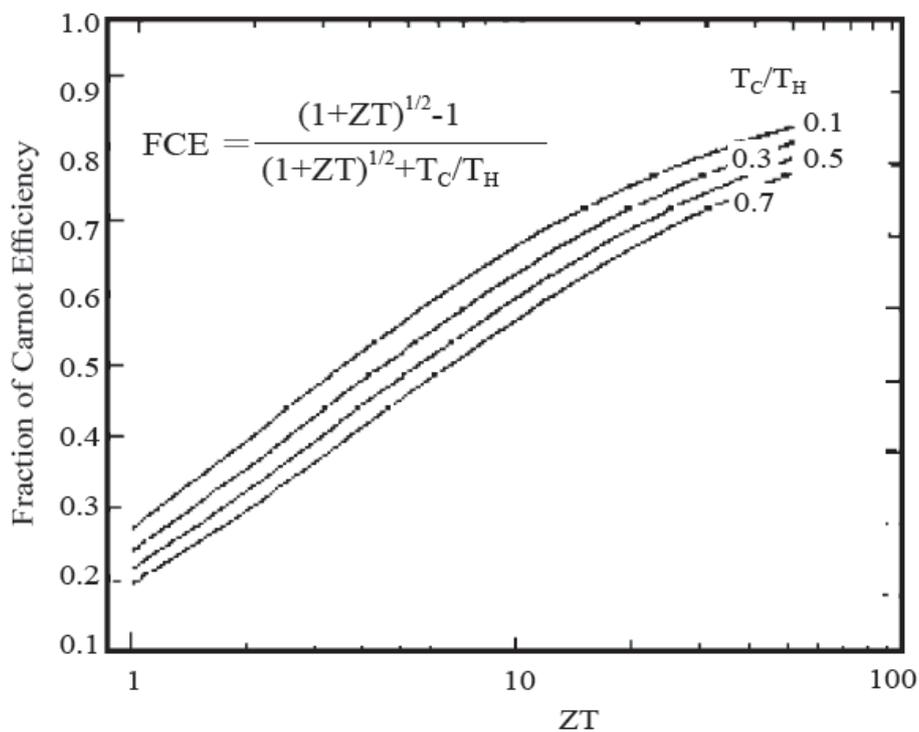


圖 3.6 熱電發電效率與 ZT 值的關係

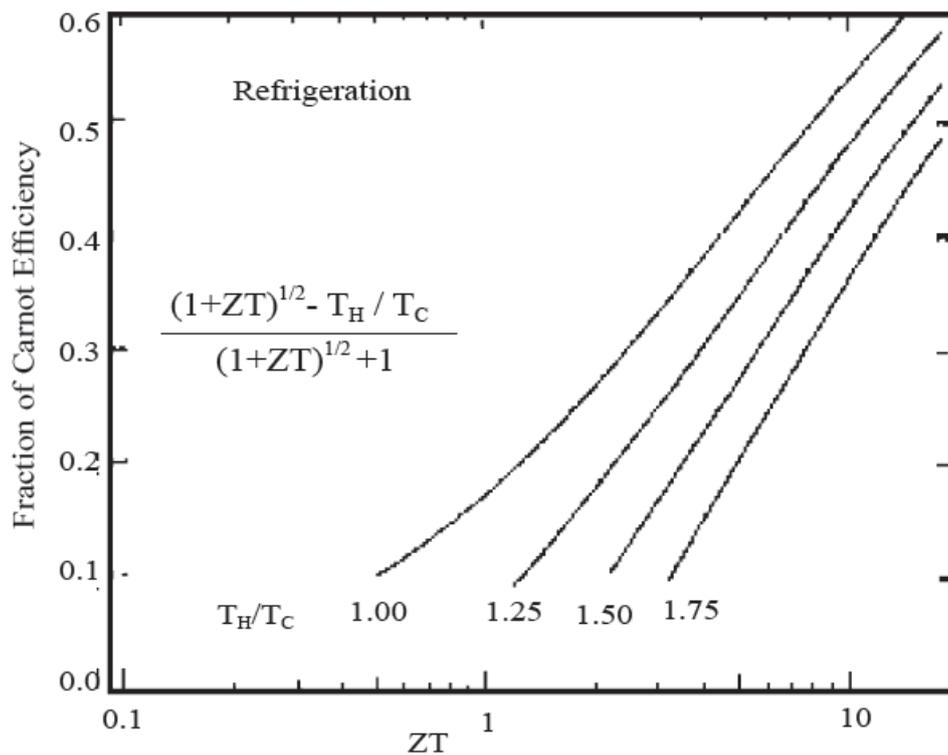


圖 3.7 熱電致冷 FCE 值與 ZT 值及溫度的關係

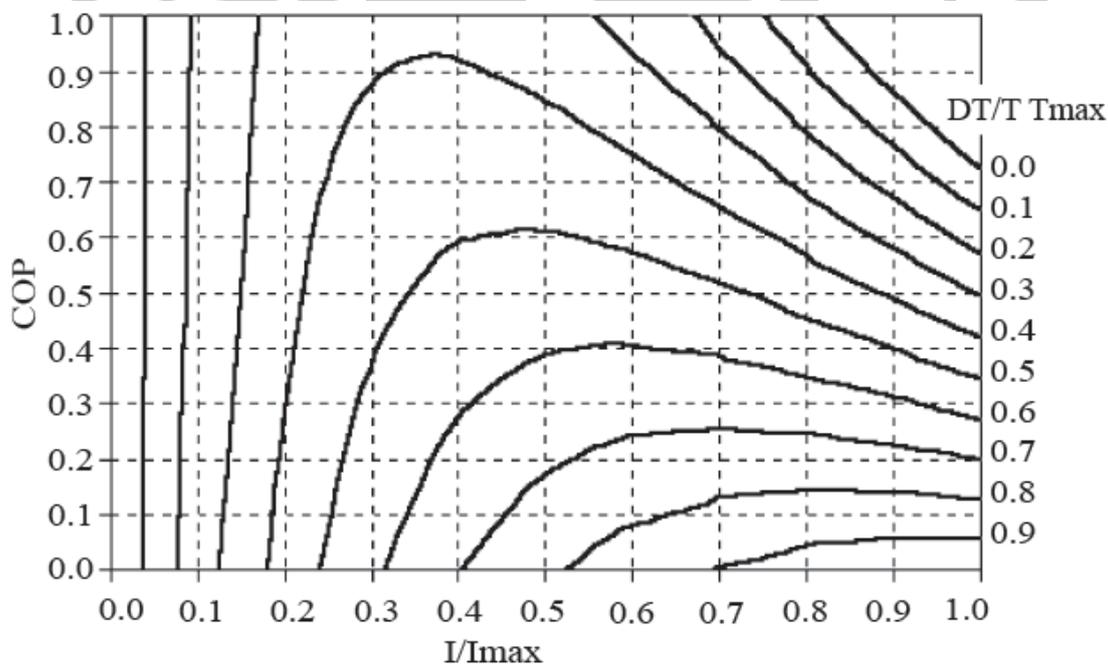


圖 3.8 運轉系數與輸入電流及冷熱溫差之關係

3-2-5熱電材料[94]

在 1940 年代之前，熱電材料的應用僅於熱電偶量測溫度上，使用的材料僅只有金屬與合金，其 Seebeck 系數為 $10\mu\text{V/K}$ 的範圍，僅適用在溫度訊號的量測。1930 年代研究半導體的 Seebeck 系數發現可高達 $100\mu\text{V/K}$ ，而在 1949 年俄羅斯的 A.F.Loffe 發表了半導體熱電效應理論，因此在 1950 年之後引起了研發熱潮。

要找出一種高 ZT 值的材料並不容易，因為影響 ZT 值的三個重要系數為 Seebeck 系數、導電系數 σ 、導熱系數 K，此三種系數並非各自獨立，也無法固定其中一項而不涉及其他項。在一般的固體材料若增加 S 系數時，相對會降低 σ 系數，而增加 σ 系數，反而同時也增加了導熱系數 K，常用的熱電材料 BiTe、PbTe 及 SiGe 系列 ZT 值在 300K 可達 1.0。1992 年美國噴射推進實驗室(Jet Propulsion Laboratory) 提出了利用方鈷礦(Skutterudite)化合物為熱電材料，它的基本化合物為 MX_3 ， $\text{M}=\text{Co}、\text{Rh}、\text{Ni}$ ， $\text{X}=\text{P}、\text{As}、\text{Sb}$ ，其結構中包含了兩個空穴(Cage)，此材料的優點為導電性良好、Co 及 Sb 便宜、易於合成、不具毒性，並且當填入烯土元素的空穴可引起聲子的散射，增加熱導的阻力，該材料在 900K 時 ZT 值為 1.35。密西根州立大學的 Ctirad Uher 及 Telluex 公司的 Kannewurf 根據能帶結構，共同提出了一系列的新材料： $\text{A}_m\text{B}_n\text{M}_m\text{X}_{2m+n}$ ($\text{A}=\text{K}$ ， $\text{B}=\text{Pb},\text{Sn}$ ； $\text{M}=\text{Bi},\text{Sb}$ ； $\text{X}=\text{S},\text{Se},\text{Te}$)此

一材料特別適用於常溫下的致冷，其中以塊材 $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{1.3}$ 在常溫下 ZT 值為 1.0，而在 $\text{A}_g\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 該系列 ZT 值為 2.2。由於傳統材料上不能單獨的提升 S、K 及 σ 值，為了使該三種物理系數可獨立而不相互影響，開發新的熱電材料就必須有所突破。隨著奈米科技的進展，在這過程中發現了量子約束(Quantum confinement)效應，因此打開了新的熱電材料思考方向。其中以二維的量子井(Quantum well)為概念，亦即在一低能隙(Band gap)半導體奈米薄層之兩面夾以高能隙材料，也就是說如果奈米薄層的厚度小於帶電粒子的德布雷波長(de Broglie wavelength)，而且和夾層能隙之差距夠大，則所有帶電粒子將會被限制在二維量子井內活動，電子在該量子井中能隙就會增加，則費米能階(Fermi energy level)的態密度就會增加，因費米電子主導熱電效應，故會使 Seebeck 系數增加。在此量子井中電子只有少數會因隧道效應(Tunneling effect)穿透散失，所以 σ 導電系數不會減少，而在導熱系數 K 因而減少，因為聲子的波長遠大於量子井的範圍，會因穿透而散失，由此可知量子約束效應確實會讓 ZT 值提升。

該概念應用於二維材料中的 Si/Ge、 $\text{B}_4\text{C}/\text{B}_9\text{C}$ 、GaAs/AlAs 系列及一維量子線(Quantum wire)的 Bi/ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 系列和零維量子點(Quantum dot)的 $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 系列，如圖 3-7 所示 Bi 元素的基本特性有利於提高 ZT 值。

另一種的思考方向為具有短間距週期的超晶格(Short-period superlattice,SPSL)，或簡稱為超晶格(superlattice)，在奈米厚度的薄膜交互疊合有如量子井，只是疊層材料間之能隙很小，所謂超晶格基本概念就是利用聲子阻隔(Phonon blocking)使導熱系數 K 降低，由於薄膜介面之不匹配，故會使聲子在介面因散射而大幅損失導熱能力，而電子可穿透並不受影響故而增加 ZT 值。美國麻省理工學院的 Gang Chen 提出了奈米複合材料的構想，利用聲子對奈米粒子的散射機制來減少導熱系數。他把矽奈米粒子參入鍺中可以有效的降低導熱系數。如圖 3-8 所示在已知的塊材、超晶格、量子井中 ZT 值都具有相當的實用性故可應用在家庭冰箱上。

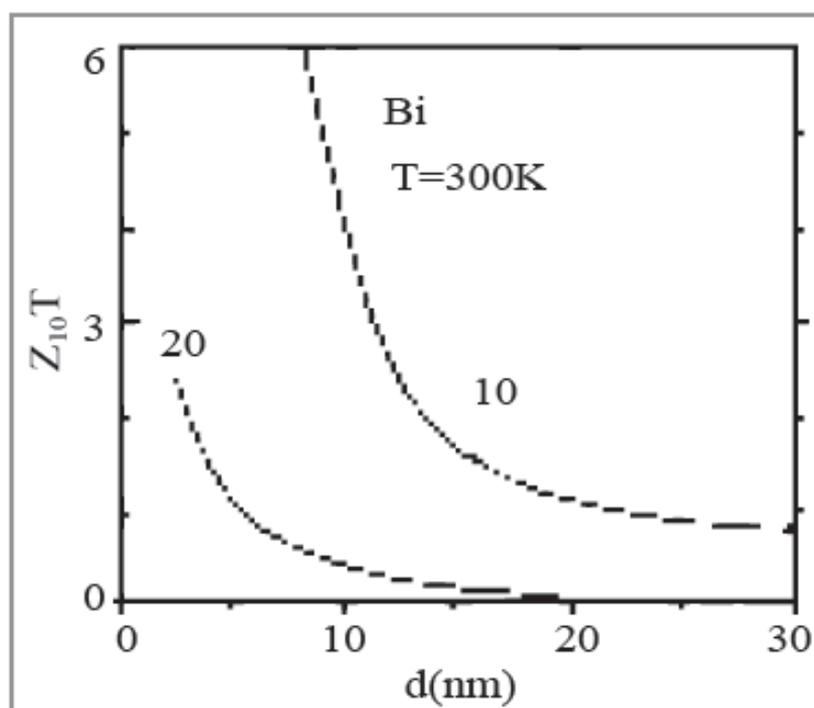


圖 3.9 Bi 之 ZT 值及奈米尺寸的關係

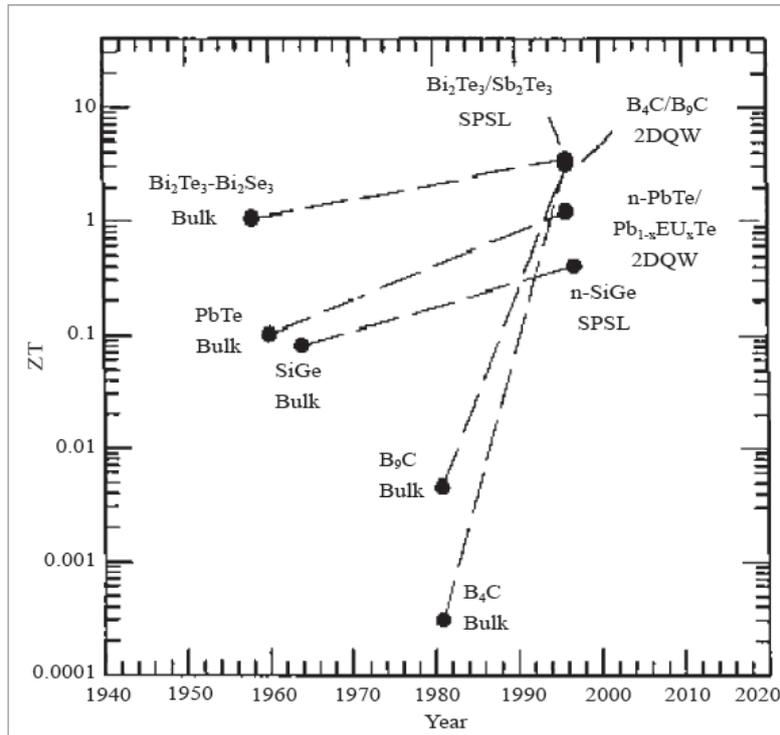


圖 3.10 已知塊材、超晶格及量子井等熱電材料 ZT 值

3-2-6 熱導度 (Thermal Conductivity)

熱導最主要是經由載子與晶格聲子 (lattice phonon) 兩個部分所貢獻可表示為：

$$K = K_{ph} + K_{el} \quad (3-13)$$

其中 K_{ph} 為晶格聲子所貢獻之熱導， K_{el} 為載子所貢獻的熱導，聲子所提供的熱導 (K_{ph}) 是因為熱能的傳遞過程中是無規則的，並在經過多次的碰撞後樣品所擴散出來的能量，可表示為以下式：

$$K_{ph} = \frac{1}{3} C v l \quad (3-14)$$

C 為聲子的熱容量， v 為聲子速度， l 為聲子的平均自由路徑。聲子

的平均自由路徑 l_{ph} 最主要由兩個過程決定：(1)因載子和晶體邊界及缺陷所造成的幾何散射，(2)聲子和聲子相互作用後所產生的共振散射(Resonance Scattering)。假設聲子間幾乎沒有存在著相互作用時，則可視為原子間純粹的諧和作用力，故平均自由路徑可以視為是經由幾何散射所造成。但若聲子間存在著很強烈的耦合作用，因此平均自由路徑就會更加複雜，非諧耦合作用對於熱阻係數的效應，在理論上預期高溫 l_{ph} 和 $1/T$ 成正比[96]。另外一點，幾何散射對聲子熱導的影響也必須要去討論的重要因素之一，在晶體的邊界、缺陷、雜質等對於聲子的移動也存在著一定的障礙。在低溫時，平均自由路徑 l_{ph} 就會與樣品的寬度成正比，de Haas 及 Briermase 發現熱導係數也是樣品的函數，當純晶體在低溫時熱導係數會因溫度的關係而下降，是因尺寸效應(Size Effect)所致，因我們所考慮的環境為較高溫，所以尺寸效應之影響並沒有那麼重要了。根據 Wiedemann-Franz 定律可得知，當低溫沒有很低的狀況下，其載子所貢獻的熱導率與電導率的比值直接與溫度成正比如下所示：

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 T \quad (3-15)$$

且羅倫茲數(Lorenz number)L 定義為

$$L \equiv \frac{K}{\sigma T}; L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ watt-ohm/deg}^2 \quad (3-16)$$

因此由上式可得知，載子的熱導度 K_{el} 可表示為

$$K_{el} = LT\sigma = \frac{LT}{\rho} \quad (3-17)$$

其中 L 為羅倫茲常數， σ 為電導度， ρ 為電阻率

此外，Roufousse 及 Klemens 提出最小熱導值 K_{min} 的概念[97]，Slack 也說明晶格 K_{min} 的理論架構與計算[98]，當聲子的平均自由路徑接近聲子的波長時，在熱導值會有最小值的產生。通常在任何樣品中的聲子熱導值都會在兩個極限值內如下所示：

$$K_G \geq K_{ph} \geq K_{min} \quad (3-18)$$

其中 K_G 純的樣品所量測到的熱導值，因此如果可以適當的去控制 K_{ph}/K_{el} 的比值，故可使樣品 ZT 值達到最大值。

3-2-7 熱電力 (Thermopower or Seebeck Coefficient)

將一均質材料的導體之兩端維持在不同的溫度下，使導體兩端具有溫度梯度存在。故在具高溫端會吸引較多的電子，而且電子具有躍遷至導電帶，故而使兩端形成不同的費米能階(Fermi levels)並具有電子濃度梯度之出現，故可導致高溫端的電子會往低溫端的方向移動，低溫端的電子相對也會往高溫端移動；但因高溫端電子的能量比低溫端的電子能量還要高，因此由高溫端流向低溫端的電子數目比以反方向所流動的電子數還要多。為了使平衡，所以在導體的兩端間會產生一個電位差，因溫度梯度(ΔT)所產生的電動勢(ΔV)稱為熱電動勢，在

經由 ΔV 與 ΔT 成正比，故可定義出材了之 Seebeck Coefficient(S)如下所示：

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3-19)$$

經由 Seebeck Coefficient 可以知道材料的傳輸機制，若其值為正則載子為電洞是 P 型材料，其值為負則載子為電子是 n 型材料。對於半導體與金屬來說，Seebeck Coefficient 是由淨載子流所貢獻其中包含了熱能與電荷，也就是說熱電力是來自於傳導中載子的運動狀態，故可分為兩種型式；一為拖曳(phonon-drag)所提供的熱電力 S_g ，在金屬與半導體材料中，電子不斷與離子晶格產生碰撞，因為存在著溫差所以造成原子晶格熱振動的形式產生了晶格波(聲子)，若聲子與傳導的電子間沒有明顯的相互作用時，故可將電子視為自由電子，則可利用自由電子模型來加以探討，但在聲子與電子間存在著明顯的相互作用力時，在電子的傳導過程中必然會與聲子產生碰撞並且增加電阻當溫度愈高時此作用力會愈明顯，聲子由高溫流向低溫時，過程中必會沖走(sweep)或拖曳(dragging)電子作移動，故而造成熱電力變大，該現象是因聲子流動所造成，稱為聲子拖曳效應如下所示：

$$S_g = \frac{C_g}{N_e} \alpha \quad (3-20)$$

其中 C_g 為晶格比熱、 N 為傳導載子、 α 大約為 0 或 1 之間，為聲子及傳導電子間碰撞機率。再高溫下($T \gg \theta_D$ ， θ_D 為德拜溫度或是晶格原

子質量與束縛能的特徵溫度)。當原子晶格產生劇烈熱振動時，聲子與聲子間碰撞的機會相較於聲子與電子間碰撞更要頻繁，且聲子與聲子會因溫度上升而碰撞的次數增加， α 值大約會縮小至 $1/T$ ，室溫下的金屬材料 α 值很小，所以相對的 S_g 值就會偏小，故聲子拖曳效應對金屬材料而言在室溫下可乎略不計。當在低溫的環境下($T \ll \theta_D$)，傳導電子與聲子碰撞機率較大，相對碰撞次數也增加，所以聲子拖曳效應故而較明顯。另外，在低溫下的晶格比熱正比於 T^3 ，以 $(\frac{T}{\theta_D})^3$ 快速縮小，故可利用德拜模型描述如下[99]：

$$C_g = \frac{12\pi^4}{5} K \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \approx 200k \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (3-21)$$

由上式故可得知，聲子拖曳效應所產生的熱電力，在低溫下趨近於0。經由高溫與低溫比較結果顯示；對一般金屬材料而言，聲子造成的拖曳效應產生熱電力(S_g)大約為5~50K為最大值，在高溫部分以 $1/T$ 作衰減，低溫以 T^3 衰減。由於半導體的自由電子比一般金屬材料密度相對較小，所以經由聲子產生之拖曳效應的影響更加明顯。

除了聲子拖曳(phonon-drag)所提供熱電力(S_g)，另一個所提供熱電力為擴散熱電力(S_d)。存在著不同的溫度梯度下，各種傳輸載子的擴散速率就有所不同，在一均質(homogenous)材料的樣品上， S_d 和主要傳輸載子關係如下：

$$S_d = \frac{k \epsilon_{av}}{e kT} \quad (3-22)$$

其中在 ϵ_{av} 為電子相對於費米能階對導電度提供的平均能量， e 為電子電荷， k 為波茲曼常數。半導體導電機制為發生在接近導電帶底端，其能量相當於費米能階為 ϵ_c ，當 $\epsilon_c \gg kT$ ，所以 S_d 相當大近似於隨 $1/T$ 變化。金屬的導電機制發生在費米能階附近，所以 ϵ_{av} 及 S_d 較小，所以 S_d 和溫度約呈線性關係[100]。

3-2-8 電阻率 (Resisivity)[101]

所謂電阻率(resisvity)指的是說單位長度、單位截面的某種物質的電阻，通常以「 $\Omega \cdot \text{cm}$ 」為常見單位，倒數為電導率。導體為電阻率較低之物質主要為金屬，自然界中已銀為最佳導電性。其他具不佳之導電性物質如木材、橡膠、玻璃等，電阻率較高一般稱為絕緣體。介在導體與半導體之間的物質稱為半導體，一般以矽(Si)最常見，

該材料科學符號為 ρ 。再已知物體的電阻，可經由電阻率 ρ 、長度 l 及截面積 A 計算如下所式：

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3-23)$$

其中

- 電阻 R 單位為歐姆
- 長度 l 單位為米
- 截面積 A 單位為平方米
- 電阻率 ρ 單位為歐姆·米

載子傳輸能力的好壞會影響材料的導電性，就金屬材料與半導體材料而言可利用自由電子解釋傳輸特性及能帶理論加以說明傳導機制，對金屬來說，當外加一電場時金屬內的電子會有動量的變化，因為電子與晶格缺陷、雜質或聲子(phonon)碰撞，假設電子碰撞時間為 τ ，則速度的增加量可表示為：

$$V = \frac{-eE\tau}{m} \quad (3-24)$$

在電場固定下，每個單位體積有 n 個電子，每個電子的電荷為 $q=-e$ 則電流密度為：

$$j = nqv = \frac{ne^2\tau E}{m} \quad (3-25)$$

電導率 σ 定義為 $j=\sigma E$ ，故電導率可表示為

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (3-26)$$

電阻率 ρ 為電導率的倒數，故可表示為

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (3-27)$$

一般金屬材料中電阻率都由傳導電子同時與晶格聲子及內部雜質碰撞來決定，故可將兩碰撞視為獨立系統，因此碰撞時間可表示為：

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_i} \quad (3-28)$$

其中在 τ_L 及 τ_i 的部分為聲子和雜質散射的時間，將上式帶入得電阻率可表示為：

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (3-29)$$

ρ_L 為熱聲子產生的電阻率與溫度有關， ρ_i 為電子缺陷散射故電阻率與溫度無關。

半導體則需運用能帶理論來說明該機制。當溫度上升時，電子由價電帶被熱激發至導電帶，而在價帶所留下的空軌域為電洞。半導體依照材料的不同故可分為兩種傳輸載子，以電子作為主要傳輸載子為 n 型半導體；以電洞作為主要傳輸載子為 p 型半導體，半導體的導電率可表示為：

$$\sigma = (ne\mu_p + pe\mu_n) \quad (3-30)$$

其中 n、p 為電子與電洞的載子濃度，能隙愈大所被激發的電子機會就愈低，故而使載子濃度下降，電導率相對也降低。 μ_p 及 μ_n 分別為電洞及電子的遷移率可表示如下：

$$\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p} \quad \text{及} \quad \mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n} \quad (3-31)$$

m_p 與 m_n 為電洞及電子的有效質量。

3-3 晶格的初步認識

礦物本身也與人類日常生活上存在著重要的關係。人們身上所配戴的鑽石、金戒、或是金鐲、玉鐲、項鍊等這一些都是礦物；人們所居住場所的磚、瓦、沙石也都是由礦石所組成；電子錶內的振盪器則是由人工所培育的石英晶體；甚至人們每天所吃的也都是礦物晶體，食鹽就是兩千多種礦物的一種。

礦物是結晶的一種，也就是說組成礦物的原子(或分子)在礦物晶體內會按照一定秩序很規則的排列在一起。所謂的晶體結構或是結晶構造指的是說原子(或分子)再晶體內部會規則排列，不管礦物或是人造晶體對外界的物理、電學、光學等性質都是直接受到晶體內部原子排列變化的影響。

3-3-1 點群與晶類

晶格點在空間中有十四種不同的排列方式，首先由法國結晶學家奧古斯特·布拉維(Auguste Bravais)所發現，稱為十四種布拉維晶格(14 Bravais lattices)。每一種布拉維晶格都可以與一種或多種對稱元素搭配成為一個獨立之對稱群(Symmetry lattices)，每一個對稱群稱為空間群(space group)。十四種不同之晶格與各種對稱元素組合可以造成 230 個不同之空間群，在任何一個晶體之內部原子排列之對稱必定屬於這 230 個空間群對稱的某一個。礦物結晶內部原子的順序排列，造成晶體外表具有一定規則的幾何形狀，該種幾何外貌是由至少四個結晶面(Crystal face)所包圍而成的多面體(因礦物生長環境之不同，礦物晶體雖內部原子規則排列，但外表卻為塊狀體(massive)不具任何結晶外型。該多面體之對稱性在理論上亦應與內部原子結構一樣屬於某一空間群對稱，然而晶體內部之直移對稱十分微小，約在 3×10^{-8} 到 20×10^{-8} 公分之間，分人類可用肉眼所能觀察到。因此再利用「肉

眼觀察」晶體之幾何外型的對稱性質時，在所有直移向量故可說等於零。也就是說此時旋移軸變成了純旋轉軸，射移面變成鏡面，所以在晶體外型對稱可包含了旋轉、鏡面、反逆、旋逆等四種對稱元素。

礦物之外表對稱可利用四種對稱元素之一種或多種來表示。故可得 32 個不同對稱群，在每一個對稱群中的對稱元素皆交會於一點，該點就是所謂的晶體外型多面體之中心點，故此 32 個對稱群又稱為 32 個點群(32 point groups)。在任何一結晶物質若出現完整的幾何外型時，則其結晶外觀對稱必定屬於這 32 個點群對稱中之一個，由於點群不包含任何一直移對稱元素，若把 230 個空間群中的直移對稱部分視為零(也就是沒有直移對稱，同時旋移軸變成純旋轉軸，而且射移面變反射面)，那在 230 個空間群對稱便成為 32 個點群對稱了。

3-3-2 晶格熱電性質[102]

晶體由於溫度的變化(加熱或冷卻)而會產生電的極化(electric polarization)現象稱為熱電效應(pyroelectric effect)。電氣石(tourmaline)是人類最早知道的熱電性礦物，電氣石屬於三方晶系，點群為 3m(沒有對稱心)，其結晶常以長柱狀產生，當溫度變化時，正負電荷會分別集中在晶體的兩端。若以 ΔP_i 代表電極化之變化，也就是單位面積上的電荷變化，或單位體積內的電距(electric moment)變化， ΔT 代表溫度的變化，則熱電效應可以表示下式：

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \quad (3-32)$$

其中 p_i 為熱電效應係數，簡稱熱電係數(pyroelectric coefficient)。由於 P_i 是向量，溫度 T 為純量，因此熱電係數 p_i 亦是向量，所以熱電效應屬於一階張量。所謂熱電晶體指的就是說凡是點群對稱不具對稱心的晶體(二十一個無對稱心的晶類，其中十個是熱電晶類)，也就是說三十二個點群對稱中心凡是具有對稱中心的晶體，都沒有熱電效應現象。藉由諾以曼定律加以證明，同時也說明諾以曼之含義。

根據諾以曼定律，晶體之物理性質對稱包含了該晶體之點群對稱。針對熱電效應也不例外，因此熱電性晶體的熱電係數 p_i 也必須符合該晶體之點群對稱。假設一晶體之點群對稱包含了對稱心(反逆心)，其熱電係數 p_i (p_1 、 p_2 、 p_3) 經過對稱心之反逆作用後成為 P'_i (P'_1 、 P'_2 、 P'_3) 則可表示如下式：

$$\begin{pmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P_1 \\ -P_2 \\ -P_3 \end{pmatrix} \quad (3-33)$$

根據對稱之定義， $P_i = P'_i$ 則可表示如下：

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P_1 \\ -P_2 \\ -P_3 \end{pmatrix} \quad (3-34)$$

於是：

$$\begin{cases} P_1 = -P_1 = 0 \\ P_2 = -P_2 = 0 \quad (3-35) \\ P_3 = -P_3 = 0 \end{cases}$$

所以： $P_i = p'_i = 0 (i=1,2,3)$

熱電系數等於零，則 $\Delta P_i = p_i \Delta T = 0$ ，故不管溫度如何變化，只要含有對稱心的晶體永遠不會出現電極化現象，因此不具熱電性質。也就是說在二十一個不具對稱心的點群當中，只有十個點群具有熱電效應，其電極化方向如下：

點群	極化方向
1	不固定
m	不固定，但必在反射面上
2	二重軸
mm2	二重軸
3	三重軸
3m	三重軸
4	四重軸
4m	四重軸
6	六重軸
6m	六重軸

表 3-1 十個具有熱電效應之晶體與極化方向

3-3-3材料特徵

2001 年美國 RTI 研究所的 Venkatasubramanian[103] 等人將 Bi-Te 製備成超晶格薄膜合金，在溫度 300K 下其 ZT 值可高達 2.4，為目前最好之薄膜材料。利用超晶格結構來控制電子和聲子傳輸，並使材料變為 2 為尺度，故晶格導熱率降低，但在低維系統會有缺陷產生，所以很難去預測哪一種材料最適合採用此一結構，相對也很難準確的去測定在低維材料的熱導率，相對應用在實際上的元件也少之又少。但卻給相關研究員帶來了很大的啟發，促使重心去思考在 3 維塊材中如何增加聲子散射機制，並可同時增加電子有效品質。因此再增加晶界機制變得相當重要。

熱電材料的 ZT 值，是包含該晶格的電荷與熱傳導，最主要受到自由電荷載子系統、聲子系統在相互作用下所影響，因此可從電子能帶結構、晶格的力學性質及電荷與聲子以及晶格缺陷的散射機制做進一步描述。目前在室溫中最佳的熱電材料為 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 。此三種化合物的晶格都屬於同晶形(isomorphous)的半導體，每個分子的五個原子組成菱形單位晶胞，在結晶成三方晶系(trigonal system)，其中 Bi、Sb 及 Te 元素混合組成 P 型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ，其中 $x=0.75$ 時有最大的熱電優質(ZT)，晶格的排列順序為：



因為 Bi_2Te_3 及 Sb_2Te_3 屬於同一種晶形結構，所以 Sb 可以取代 Bi 形成三元素的化合物。

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 主要結構為三種不同的晶格位置(lattice sites)：

(1) $\text{Te}^{(2)}$ 原子以 sp^3d^2 混成軌域共價鍵去鍵結其周圍的六個 Bi 和 Sb 原子。(2)金屬原子以 Bi、Sb 在周圍有六個鄰近的 Te 原子，其中 $\text{Te}^{(1)}$ 原子的一個 P 電子(P-electron)為了滿足 sp^3d^2 混成軌域而轉移到金屬原子 Bi 和 Sb 上，此一混成之共價鍵鍵結了 $\text{Te}^{(1)}$ 原子，該鍵結的鍵長很短並且強度也比鍵結 $\text{Te}^{(2)}$ 的原子強。(3) $\text{Te}^{(1)}$ 原子一端經由 Te 的 P 電子(P-electron)透過離子共價鍵去鍵結三個 Bi、Sb 原子，而另外一端只以微弱的鍵，去鍵結下一個晶胞的 $\text{Te}^{(1)}$ 原子層，該微弱的鍵結除了凡德瓦力造成外，也有相關研究指出可能是熱彈性(thermoelastic)性質所造成，從 Raman 活躍的晶格振動所造成的壓力研究指出， $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ 層之間的鍵結是微弱的 [104]。所以，單晶的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 結構和 Bi_2Te_3 一樣垂直於 C 軸的平面很容易劈裂，且結構異向性，也造成再傳輸性質上的異向性。

在 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 的結構當 X 值不同時會有不同的組成比例。其中當 X=0.75 時($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$)在室溫其 ZT 值約為 $3.3 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 為最大之熱電優質。在 Sb_2Te_3 晶格中 $\text{Te}^{(2)}$ -Sb 的鍵長為 3.17 埃，而在 Bi_2Te_3 中 $\text{Te}^{(2)}$ -(Bi, Sb)的化學鍵結主要是受到混合之例所影響。

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的晶格參數 $a=4.2959$ 埃、 $c=30.35$ 埃 [105]，能隙 (energy gap) 為 0.19eV ，單晶 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的傳輸異向性可從有效質量 (effect mass) 與導電來證明，平行於 C 軸的有效質量是垂直於 C 軸的 2 倍，而在電導的部分垂直於 C 軸是平行於 C 軸的 2.5 倍。另外， $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 結構的遷移率 (mobility) 主要由 Bi 及 Sb 之比例來決定，當 $X=0.75$ 時理論的遷移率大小為 $380\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，晶格熱傳導大約為 0.85W/mK ，故從能帶結構與晶格熱導之影響可得知，在 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 室溫下有最大的熱電優質。

3-4 合金材料 [106]

對合金材料而言可能具有多種相 (annealed) 的某種微觀結構 (microstructure)。當此一合金被退火處理 (annealing) 後，它的微觀結構及性質可能大不相同，而利用種種不同的熱處理例如：淬火 (quenching)、回火 (tempering)、老化 (ageing) 等可以進一步得到其它結構與性質。例如：一銅鋅合金，百分之三十二原子比 (atomic per cent) 的鋅合金在鑄出態時含有兩種相，但如果將其其在 700°C 退火數小時後，則可變成單一相的合金為穩定的結構。在這一個特殊的例子，此單一相可以利用淬火來保留，因而在 700°C 時穩定的結構不僅可以在 700°C 時研究，並且可以在它是過冷態 (supercooled) 或介穩態 (metastable) 的室溫時研究，因某些合金變化很快，以致在高溫時穩定的相僅可在高

溫時研究。一般來說，金屬與合金的電子理論目前主要涉及單相及二或多相建立平衡時的性質有關。事實上這是指電子理論主要與可在某些溫度下退火到平衡態的合金有關。

合金通常在某溫度退火一段時間使均勻化(homogenised)，產生平衡態或很接近於平衡，在所謂的合金平衡相圖(equilibrium phase diagram)中，這些圖將合金的結構表示為組成(composition)及溫度的函數。例如前面所談到的百分之三十二的鋅合金，是由液態凝固(solidification)只有在固態與液態均有擴散發生時會造成真正的平衡態；如果凝固的速度太快使擴散無法發生，則很容易會得到具有二相合金，這一些平衡相圖的重要性已被察覺很久，而在某些情況裡，電子理論導出重要的某一相圖有一特殊的形狀，甚至還可能計算些相界(phase boundaries)的位置。目前平衡相圖對於冶金的實用價值，事實上可說是現代理論的直接應用，理論上也使我們了解為什麼某種形式結構會在某種合金的某一組成發生，因此可以選擇適當的元素來造成所需的合金。

第4章實驗架構與量測儀器分析

4-1 實驗架構

自奈米碳管被發現以來大部分特殊的物理性質與結構，都針對單一奈米碳管或單一根的單壁奈米碳管而言，為了將微觀的材料放大至巨觀尺度下觀察及應用，本實驗室利用特殊過濾法，將奈米碳管製成黑色薄膜塊材稱為巴克紙(buckypaper)。再將巴克紙應用在熱電效應上並探討熱電壓與熱電流的輸出，為了突顯巴克紙優異的熱能轉電能效應，故利用本實驗室的高真空熱蒸鍍機進行改質。將鉍(Bi)、碲(Te)及銻(Sb)放至腔體內的鎢舟，在經由通一電流加熱至靶材熔點，使靶材原子熔化蒸發並附著在巴克紙之表面，故可得四種合金材料分別為Bi-Te、Bi-Sb、Te-Sb及Bi-Te-Sb。本次實驗將改質與未改質之巴克紙，分別將樣品製成單層、串聯3組、串聯5組及並聯3組、並聯5組。再經由EDS、FE-SEM、X-ray、高溫四點量測及低溫四點量測等觀察其表面形態、分散效果、電阻率及晶格晶系，並透過Keithley Model 2410及程式溫度控制器，分析量測熱電特性。實驗架構流程圖如圖

4.1 所示。

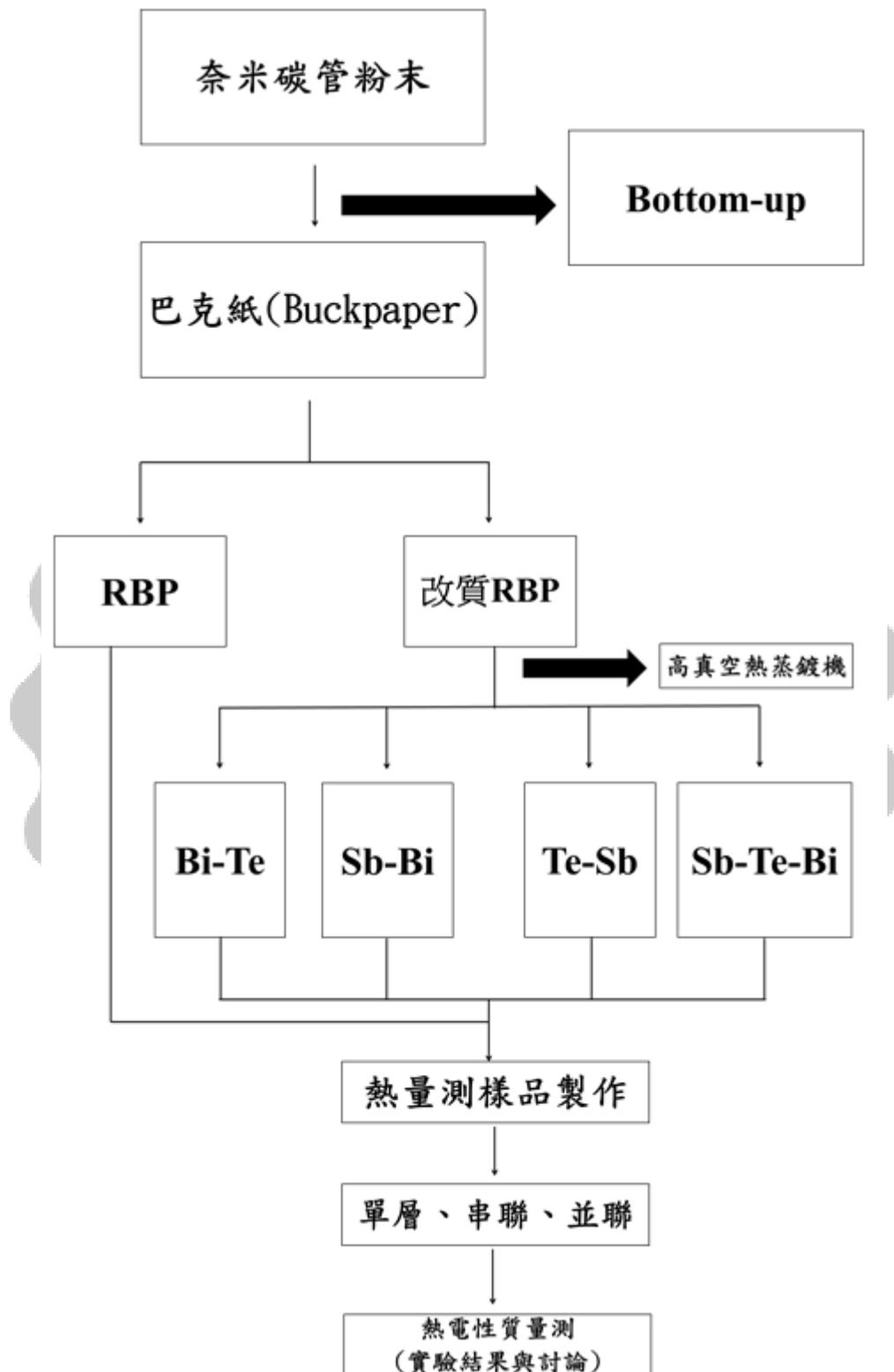


圖 4.1 實驗架構流程圖

4-1-1 實驗藥品與材料

藥材	廠牌
多壁奈米碳管	辛耘
酒精	友和
異丙醇	友和
鈹	ESPI
銻	ESPI
碲	ESPI
鎢舟	昇美達

表 4-1 實驗藥品及材料

4-1-2 實驗儀器

儀器設備	廠牌
超音波破碎機	MISONIX
電子天秤	METTLER TOLEDO
真空烘箱	DENG YNG
高真空熱蒸鍍機	OPERATION MAUNAL
FE-SEM	JEOL-JSM-7000F
2410 Source Meter	KEITHLEY
程式溫度控制器	SHINKO
X-Ray Diffractometer	PHILIPS
RO 純水製造機	OTUN
高溫金屬加熱板	LCEH

表 4-2 實驗儀器

4-2 實驗樣品製作

實驗所用之樣本皆為實驗室自行生產製造，如同前面章節所談論到巴克紙的製備方式。本實驗室所製備巴克紙製程為一套完整性的系統；其中包含了懸浮及過濾兩大系統。

第一懸浮系統；首先將調整好比例的多壁奈米碳管粉末混入界面

活性劑，在加入適當的去離子水(DI water)製作成奈米碳管懸浮液，再經由超音波破碎機並調整最佳之功率與時間在打散具有凡德瓦力的奈米碳管，使懸浮液具有最佳的分散性如圖 4-2。



圖 4.2 多壁奈米碳管懸浮液

第二過濾系統；此一系統利用真空過濾法如圖 4-3，在無外加作用力的情況下所製得之巴克紙其表面奈米碳管排列方式為隨機(Random)排列此為一黑色薄膜塊材如圖 4-4。

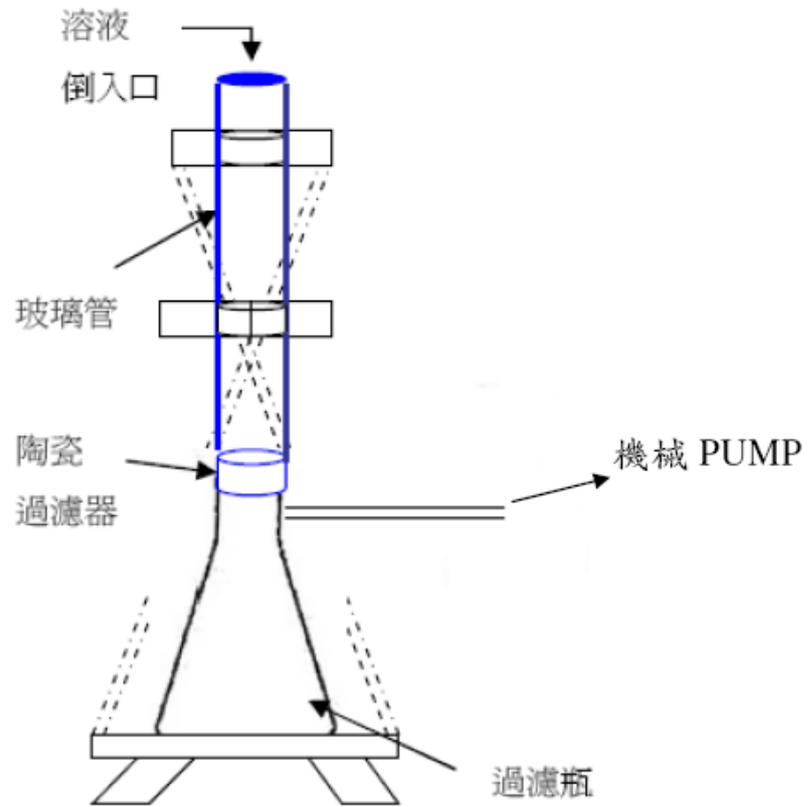


圖 4.3 真空過濾系統



圖 4.4 Random 形式的巴克紙表面

4-2-1 巴克紙的改質

近年來巴克紙相繼被研究及開發，也有很多相關的文獻指出巴克紙不管在電、磁、光、熱等基本物理性質都具有優異的表現。故為了使巴克紙在熱電轉換上有更好的表現，所以使用了高真空熱蒸鍍法針對巴克紙進行改質。期望藉由鉍(Bi)、碲(Te)、銻(Sb)元素混合成 Bi-Te、Bi-Sb、Te-Sb、Bi-Te-Sb 四種合金材料改質，能將巴克紙的特殊性質及結構更能凸顯在熱電效應上。

4-2-2 高真空熱蒸鍍薄膜法

高真空熱蒸鍍與化學電鍍不同，它是一種以物理方法取得表面膜層的方法，此一種方法的特點是在真空條件下加熱蒸發源，將待蒸發的熱穩性化合物加熱至高溫，使之揮發成蒸氣霧噴敷在試樣表面，因而達到蒸鍍的目的如圖 4-5 所示。高真空度是蒸鍍薄膜得一個首要條件，其主要的因為；降低氣壓，可以減少真蒸發物質與剩餘氣體間的化合反應，蒸發物質的蒸氣分子在加熱條件下可自由地離開蒸發物之表面而不遭受到剩餘氣體分子的碰撞，因此有利於沉積速率的增加。而金屬或化合物蒸發時，特別容易與空氣中的氧起化學反應，不但無法凝給成沉積膜，而且會變成其他的化合物，即使不易氧化之貴金屬在空氣中，其膜層金變得十分粗糙。利用此一方法將靶材鉍(Bi)如圖

4-6、碲(Te)如圖 4-7、銻(Sb)如圖 4-8 按照比列 1：1 放至鎢舟上製作出四種合金材料分別為：Bi-Te、Bi-Sb、Te-Sb、Bi-Te-Sb。利用鎢舟加熱達到一定溫度使靶材熔化，原子將會蒸發並且會附著在 Buckpape 之表面上形成一層均勻薄膜的合金材料而不致剝落如圖 4-9、如圖 4-10、如圖 4-11、如圖 4-12。

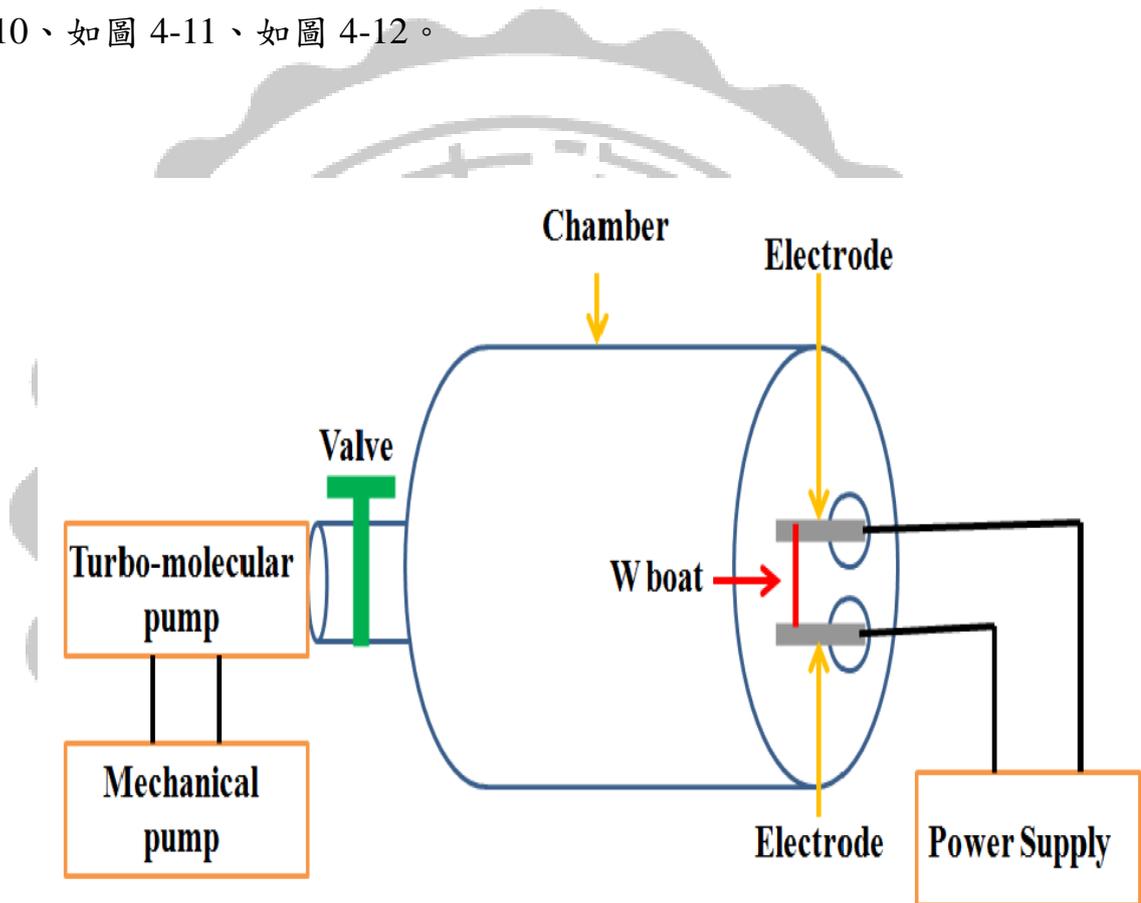


圖 4.5 高真空熱蒸鍍示意圖



圖 4.6 靶材鉍(Bi)元素



圖 4.7 靶材碲(Te)元素

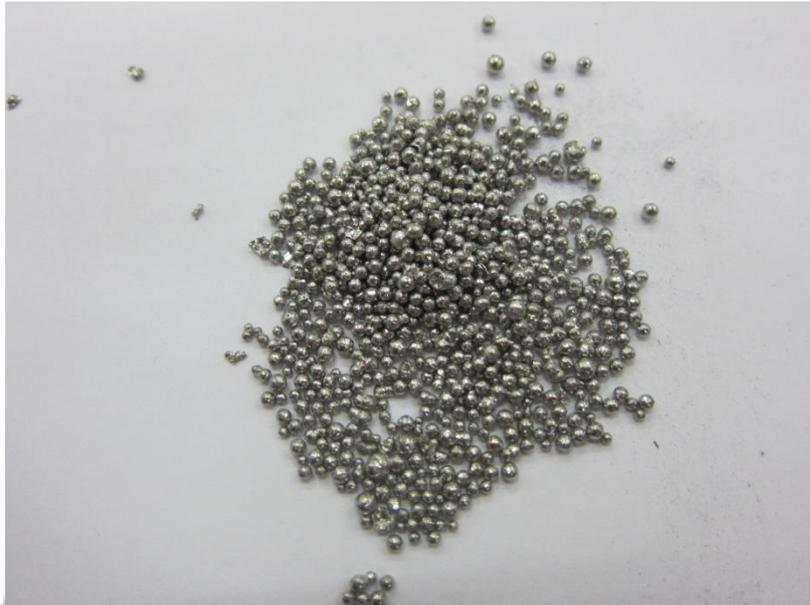


圖 4.8 靶材銻(Sb)元素

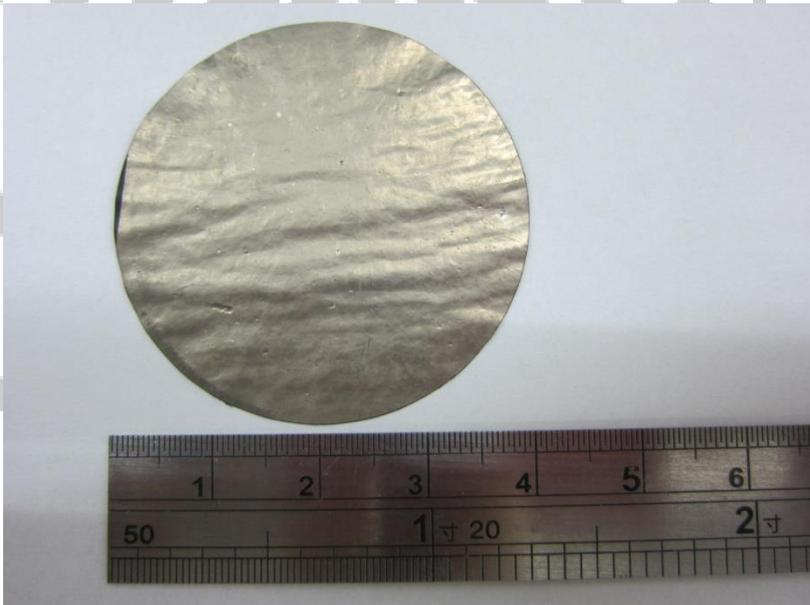


圖 4.9 Bi-Te 蒸鍍完樣品實際圖



圖 4.10 Bi-Sb 蒸鍍完樣品實際圖



圖 4.11 Te-Sb 蒸鍍完樣品實際圖

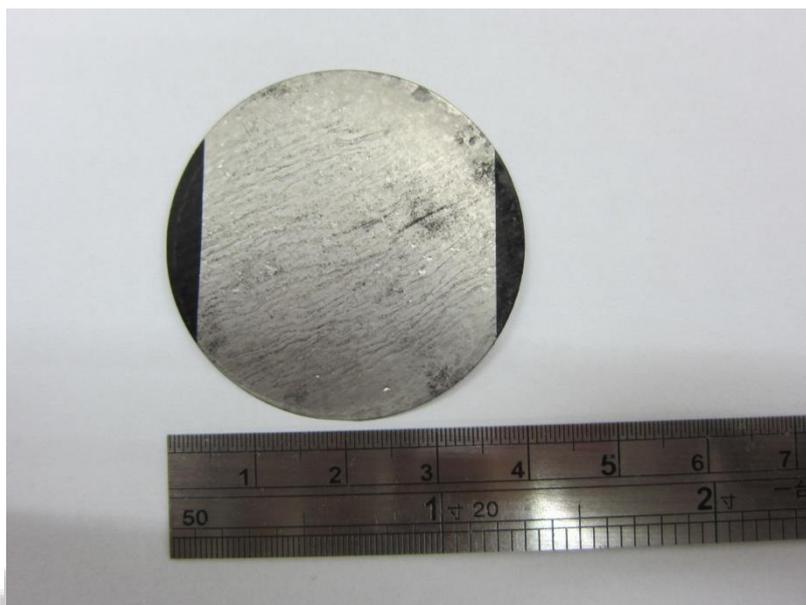


圖 4.12 Bi-Te-Sb 蒸鍍完樣品實際圖

4-2-3 熱電量測樣品製作

因奈米碳管的特性難以掌控，就算將微觀放大至巨觀的尺度下製作成巴克紙，在精密的量測下多少也會受到外界能量的影響列如：水、光、磁、熱都會讓樣品的特性有所改變，所以為了使樣品在量測過程中減少誤差；故須先將樣品放置烤箱中最主要是將多餘的水分去除，避免水分影響樣品並將烤箱抽至真空，防止空氣中的雜質在烘箱過程中摻雜至巴克紙中，當真空度到達 76cm-Hg 時再開始加熱以 120°C 的溫度烘烤 1 小時。

烘烤完後之樣品，再裁切成長 2.5cm、寬 0.5cm 的長方形，接下來在樣品的兩端以鍍銀線當導線一端為正面，另一端接在反面接出，

在以銀膠固定鍍銀線與巴克紙之間的接觸，故使鍍銀線能與巴克紙緊密接觸好，確保在量測時能有最佳的導電性並且大大降低在量測上的誤差，最後在銀膠處貼上碳膠帶固定，使接觸點更緊密避免出現界面。整體樣品完成後在最外層再貼上鐵氟龍膠帶(最主要是要防止因加熱而破壞整個樣品)完成後之樣品可隔絕與大氣下產生氧化及耐熱350°C並且可排除對外界能量反應，故可增加實驗數據的準確度如圖4-13所示。最後再將樣品拿至接地處，接地1小時以上；因巴克紙為一種敏感性材料對於外在的光、磁等都會有所反應所以在未量測前必須要將其內部之能量完全導出。

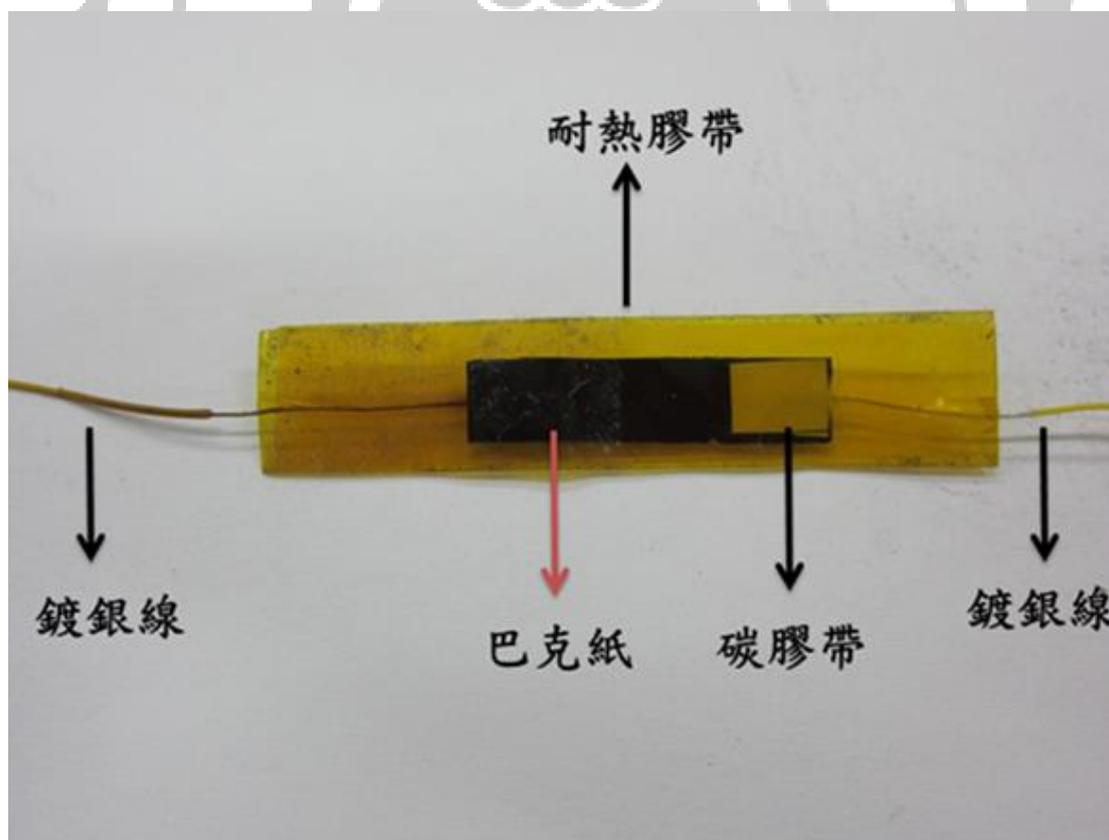


圖 4.13 實際量測樣品圖

實際量測樣品製作流程

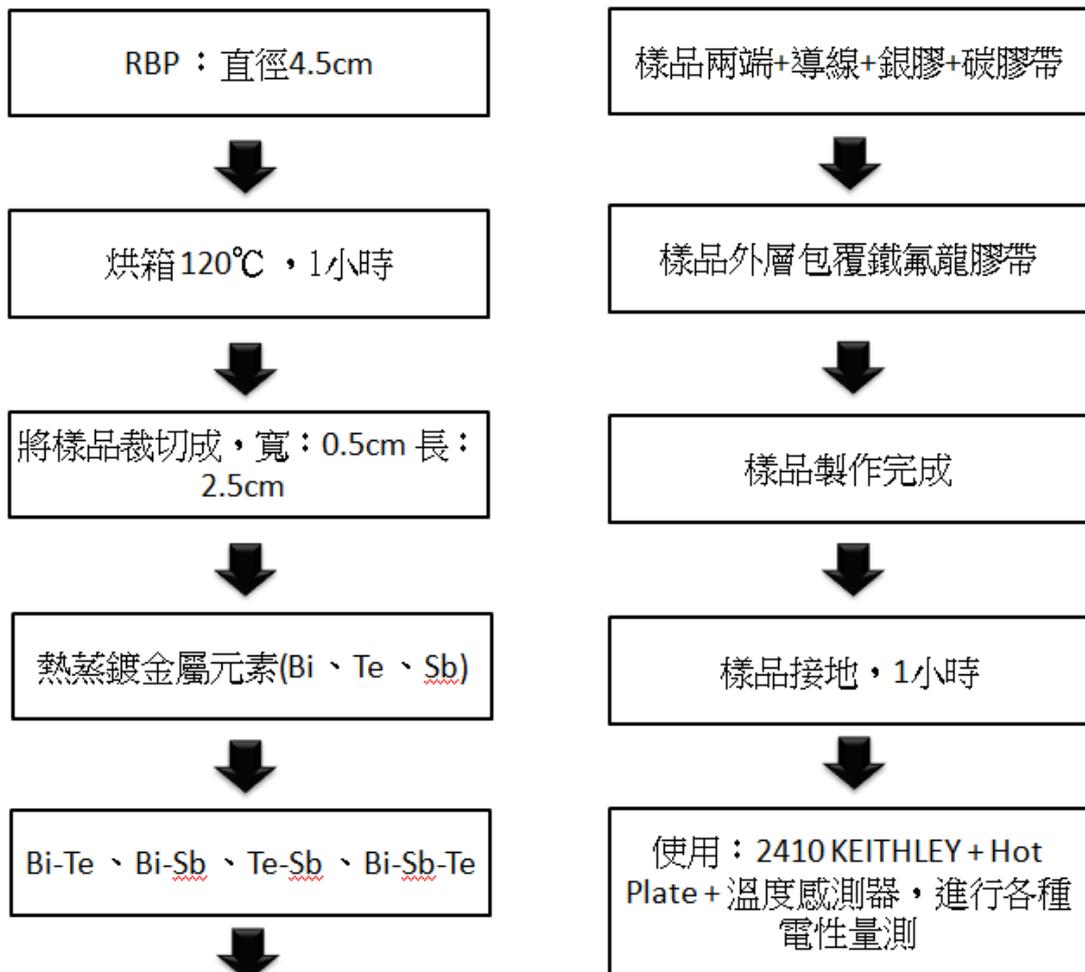


圖 4.14 樣品製作流程圖

4-2-4 熱電特性量測系統簡介

經過以上章結描述了如何製作熱電量測樣品後，接著就可進行一系列的熱電效應量測了。首先將未改質的巴克紙樣品放置兩個基板裝置上作量測，分別一端為熱端；另一端為冷端，在熱力學上[107]對熱的定義為：是一種藉由溫度差傳遞的能量形式，會通過一個已知溫度系統的邊界到另一較低溫的系統。即是，熱是由較高溫系統傳到低

溫系統的能量，並且熱傳遞的發生僅因為兩系統的溫差。再從另外一個觀點來看是說；物體絕對不會含有熱。也就是說，熱只有在它通過邊界時才可以被辨認。因此，熱是一種暫態現象(transient phenomenon)。沒有溫差就不會有熱傳遞。量測接腳方式為熱端為正；冷端為負。因熱如同功，是一種自系統傳出/傳入的能量形式。所以說傳入系統的熱，定義為正；傳出系統的熱，定義為負。因此，正的熱表示傳入系統的能量；負的表示由系統傳出的能量。

接下來將樣品放置量測系統上，熱端為 350°C、冷端為常溫，再配合 Keithley Model 2410 Meter 量測熱電壓熱電流如圖 4-15 所示。另外在將樣品串接 3 組如圖 4-16 所示、5 組如圖 4-17 所示，並接 3 組、5 組進行量測如圖 4-16 所示。

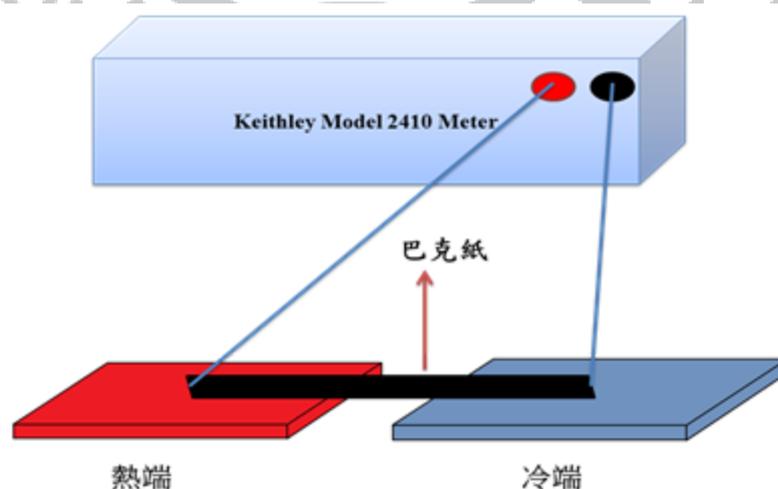


圖 4.15 量測系統示意圖

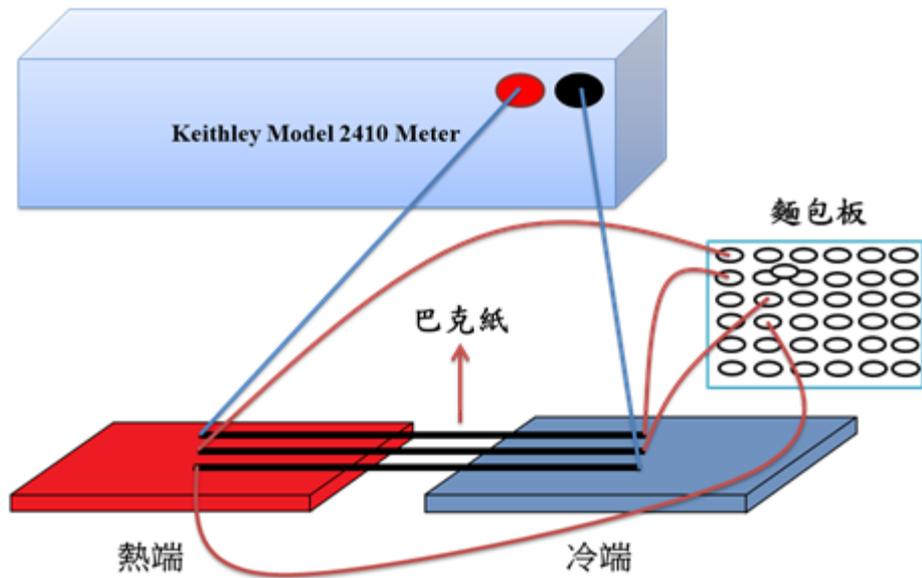


圖 4.16 串接 3 組示意圖

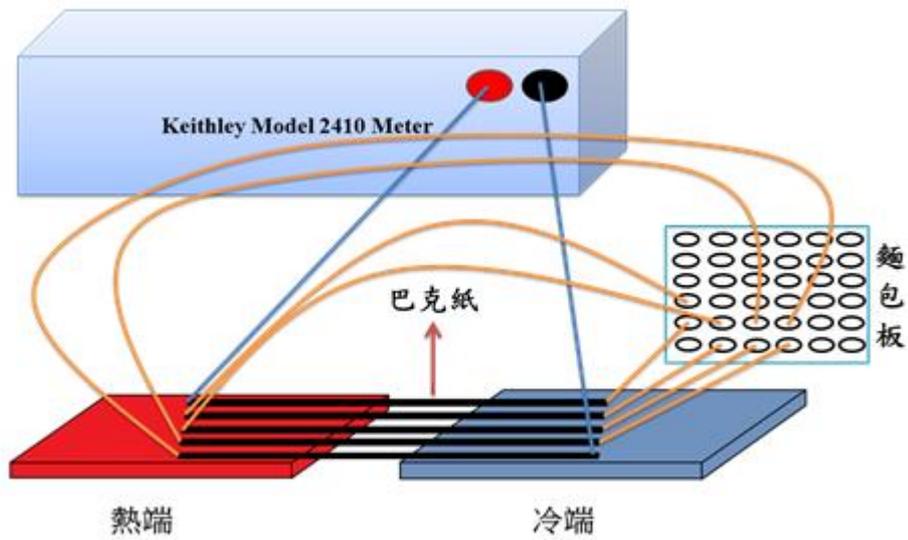


圖 4.17 串聯 5 組示意圖

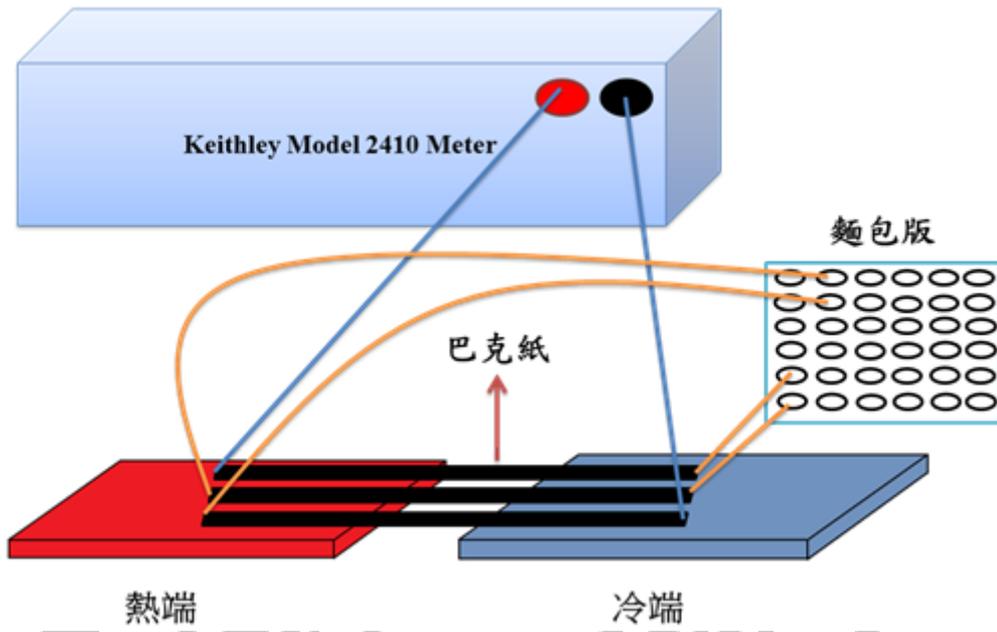


圖 4.18 並聯 3 組示意圖

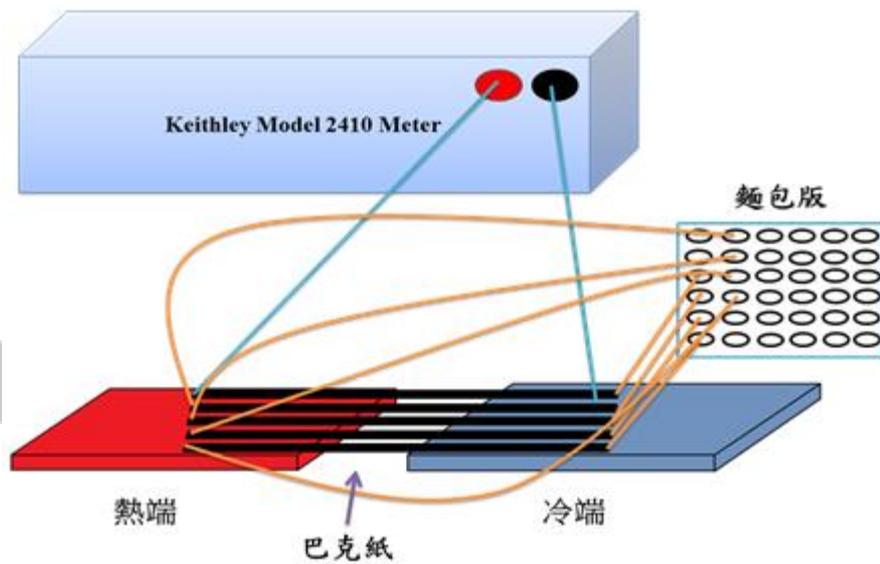


圖 4.19 並聯 5 組示意圖

4-3 實驗儀器簡介

材料的物理性質與材料中原子所排列而成的晶體結構有很大的關係，所以研究材料第一步為分析材料的晶體結構，分析晶體結構的方式有 X 光繞射、掃描式電子顯微鏡(SEM)、X 光吸收光譜、中子繞射、核磁共振等[108]。再進一步討論材料的熱電力、電阻率等物理性。本實驗使用 X 光繞射、掃描式電子顯微鏡來作結構分析。

4-3-1X 光繞射(X-ray diffraction)

X 射線(又稱為 X 光或倫琴射線)是一種波長範圍為 0.1 奈米至 10 奈米之間，對應的頻率範圍大概為 30PHz 到 3EHZ 之電磁輻射型式存在。早期研究 X 射線的有愛低迪生、馬克思·馮·勞厄、威廉·康拉德·倫琴、Charles Glover Barkla、尼古拉·特斯拉、亥姆霍茲、Eugene Goldstein、菲利普·萊納德、海因里希·魯道夫·赫茲、Ivan Pului、約翰·威廉·希托夫及威廉·克魯克斯爵士。物理學家希托夫觀察到真空管中的陰極會發出一種射線[109]當這一些射線遇到玻璃管壁會產生一種熒光，所以在 1876 年這一種射線被稱為 Eugene Goldstein 命為「陰極射線」。之後英國物理學家克魯克斯研究一種稀有氣體裡的能量釋放，並且製造了一種玻璃真空管稱為克魯克斯管，管內有可以產生高電壓之電極，當時還發現，若將未曝光的相片低片

靠近克魯克斯管時，一些部分會被感光，但他未再繼續研究此一現象。於 1887 年，尼古拉·特斯拉使用自己所研發的高電壓真空管與克魯克斯管開始研究 X 光，他發明了單電極 X 光管，其中當電子穿過物質會產生一種叫做韋致輻射之效應，也就是高能 X 光射線。1892 年赫茲開始進行實驗，並提出陰極射線可以穿透非常薄的金屬箔。倫納德進一步研究此一效應，並對很多金屬進行了一些實驗。亥姆霍茲則針對光的電磁本性做了一些數學推導。1895 年德國科學家倫琴針對陰極射線開始一些相關研究，提出「一種新的射線」並以 X 來命名。

X 射線最早用於醫學的成像診斷及 X 射線晶學上，X 射線也是游離輻射並且對人體示有危害的一種射線，從電磁學可以知道當粒子在加速或減速過程中會釋放出電磁波，若在巨大的加速或減速中所是放出來的電磁波為高能量，其波長在 10^{-12} 至 10^{-8} m 則成 X 光，所以常以高壓加速電子去撞擊陽極靶標，當高速電子受到陽極靶標的阻擋，急速停止下來，其部分動能會以 X 光之形式作釋放。以急速停止下來的電子所產生的 X 光與原子的特性並沒有直接的關係，而是以連續性不同的波長同時產生，其中以最短波長取決於撞擊電子的最高能量，如此產生的光譜稱為白光光譜。除此之外，當高速電子在撞擊原子時，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，其空出之位置很快會被外層電子躍入所填

滿，在電子躍遷過程中，由於不同軌域間能階差，X 光會隨著釋放出；該過程所產生的 X 光與原子中電子軌域之能階有關，因此原子的種類會於波長有關，稱之為特性輻射光。故所形成之光譜稱為特性光譜。X 光粉末繞射所使用的 X 光為此種特性輻射光[102]。

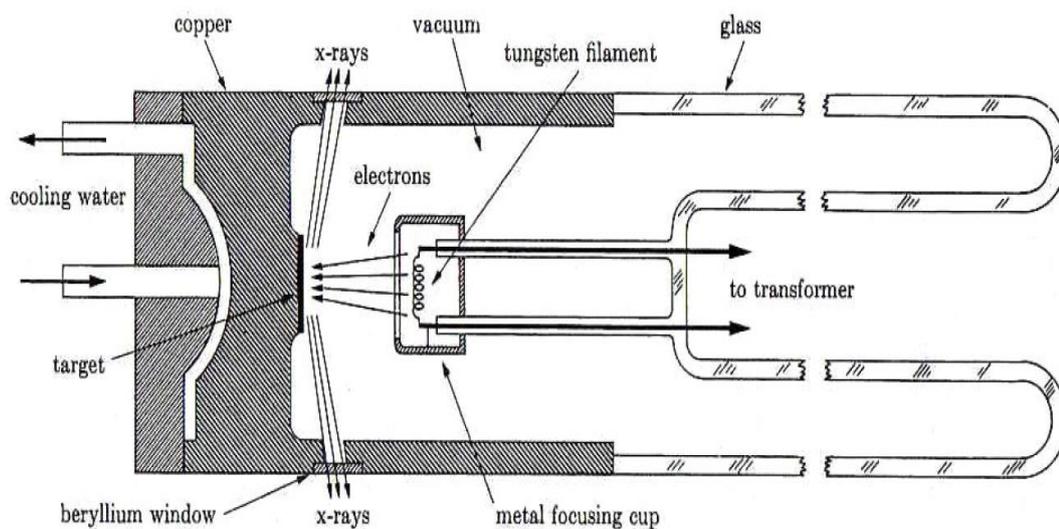


圖 4.20 傳統 X 光管構造[110]

X 光特徵光譜是因為原子內層電子被逐出時，外層電子會跌入該空位，而釋放出光波。例如當 K 層的電子被激發後，原來的位置便會產生一個電洞，位於較高能階(L 層或 M 層)的電子便會跌入至這一個電洞，當電子去填補此一電洞時便會以光波的形式釋放產生相對於此能量差的光波。任何高層的電子都會跳到任何較低能階層，但要符合選擇定律(Selection rule)的跳躍方式才會被許可，例如主量子數相同之能階的跳躍就不許可[111]。X 光特徵光譜可分為 K 射線、L 射線及 M 射線等，若電子從高能階躍遷至 K 層能階時故稱為 K 射線；若

躍遷至 L 層能階則稱為 L 射線；若躍遷至 M 層能階則稱為 M 射線。

針對 X 光的繞射而言僅只有 K 射線有作用，因 L 射線與 M 射線的波長太長易被吸收。電子由 L 層軌域躍遷至 K 層軌域所釋放出的特徵 X 光稱為 K_{α} ；由 M 層躍遷至軌域躍遷至 K 層軌域所釋放出的特徵 X 光稱為 K_{β} ；則由 N 層軌域躍遷至 K 層軌域所釋放出之特徵光稱為 K_{γ} ，其餘依此類推。特徵 X 光的波長決定於電子躍遷轉移之間的能量差，由公式 $\lambda = hc / \Delta E$ 可得知， ΔE 為電子躍遷轉移的能量差，而特徵 X 光強度則取決於電子躍遷的機率。一般而言 K_{α} 的強度會比 K_{β} 還要大，電子躍遷的機率會隨著靶材不同而改變，例如 $_{13}\text{Al}$ 的 $K_{\alpha} : K_{\beta}$ 為 25:1，而 $_{29}\text{Cu}$ 的 $K_{\alpha} : K_{\beta}$ 為 5:1，及 $_{50}\text{Sn}$ 的 $K_{\alpha} : K_{\beta}$ 為 3:1。是因發生在 M 層軌域躍遷至 K 層軌域，在較輕元素中 M 層並未填滿元素，所以躍遷的機率相對就大大減少 [110]。但是實際量測出來的強度，除了受到電子躍遷之影響還必須考慮其他因素，例如晶體反射率、外加電壓的強度及 X 光管 [106]。另外 K_{α} 的部分還可分為 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ ，因為 K_1 和 K_2 殼層間的能量差太大，所以造成 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波長相當接近不易分辨，但就強度而言 $K_{\alpha 1}$ 的強度大約是 $K_{\alpha 2}$ 的兩倍。 $K_{\alpha 1}$ 射線的波長隨著 X 光管中所使用不同的金屬靶材變，例如 Cu 靶的 $K_{\alpha 1}$ 波長大約為 1.540598Å，Fe 靶的 $K_{\alpha 1}$ 波長大約為 1.93604Å。 K_{α} 因為強度很強且鋒線相當的狹窄，所以很適合做為分析晶體的光波，X 光繞射之光源需

要單色光，因此特殊金屬做為濾波器，以濾過同時產生的 K_{β} ，以 K_{α} 避免輻射所造成干擾。

X 光被發現後，其特性與應用開始受科學研究的重視。在晶體學研究上，1912 年勞厄(Laue)利用晶體做為波長約 10^{-10} Mx 光的光柵，因此發現了單晶繞射(diffraction)的現象，並提出 X 射線被週期陣列繞射的基本理論，之後布拉格(Bragg)將此繞射實驗用在布拉格定律進行定量的描述並且成功的利用 X 光繞射決定出晶體的結構。

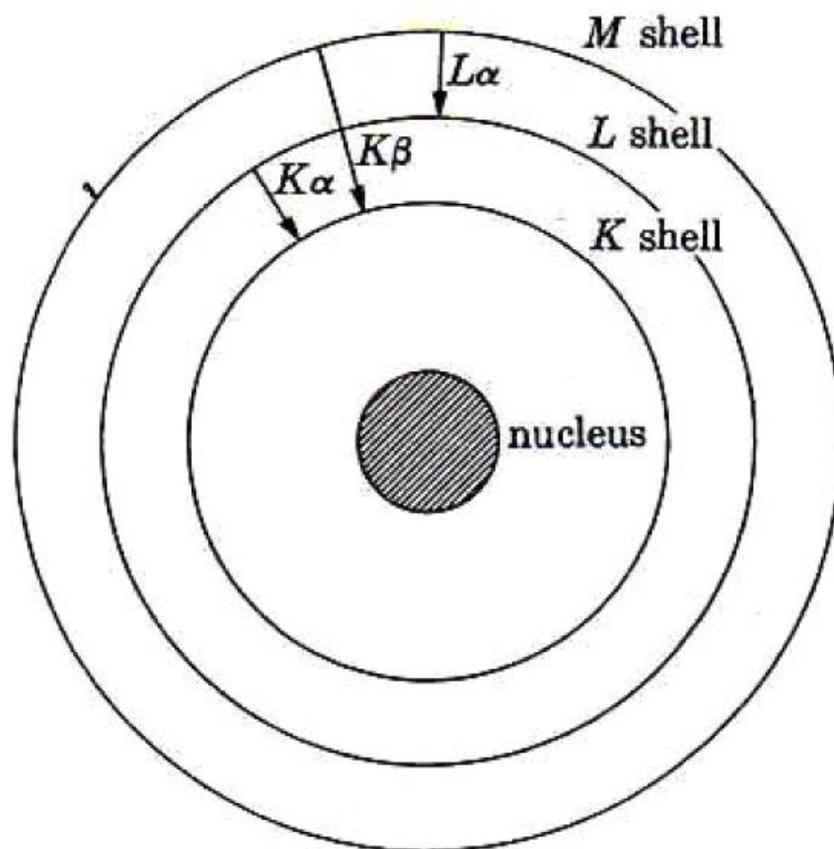


圖 4.21 電子由高能階轉移至低能階時，能量差以 X 光形式釋放，此

為特徵 X 光[110]

晶體是由晶格和 Basis 所組成，而晶格是由原子做有序的週期排列而成的結構，法國晶體學家布拉維(Bravais)證實可以用 14 種可能的晶格來描述不同的晶體，這些晶格稱為 Bravais lattice。當 X 光照射至晶體時，晶體內週期性排列的原子，相當於形成了很多互相平行的晶格面，而這些晶格面類似鏡面般會散射 X 光，使 X 光會往四面八方的方向散去，假設散射光束在某特定的方向有完全相同的相位，則會產生建設性的干涉而形成繞射的光束，反之則會形成破壞性干涉而無繞射之條紋。晶體繞射現象可以用布拉格定律來做解釋，假設考慮一組相隔為 d 的平行晶格面，當 X 光以 θ 的角度入射此晶格面(θ 為入射光與平面的夾角)，此相鄰的晶格面反射 X 光，反射的兩 X 光之間會產生 $2d\sin\theta$ 的光程差，若是光程差等於 X 光波長的整數倍，亦即 $2d\sin\theta = n\lambda$ (其中 n 為整數倍， λ 為 X 光波長)，此兩光束同步，在此特定晶面方向形成建設性干涉，即為繞射現象最基本的原理[112]。通常晶面方向常以米勒指數(h,k,l)來做表示，米勒指數定義為：晶格常數分別為 a_1 、 a_2 、 a_3 ，晶面在三軸上的截距長可分別表示為： xa_1 、 ya_2 、 za_3 ，將此截距長取倒數分別為： $1/x$ 、 $1/y$ 、 $1/z$ ，再將此三數化為最小之整數比而得到 h 、 k 、 l ，最後再用小括號表示(h,k,l)故就是所謂的米勒指數。晶面的間距則可寫成：

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (4-1)$$

X 光繞射所得到的圖形，可提供兩項重要的訊息：一是繞射鋒的位置(以 2θ 表示)，可反映出特定的晶面，再配合布拉格公式 $d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ，可換算出特定的晶面的間距 d_{hkl} ，在與各晶系的繞射方向條件配合，也可找出相對應的晶格常數 a_1 、 a_2 、 a_3 。另外在材料上不同所產生的特性輻射光譜也會不同，因為每種元素的電子組軌域能階差也不同，所以隨著組成的元素，相對強度的比列與其元素含量有關。有樣品的 d_{hkl} 和相對繞射強度，可更進一步比對國際繞射中心 (International Center for Diffraction Data，簡稱 ICDD) 出版的繞射資料庫，找出晶體的結構、組成的元素與比例以及是否還有其雜質的存在，以判斷樣品的純度與組成。另一項訊息則為繞射鋒的強度，提供了晶體內部組成原子的位置資料。

4-3-2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron microscope)

電子顯微鏡使利用「電子束」做為光源，再透過「磁場」當做透鏡來折射聚「電子束」。有別於光學顯微鏡的可見光波長，電子顯微鏡是利用高能量射出波長較短的電子波至需要觀察的樣品，所以能夠看清更細微的部位，因此放大倍率大大提高。SEM 所成的像並非為實像，而是利用聚焦非常細的高能電子束打在樣品上，其產生的訊號及位置座標，再經由儀器轉換成螢幕的明暗影像，如果偵測器偵測到的訊號多故較亮，反之則比較暗。

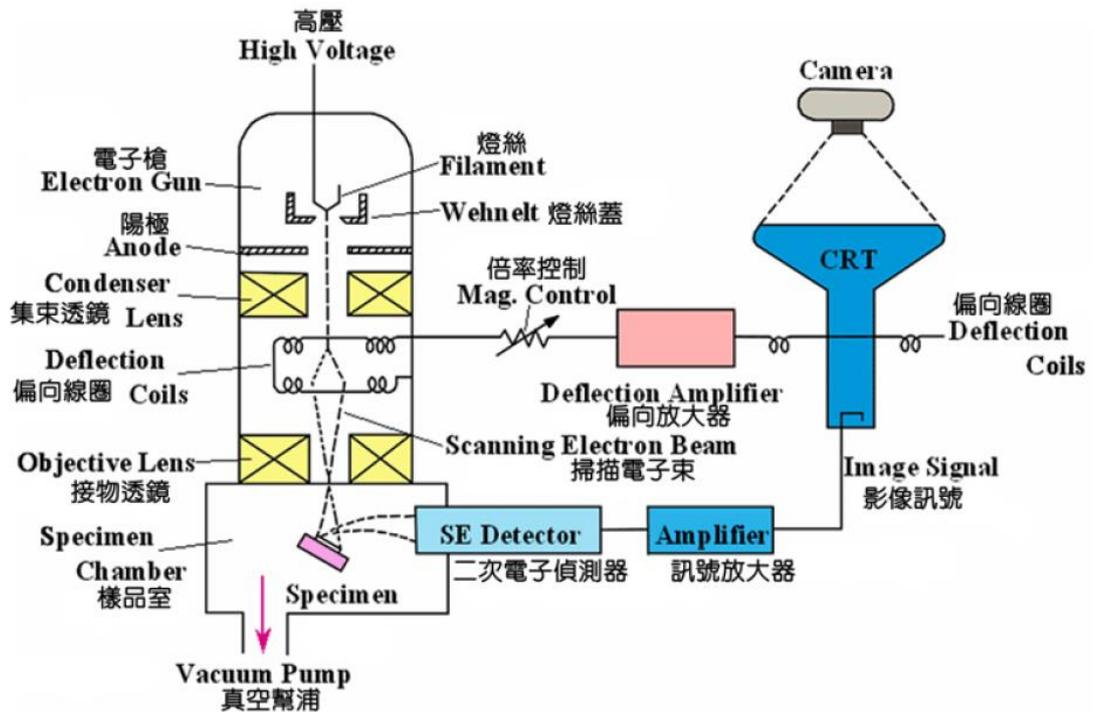


圖 4.22 掃描式電子顯微鏡構造圖[113]

4-3-3 能量分散光譜儀

(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

EDS 基本原理為利用 X 光射線螢光分析法。利用 X 射線激發原子內層電子進而產生樣品之特性 X 光，在分析此一特性 X 光的波長與強度之能量散佈圖，故可得知該樣品元素的組成。

X 射線螢光分析是利用高速電子去激發原子層內電子，而產生的 X 射線，此一射線稱為初級 X 射線。若以初級的 X 射線照射樣品而產生的次級 X 射線則稱為 X 射線螢光。其中 X 射線螢光只包含特徵譜線，並沒有連續譜線。因唯有入射 X 射線的能量相同於樣品原子

內層電子的結合能，換句話說當入射 X 射線的波長等於樣品原子的吸收原波長，才能擊出樣品原子的內層電子，這就是所謂的 X 射線螢光。而不同元素所產生的 X 射線螢光相對也會有不同的譜線，由莫斯萊定律可以確定特徵 X 射線的波長與元素組成序數的關係，如下所式：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z-S) \quad (4-2)$$

其中 K、S 都為常數，並會隨著不同譜線系列而定(如 K、L)，Z 為原子序數。莫斯萊定律為 X 射線螢光分析法定性分析的基礎，因此只要測出 X 射線螢光的波長，就可計算出原子序數，故而得知元素之種類。

當樣品受到初級 X 射線照射後，樣品中所有元素的各個線系都會被激發出來，而最後所得的是混合的 X 射線螢光。為了對各種元素進行定性分析(根據 X 射線螢光之波長)及定量分析(根據 X 射線螢光之強度)所以需將混和的 X 射線螢光按照波長順序或光子能量大小進行分離的動作。依據分光原理的差異，故可將 X 射線螢光分為波長色散法與能量色散法兩種。X 射線螢光光譜儀的能量色散法是以脈高區分器(pulse-height discriminator)作為分光裝置，按照光子能量大小進行分離，其結構原理如圖 4-23 所示。

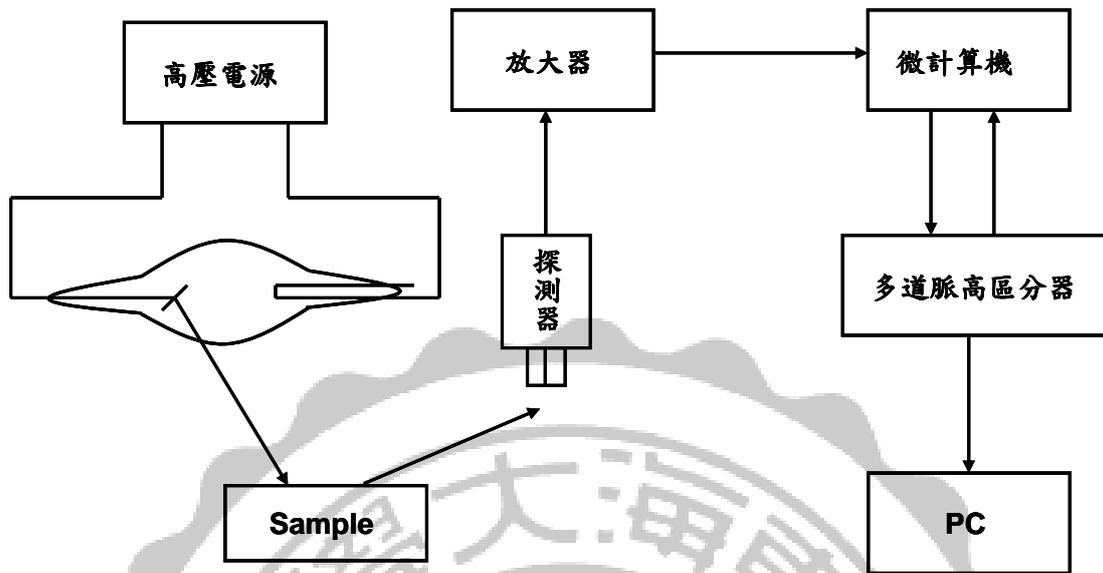


圖 4.23 能量色散譜儀原理圖[114]

由 X 射線管、樣本室、探測器及記錄系統等部份所組成的 X 光射線螢光光譜儀並非分析晶體分光，而是用探測器直接將樣本所發射的多種波長的 X 射線螢光，利用脈高區分器將不同高度的脈衝分離。並利用能譜峰的峰位(即脈高)進行定性分析，通過比較標準樣及未知樣的高峰進行定量分析。則定量分析是測定樣品中待測元素的特徵譜線的強度，並把強度轉化為元素的含量，在實驗結果與討論中將會利用 EDS 來測定巴克紙之元素重量百分比。

4-3-4 電阻量測[115][116][117]

電阻量測是電子材料檢測中最基本也是最重要的一種，從量測到的電阻可進而推知電阻系數。電阻量測最常用的方法就是用一個三用電表的兩根探針點在被測物見的兩端，故從電表上就可讀到電阻，這

是最常用來量一個電阻元件的電阻及判別電路是斷路還是短路的方法，此一種方法一般稱為「兩點探針量測法」。該方法雖然是最簡便但是卻很難用在電子材料的電性檢測上，因材料的電阻系數很難從兩點探針量到的電阻推知。最主要的是因為在兩點探針量測上，電流的提供與電壓的量測是共用同一根探針所引起。因此若改用四根探針，其中兩根提供電流通路而用另外兩根來量電壓，就可解決這一個問題。這一種方法稱為「四點探針量測法」。四點探針在半導體電阻率的量測上是相當常見之技術，它並不需要用標準試片做參考校正並可提供其它量測方法做標準。

4-3-5 四點探針量測法[115][116][117]

四點探針量測最早是在 1954 年被 Valdes 應用在半導體晶片之電阻率的量測上。探針通常是以 collinear 的形式，也就是說各探針是以等間距排列在一直線上，如圖所示。推導四點探針電阻率，考慮電流 I 由探針 1 進入，由探針 4 出，如圖 4-24 所示，電位 V 與通一電流 I 於電阻率 ρ 的材料與電極距離 r 之關係式為：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} (4-3)$$

在圖 2 中，探針加再半無限 semi-infinite 試片的中央，其電壓相對於零參考電位為 V_0 ：

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (4-4)$$

r_1, r_4 分別為與探針 1, 4 之距離，負號是指電流離開探針，如圖所示探針間距為 S_1, S_2, S_3 則在探針 2 的電位為 V_2 ：

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2+S_3} \right) \quad (4-5)$$

則探針 3 的電位為 V_3 ：

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1+S_2} - \frac{1}{S_3} \right) \quad (4-6)$$

總測得電位 $V = V_2 - V_3$

$$\text{故 } V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2+S_3} - \frac{1}{S_1+S_2} + \frac{1}{S_3} \right) \quad (4-7)$$

則半導體之電阻率 ρ 為：

$$\rho = \frac{2\pi V / I}{\frac{1}{S_1} - \frac{1}{(S_1+S_2)} - \frac{1}{(S_1+S_2)+S_3} + \frac{1}{S_3}} \quad (4-8)$$

通常以 ohm-cm 表示其單位，對於一般的四點探針而言，探針間距是相等的，所以 $S = S_1 = S_2 = S_3$ ，故

$$\rho = 2\pi S \left(\frac{V}{I} \right) \quad (4-9)$$

經由上示，可以得知探針之間距、施加固定電流，就可從電壓讀數得到試片的電阻率(ρ)。

在理論的量測上雖然簡單，但是實際的量測結果有時會與試片的電阻系數有很大的出入。最主要影響量測出來的數據其原因有兩大份部分；其一為高估了量測設備，一般的量測儀器都有其可靠的功率輸出與準確的檢測範圍，若超出這一個範圍進行量測，其誤差就會變大

或是會給予錯誤的結果。假如整套的量測系統是由多種儀器組成，那在量測更應該要確保在每一組成儀器的可靠範圍之內進行才有可能得到正確得數據。另一個原因為我們將試片理想化，並且假設試片的特性不會隨著量測條件而變，可是實際上情況往往並非如此。例如試片具有很高的電阻系數但因表面可能沾有雜質而有相當的漏電可能，如此一來，假設量測讓很大一部分的探針電流都是經由表面漏電途徑而不流過試片內部；那從上式所推導公式中就可得知，量測出來的數據就部會正確了。上式中是假設試片為一半無限大試片。若試片在側向或縱向並非 semi-infinite，那上式必須在乘一修正因子 F 修正試片形狀上的限制：

$$\rho = 2\pi SF\left(\frac{V}{I}\right) \quad (4-10)$$

其中 F 為一個獨立參數的乘積，如試片厚度、大小、溫度、探針相對於試片邊界的位置等。修正參數 F 在 Collinear 探針排列是以三個獨立的參數相乘的乘積： $F=F_1F_2F_3$ ；其中 F_1 為試片之厚度修正參數， F_2 為試片側向修正參數， F_3 為探針相對於試片邊界的距離修正參數。

如下所示：

$$F_{11} = \frac{t/s}{2\ln\{\sinh(t/s)\}/\{\sinh(t/2s)\}} \quad (4-11)$$

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2)+\ln\{[(D/S)^2+3]/[(D/S)^2-3]\}} \quad (4-12)$$

$$F_{31} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1+(2d/s)} + \frac{1}{2+(2d/s)} + \frac{1}{4+(2d/s)} + \frac{1}{5+(2d/s)}} \quad (4-13)$$

$$F_{32} = \frac{1}{1 + \frac{2}{[1+(2d/s)^2]^{1/2}} + \frac{1}{[1+(d/s)^2]^{1/2}}} \quad (4-14)$$

上示中， t 為試片的厚度， D 為試片的邊長或直徑， d 為最近一根探針與試片邊界的距離。當試片是一薄膜而且厚度遠小於探針間距的情況，從上式中當試片厚度 $t \leq s/2$ 時，則 F_1 可化簡成：

$$F_1 = \frac{t/2}{2\lambda n 2} \quad (4-15)$$

再將上式帶入電阻表示式中，同時假設其他兩個修正因子都可假設為一時：

$$\rho = \frac{\pi t V}{\lambda n 2 I} = 4.532 t \frac{V}{I} \quad (4-16)$$

$$\rho_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi V}{\lambda n 2 I} = 4.532 \frac{V}{I} \quad (4-17)$$

ρ_s 一般稱為片電阻(sheet resistance)。對大部分金屬鍍膜，其電阻系數通常變化不大，因此片電阻值其實代表它的厚度。

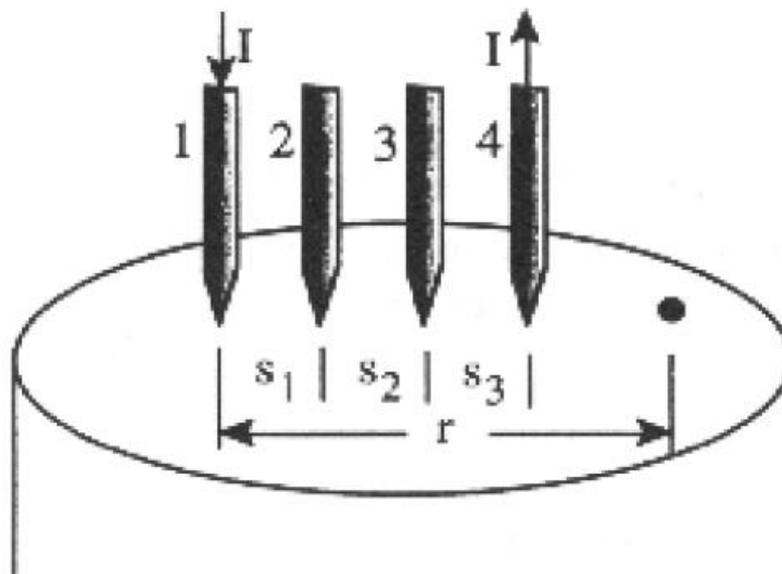


圖 4.24A collinear four-point probe

4-3-6 程式溫度控制器

本次實驗所使用的程式溫度控制器分為兩大系統，硬體的部分是由立全電熱公司所製造；最主要由鋁合金加熱板與高溫合金電熱管，適用範圍可從 0 度加熱至 400 度，如圖 4-25 所示、如圖 4-26 所示。軟體部分是由神港電機所製造；控制單元採數位高精密程式溫度控制器，可搭配 ON/OFF RELAY、SSR、SCR 及過熱斷電保護裝置或計時器等；針對各種物件均能提供穩定之加熱效果如圖 4-27 所示。

4-3-7 Keithley Model 2410 Meter

Keithley Model 2410 Meter 為一種電壓源、電流源、電壓表及電

流表四合一之儀器，並可使用四點量測，再經由 GPIB Card 與電腦和 Keithley 2410 做連結，並可快速擷取所量測之數據分析實驗數據如圖 4-28 所示。本次實驗最主要利用 Keithley Model 2410 Meter 的電壓錶軟體功能量測電壓，如圖 4-29 所示及利用電流表功能量測電流，如圖 4-30 所示。

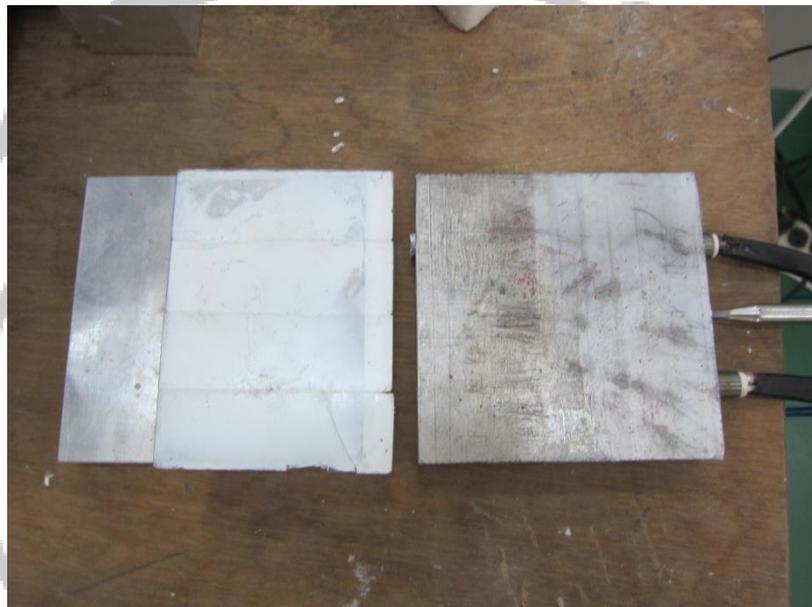


圖 4.25 程式溫度控制器(硬體)



圖 4.26 程式溫度控制器(軟體)

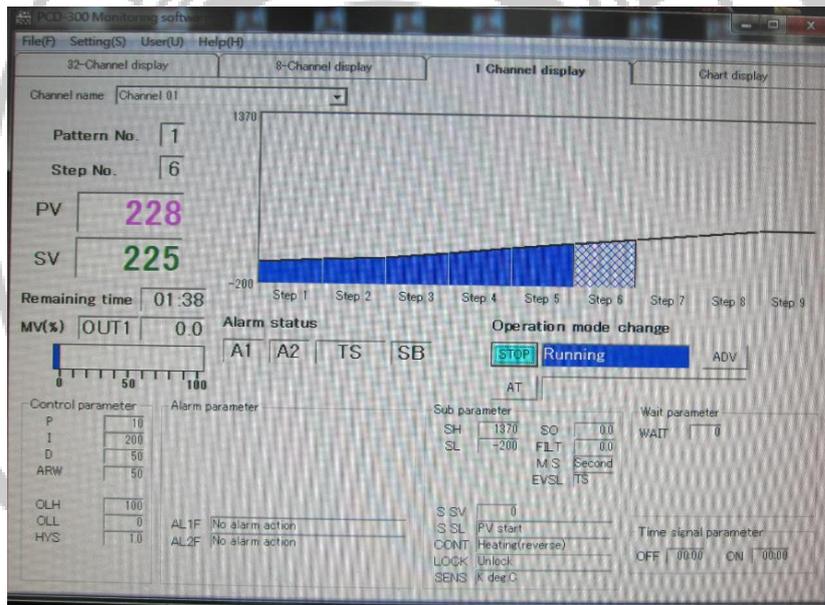


圖 4.27 程式溫度控制器介面(軟體)

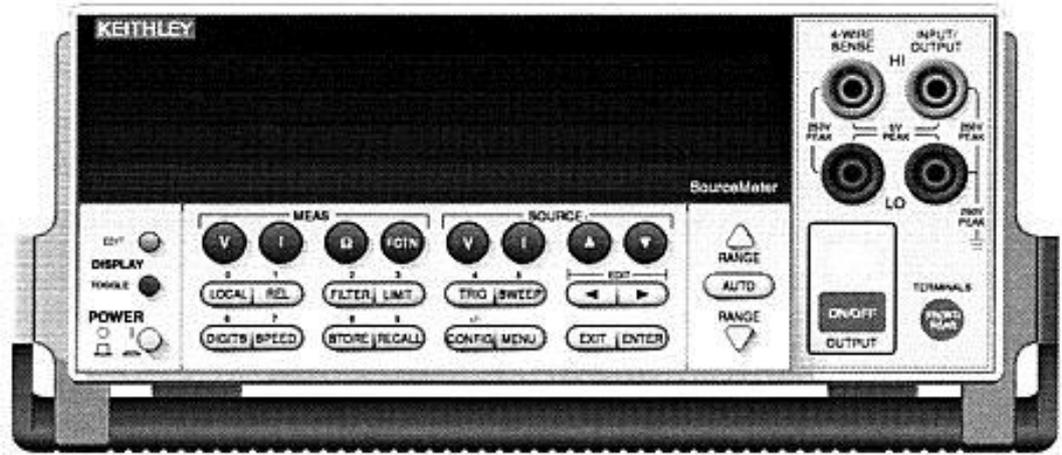


圖 4.28 Keithley Model 2410 Meter

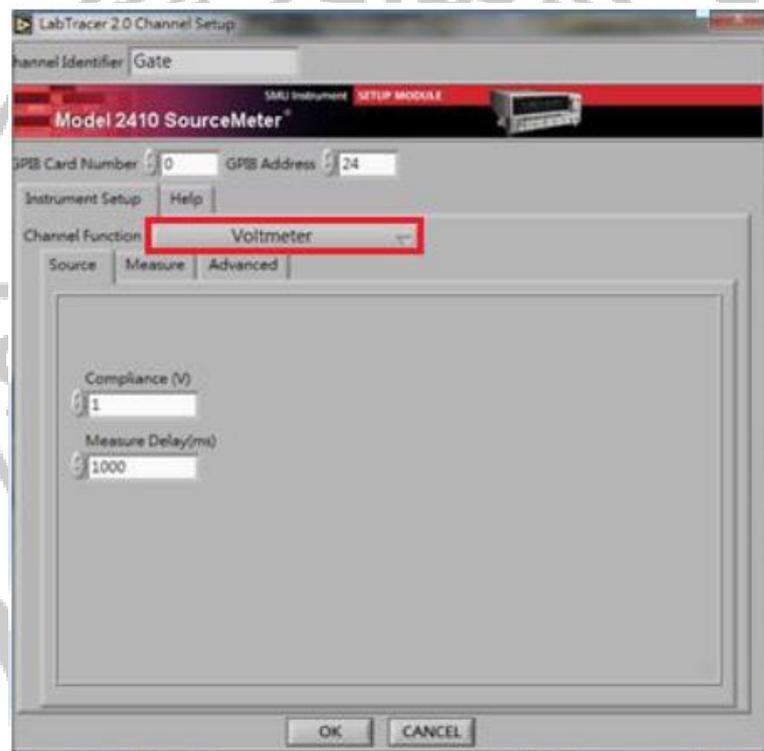


圖 4.29 Keithley Model 2410 Meter 電壓錶軟體介面

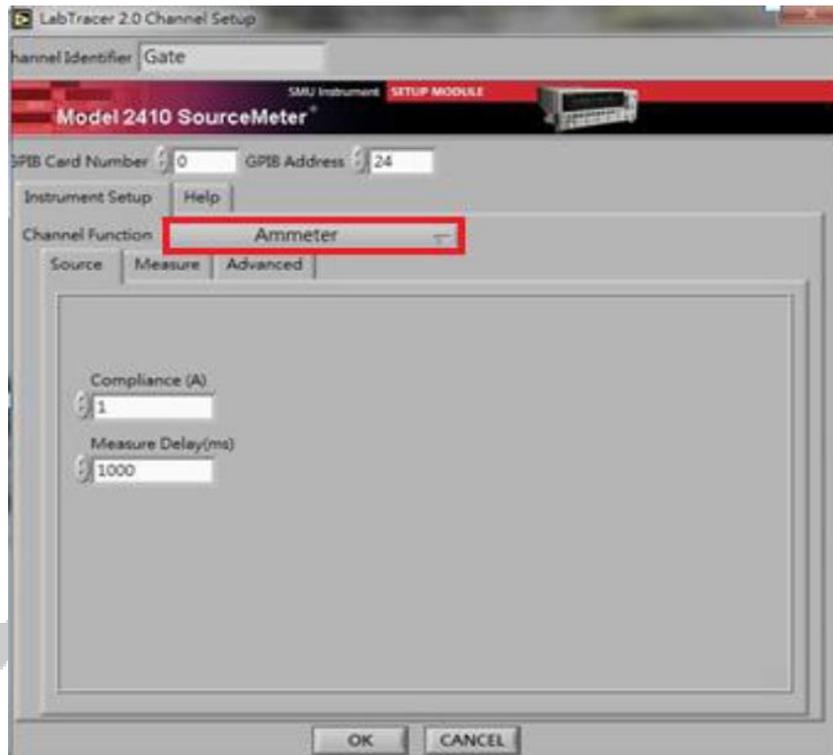


圖 4.30 Keithley Model 2410 Meter 電流錶軟體介面



第5章實驗結果與討論

5-1 SEM 與 EDS 分析

5-1-1 CNTs 與未改質巴克紙 SEM 形貌分析

本研究之樣品「巴克紙」是利用特殊真空過濾法所製得，而巴克紙是由成千上萬的奈米碳管糾結團聚而成，為了能更深了解巴克紙表面的結構形貌，就必須經由 SEM 儀器分析而得知。而奈米碳管粉末的構成為巴克紙的前驅材料，粉末的 CNTs 在 10000 倍下的 SEM 如圖 5-1 所示，從圖上可觀察到管身與管身之間因凡德瓦力而糾結團聚在一起並為無序的分散，且孔隙度相當大。再經由特殊製程所製造出來的巴克紙在 10000 倍下的 SEM 如圖 5-2 所示，與圖 5-1 相互比較下可發現 CNTs 因經過特殊的製程所製造出來的巴克紙管身與管身之間的凡德瓦力被打散，所以使 CNTs 能重新的做分佈，並且整體之平均密度提高，管身跟管身之間分佈有如一張網格狀般的呈現。

除了經由 10000 倍下觀察之外，另外分別再經由 SEM 觀察 30000 倍與 50000 倍更進一步放大觀察。如圖 5-3、5-4 與 5-5、5-6 之對照圖觀察下，更加清楚的得知巴克紙內的奈米碳管確實平均分布，在孔隙度的部分並非有非常大的情況出現。帶電粒子的傳輸路徑為奈米碳管上的 π 鍵作為傳輸的媒介，而在未經過特殊製程的 CNTs 下經由

SEM 觀察結果孔隙存在的比例相當高，並且造成帶電粒子在傳輸時的困難性，導電性能相對也變差。因此利用特殊製程改變奈米碳管的排列方式使糾結團聚現象消失，奈米碳管之間緊密交織，使得帶電粒子在奈米碳管的 π 鍵上跳躍更加連續，使整體之導電性更加優越。以上所探討的為 SEM 儀器分析下觀察的 CNTs 粉末及再經由特殊製程改善後所製得的巴克紙，結果顯示巴克紙之奈米碳管為隨機無序 (random) 的排列方式。

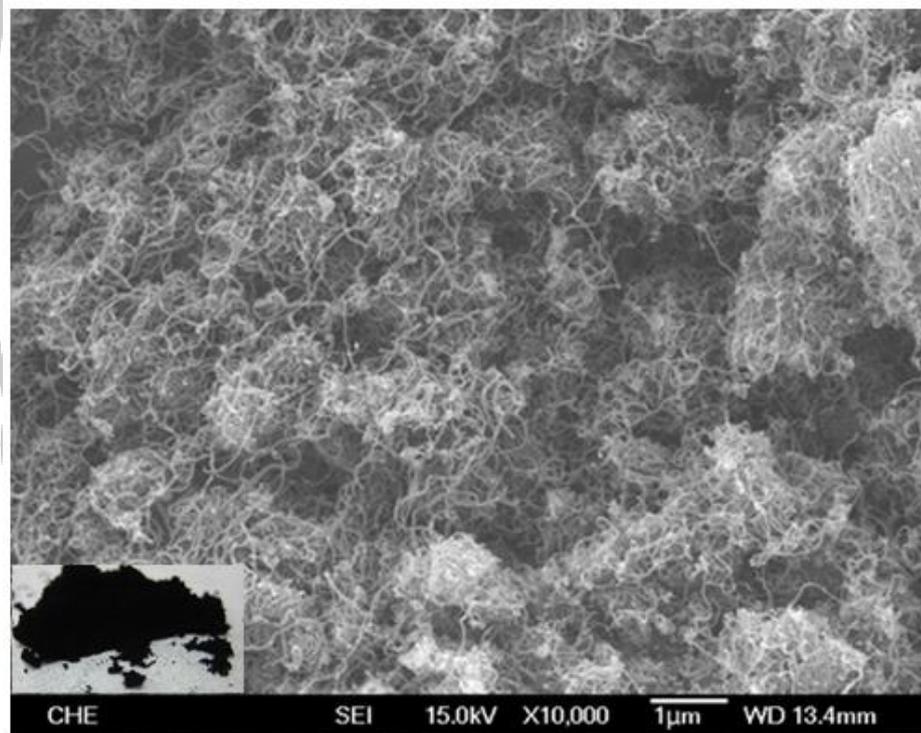


圖 5.1 CNTs 粉末在 10000 倍下 SEM 圖

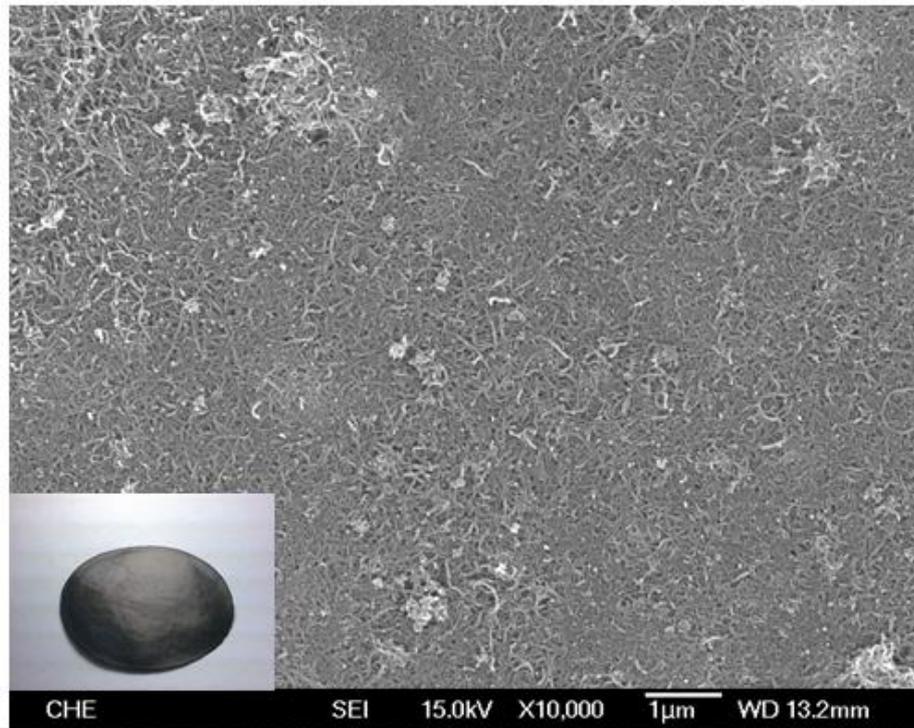


圖 5.2 巴克紙在 10000 倍下 SEM 圖

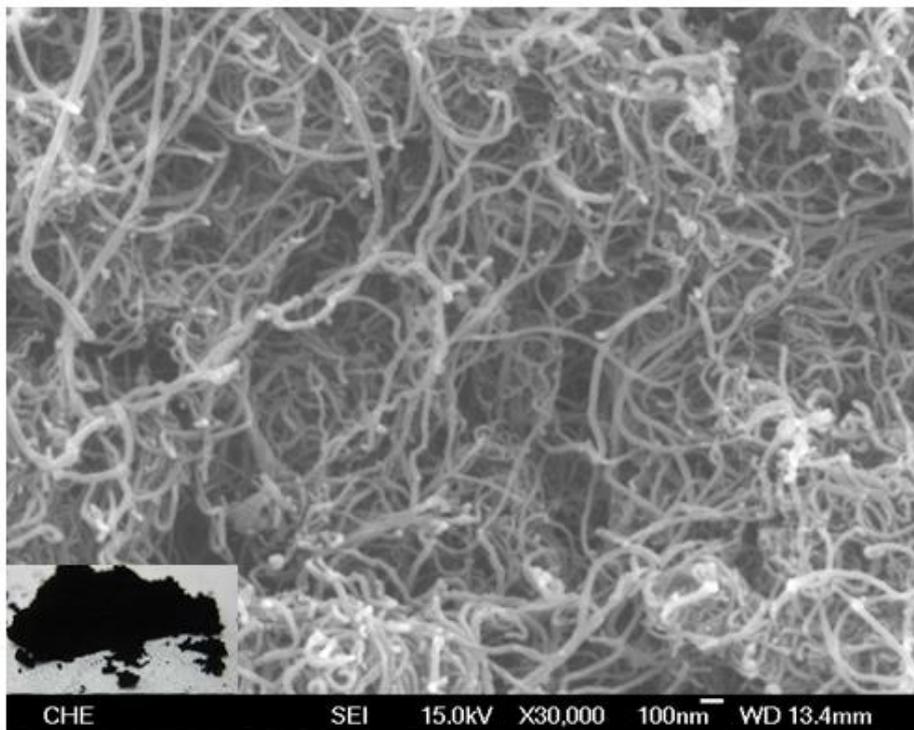


圖 5.3 CNTs 粉末在 30000 倍下 SEM 圖

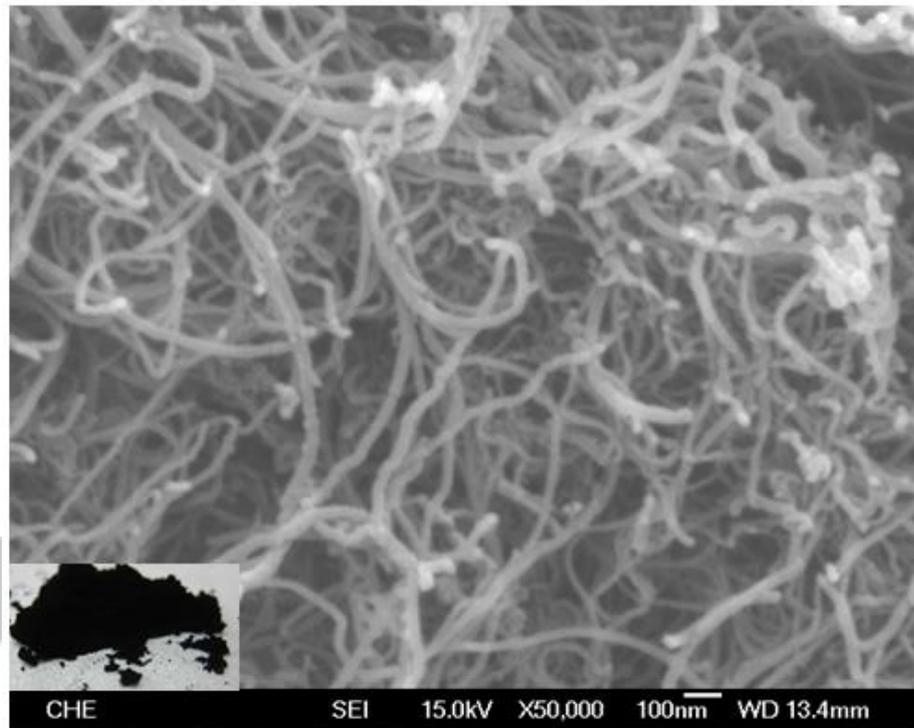


圖 5.4 CNTs 粉末在 50000 倍下 SEM 圖

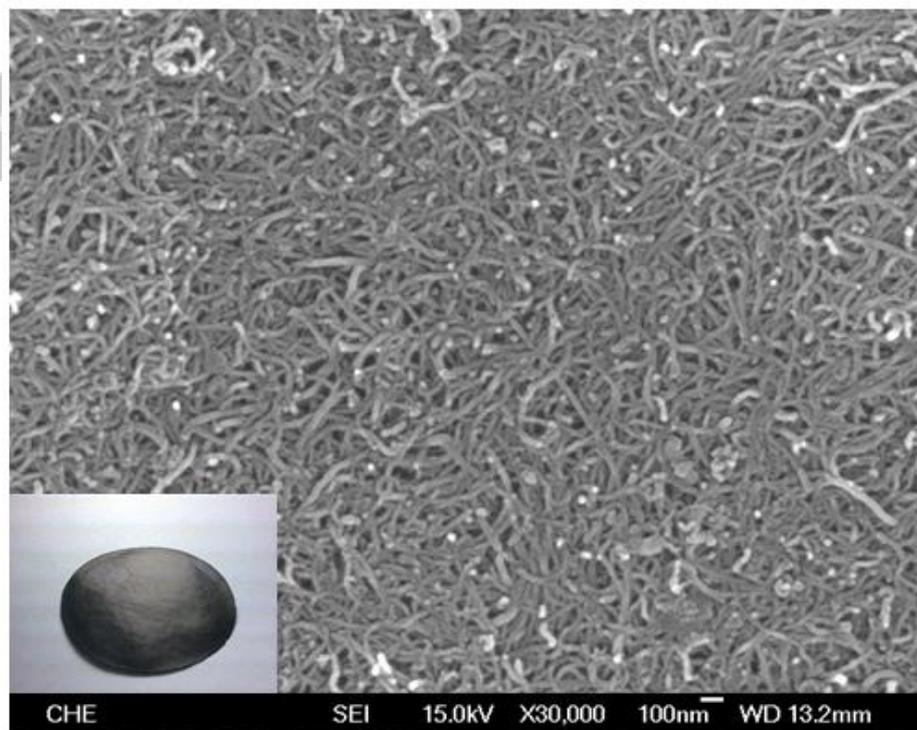


圖 5.5 巴克紙在 30000 倍下 SEM 圖

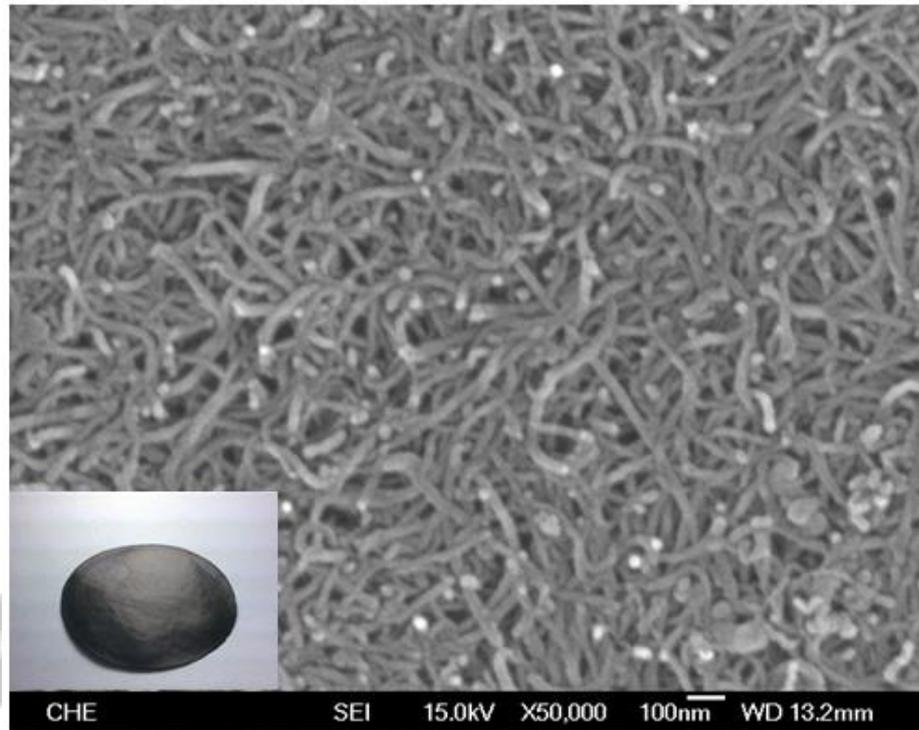


圖 5.6 巴克紙在 50000 倍下 SEM 圖

5-1-2 改質後巴克紙 SEM 形貌分析

以下將介紹利用實驗室高真空熱蒸鍍薄膜法(High Vacuum FilmEvaporator)來進行巴克紙改質後的 SEM 分析。

高真空熱蒸鍍薄膜法(High Vacuum FilmEvaporator)；是在高真空的情況下(2.5×10^{-5})，將蒸鍍元素：銻(Sb)、鉍(Bi)、碲(Te)，分別混成四種合金樣品為：BiTe、BiSb、SbTe 及 BiSbTe，利用鎢舟通一電流加熱使元素達到熔化溫度後使該原子蒸發至巴克紙上，最後再經由 SEM 進行表面形貌分析。如圖 5-7(a~c)、5-8(a~c)、5-9(a~c)、5-10(a~c)

所示分別為：BiTe、BiSb、SbTe 及 BiSbTe，從 10000 倍、30000 倍及 50000 倍下觀察結果顯示，改質後的巴克紙結構上更加緊密交織整體平均密度更高孔隙度更低，使得帶電粒子比未改質巴克紙上的 π 鍵上跳躍更加連續，導電性更佳優越。

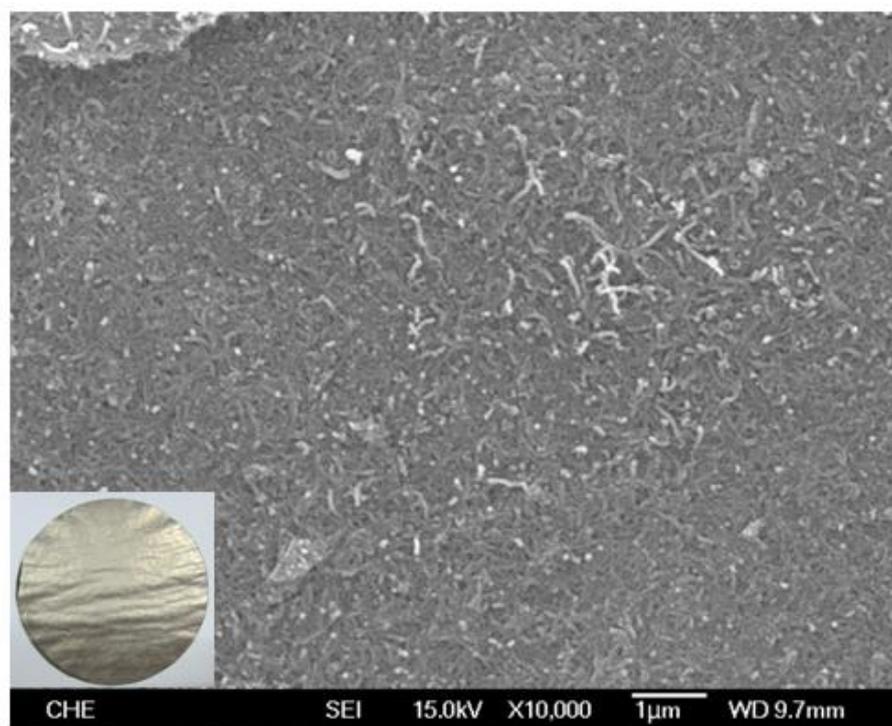


圖 5.7(a)改質後 BiTe 在 10000 倍 SEM 圖

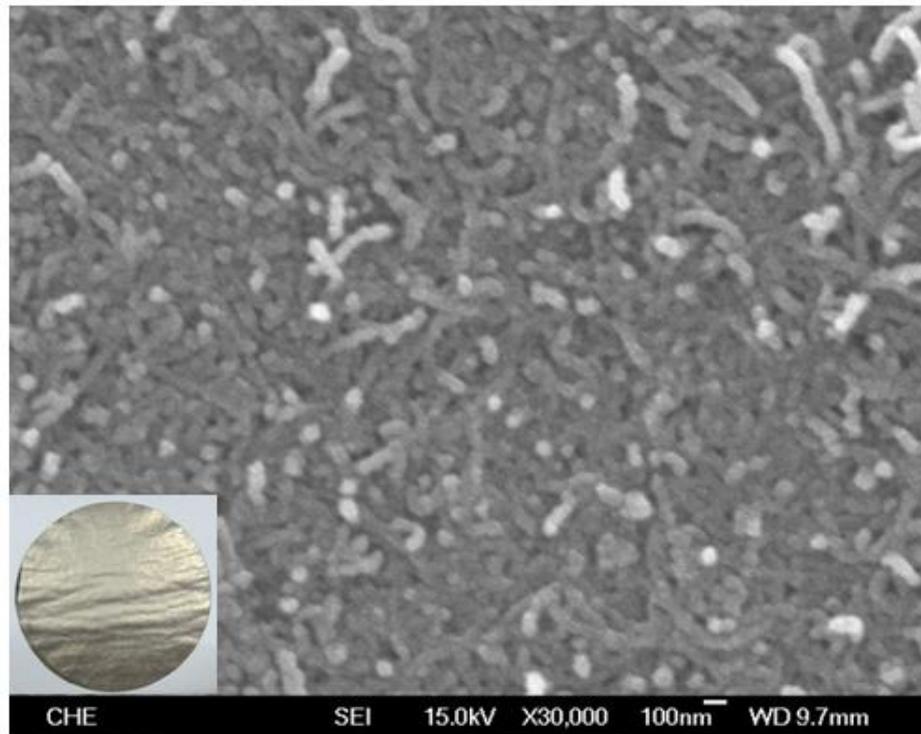


圖 5.8(b)改質後 BiTe 在 30000 倍 SEM 圖

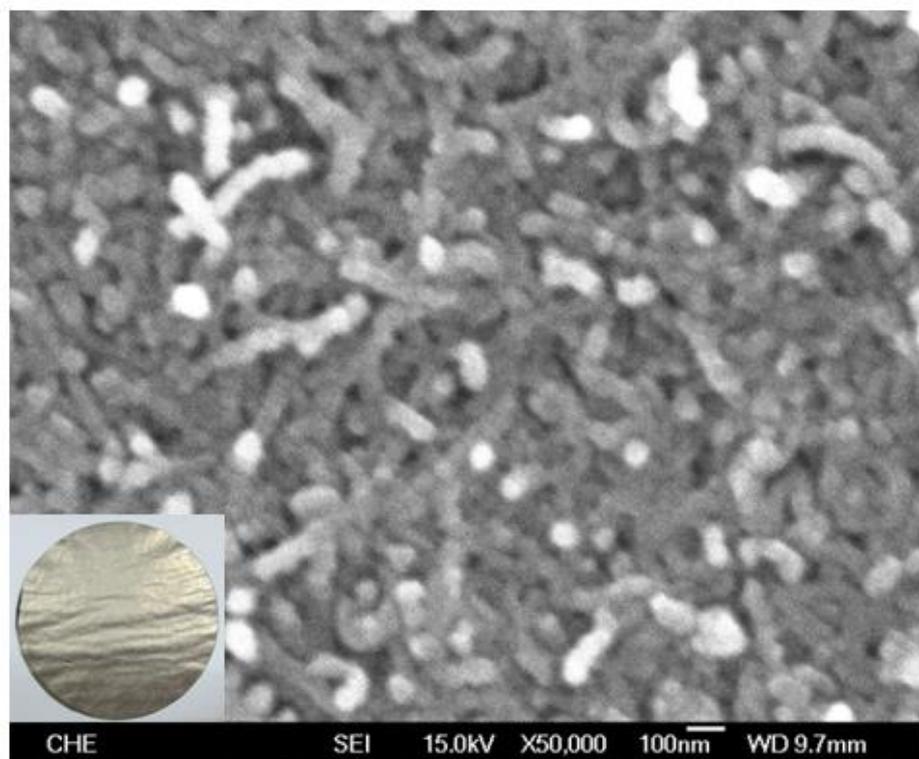


圖 5.9(c)改質後 BiTe 在 50000 倍 SEM 圖

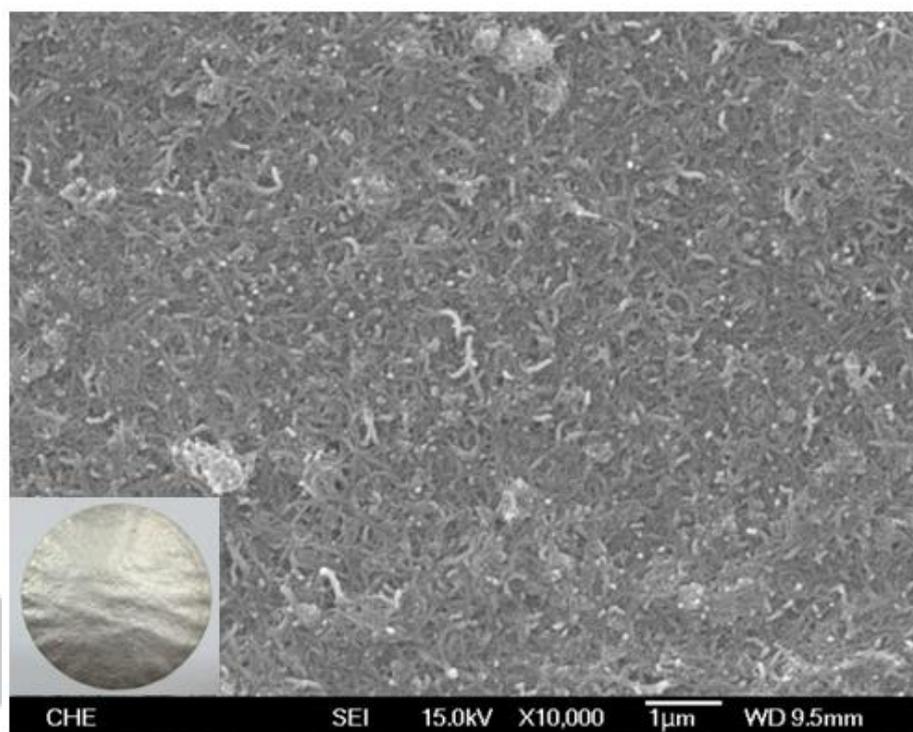


圖 5.10(a) 改質後 BiSb 在 10000 倍 SEM 圖

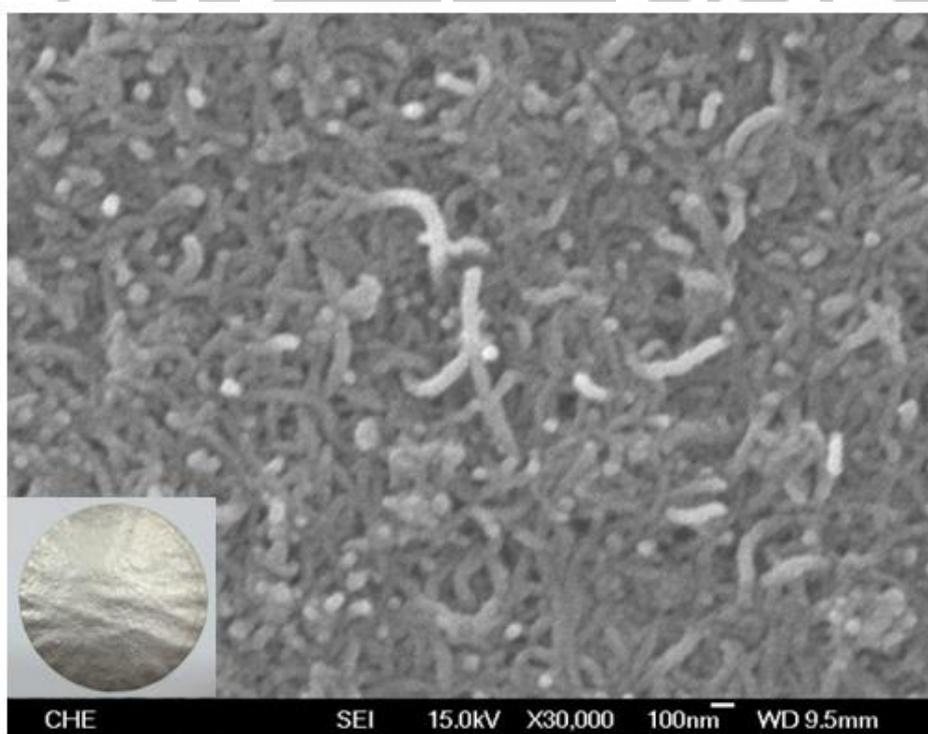


圖 5.11(b) 改質後 BiSb 在 30000 倍 SEM 圖



圖 5.12(c) 改質後 BiSb 在 50000 倍 SEM 圖

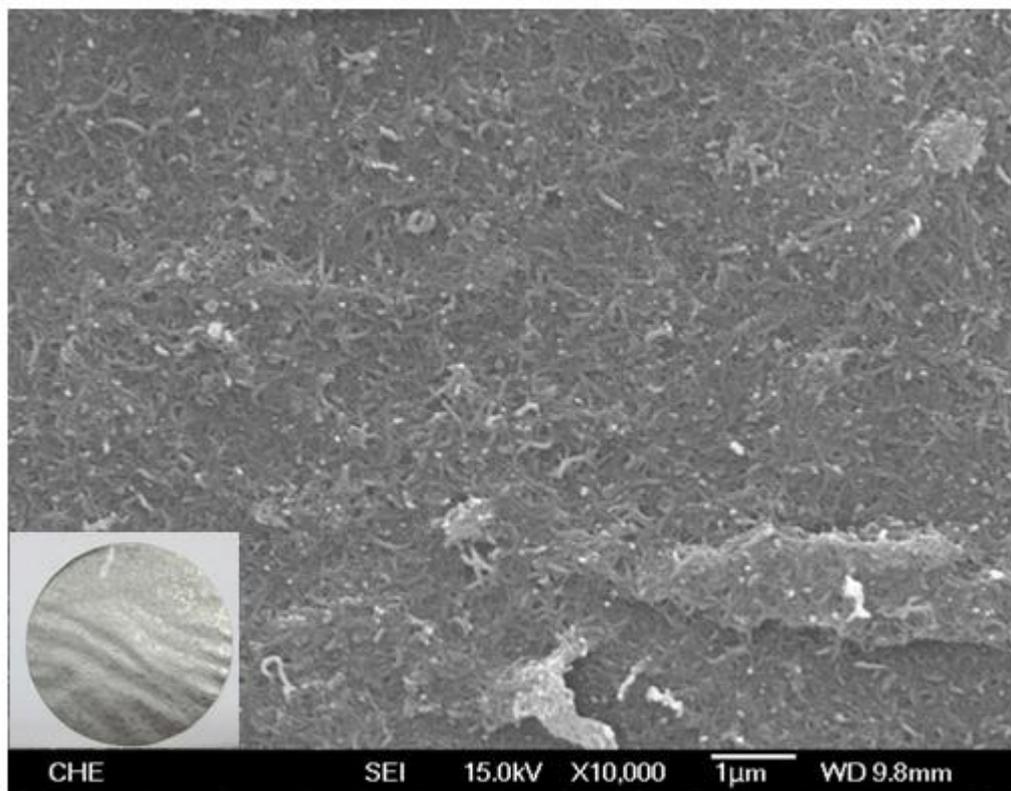


圖 5.13(a) 改質後 SbTe 在 10000 倍 SEM 圖

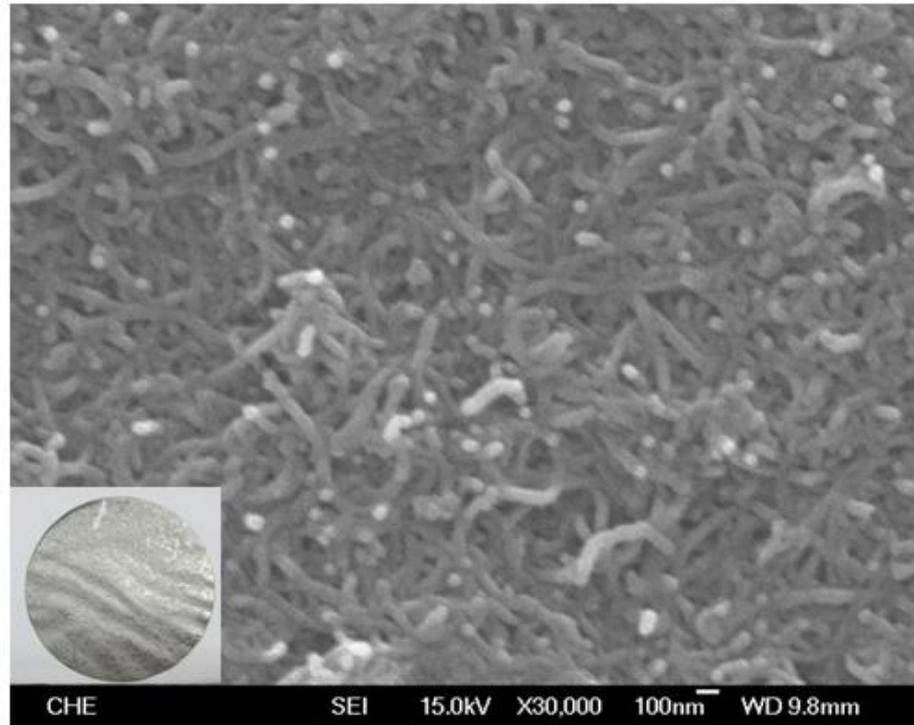


圖 5.14(b) 改質後 SbTe 在 30000 倍 SEM 圖

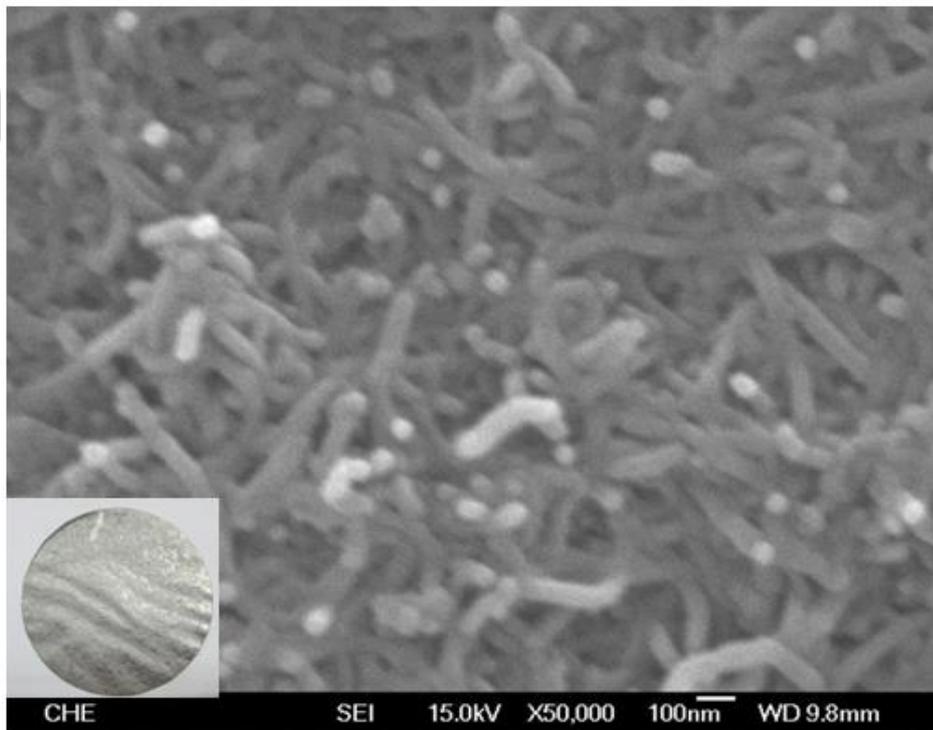


圖 5.15(c) 改質後 SbTe 在 50000 倍 SEM 圖

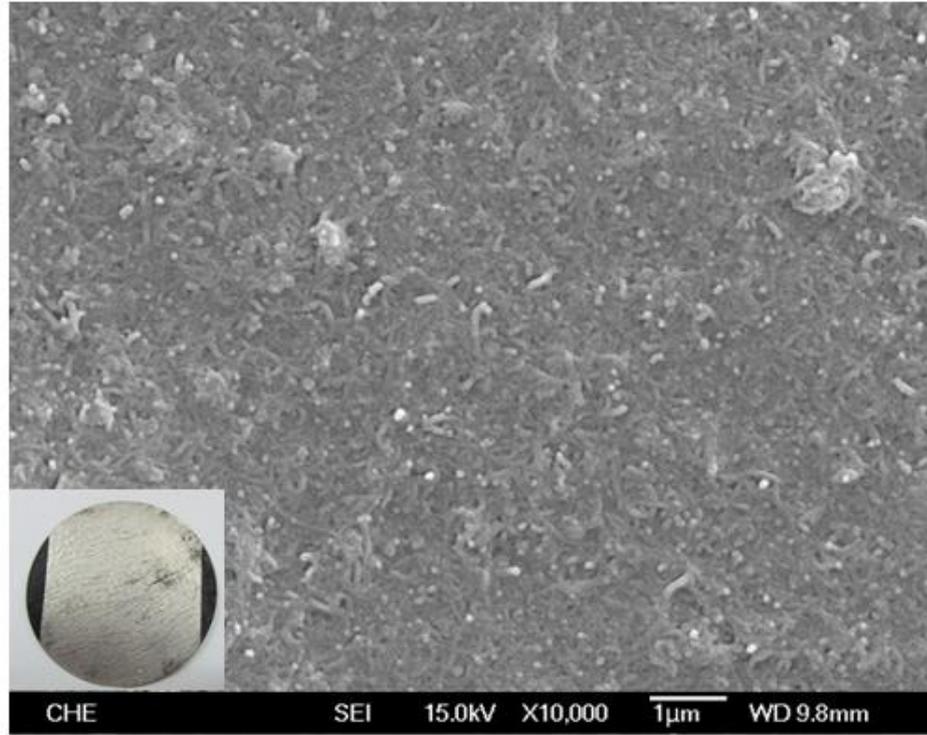


圖 5.16(a) 改質後 BiSbTe 在 10000 倍 SEM 圖

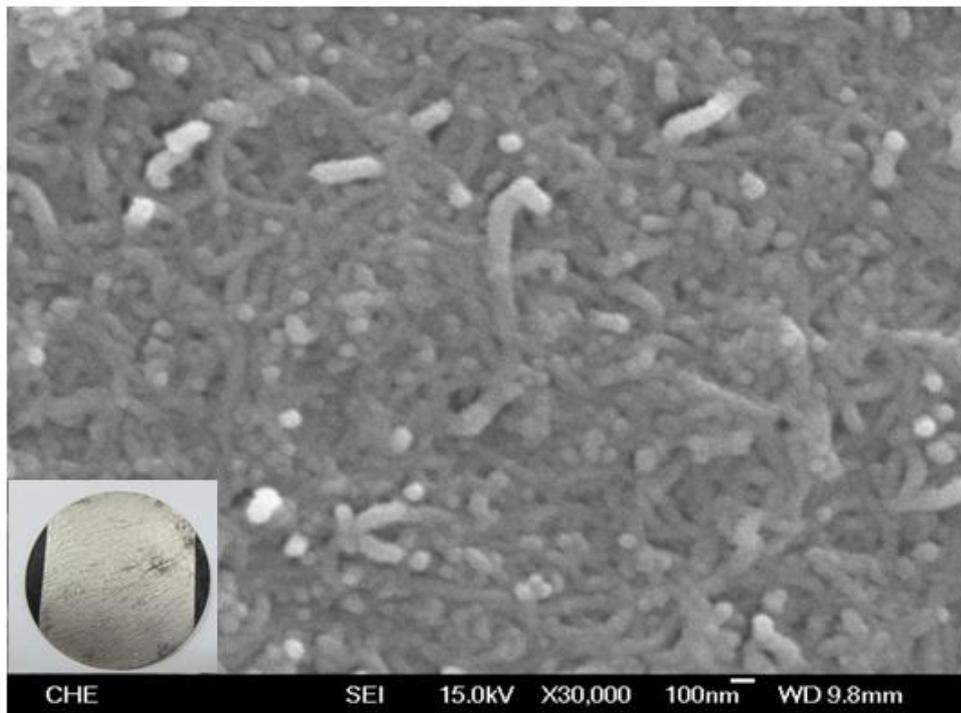


圖 5.17(b) 改質後 BiSbTe 在 30000 倍 SEM 圖

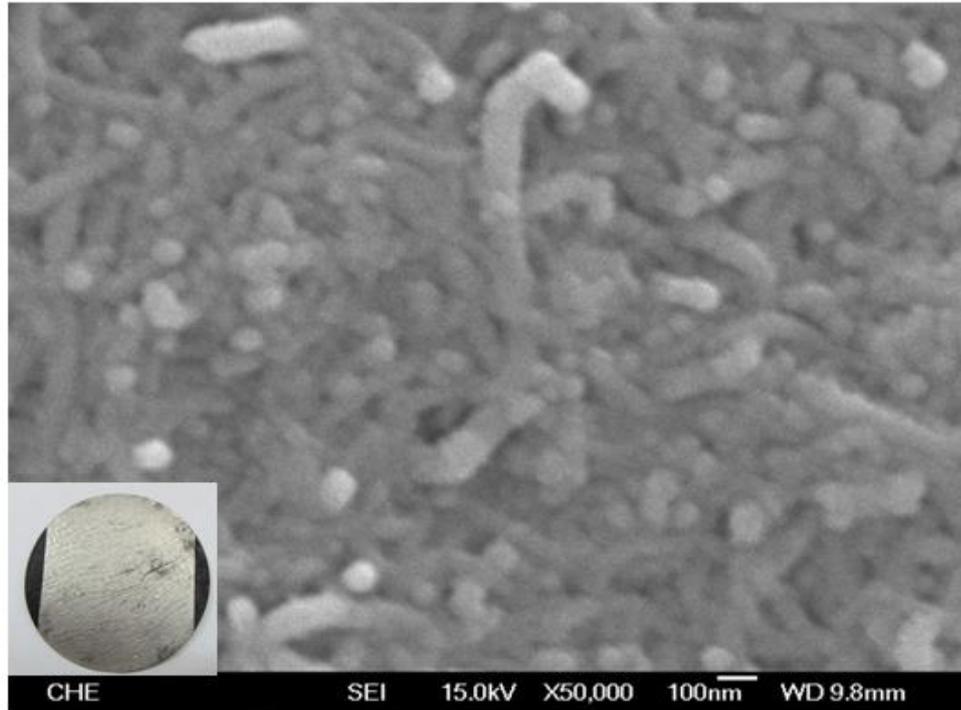


圖 5.18(c) 改質後 BiSbTe 在 50000 倍 SEM 圖

5-1-3CNTs 與未改質巴克紙 EDS 元素成份分析

除了將巴克紙經由 SEM 進行表面形貌分析外，另外再利用 EDS 分析巴克紙內部元素組成及元素重量百分比。如圖 5-11 為 CNTs 粉末之 EDS 分析圖，藉由表 5-1 可觀察出碳原子佔了 90% 以上，其他剩下為氧、鐵原子佔不到 10%，如圖 5-12 為巴克紙的 EDS 分析圖，搭配表 5-2 所示故可看出碳原子相同的佔了 90% 以上，但分析結果顯示其他原子成份卻增加了 Al、Ti 等元素，但其總含量不到 2%，根據相關文獻指出[118]，產生 Al、Ti 該兩種金屬元素，最大原因是在於製造巴克紙過程中的超音波破碎機前端之 Tip 所殘留於懸浮液之中而導

致。因此在 EDS 分析結果顯示不管是 CNTs 粉末或是巴克紙，故都可得知兩者碳元素的比列皆為 90% 以上。最後因奈米碳管在生長時會有催化劑之因素，因此本身就會包含有微量的 Fe、Co 及 Ni 等微量金屬存在於內部。

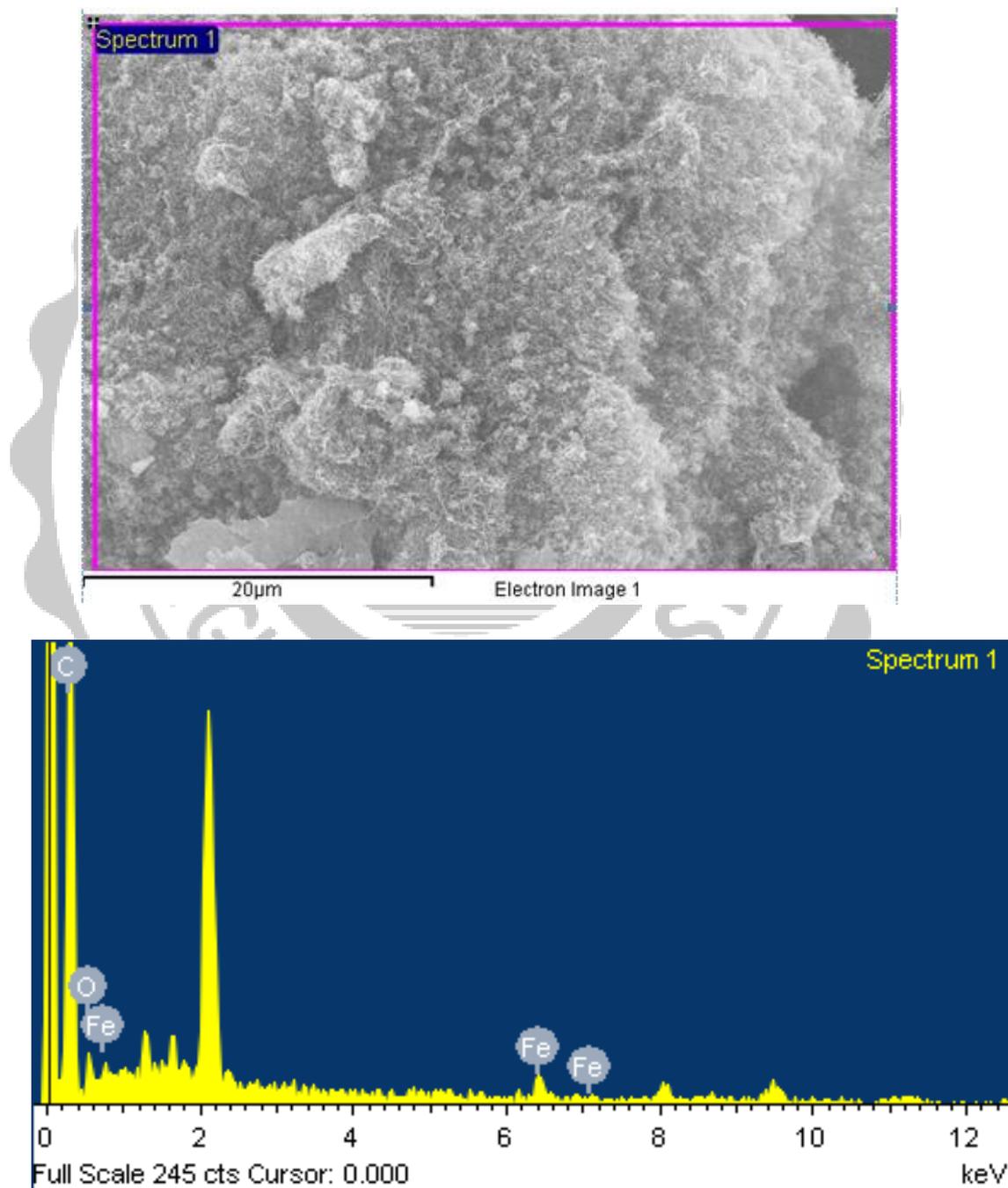


圖 5.19CNTs 粉末 EDS 分析圖

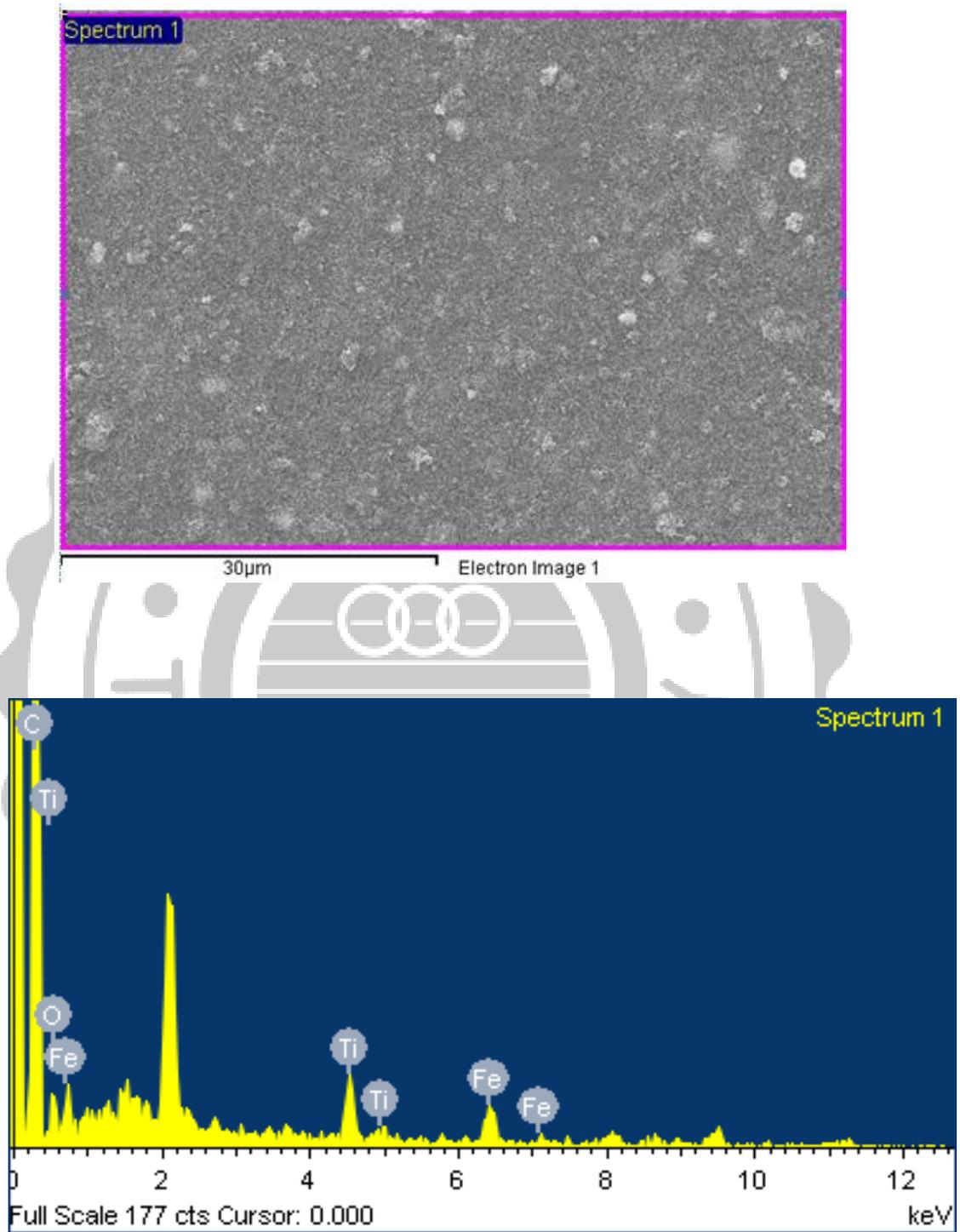


圖 5.20 巴克紙 EDS 分析圖

Element	Weight%	Atomic%
C	85.26	91.64
O	8.60	6.94
Fe	6.14	1.42
Totals	100.00	100.00

表 5-1CNTs 粉末成份重量與原子百分比

Element	Weight%	Atomic%
C	83.58	93.97
O	2.73	2.31
Fe	8.19	1.98
Al	0.90	0.45
Ti	4.60	1.30
Totals	100.00	100.00

表 5-2 巴克紙成份重量與原子百分比

5-1-4 改質巴克紙之 EDS 成份分析

利用特殊過濾法所製成之巴克紙經由高真空熱蒸鍍薄膜法(High Vacuum Thermal Evaporator)進行一系列改質，透過 EDS 成份分析結果顯示如圖 5-13、5-14、5-15、5-16 分別為 BiTe、BiSb、SbTe 及 BiSbTe 成份分析。如圖 5-13 所示可與表 5-3 搭配觀察結果顯示碳原子還是佔了 90%以上的成份，BiTe 金屬元素總含量佔了 4.06%。圖 5-14 所示與表 5-4 觀察結果顯示碳原子佔了 88.65%的成份，BiSb 金屬元素總含量佔了 4.23%。圖 5-15 所示與表 5-5 觀察結果顯示碳原子佔了

95.63%的成份，SbTe 金屬元素總含量佔了 4.36%。圖 5-16 所示與表 5-6 觀察結果顯示碳原子佔了 91.72%的成份，BiSbTe 金屬元素總含量佔了 8.29%。從 SEM 及 EDS 之分析結果顯示在每一次的改質並非所得到的成份百分比都會相同，針對這一點在此提出一些相關解釋：金屬元素在熱蒸鍍時，並非所有元素百分比都會被巴克紙所吸收，不同的元素將會有不同的吸收係數，因此在每一種合金之樣品的重量百分比皆會有不同但還是符合了較輕參雜的目的。



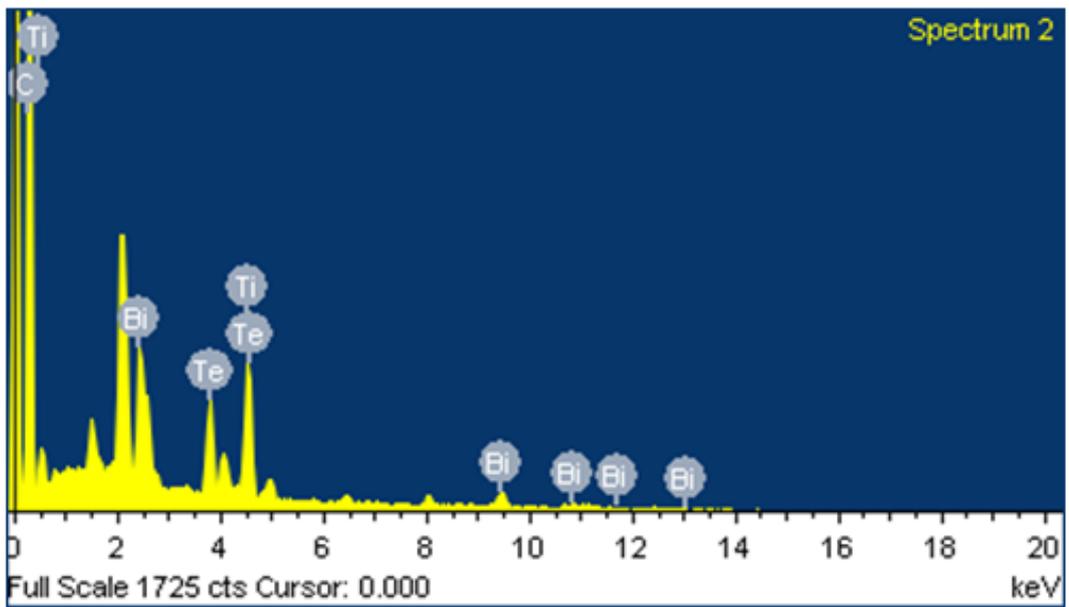
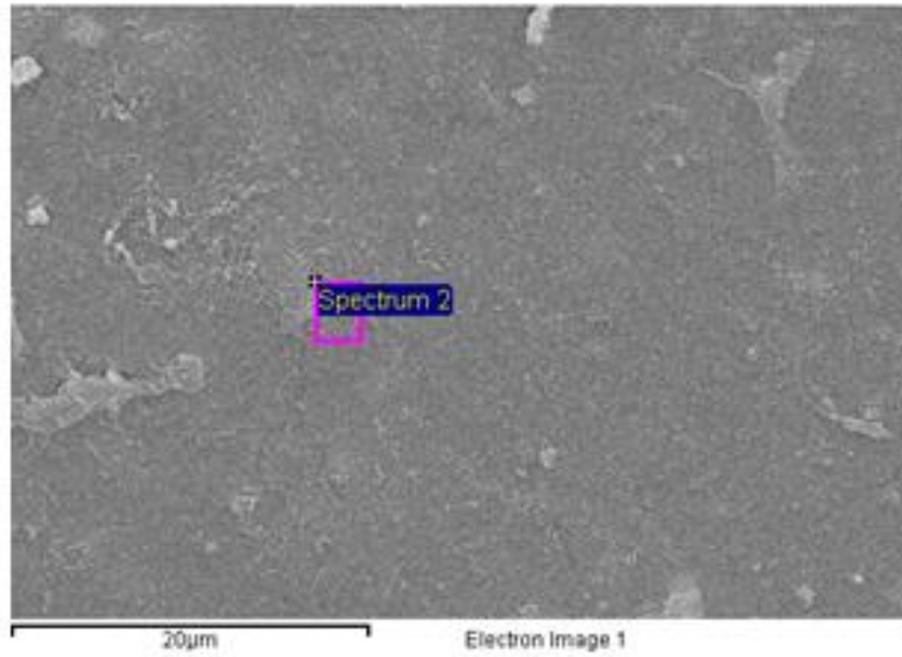


圖 5.21 BiTe EDS 分析圖

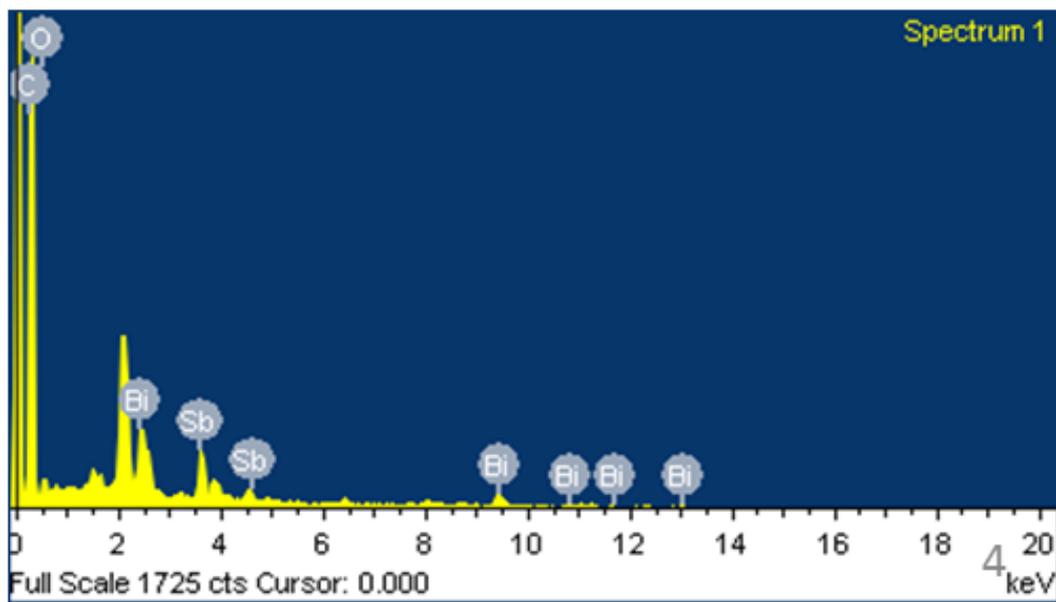
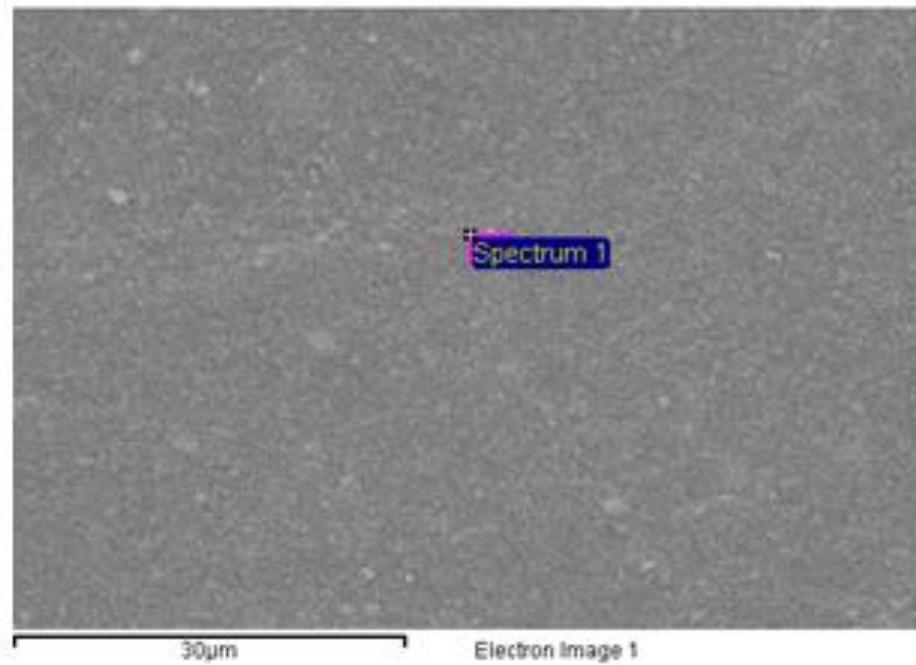


圖 5.22 BiSb EDS 分析圖

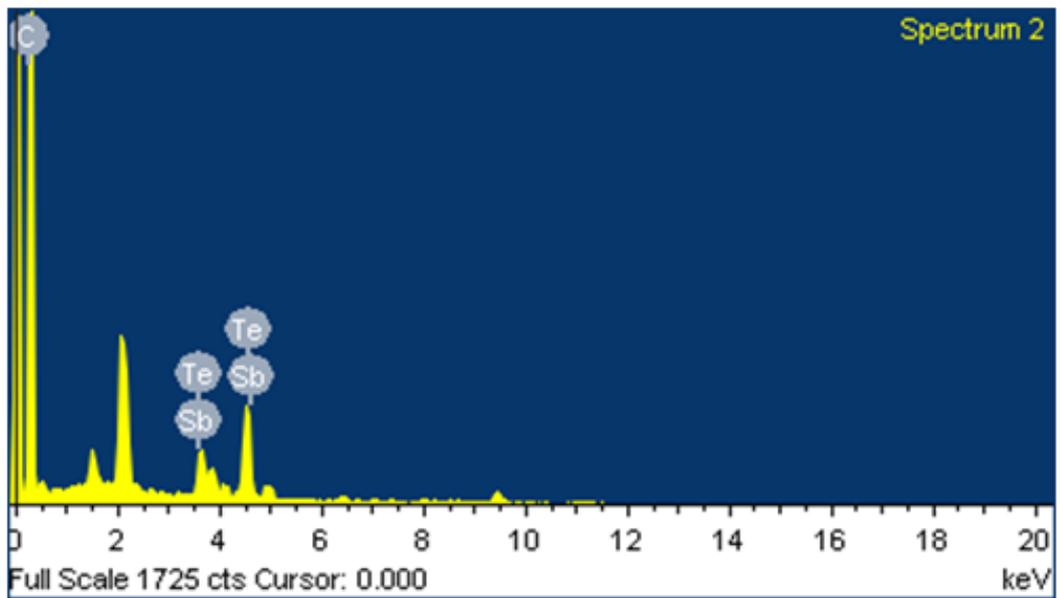
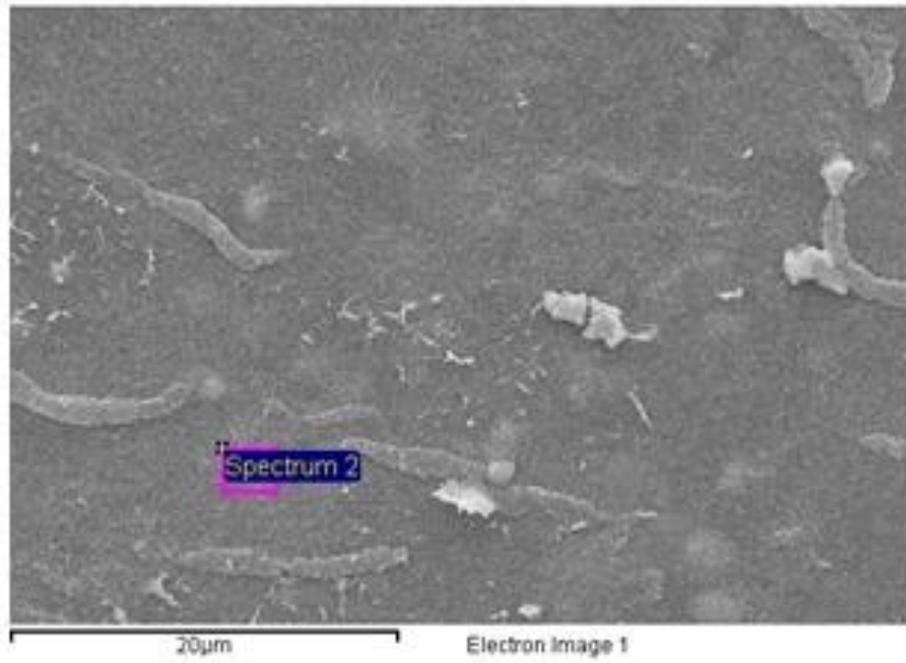


圖 5.23SbTe EDS 分析圖

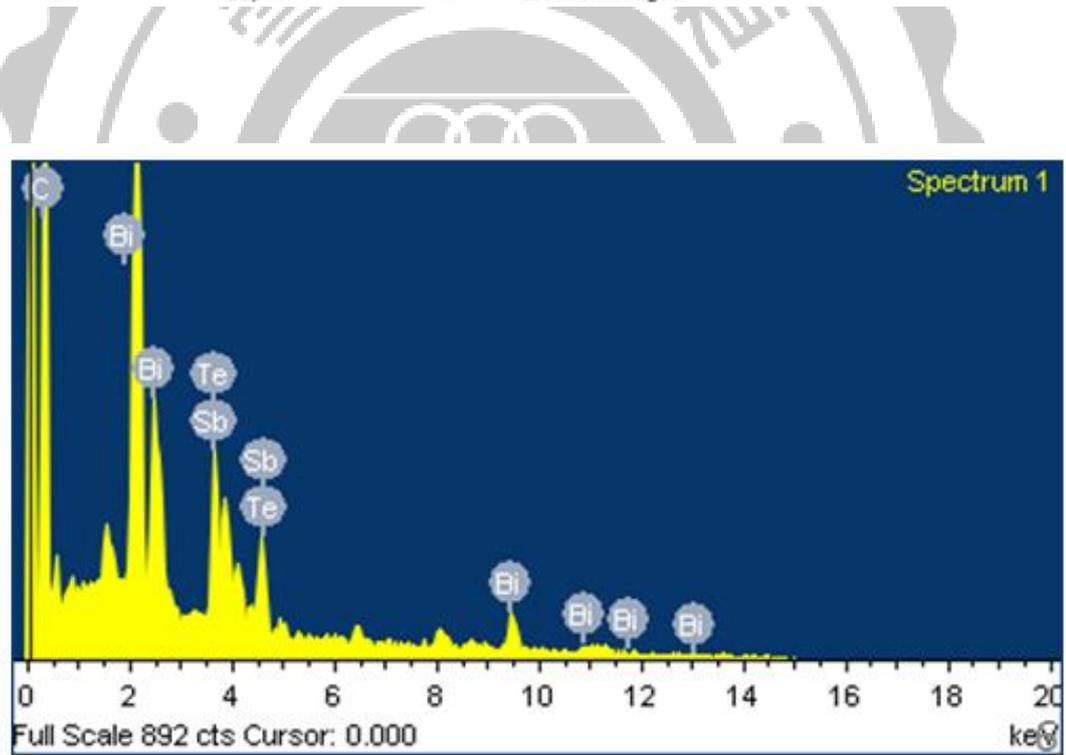
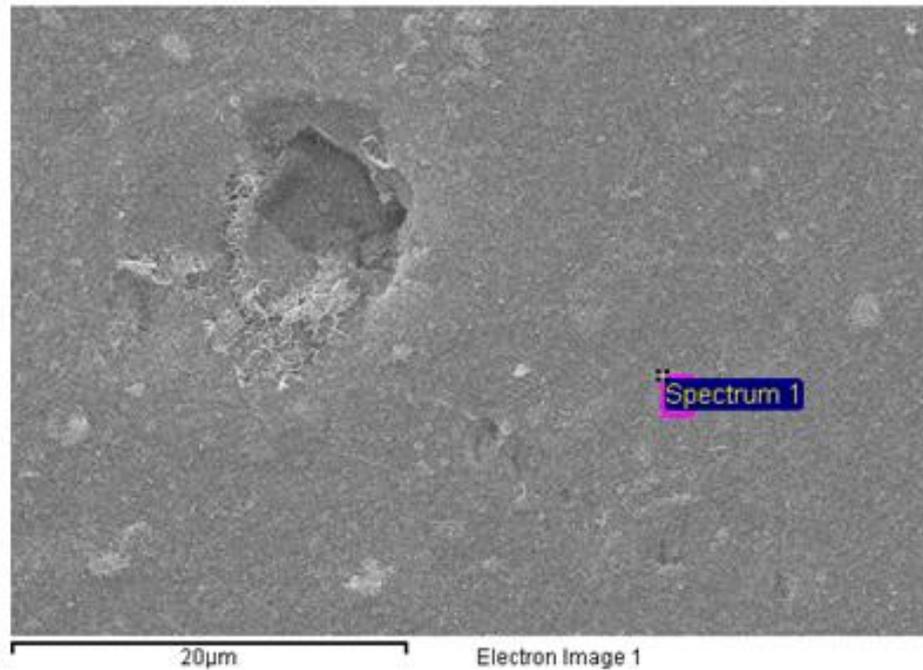


圖 5.24 BiSbTe EDS 分析圖

Element	Weight%	Atomic%
C K	54.87	90.56
Ti k	13.02	5.39
Te L	16.72	2.60
Bi M	15.39	1.46
Totals	100.00	100.00

表 5-3BiTe 成份重量與原子百分比

Element	Weight%	Atomic%
C K	58.26	88.65
O K	6.24	7.13
Sb L	17.93	2.69
Bi M	17.57	1.54
Totals	100.00	100.00

表 5-4BiSb 成份重量與原子百分比

Element	Weight%	Atomic%
C K	68.07	95.63
Sb L	22.53	3.12
Te L	9.40	1.24
Totals	100.00	100.00

表 5-5SbTe 成份重量與原子百分比

Element	Weight%	Atomic%
CK	47.96	91.72
Sb L	19.82	3.74
Te L	14.34	2.58
Bi L	17.88	1.97
Totals	100.00	100.00

表 5-6Bi SbTe 成份重量與原子百分比

5-2X-光繞射分析

藉由 X 光繞射儀對經由前章節 4.2.2 所製作出來的四種合金材料及未改質巴克紙，進行結構鑑定，量測出之繞射圖形，如圖 5-16、5-17、5-18、5-19、5-20 分別為 RBP、BiTe、BiSb、SbTe 及 BiSbTe 繞射圖。藉由圖 5-16RBP 繞射圖形與 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫進行比對，結果顯示有碳原子(C)及二氧化碳(CO₂)之結構產生。圖 5-17 為改質 BiTe 之樣品進行比對，結果顯示，相對也有碳原子(C)、鉍(Bi)、銻(Te)及三銻二鉍(Bi₂Te₃)。圖 5-18 為改質 BiSb 之樣品進行比對，結果顯示，碳原子(C)、鉍(Bi)及銻(Sb)之結構產生。圖 5-19 為改質 SbTe 之樣品進行比對，結果顯示，有碳原子(C)、銻(Sb)、銻(Te)及[Sb、Te]之結構產生。圖 5-20 為改質 BiSbTe 之樣品進行比對，結果顯示，有碳原子(C)、鉍(Bi)、三氧二鉍、銻(Te)、銻(Sb)及三銻二鉍(Bi₂Te₃)之結構產生。

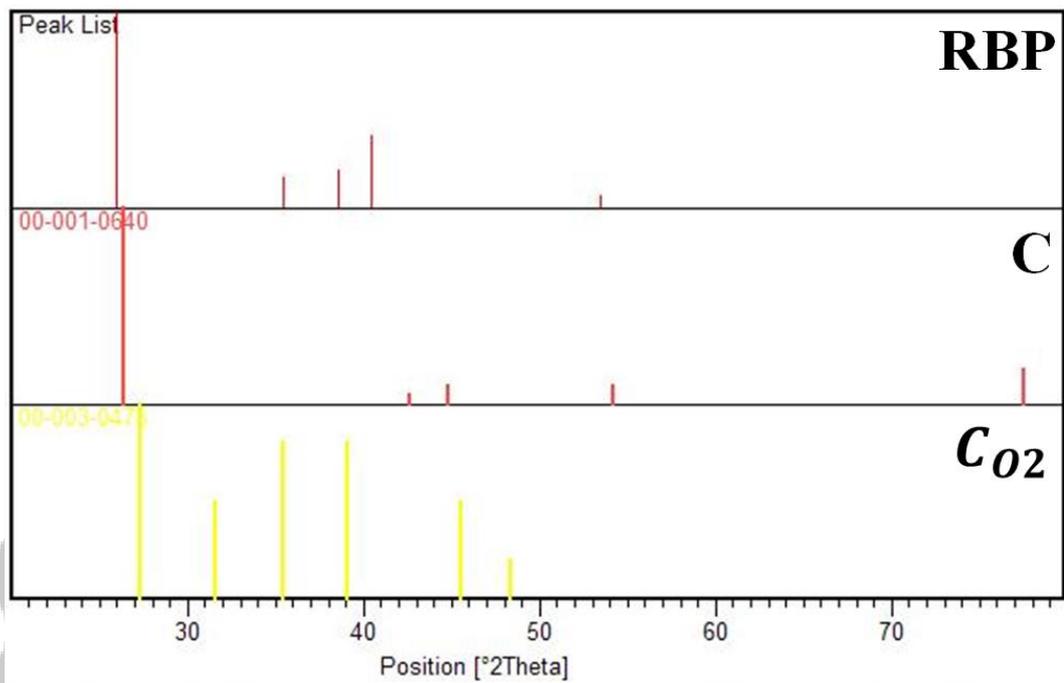


圖 5.25 巴克紙 XRD 分析圖

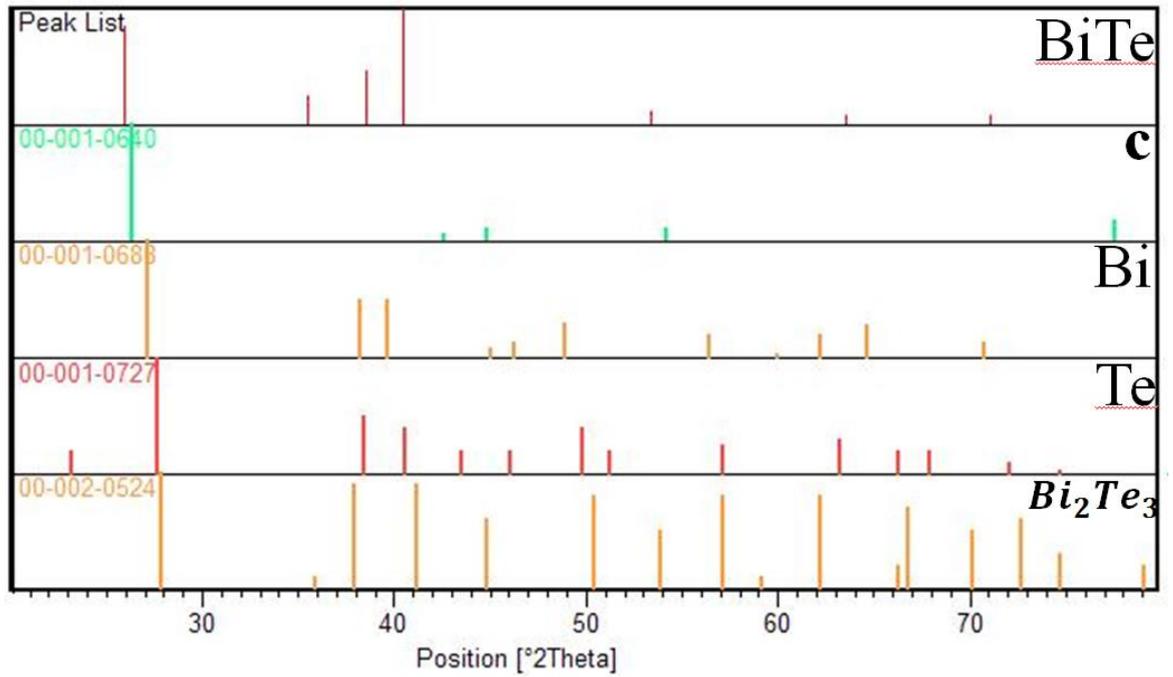


圖 5.26 BiTe XRD 分析圖

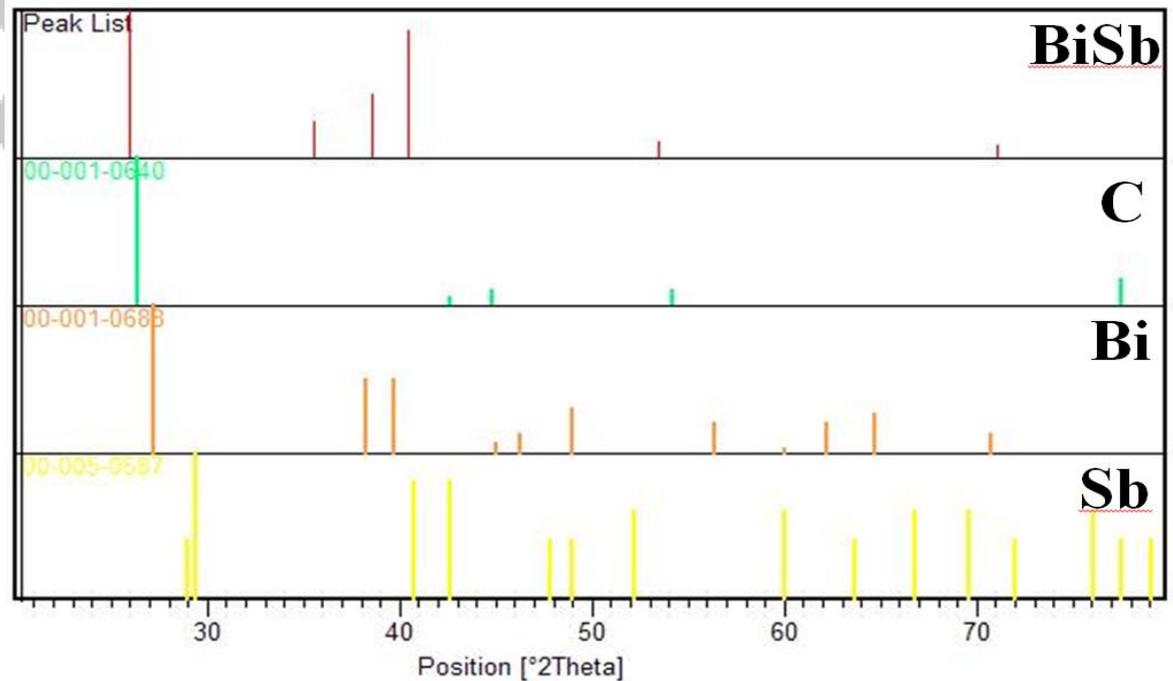


圖 5.27 BiSb XRD 分析圖

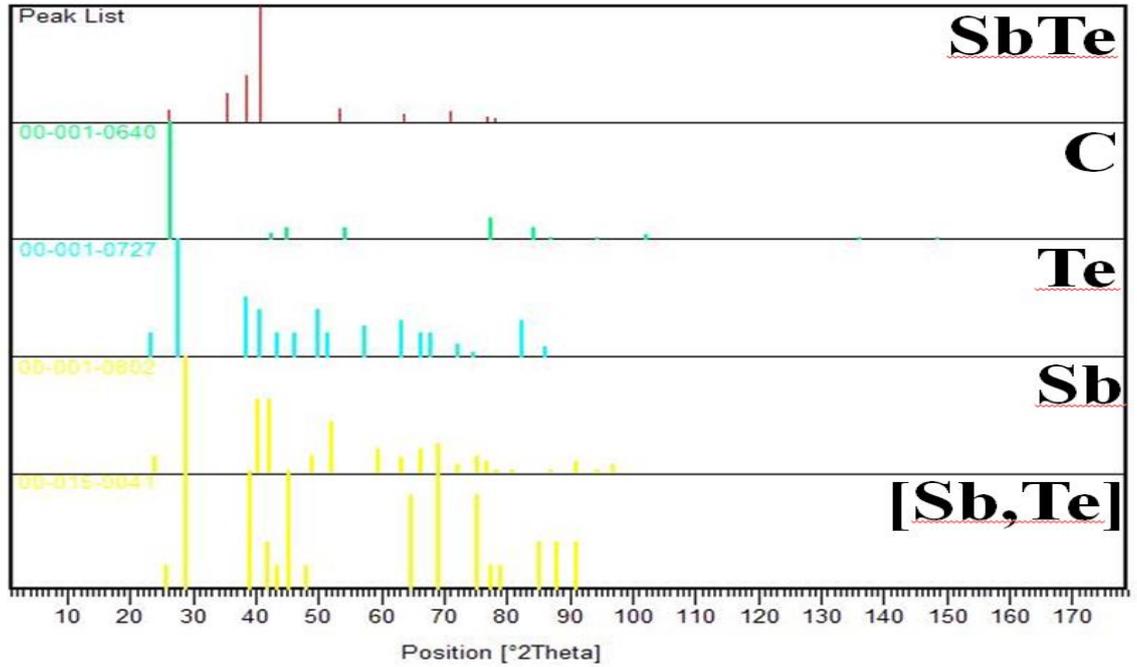


圖 5.28 SbTe XRD 分析圖

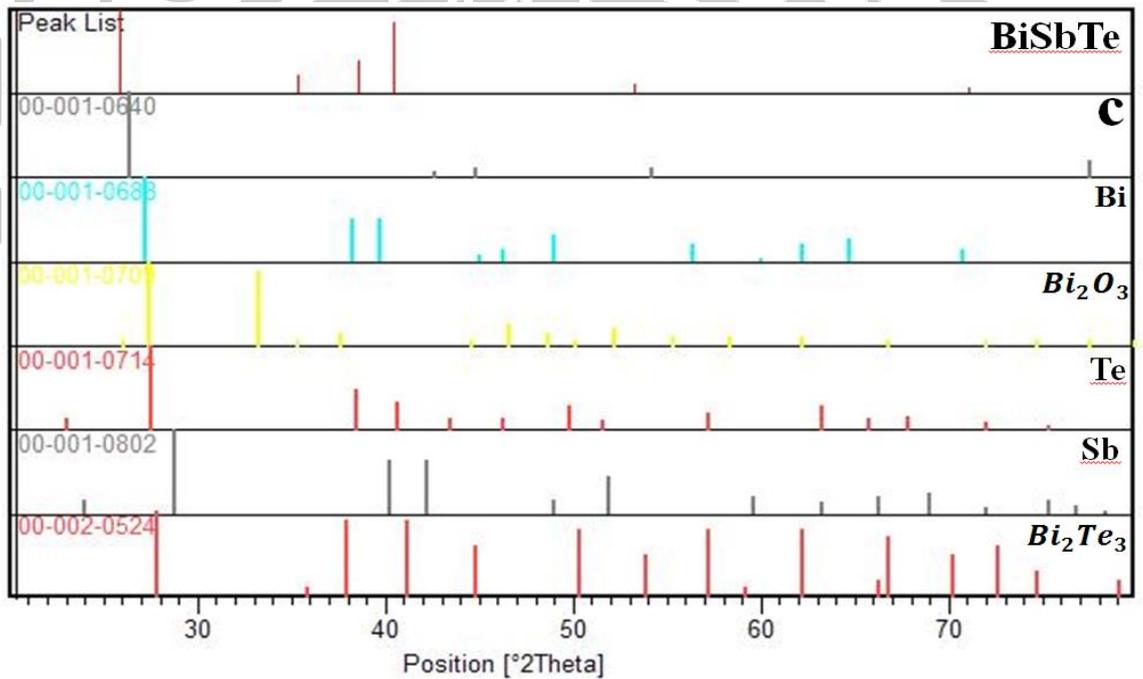


圖 5.29 BiSbTe XRD 分析圖

5-3 四點量測分析[119][120]

該實驗為針對了巴克紙及四種合金材料的電阻率(ρ)作了一系列

的分析，相對也應證了學長的論文中所提到為負溫度效應，以下是實驗結果的呈現。

5-3-1 低溫量測分析

首先將未改質之巴克紙進行低溫量測，真空度在 6×10^{-6} torr 下，量測絕對溫度 300K 至 30K 之間的電阻率，如圖 5-21，根據量測結果顯示電阻率會隨著溫度的不同而產生不一樣之變化，在絕對溫度 300K 時電阻率為 $0.0445 \Omega \cdot \text{cm}$ ，當溫度上升至 30K 時電阻率為 $0.0470 \Omega \cdot \text{cm}$ 。所以可以發現巴克紙是負溫度效應，呈現半導體性。而在低溫下約 50K 會發現 RBP 將會產生類似近藤效應的轉折點。所謂的進藤效應是指在低溫(4K)下，金屬本來應該隨溫度降低電阻跟著降低的正溫度趨勢，但因被半導體的隨溫度降低電阻跟著升高的負溫度趨勢所取代，而巴克紙則會在約 50K 時會有取代負溫度效應的正溫度效應產生。在升溫的 peak 透過多次的溫度點附近量測，結果顯示 peak 並非是相對出現的，而是在降溫至約 40K 以下才會產生該現象，因此推測在降溫時電子自旋的能量被束縛住，所以在升溫時會開始擾動電子碰撞的機率大幅增加而造成在巨觀上之電阻會產生短暫上升。接下來針對改質的部分如圖 5-22、5-23、5-24、5-25：BiTe、BiSb、SbTe 及 BiSbTe 進行低溫量測分析，實驗結果顯示在測絕對溫度 300K 時 BiTe 電阻率為 $1.29 \Omega \cdot \text{cm}$ ，而在絕對溫度為 30K 時電阻率為

1.38 Ω .cm。BiSb 電阻率為 0.97 Ω .cm 及 1.02 Ω .cm。SbTe 電阻率為 1.42 Ω .cm 及 1.51 Ω .cm。BiSbTe 電阻率為 1.53 Ω .cm 及 1.66 Ω .cm。若與未改質的巴克紙相互比較電阻率相對有比較高，是因參雜了金屬元素的關係所導致。

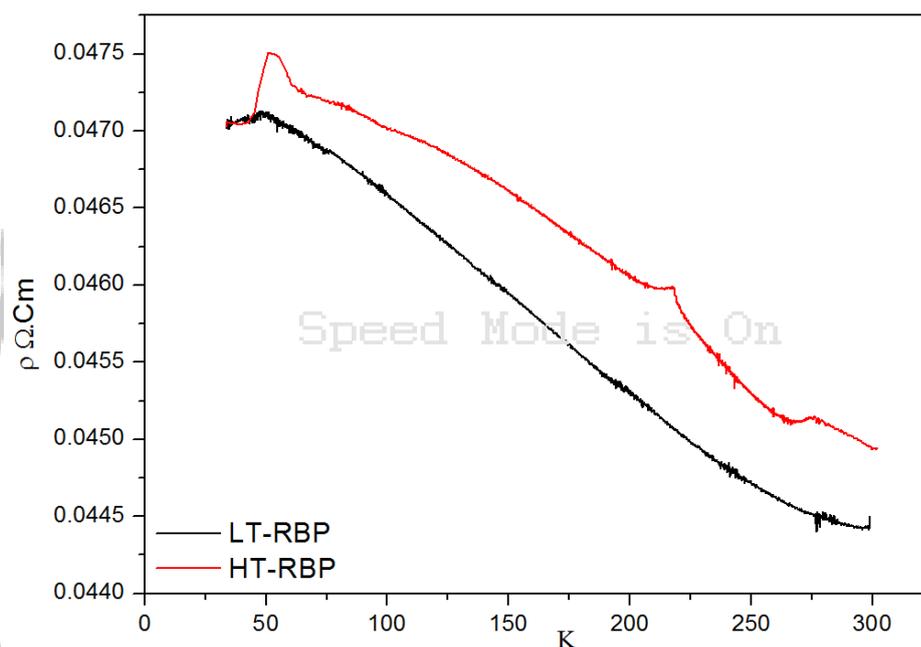


圖 5.30RBP 低溫量測分析圖

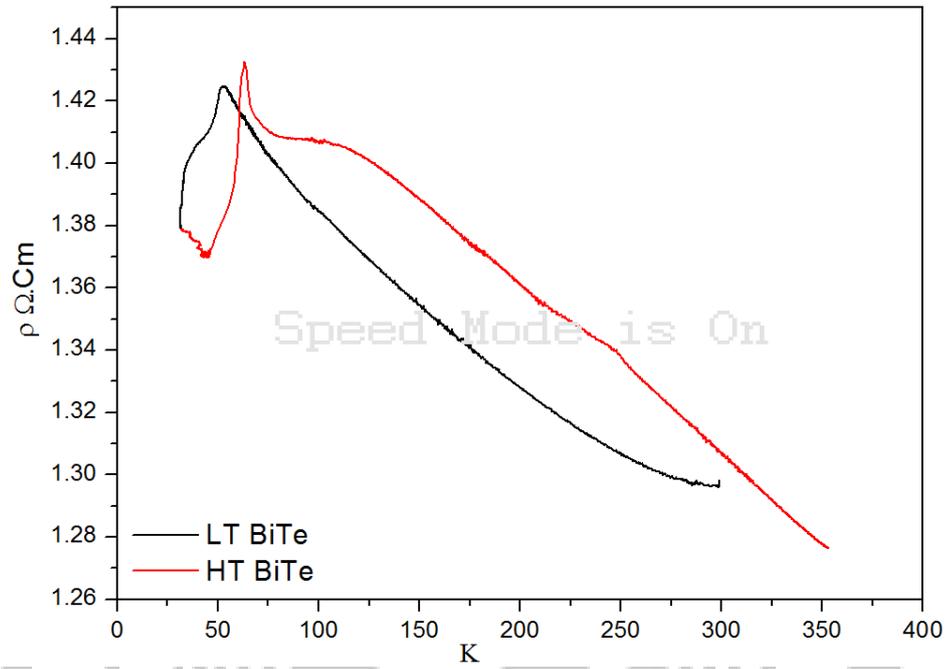


圖 5.31 BiTe 低溫量測分析圖

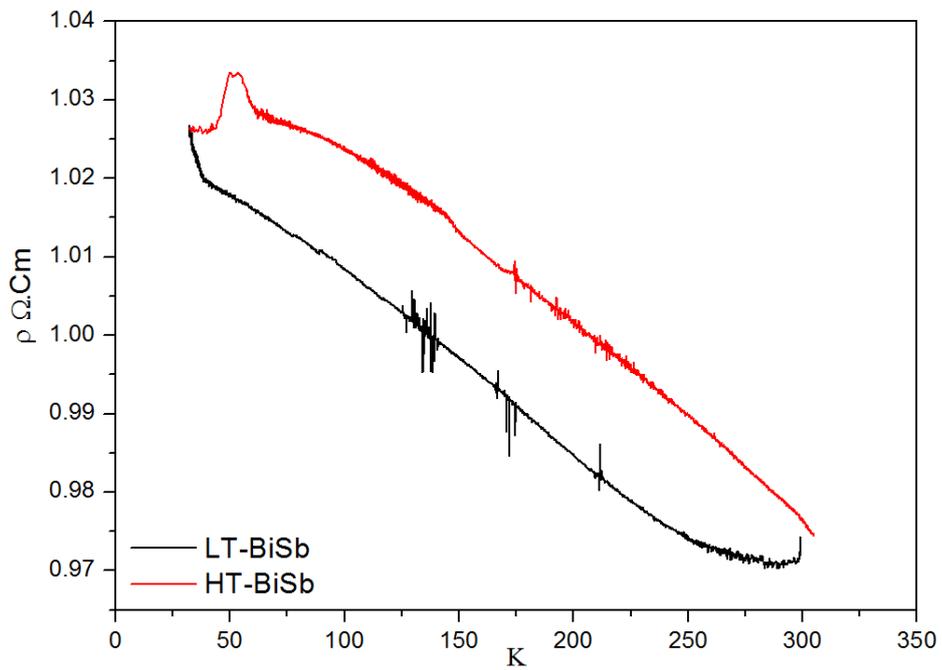


圖 5.32 BiSb 低溫量測分析圖

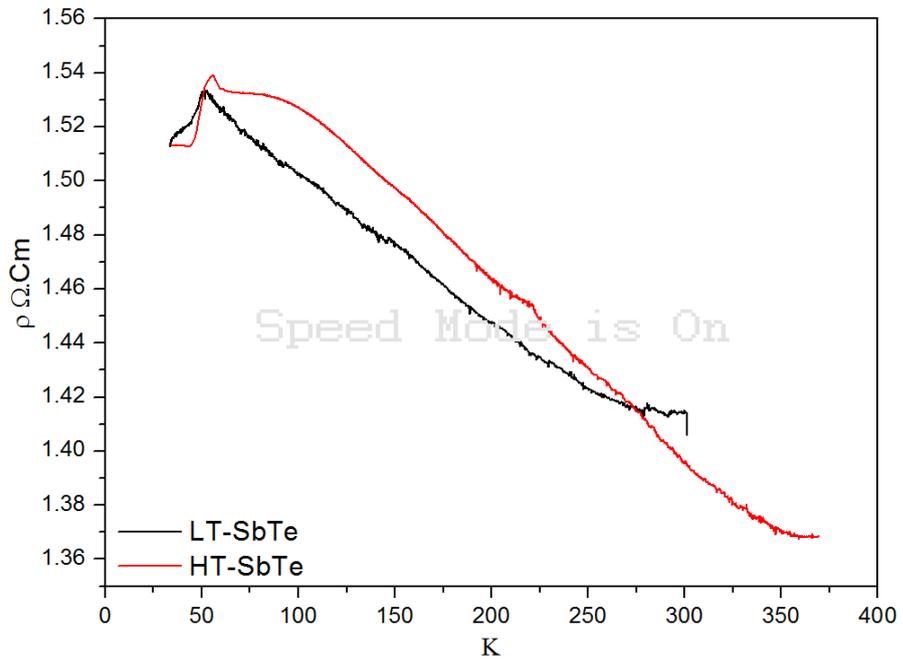


圖 5.33 SbTe 低溫量測分析圖

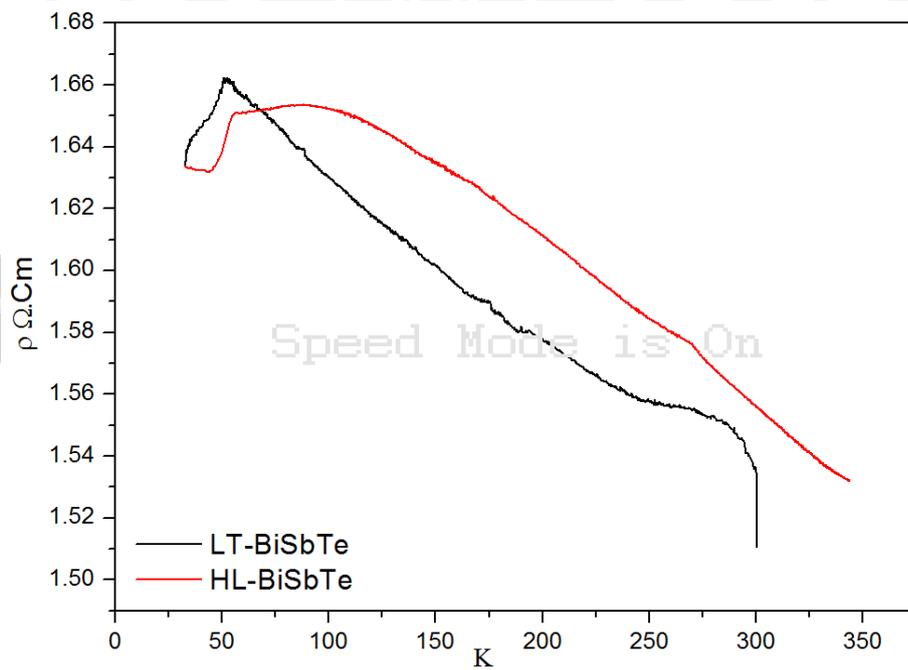


圖 5.34 BiSbTe 低溫量測分析圖

5-4改質前後巴克紙之熱電特性分析[121]

呈如學長之論文[121]已證實巴克紙為一良好的熱電材料，也可當作『熱電池』之應用。熱電壓及熱電流量測溫度範圍為常溫加至350°C，溫差在320°C。接著熱電壓與熱電流的量測加至串並聯五組樣品之量測。

5-4-1巴克紙之熱電分析

利用特殊真空過濾法所製造出來的巴克紙，經由4.2節所介紹的樣品製作過程及實際量測用之樣品在此不在加以描述。首先將製作完成之樣品放置於金屬加熱板上方再利用程式溫度控制器及搭配Keithley 2410，進行熱電效應之量測如圖5-26所示

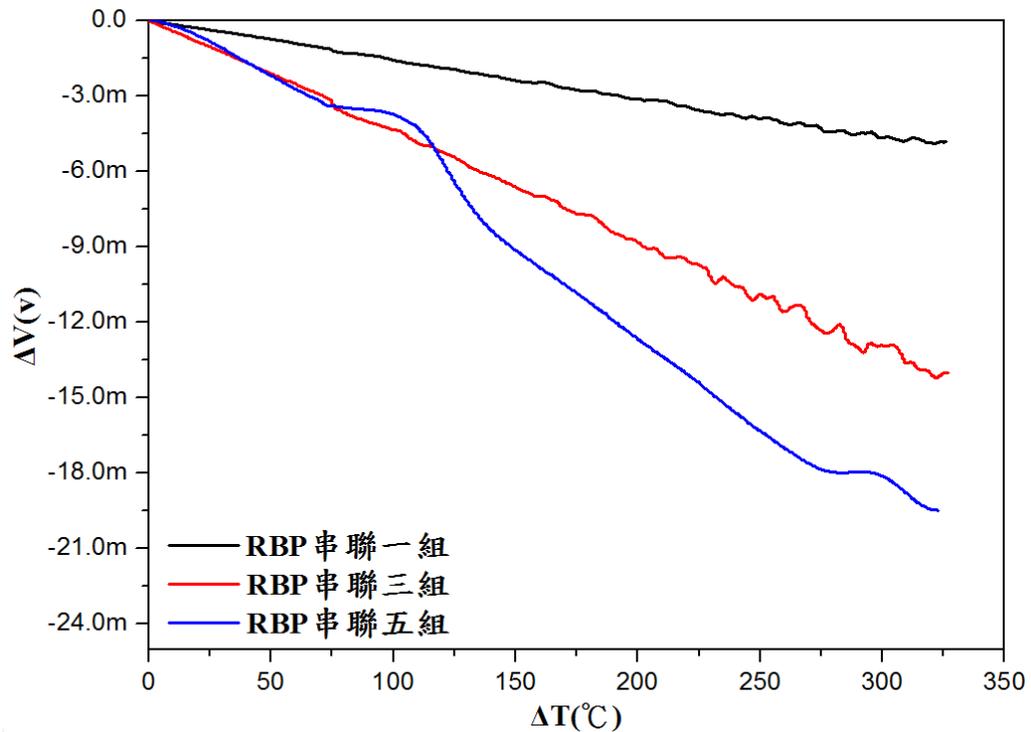


圖 5.35 巴克紙串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖

實驗結果顯示在 ΔT 為 320°C 此時串聯一組樣品熱電壓輸出為 -4.2mV 左右，當樣品串聯至五組時熱電壓輸出為 -19.3mV 左右，也符合了在電路學上電壓串聯時會增大的現象產生。此時熱電壓產生了累加效果並且具有方向性也證實了在學長論文中所提到的可應用於熱電池上。

圖 5-27 為熱電流之量測：

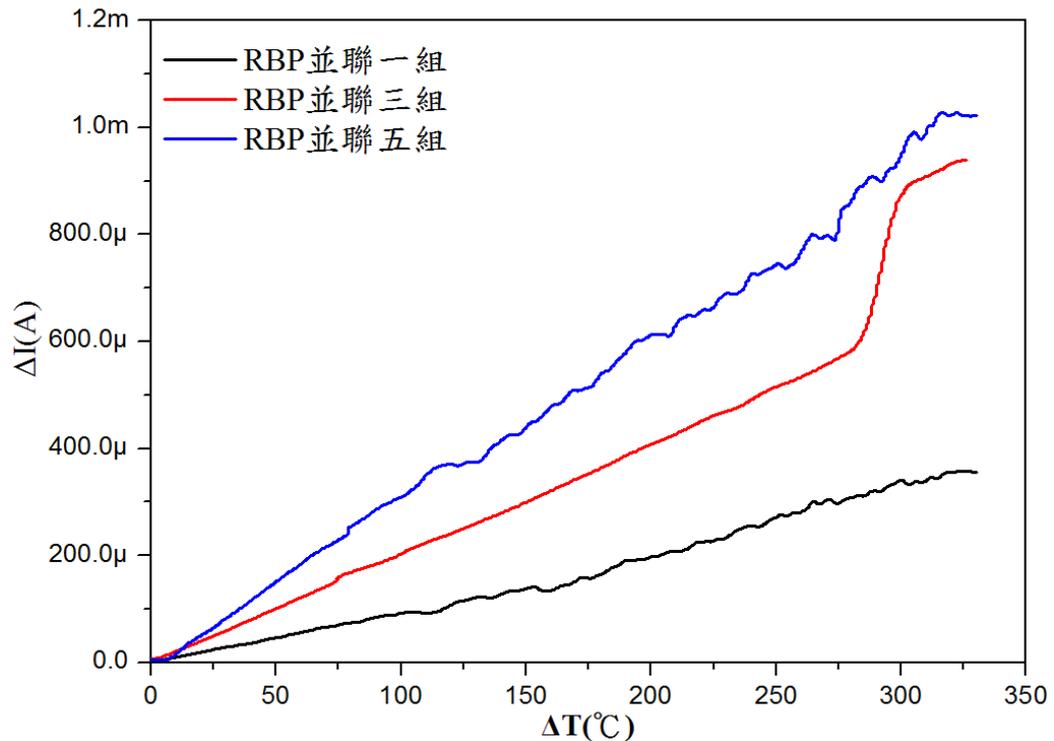


圖 5.36 巴克紙並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖

實驗結果顯示熱電流在 ΔT 為 320°C 時樣品並聯一組輸出為 $300.0\mu\text{A}$ ，當樣品並聯五組此時熱電流輸出為 1.02mA ，相對也符合在電路學上電流並聯會增大的效果產生。

5-4-2 小結

經由以上如圖 5-26 及 5-27 實驗結果顯示及學長論文中，巴克紙確實可應用於『熱電池』上，特別是在電壓的部分輸出級數為『m』等級，所以此巴克紙可適用於熱電材料上。

5-4-3 改質後巴克紙之熱電分析

將巴克紙利用高真空熱蒸鍍薄膜法(High Vacuum Film Evaporator)

進行改質，經由 4.2.1 及 4.2.2 以描述過改質之方法，在此不加以細談。將改質後的四種合金材料進行熱電壓及熱電流之量測如圖 5-28、5-29、5-30、5-31 分別為：BiTe、BiSb、SbTe 及 BiSbTe 的熱電壓輸出圖。在 $\Delta T 320^{\circ}\text{C}$ 時串聯一組樣品 BiTe、BiSb、SbTe 及 BiSbTe 熱電壓輸出分別約為 -4.94mV 、 -5.65mV 、 -5.15mV 及 -4.86mV ，當樣品串聯五組時熱電壓輸出分別約為： -21.6mV 、 -25.2mV 、 -20.9mV 及 -23.9mV 。如圖 5-32、5-33、5-34、5-35 並聯一組熱電流輸出的部分分別為： $626\mu\text{A}$ 、 $367\mu\text{A}$ 、 $371\mu\text{A}$ 及 $601\mu\text{A}$ ，並聯五組熱電流輸出的部分分別為： 1.43mA 、 1.34mA 、 1.11mA 及 1.23mA 。

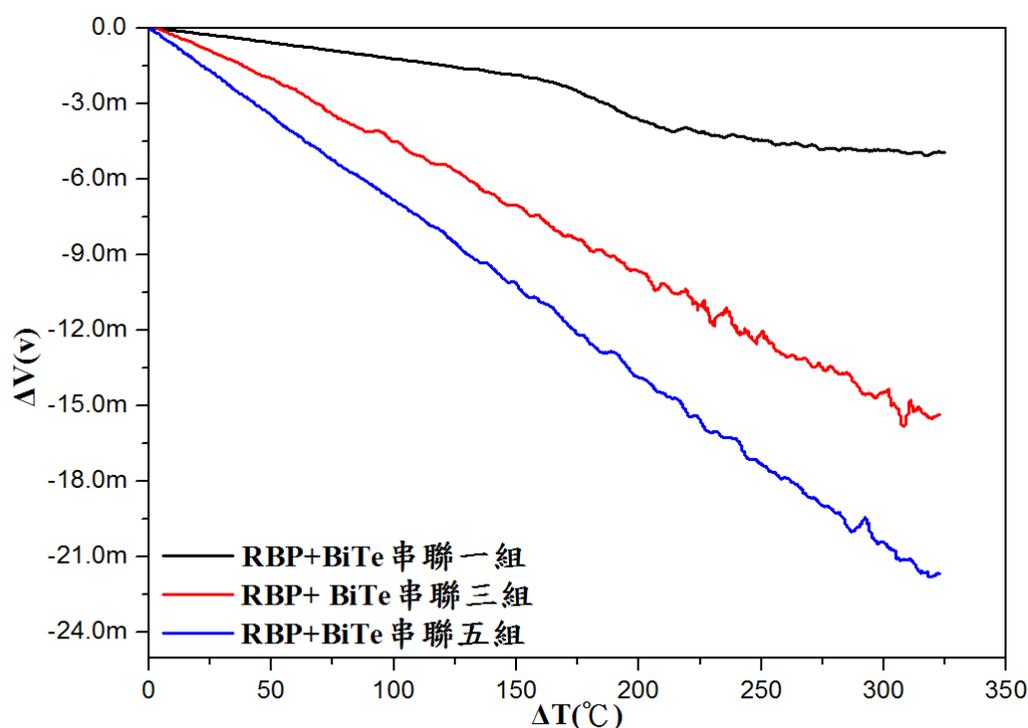


圖 5.37 BiTe 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖

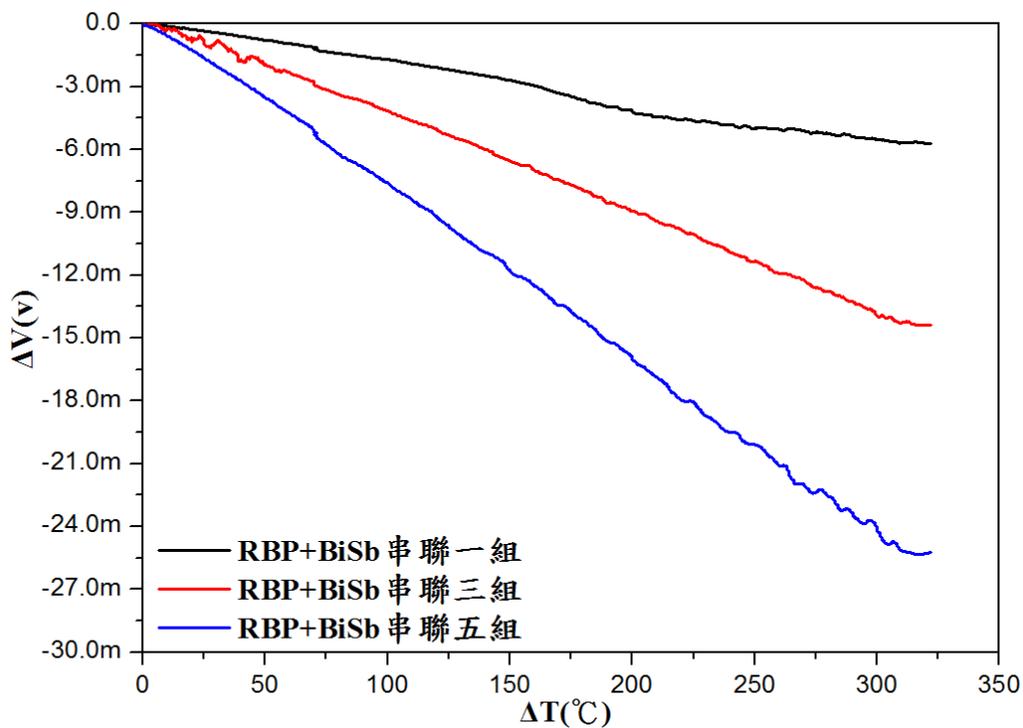


圖 5.38 BiSb 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖

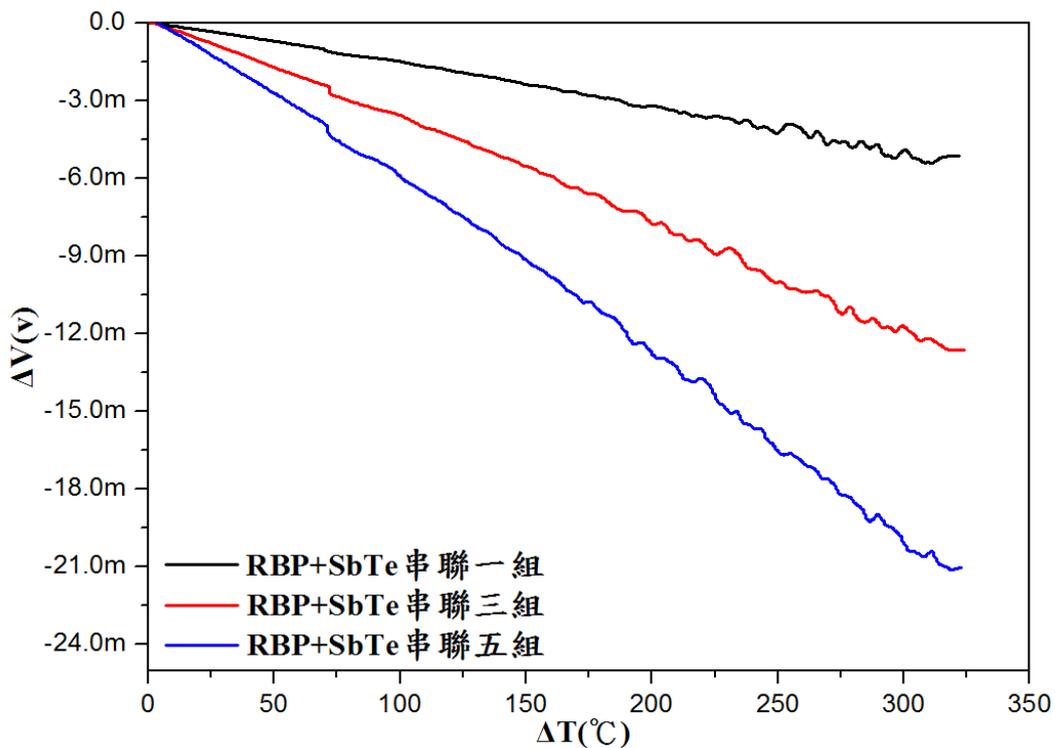


圖 5.39 SbTe 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖

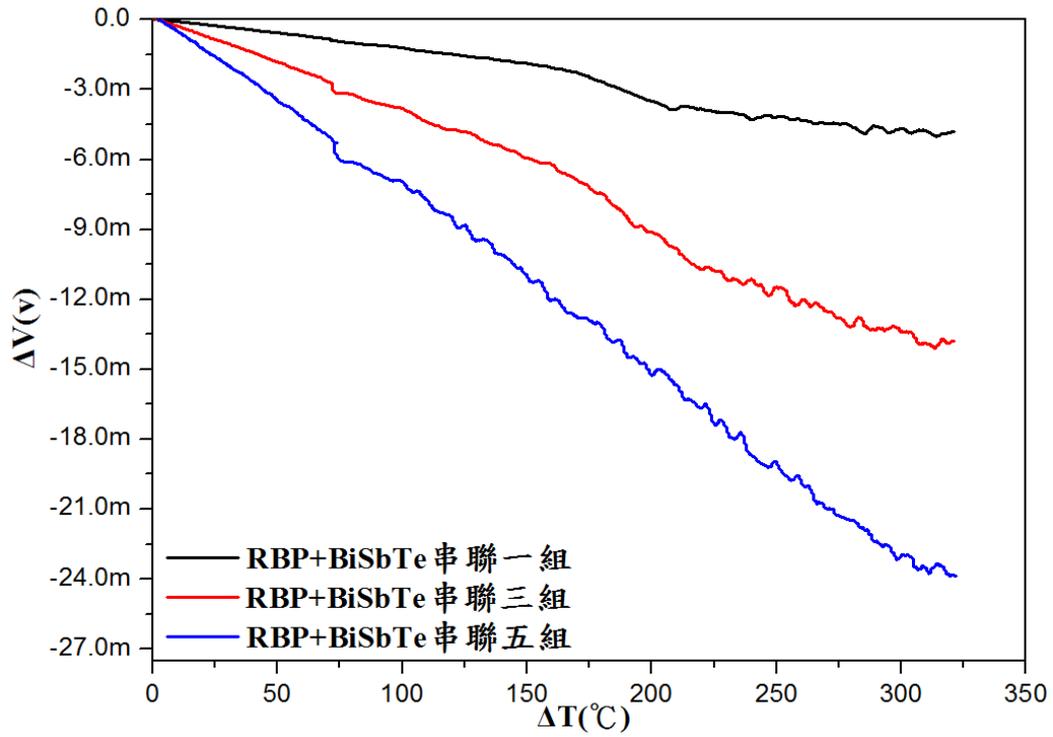


圖 5.40 BiSbTe 串聯 1、3、5 組之熱電壓比較圖

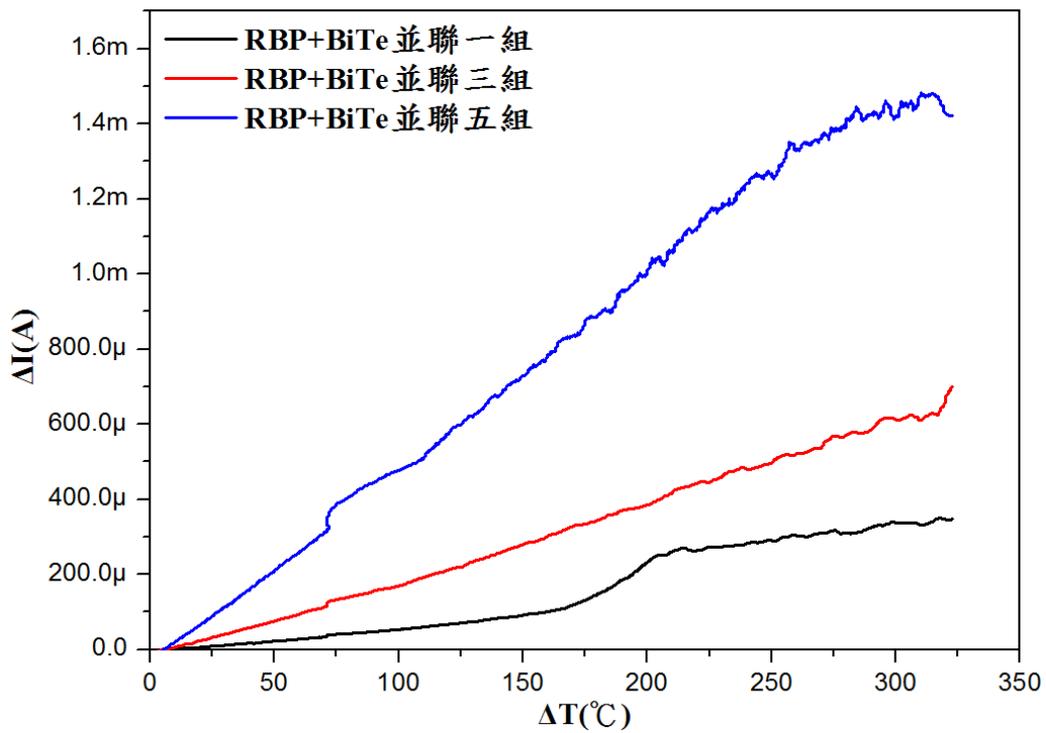


圖 5.41 BiTe 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖

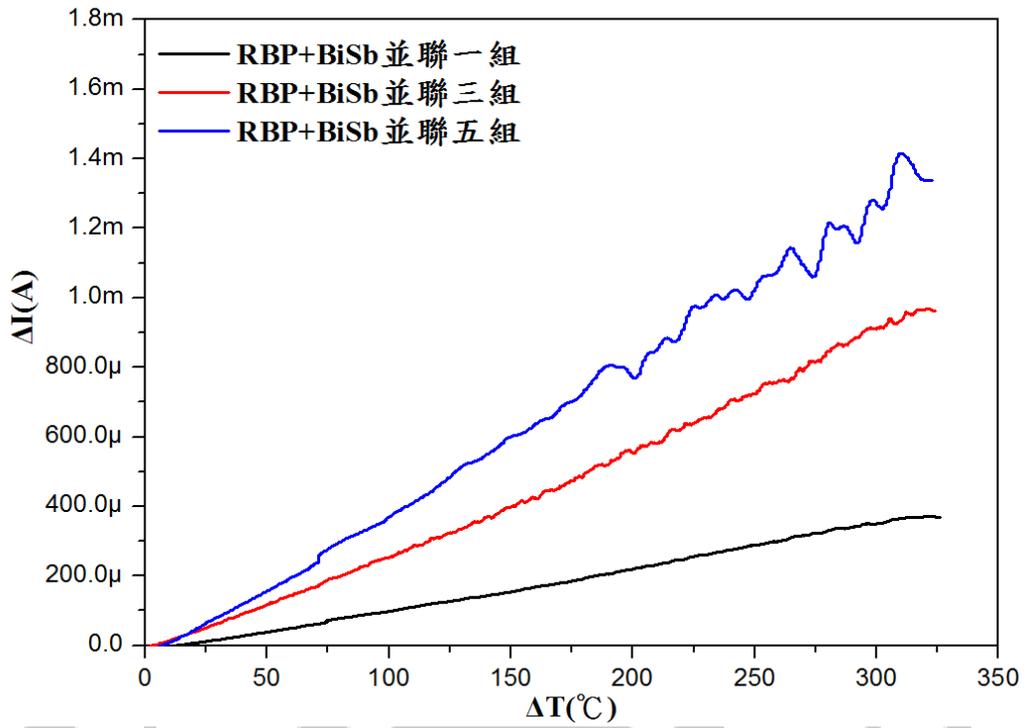


圖 5.42 BiSb 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖

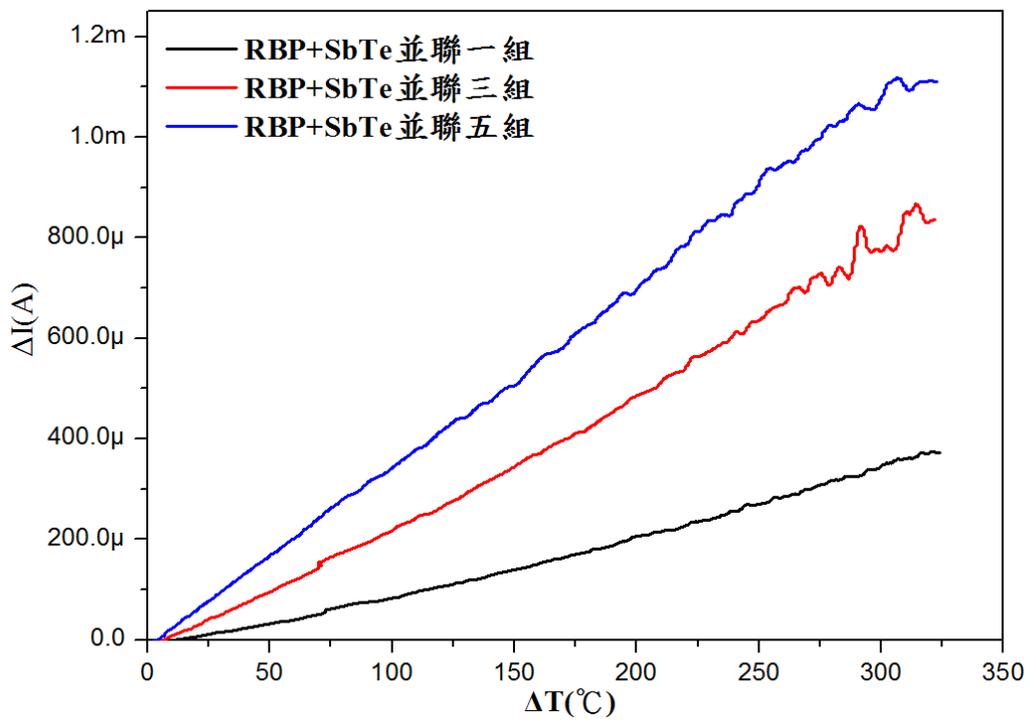


圖 5.43 SbTe 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖

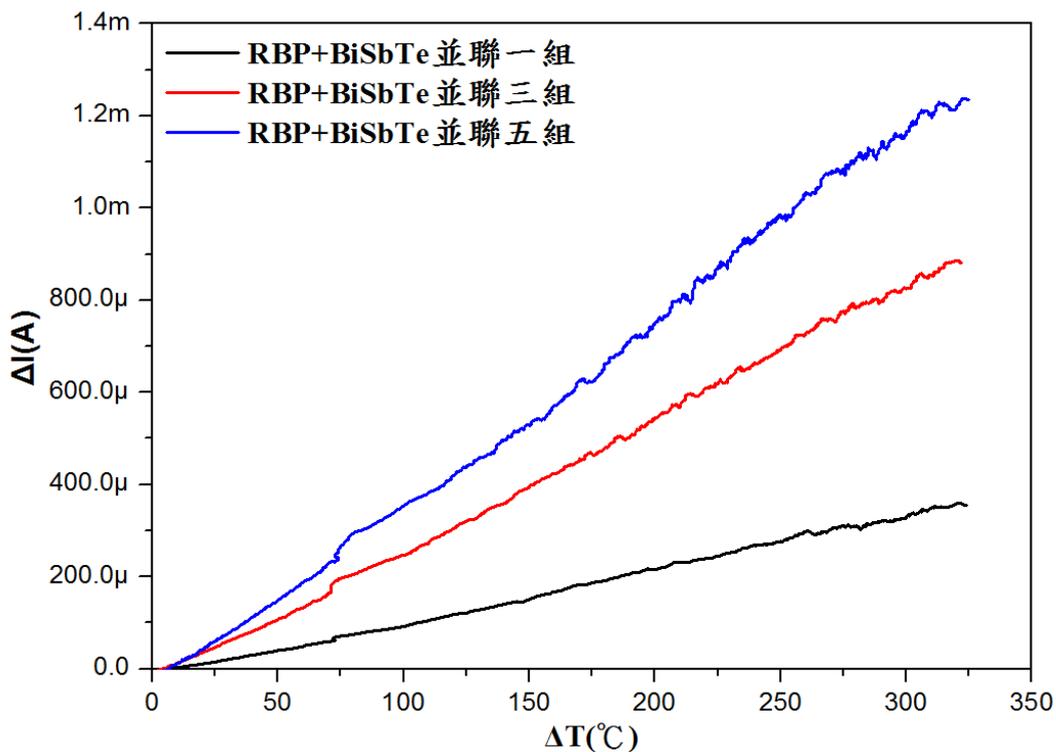


圖 5.44 BiSbTe 並聯 1、3、5 組之熱電流比較圖

5-4-4 小結

由以上四種合金材料之樣品進行熱電效應量測結果顯示，不管在熱電壓或熱電流上都比改質前的巴克紙表現還要優異，因此也證實了利用本實驗高真空熱蒸鍍薄膜法(High Vacuum Film Evaporator)進行改質的確可增加熱電效應上的輸出。

5-4-5 改質前後巴克紙熱電效應比較及物理特性分析

經由 5.4.1 與 5.4.2 數據顯示改質後巴克紙在熱電壓與熱電流上的確都比未改質的巴克紙還要優越，但在四種合金材料中未能很清楚的得知那一種金屬材料的改質適用於巴克紙上，以下將會針對串並聯五

組之樣品的熱電壓與熱電流與未改質巴克紙串並聯五組之樣品進行比較與物理特性分析，期望能找尋出最適合改質巴克紙之金屬元素。

5-4-6 五組串並聯熱電效應比較及物理特性分析

藉由如圖 5-36、5-37 實驗結果顯示，在 $\Delta T 320^{\circ}\text{C}$ 時熱電壓輸出最大為 BiSb 約為 -25.2mV 為改質前巴克紙熱電壓輸出的 0.76 倍，熱電流輸出最大為 BiTe 該組樣品約為 1.5mA 為改質前的 0.6 倍在四種合金樣品中為何會是該組樣品的熱電效應為最優異？從結構上可知 Bi(鉍)及 Sb(銻)金屬元素皆為三方晶系之結構如圖 5-38。人類最早知道具有熱電性的礦物為『電氣石』此一礦物為三方晶系之結構故本身晶格就具有熱電效應，因此利用 Bi(鉍)及 Sb(銻)金屬元素之特性針對巴克紙進行改質，經由 5.1 的 SEM 分析巴克紙表面有一定的孔隙度存在，藉由金屬改質可使孔隙度更加緊密交織，使得帶電粒子在奈米碳管的 π 鍵上跳躍更加連續，使整體之導電性比未改質更佳優越。

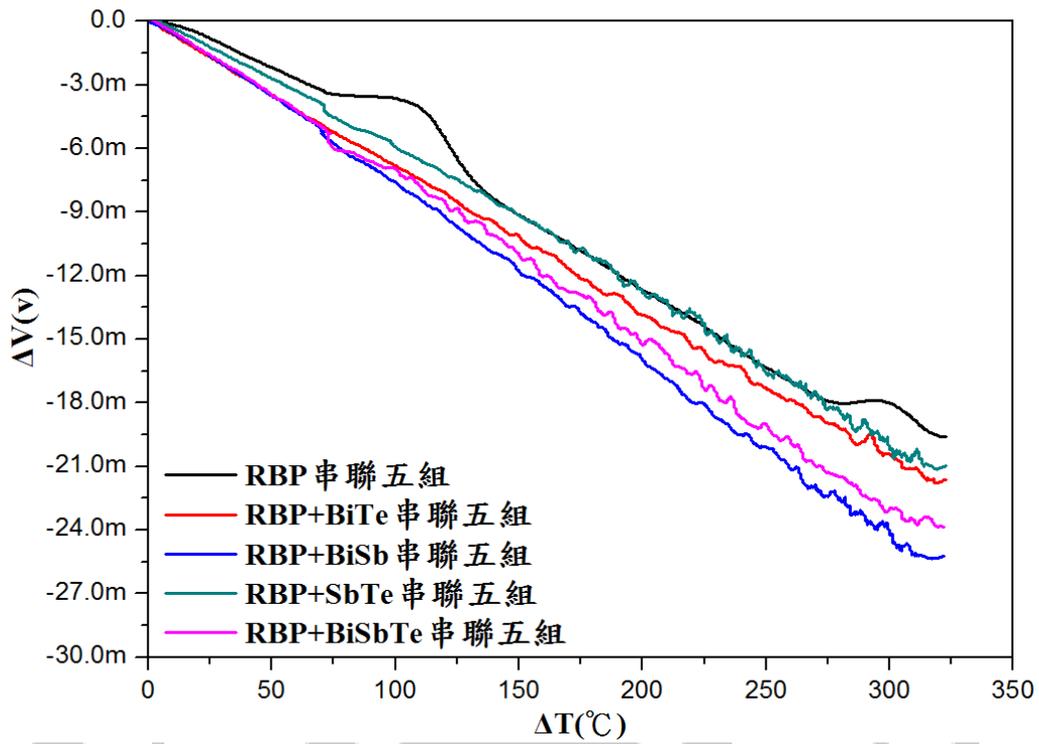


圖 5.45 巴克紙與四種合金材料串聯五組電壓比較圖



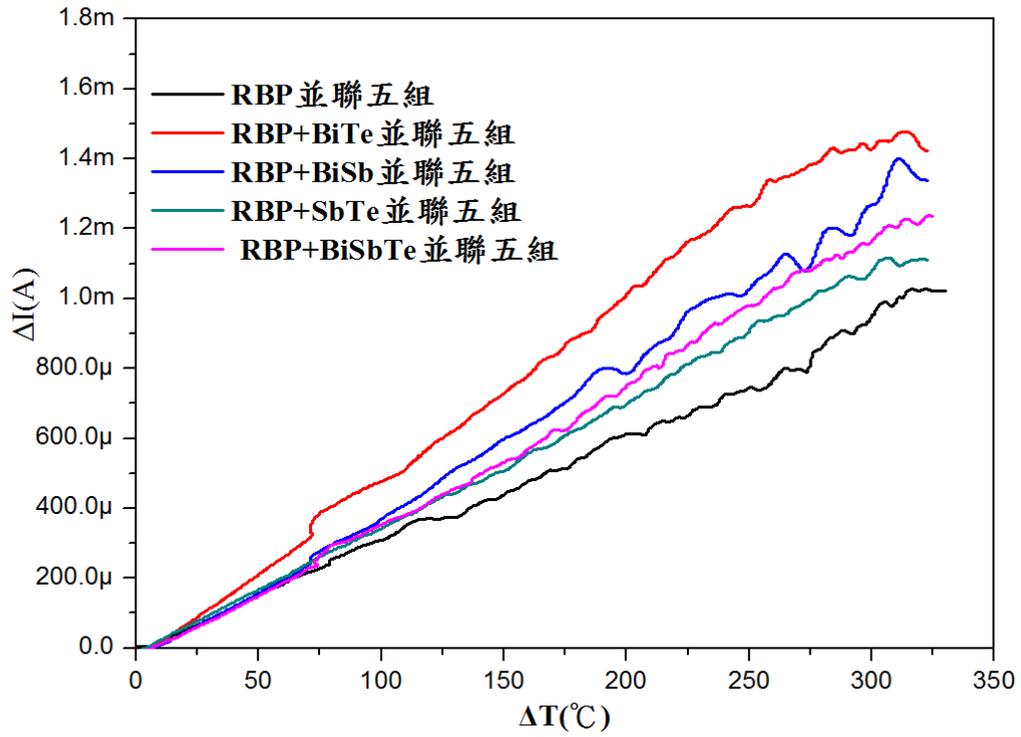


圖 5.46 巴克紙與四種合金材料並聯五組電流比較圖

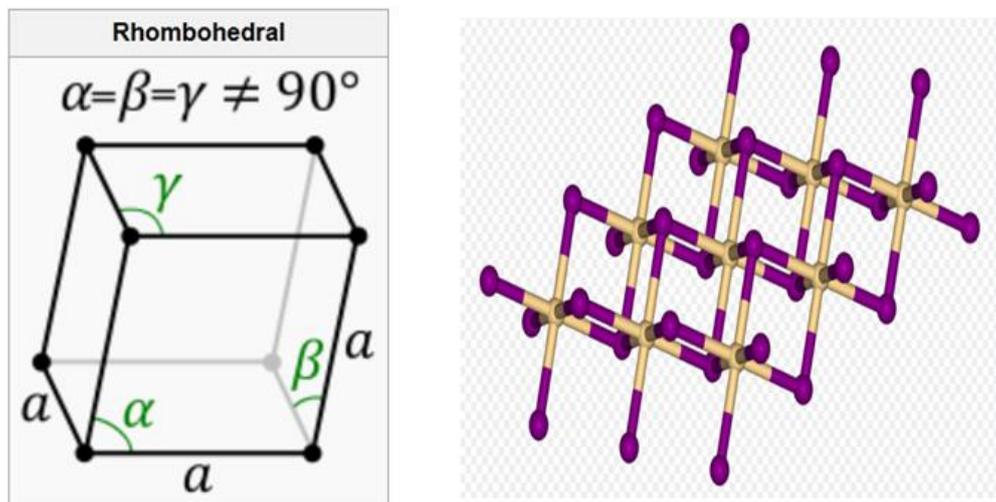


圖 5.47 三方晶系結構圖

5.4.5 小結

利用熱蒸鍍薄膜法進行改質後的巴克紙，量測結果顯示不管在熱電壓或熱電流皆比改質前之樣品熱電效應還要優越。特別在熱電壓的部分輸出最大效應為 BiSb 該組樣品，因金屬元素結構屬同一種三方晶系結構因此更能使 π 鍵跳躍的更連續，相對所產生的熱輸出固然會更加優異。

5-5ZT(熱電優值)

經由 3.2.1 所介紹新一種測試半導體制冷的瞬態方法，本次實驗利用 LCR Meter 及 KEITHLEY 2410 進行 ZT 值的量測如圖 5-38。首先 LCR Meter 的部分為量測此樣品的電阻(R)如圖 5-39，在利用 KEITHLEY 2410 針對總電壓(V_T)的量測如圖 5-40。實驗結果顯示如圖 5-41 為改質前後 ZT 值的比較，在溫度 300K 及電流(I)0.01A 下，改質前量測到電阻(R)為 5.1Ω 總電壓(V_T)為 52.1mV 經由 3-10 式換算結果顯示 ZT 值約為 0.02。改質後單一金屬為 Bi(鉍)最佳值，在溫度 300K 及電流(I)0.01A 下電阻(R)為 7.38Ω 總電壓(V_T)為 79.3mV，經換算後 ZT 值為 0.07 為改質前的 3.5 倍。合金材料中以 BiSb 最佳如圖 5-42，在溫度 300K 及電流(I)0.01A 下電阻(R)為 5.5Ω 總電壓(V_T)為 65.6 經換算後 ZT 值為 0.1，為未改質的 5 倍。實驗結果顯示改質前後 ZT 值並沒有比一般的熱電材料還要好如圖 5-43 目前一般的熱電材料 ZT

值，但經由 EDS 成分分析改質後的金屬重量百分比並未很高，若與一般的熱電材料重量百分比相比顯然不是很高，因此利用微小的金屬重量百分比進行改質後，卻可比改質前高 5 倍，顯然在 ZT 值的表現也不算差了。



圖 5.48 ZT 值實際量測裝置

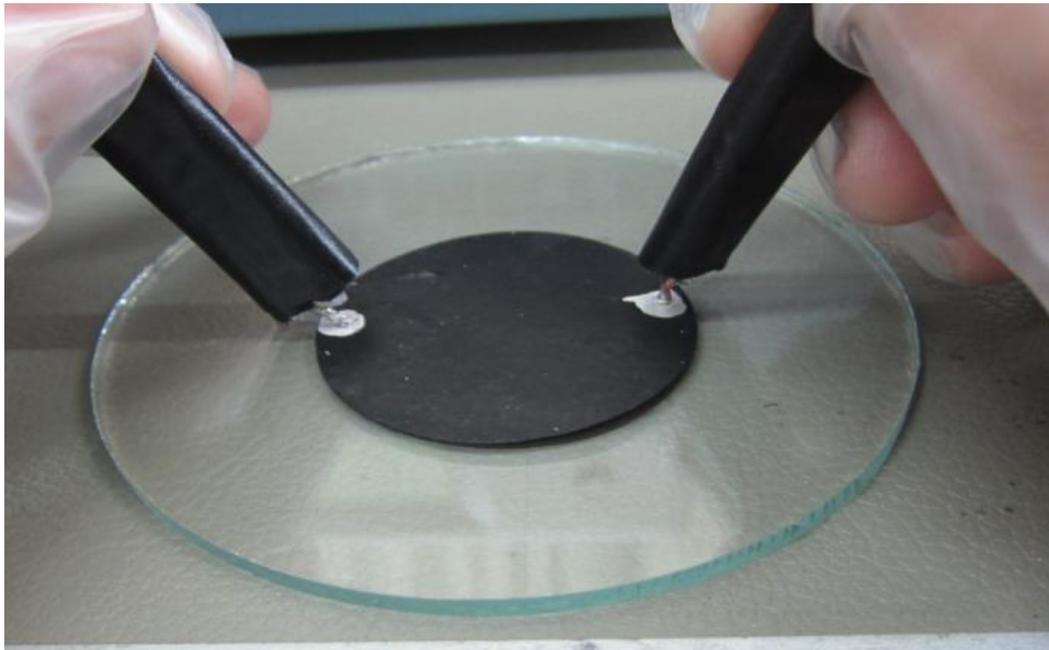


圖 5.49 LCR Meter 實際量測裝置

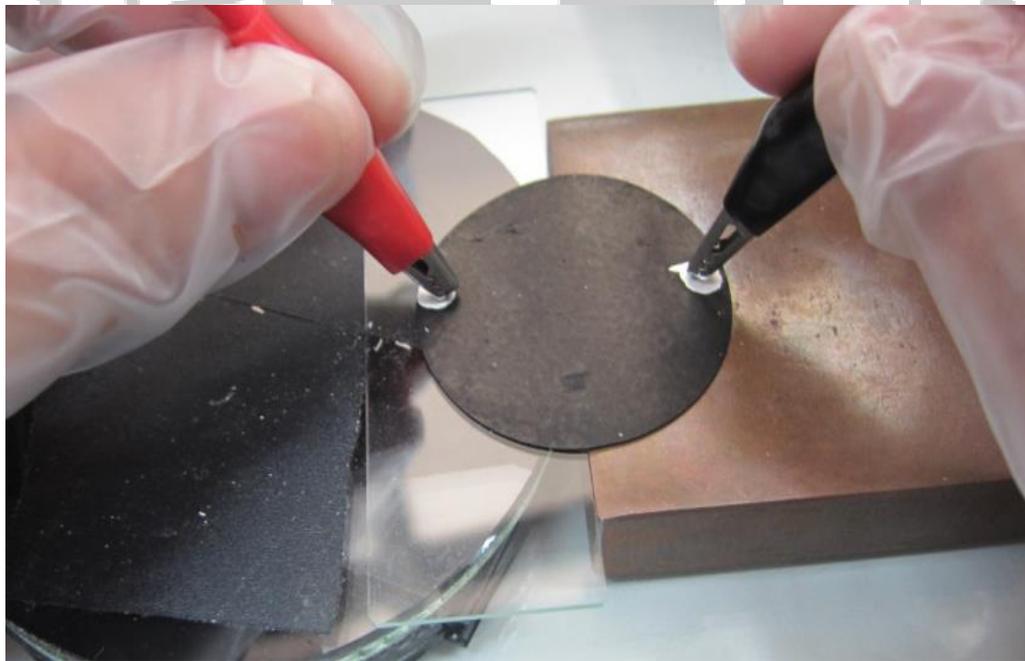


圖 5.50 KEITHLEY 2410 實際量測裝置

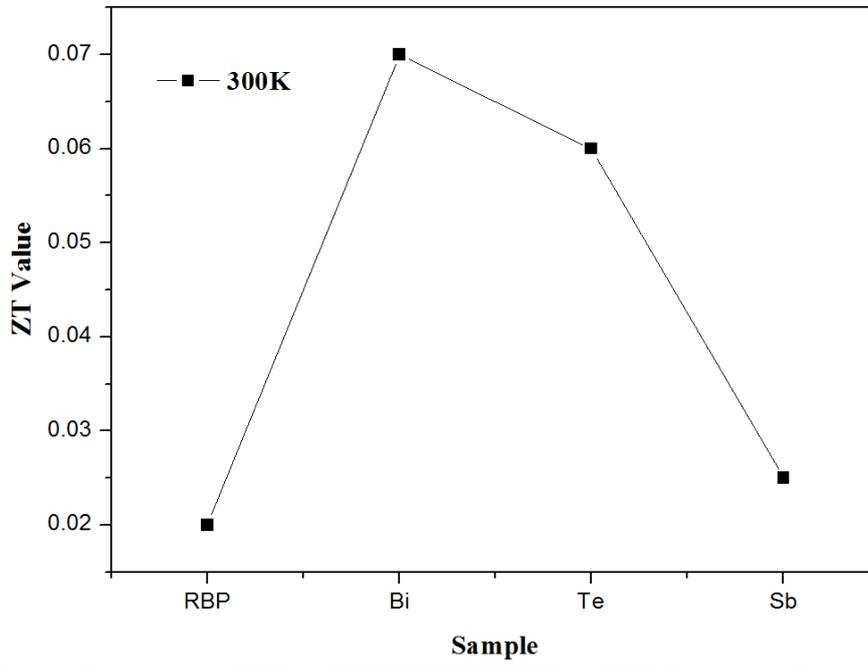


圖 5.51 改質前後單一金屬 ZT 值比較

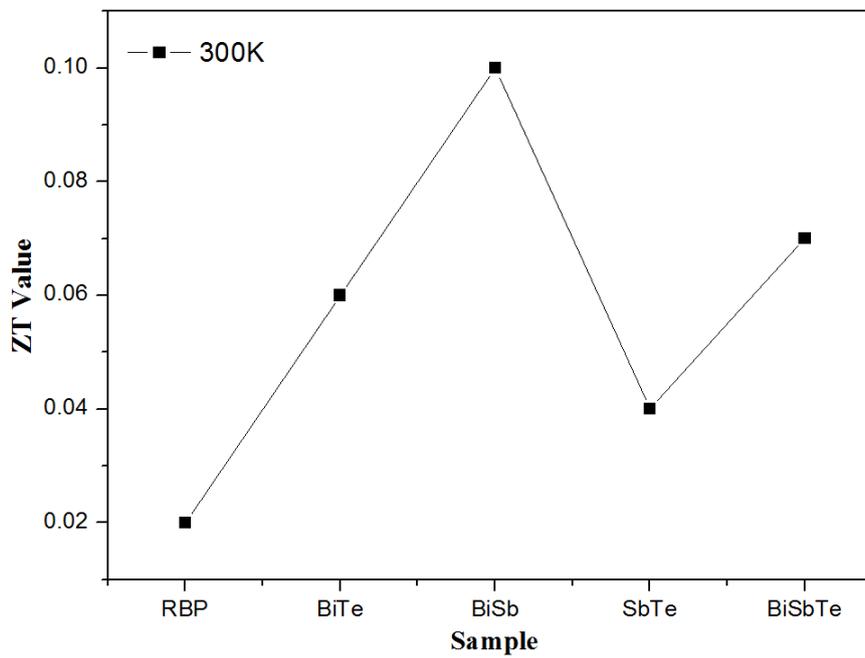


圖 5.52 改質前後合金材料 ZT 值比較

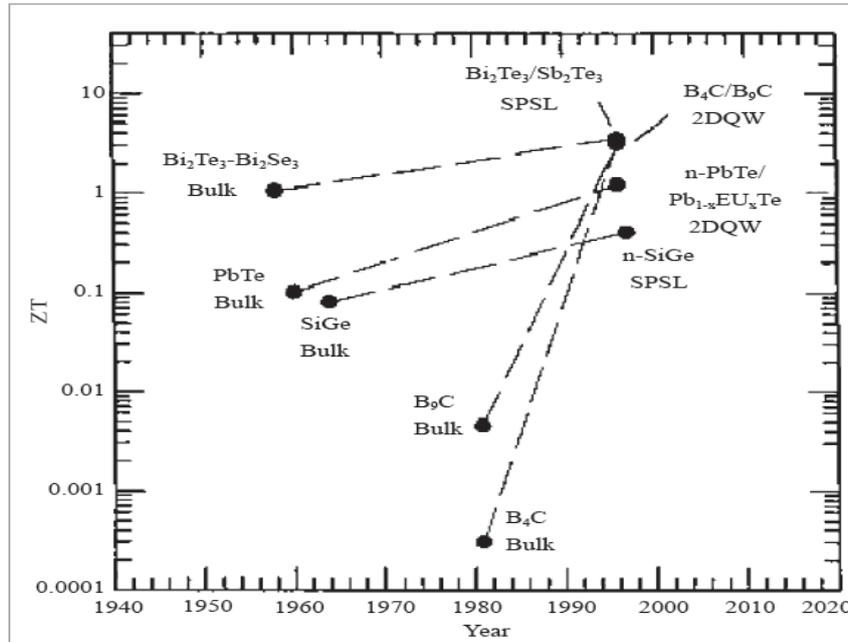


圖 5.53 目前一般的熱電材料 ZT 值

5-5-1 小結

這種量測方法具有裝置簡單、準確度高的特點，可用於薄膜熱電器件測試，另外瞬態方法耗時短，可大大縮短半導體制冷器可靠性測試周期。在推導 ZT 值計算公式時，工作電流較小的情況下焦耳熱可以忽略的。

5-6 熱電裝置發電(FEC)及致冷(COP)運轉效率

經由 5.5 節所得改質前 ZT 值為 0.02，再藉由 3.2.3 的熱電裝置發電及致冷運轉效率公式 10、11 將 ZT 值代入所得發電運轉效率為 0.75%，改質後以 BiSb 樣品的 ZT 值為最佳約 0.1，代入公式所得 FCE 為 3.8%。因此改質前後的發電運轉效率增加 5.06 倍。再將 ZT 值代

入公式 11 所得致冷運轉效率為改質前後 COP 分別為-49%及-47%。此負號為溫度的方向，也就是從高溫降至低溫。因此改質前後 COP 相差了 1.04 倍。在 3.33 節就有提到 FEC 的運轉效率會比 COP 的運轉效率還要佳，然而在相同的 ZT 值運轉效率反而有不一樣的效果。

5-6-1 小節

藉由 3.2.1 的實驗方法，實驗結果顯示改質前後 ZT 值有明顯的增加，也就是說改質後更能適用在熱電材料上。再經由 FEC 及 COP 之公式的計算得知改質前後提升了 5.06 倍及 1.04 倍，固然提升的幅度並沒有比一般的熱電材料還要優越，但在本次研究中所有實驗數據改質前後都有明顯的增加。

第6章 總論與未來展望

6-1 總結

一.將奈米碳管粉末藉由特殊過濾法成功的製造出獨一無二之『巴克紙』並將特殊的結構與物理性質放大至巨觀下觀察，再經由SEM分析表面結構及低溫四點量測分析巴克紙為半導體性。

二.藉由學長論文中及實驗結果數據呈現，證實巴克紙為一良好之熱電材料，在具有溫差的情況下熱電壓熱電流轉換效應確實有著明顯的輸出，並具有方向性固可應用於『熱電池』及廢熱回收上。

三.利用高真空熱蒸鍍薄膜法(High Vacuum Film Evaporator)進行巴克紙改質。實驗結果顯示在溫差為 320°C 時 BiSb 此組在串聯五組熱電壓輸出為最大約改質前的 0.76 倍。熱電流為 BiTe 該組在並聯熱電流輸出為最大約改質的 0.6 倍。

四.利用一種測試半導體制冷器的瞬態方法，成功的初步計算出 ZT 值，在 300K 時改質前為 0.02，單一金屬元素改質後為 Bi 表現最優異約為 0.07，為改質前的 3.5 倍。藉由合金材料改質後已 BiSb 此組 ZT 值高達 0.1，為改質前的 5 倍。

五.將單一金屬元素與合金元素進行 ZT 值的比較，以最佳組比較結果為合金組樣品比單一組樣品高 0.42 倍。證實了合金材料更適用

於熱電效應上。

6-2 未來展望

本次研究利用巴克紙的特殊結構與性質，藉由材料的改質可提高 ZT 值。

一. 假設若能提高金屬改質之重量百分比，降低奈米碳管重量百分比在可形成薄膜的情況下。

二. 如將改質後的巴克紙在藉由『退火』製程，在結構上更可去除不必要的雜質使奈米碳管中的帶電粒子在 π 鍵上傳輸的更順暢，相對在 ZT 值上表現會更優異。

一個好的熱電材料並非從熱電壓或是熱電流去判定，若經由 ZT 值的判定就足以得知是否適用在熱電效應上，藉由實驗結果數據的呈現期望能將巴克紙應用在廢熱回收(Energy harvester)及熱電池上並實際的量產和應用在日常生活中。

參考文獻

- [1] 陳洋元，從溫室效應與地球暖化談到；高效率熱電材料的研發中央研究院週報第 1169 期。
- [2][3] 工研院能源與資源研究所、環保署空保處。
- [4] 熱力學/Claus Borgnakke,Richard E.Sonntag 原著；
林正仁,江木勝,鄭宗杰編譯.-初版.- 全華圖書,2010.05.
- [5] 奈米碳管 / 成會明編著.-初版--臺北市：五南,2004 [民 93].
- [6] Ball P.Nature. 2001,414 : 142.
- [7] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann1, D. T. Colbert, R. S. Lee,
J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley,
"Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", Applied Physics A: Materials Science & Processing, vol. 67, pp. 29-37, 1998.
- [8] Diederich F,Rubin Y. Angew Chem Int Ed. 1992,31 : 1101
- [9]日本炭素材料學會編。新・炭素材料 13 門(1996) 。中國金屬學會炭素材料專業委員會編譯，1999
- [10] **Marsh H.** Introduction to Carbon Science.**Butterworths**,1989.3
- [11] 大谷杉朗 日本ネルギ學會志。1998, 77 : 836
- [12] 王茂章，楊全紅，成會明。炭素技術。2001, (1):23
- [13] 吉村進。炭素(日)。1992, 151 : 51
- [14] Yoshimuna S. in: Tanaka K,Yamabe T, Fukuit K, ed. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. Elsever Science.

1999,153

- [15] 夏敏明。日本結晶學成長學會志(日)。1995, 22(4):29
- [16] 奈米碳管 / 成會明編著。-初版- 臺北市：五南, 2004 [民 93]
- [17] 大澤映二。化學(日)1970, 25 : 854
- [18] Kroto HW,Heath JR,Brien SCO,et al.Nature. 1985,318 : 162
- [19] Kratschmer W,Lamb LD,Fortiropoulos K,et al.Nature. 1990,347 :
354
- [20] Hughes TV,Chamber CR.US Patent.1889,405 : 480
- [21] Iijima S.J Microscopy. 1980,119 : 99
- [22] Iijima S.J Phys Chem. 1980,50 : 675
- [23] Iijima S.J Phys Chem. 1987,91 : 3466
- [24] Iijima S. Nature. 1991,354 : 56
- [25] Snu LF, Lin W,Xie SS, et al. Nature. 2000, 403 : 384
- [26] Qin LC, Qin LL, Iijima S,et al. Nature. 2000, 408 : 50
- [27] Wang N, Tang ZK, Chen JS, et al. Nature. 2000, 408 : 51
- [28] WTBZHenning TH, Salama F. Science. 1998,282 : 2204
- [29] Cerspi VH.Phys Rev B. 1998,58 : 12671
- [30] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. Science of Fullerenes
&Carbon Nanotubes.San Diego: Academic Press, 1996
- [31] Zhou O, Fleming RM, Murphy DW, et al, Science.1994,263 : 1744
- [32] Amelinckx S, Bernaerts D, Zhang XB, et al. Science. 1994,265 : 635
- [33] Kiang CH, Endo M, Ajayan PM,et al. Phys Rev Lett. 1998,81 : 1869
- [34] Amelinckx S, Lucas A,Lambin P. Rep Prog Phys. 1999,62 : 1471
- [35] Charlier JC,Michenaud JP,Phys Rev Lett. 1993,70 : 1858
- [36] Kwon YK, Lee YH, Kim SG, et al. Phys Rev Lett. 1997,79 : 2065
- [37] Nardelli MB, Brabec C, Maiti A, et al. Phys Rev Lett. 1998, 80 : 313

- [38] Nardelli MB, Roland C, Bernholc J. Chem Phys Lett. 1998,296 : 471
- [39] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Sugihara K, et al. Graphite
Fibers and Filaments. Springer-Verlag, 1988
- [40] Ebbesen TW ed. Carbon Nanotubes, preparation and properties.
CRC Press 1997
- [41] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. Science of
Fullerenes & Carbon Nanotubes. San Diego : Academic Press ,
1996
- [42] Yakobson BI, Smalley RE. Am Sci. 1997,85 : 324
- [43] Nardelli MB, Fattebert JL, Orlikowski D, et al. Carbon. 2000,38 :
1703
- [44] Zhang PH, Lammert PE, Crespi VH. Phys Rev Lett. 1998, 81 : 5346
- [45] Yakobson BI, Samsonidze G, Samsonidze GG. Carbon. 2000,38 :
1675
- [46] Nardelli MB, Yakobson BI, Bernholc J. Phys Rev Lett. 1998,81 : 4656
- [47] Yakobson BI, Brabec CJ, Bernholc J. Phys Rev Lett. 1996,76 : 2511
- [48] Yakobson BI. Appl Phys Lett. 1998,72 : 918
- [49] Yakobson BI, Avouris P. in : Dresselhaus MS, Dresselhaus
G, Avouris Ph, ed, Carbon Nanotubes. Springer, 2001 , 287
- [50] Srivastava D, Menon M, Chok. Phys Rev Lett. 1999,83 : 2973
- [51] Carrol DL, Blasé X, Charlier JC, et al. Phys Rev Lett. 1998,81 : 2332
- [52] Chico L, Benedict LX, Louie SG, et al. Phys Rev B. 1996,54 : 2600
- [53] Frank S, Poncharal P, Wang ZL, et al. Science. 1998,280 : 1744
- [54] White CT, Todorov TN. Nature. 2001,411 : 649
- [55] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Science. 1996,273 : 483
- [56] Fischer JE, HJ Dai, Thess A, et al. Phys Rev B. 1997,55 : R4921

- [57] Bockrath M, Cobden DH, McEuen PL, et al. Appl Phys Lett. 2001, 78 : 1922
- [58] Morpurgo AF, Kong J, Marcus CM, et al. Science. 1999, 286 : 263
- [59] Kociak M, Yu Kasumov A, Gueron S, et al. Phys Rev Lett. 2001, 86 : 2416
- [60] Tang ZK, Zhang LY, Wang N, et al. Science. 2001, 292 : 2462
- [61] Ebbesen TW, Ajayan PM. Nature. 1992, 358 : 220
- [62] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Sugihara K, et al. Graphite Fibers and Filaments. Springer-Verlag, 1988
- [63] Langer L, Bayot V, Grivei E, et al. Phys Rev Lett. 1996, 76 : 479
- [64] Dai HJ, Wong EW, Lieber CM. Science. 1996, 272 : 523
- [65] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, et al. Nature. 1996, 382 : 54
- [66] Servic RF. Science. 1998, 281 : 940
- [67] Che JW, Cagin T, Goddard III WA. Nanotechnology. 2000, 11 : 65
- [68] PG Collins, MS Arnold, P Avouris. Science. 2001, 292 : 706
- [69] 王昌茂，賀福。碳纖維的製造、性質及其應用。北京：科學出版社，1984
- [70] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann1, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", Applied Physics A: Materials Science & Processing, vol. 67, pp. 29-37, 1998
- [71] Shankar K. R., 2003, "preparation and characterization of magnetically alligned carbon nanotubes buckypaper and composite", A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of

Science.

- [72] Yeh C. S., 2004, "Characterization of nanotube buckypaper manufacturing process", A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [73] Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., et al., 2005, "Pore structure and oxidation stability of double-walled carbon nanotube-derived bucky paper", *Chemical Physics Letters* vol.414, pp.444–448
- [74] Ji Y., Lin Y. J., Josh S.C., 2006, "Buckypaper's Fabrication and Application to Passive Vibration Control", Wong, Member, *IEEE/ASME*, pp.725-729.
- [75] Cherng-Shii Yeh, 2007, "A study of nanostructure and properties of mixed nanotube buckypaper materials: fabrication, process modeling, characterization, and property modeling", A Thesis submitted to the Department of Industrial and Manufacturing Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- [76] C. Y. Lin, Z. Liang, "Investigation and characterization of SWNT Buckypaper manufacturing process", A thesis submitted to the department of industrial engineering in partial fulfillment of master of science, 2005
- [77] Vohr U., Kolaric I., Haque M.H., et al., 2004, "Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles", *Carbon*, vol.42, pp.1159-1164.
- [78] Tsal S.Y., 2005, "Characterization and analysis of SWCNT buckypaper and composite actuators", A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [79] Aguirre C. M., Auvray S., Pigeon S., et al., 2006, "Carbon nanotube

- sheets as electrodes in organic light-emitting diodes”, App. Phys Lett , Vol. 88, pp. 183104.
- [80] Capdevila S., Pérez J., Jofre M., et al., 2007, “Microwave Characterization of aCNT Bucky Paper Transmission line”, San Sebastian-Spain.
- [81] Zhang M., Fang S., Zakhidov A. A., et al., 2005, “Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets”, Science, Vol. 309, pp. 1215-1219.
- [82] Y. W. Chen, H. Y. Miao, M. Zhang, R. Liang, C. Zhang and B. Wang, "Analysis of a laser post-process on a Buckypaper field emitter for high and uniform electron emission", Nanotechnology, vol.20, pp. 325302-325309, 2009
- [83] W. Knapp and D. Schleussner, "Carbon Buckypaper field emission investigations", Vacuum, vol. 69, pp. 333-338, 2002
- [84] 奈米科技網 <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/20149>
- [85] 物理世界網 <http://physicsworld.com/cws/article/news/31812>
- [86] Ku C.L., 2007, “Nanotube buckypaper electrodes for pem fuel cell applications”, A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science
- [87] R. Smajda, k. Kukovecz, Z. Konya and I. Kiricsi, "Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube Buckypapers", Carbon, vol.
- [88] G.S.Nolas, J.Sharp, H.J.Goldsmid, “Thermoelectri ; Basic Principles and NeMaterials Developments” 2001 .
- [89] Ashcroft, Neil W. and Mermin N. David, Solid state physics, BROOKS/COLE, 1976.

- [90] Seebeck, T.J., "Magnetische polarization der metalle und temperature- differenze. Abhand deut," Akad. Wiss. Berlin, pp.265-373, 1822.
- [91] Peltier, J.C. "Nouvelles experiences sur la caloricecete des Courans electricques." Ann. Chem. [92] D.M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics", 1994.
- [93] E. Altenkirch, " Physikalische eitschrift" , Vol.12, 1911, p920-924.
- [94] Hsien-Wen Ko Sci-Policy Review 2007-09 p51-p56.
- [95] D.M. Rowe, Ph.D., and D.Sc., "CRCHandbookofHERMOELCTRI CS", FL : CRC Press, 1995.
- [96] Nolas G S, Sharp J. Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Springer Press, 2001.
- [97] Mahan G D, Woods L M. Multilayer thermionic refrigeration. Phys Rev Lett, 1998, 80:4016.
- [98] Yarshova L B , Gromov G G, Drabkin I A. Complex express TEC testing. Proc XXII Int Conf on Thermoelectrics, La Grande Motte, 2003:504.
- [99] Chris L. Heterostructure integrated thermionic cooling of optoelectronic devices. PhD Dissertation, University of Cali-fornia Santa Barbara, 2001.
- [100] Fan Xiaofeng. Silicon micro coolers. PhD Dissertation, University Cali-fornia Santa Barbara, 2002.
- [101] Wang Hongjie, Chen Jincan. Optimal analysis of performance characteristics of combined semiconductor refrigeration

- system.Chinese Journal of Semiconductors,2001,22(7):938(in Chinese)王宏杰, 陳金. 耦合半導體制冷系統性能特性的優化分析. 半導體學報,2001,22(7):938.
- [102] J.M.Ziman,Electrons and phonons,Oxford,1960 ; R.Berman,“Heat conductivity of non-matallic crystal”,Contemp.
- [103] Roufousse,M.and Klemens,P.G,J.Geophys.Res.,76,703,1974.
- [104] Slack,G.A,“The thermal conductivityof nonmetallic crystals”,in Solid States Physics,Turnbull,D.and Ehrenreich,H,Eds.,Academic Press,New York,1979,34.
- [105] D.K.C.MacDonald,“Thermoelectricity : an introduction to the principles”,New York : Wiley,1995.
- [106] B.Kaiser,and C.Uher,“Thermoelectricity of Hing Temperature Superconductor”,edited by A.V.Narlikar,1990.
- [107] Dustin M.Hulbert,Andre,Anders,Scripta Materialia 60 (2009) 835-838.
- [108] 余樹楨 “晶體之結構與性質” 中華民國七十六年十二月初版
- [109] Venkatasubramanian,R,et al,Nature,2001,vol.413,p.97.
- [110] D.M.Rowe,PhD.and D.Sc., “CRC Handbook of THERMOELECTRICS” ,FL : CRC Press,1995.
- [111] Smith,M.S,Knight,R.S,and Spencer,C.W.,J.Appl.Phys.,33,443,1973.
- [112] W.休姆-羅德雷著鄭祝良譯. “電子、原子、金屬與合金” 中華民國 69 年 12 月 30 日 .

- [113] C.N.R.Rao, and J.Gopalakrishnan, "New Directins in Solid State Chemistry", 2nded., Cambridge University Preea, 1997.
- [114] <http://zh.wikipedia.org/wiki/X> 光
- [115] B.D.Cullity, "Elements of X-RAY DIFFRACTION" 2nded, 1978.
- [116] 何文祥, "X 光譜分析之原理與應用", 初版, 民 72 年。
- [117] Charles Kittel, "Introduction to solid state physics" 7thed. New York : Wily, 1996
- [118] [http://www.me.tnu.edu.tw/~me010/Precision Equipment Lab/SEM web/TNIN lab SEMintroduction down.htm](http://www.me.tnu.edu.tw/~me010/Precision%20Equipment%20Lab/SEM%20web/TNIN%20lab%20SEM%20introduction%20down.htm).
- [119] 柯以侃、吳明珠, 儀器分析新文京開發出版有限公司, 2002。
- [120] 張俊彥, 施敏, "半導體元件物理與製作技術", 高立, pp. 40~44, 1996.
- [121] Dieter K. Schroder, "SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION", Wiley, pp.1-17, 1998
- [122] J.W.Mayer and S. S. Lau, "ELECTRONIC MATERIALS SCIENCE ", Macmillian, pp.34-35, 1990.