

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

尺寸效應和界面熱阻對熱電致冷器

性能之影響

Effects of Size and Interface Thermal Resistance on  
the Performance of Thermoelectric Microcoolers

研究生：洪源鍵

指導教授：曲新生 教授

中華民國九十三年六月

# 尺寸效應和界面熱阻對熱電致冷器 性能之影響

研究生：洪源鍵

指導教授：曲新生

國立交通大學機械工程研究所

## 摘要

本文用聲子輻射熱傳方程式來處理在微尺度下材料內部的熱傳導現象，分析超晶格(superlattice)中薄膜內部一維的熱傳問題，並用非彈性散異理論處理薄膜間所造成的界面熱阻問題。本文主要在探討超晶格結構之熱電材料中，層數多寡和薄膜厚度變化對其等效熱傳導係數的影響，並討論對熱電材料之熱電優值(figure-of-merit)的影響。本文研究發現超晶格結構下每一層薄膜的厚度就會決定其等效熱傳導係數的大小，在每一層薄膜厚度固定下，並不會因為層數增加而改變超晶格的熱傳導係數，對熱電優值當然也是一樣。當每一層薄膜厚度和材料之聲子平均自由路徑相當時，尺寸效應造成熱傳導係數降低的現象最為顯著。界面熱阻不會隨超晶格厚度的改變而有所變化，僅和層數多寡有關，且厚度越小，界面熱阻在超晶格的總熱阻中所扮演的角色越重要。對於使用 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 的超晶格作為熱電材料來說，不論超晶格總厚度的大小，單層薄膜的厚度越小對熱電優值的提升越有幫助。

# **Effects of Size and Interface Thermal Resistance on the Performance of Thermoelectric Microcoolers**

Student : Yuan-Chien Horng

Advisor : Hsin-Sen Chu

Institute of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University

## **ABSTRACT**

This study discusses the problem of one dimensional thermal transport inside the superlattice structure. Equation of phonon radiative transfer and inelastic diffusive mismatch model were used to analyze small scale heat transfer and interface thermal resistance respectively. This study focuses on the effects of variations of periods and thickness on the effective thermal conductivity and figure-of-merit of superlattice used for thermoelectric materials. When the thickness of each thin is fixed, the effective thermal conductivity and figure-of-merit would not change with periods. It is noticed that when the thickness of each film is comparable to phonon mean free path, the effect of size on decrease of thermal conductivity is significant. Otherwise, interface thermal resistance changes with only periods but thickness of superlattice, and it plays an important role as thickness of superlattice decreases. If  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  superlattice is used for thermoelectric material, no matter how thick superlattice is, it is helpful to increase figure-of-merit when the thickness of each film is thinner.

## 誌 謝

在這兩年的碩士生涯中，要感謝許多幫助我的人。首先要誠摯的感謝吾師曲新生教授在這段日子的教導，讓我了解做學問應有的態度，治學嚴謹的態度也讓我在課業方面受益良多，謹此致上吾人最高的敬意和謝意。

感謝陳朝光教授、陳發林教授、宋齊有教授、顏維謀教授和鄭金祥教授對本文的批評與建議，使得本文更加完善。感謝世國、時明、建評學長和純怡學姊在知識上的啟發和教導，以及在生活上的照顧。此外，也要感謝駿達、開泰和瑋義學長，以及又綸、建堯和研究室的學弟們，讓我在研究室這兩年因為有他們的陪伴而更多采多姿。還有我也要感謝所有身邊的好朋友，

最後，我更要感謝父親和母親多年來的栽培和教養，還有妹妹以及女友，有了他們的關心和呵護才能讓我有現在的成果。

# 目 錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
誌謝 .....	iii
目錄 .....	iv
表目錄 .....	vi
圖目錄 .....	vii
符號說明 .....	xi
一、緒論 .....	1
1.1 微冷卻系統 .....	1
1.2 熱電效應 .....	2
1.3 熱電致冷器簡介 .....	4
1.4 文獻回顧 .....	7
1.5 本文研究內容 .....	12
二、理論分析 .....	18
2.1 聲子輻射熱傳方程式 .....	18
2.2 界面熱阻 .....	20
2.2.1 聲異理論模式 .....	22

2.2.2 散異理論模式.....	23
2.3 單層一維平板薄膜熱傳分析 .....	25
2.4 多層一維平板薄膜熱傳分析 .....	27
三、數值方法 .....	34
3.1 $S_N$ 近似方法 .....	34
3.2 多層一維平板聲子輻射熱傳方程式之數 值解 .....	35
四、結果與討論 .....	42
4.1 數值方法驗證 .....	42
4.2 結果與討論 .....	44
五、結論與建議 .....	80
參考文獻 .....	82

# 表 目 錄

表 3-1	一維平板 $S_2$ 方向餘弦和權重函數表 .....	38
表 3-2	室溫(300K)時，薄膜所用的各種參數值 .....	39
表 3-3	室溫(300K)時，薄膜所用的各種參數值 .....	40



# 圖目錄

圖 1-1 賽貝克效應.....	14
圖 1-2 珀爾帖效應.....	14
圖 1-3 熱電發熱器原理示意圖.....	15
圖 1-4 熱電致冷器原理示意圖.....	15
圖 1-5 熱電致冷器結構圖.....	16
圖 1-6 雙層一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在定溫邊界條件下，薄膜熱傳 導係數隨薄膜厚度的變化，並與實驗值的比較.....	17
圖 2-1 界面熱阻溫降示意圖.....	30
圖 2-2 一維單層平板物理模型示意圖.....	31
圖 2-3 一維雙層平板物理模型示意圖.....	32
圖 2-4 一維多層平板物理模型示意圖.....	33
圖 3-1 數值方法流程圖.....	41
圖 4-1 雙層一維平板薄膜 Si/Ge 在定溫條件下，薄膜厚度為 $0.1\mu\text{m}$ 的 溫度分佈，不同格點數下的格點測試結果.....	53
圖 4-2 一維平板薄膜 Diamond 在定溫條件下，不同薄膜厚度下，溫 度分佈圖.....	54
圖 4-3 一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度 為(a) $0.01\mu\text{m}$ 、(b) $0.1\mu\text{m}$ 、(c) $1\mu\text{m}$ 的溫度分佈圖.....	55



圖 4-4 一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度 變化對熱傳導係數的分佈圖 .....	56
圖 4-5 一維平板薄膜 Si/Ge 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度為(a) 0.01 $\mu\text{m}$ 、(b) 0.1 $\mu\text{m}$ 、(c) 1 $\mu\text{m}$ 的溫度分佈圖 .....	57
圖 4-6 一維平板薄膜 Si/Ge 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度變化對 熱傳導係數的分佈圖.....	58
圖 4-7 一維平板薄膜 GaAs/Si 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度為(a) 0.01 $\mu\text{m}$ 、(b) 0.1 $\mu\text{m}$ 、(c) 1 $\mu\text{m}$ 的溫度分佈圖 .....	59
圖 4-8 一維平板薄膜 AlAs/Si、GaAs/Si 和 GaAs/AlAs 在穩態定溫邊 界條件下，薄膜厚度變化的熱傳導係數分佈圖 .....	60
圖 4-9 一維 Si 和 Ge 薄膜厚度為 5:5 的 SL，在穩態定溫邊界條件下， 總厚度為 0.1 $\mu\text{m}$ ，比較 1、5、50 三種不同的 periods，其 SL 內 部之溫度分佈圖.....	61
圖 4-10 一維 Si 和 Ge 薄膜厚度為 5:5 的 2 periods SL，在穩態定溫邊 界條件下，總厚度為 10、100、1000nm，其 SL 內部溫度分佈 圖.....	62
圖 4-11 總厚度為 1 $\mu\text{m}$ 的 Si/Ge superlattice，在不同 Si 和 Ge 單層薄膜 厚度比下，層數變化和熱傳導係數之關係圖 .....	63
圖 4-12 總厚度為 100nm 的 Si/Ge superlattice，在不同 Si 和 Ge 單層薄	

膜厚度比下，層數變化和熱傳導係數之關係圖 .....	64
圖 4-13 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，總厚度為10、 100、1000nm 下，SL層數多寡和熱傳導係數之關係圖 .....	65
圖 4-14 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，總厚度為10、 100、1000nm 下，SL層數多寡和總熱阻之關係圖 .....	66
圖 4-15 在 Si 和 Ge 單層薄膜厚度比 2:8 的 SL，比較 1、5、10 periods， 其 SL 總厚度和熱傳導係數之關係圖 .....	67
圖 4-16 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 1、5、10 periods，其SL總厚度和熱傳導係數之關係圖 .....	68
圖 4-17 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 1、5、10 periods，其SL總厚度和總熱阻之關係圖 .....	69
圖 4-18 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較(a) 5 個 periods、(b) 10 個periods，其SL總厚度和熱阻之關係圖 .....	70
圖 4-19 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 10、30、50 periods，其SL的period厚度和熱傳導係數之關係圖 .....	71
圖 4-20 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 10、30、50 periods，其SL的period厚度和總熱阻之關係圖 .....	72
圖 4-21 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 period的厚 度為1、5、10nm，其SL的period數和界面熱阻之關係圖 .....	73

圖 4-22 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較period數為 1、5、10，其SL的總厚度和材料熱阻對界面熱阻比值之關係圖.....	74
圖 4-23 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，總厚度為10nm 下，薄膜單層厚度和熱傳導係數以及總熱阻之關係圖 .....	75
圖 4-24 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較室溫下 50 個peiors的SL，其SL的period厚度和熱傳導係數之關係，並與 實驗值的比較.....	76
圖 4-25 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較SL總厚度為 10、100、1000nm，其SL的period數和ZT之關係圖.....	77
圖 4-26 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較period數為 1、5、10，其SL的總厚度和ZT之關係圖 .....	78
圖 4-27 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 10、30、50 periods，其SL的period厚度和ZT之關係圖.....	79

# 符號說明

$a$  : 加速度 [ $mS^{-2}$ ]

$C$  : 比熱 [ $J/kgK$ ]

$D$  : 態密度 [ $m^{-3}$ ]

$\bar{e}$  : 單位向量

$f$  : 分佈函數

$h$  : 普朗克常數  $6.626 \times 10^{-34}$

$\hbar$  :  $h/2\pi$

$I$  : 輻射強度 [ $W/m^2sr$ ]

$J$  : 電流 [ $A$ ]



$k$  : 熱傳導係數 [ $Wm^{-1}K^{-1}$ ]

$k_B$  : 波茲曼常數 [ $JK^{-1}$ ]

$m$  : 聲子模態(mode)

$N$  : 數量密度(number density) [ $m^{-3}$ ]

$r$  : 位置向量 [ $m$ ]

$R$  : 反射率

$R_i$  : 界面熱阻

$R_T$  : 總熱阻

$R_m$  : 材料熱阻

$t$  : 時間 [S]

$T$  : 溫度 [K]

$v$  : 速度 [ $mS^{-1}$ ]

$V$  : 電壓 [V]

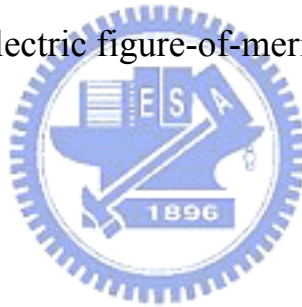
$q$  : 熱通量 [ $W/m^2$ ]

$Q$  : 總熱傳量 [W]

$S$  : 賽貝克係數 (Seebeck coefficient) [ $VK^{-1}$ ]

$Z$  : 熱電優值 (thermoelectric figure-of-merit) [ $K^{-1}$ ]

$ZT$  : 無因次熱電優值



## 希臘字母

$\alpha$  : 穿透率

$\phi$  : 功函數

$\lambda$  : 聲子波長 [m]

$\theta, \varphi$  : 方位角 [rad]

$\tau_R$  : 鬆弛時間 [S]

$\eta$  : 發熱器效率

$\omega$  : 頻率 [ $S^{-1}$ ]

$\Pi$  : 珀爾帖係數 [ $V$ ]

$\sigma$  : 電導率 [ $S\text{m}$ ]

$\zeta$  : 界面平均不均勻度

$\mu$  : 方向餘弦

$\rho$  : 密度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$\Omega$  : 立體角 [ $\text{sr}$ ]

$\Lambda$  : 平均自由路徑 [ $m$ ]

上標

0 : 平衡狀態



下標

*collision* : 碰撞

*C* : 冷端 (cold)

*H* : 熱端 (hot)

*d* : 主要的 (dominant)

eff : 等效的 (effective)

*i* : *i* 介質

*m* : 第 *m* 層

$n$  : 第  $n$  層

$net$  : 淨通量

$R$  : Richardson



# 一、緒論

## 1.1 微冷卻系統(Micro-cooling system)

隨著科技的發展，許多行業都漸漸的需要冷卻系統的微小化來滿足機器的尺寸並提供足夠的散熱效果，以提高它們產品的工作效能，不僅是產品微小化的趨勢所需，元件運算的速度越來越快，所產生的熱量也越來越高，高溫會對材料造成破壞甚至導致電子產品當機，因此散熱裝置尺寸的縮小就成為必然的走勢，微冷卻系統的重要性也就越來越高，最主要就反映在半導體產業上，另外諸如太空科技、海底燃料探鑽等亦都需要微冷卻系統來提高機器的性能以及可靠度，因此近年來一直都有許多研究機構致力於各種不同微冷卻系統的研究。一般常見的微冷卻系統可以包括壓縮式冷卻系統(Compressors)、固態式熱電冷卻系統(Solid-state thermoelectrics)、磁力冷卻系統(Magnetic cooling)、聲波冷卻系統(Acoustic cooling)、真空冷卻系統(Vacuum-based cooling)等等，但是目前這些微冷卻系統都有一些需要克服的地方。壓縮式冷卻系統在微小尺寸下，因為輪機(Turbine)高轉速和流體黏滯性的影響會摩擦產生熱量，致使冷卻的效果變差，而且要製作微米或奈米級的壓縮式冷卻系統，在技術上仍有困難；固態電熱冷卻系統在半導體材料的製作上仍有進步的空間；磁力冷卻系統冷卻的效果仍舊不好；聲波冷卻系統亦有微小化製作的困難；要讓真空冷卻系統一直保持真空且不產生雜質也是一個困難的課題。上述各種冷卻系統除了各有需要克服的地方之外，它們皆有一個共同的缺點就是冷卻的效果還沒辦法達到傳統式冷卻系統的冷卻效率，因此目前市場上的佔有率並不高，所以有許多研究單位致力於提高它們的冷卻效率，使微冷卻系統可以在未來市場上普及化。



## 1.2 熱電效應

早在 19 世紀，熱電效應的現象就被人們所發現。所謂的「熱電效應(thermoelectric effect)」，簡單來說，就是驅動熱和電之間能量轉換的一種現象。一般來說，熱電效應可以細分成三種：賽貝克效應(Seebeck effect)、珀爾帖效應(Peltier effect)和湯姆森效應(Thomson effect)。

### 賽貝克效應：

賽貝克效應(Seebeck effect)是由一位德國的科學家 Thomas Johann Seebeck 在西元 1821 年所發現的。他發現將 A 和 B 兩種不同材料的導體串接起來形成一個封閉迴路，當在 A 和 B 材料接觸的兩端有溫度差的話，就會造成電壓差而產生電流，如圖 1-1，也發現到接觸兩端的溫度差會和其產生的電壓差成一個正比的關係，因此在這邊定義出賽貝克係數(Seebeck Coefficient)，而電壓差、溫度差和賽貝克係數的關係如下：

$$S = -\frac{V_{12}}{\Delta T} \quad (1-1)$$

$S$  即為塞貝克係數，賽貝克係數又可稱為熱電勢(thermoelectric power)， $V_{12}$  是產生的電壓差， $\Delta T$  是 A、B 材料接觸兩端的溫度差。賽貝克效應也是製作熱電偶(thermocouple)和熱電發電器(thermoelectric power generator)的基本原理。

### 珀爾帖效應：

在賽貝克效應被發現幾年後，一位法國的的錶匠 Jean Charles

Athanase Peltier 在 1834 年發表了珀爾帖效應(Peltier effect)，他將 A 和 B 兩種不同材料的導體串接並通予電流形成通路，發現在 A 和 B 接觸的一端會產生熱，而接觸的另一端則會有溫度下降的情形，如圖 1-2。並且發現在 A、B 材料的接觸端所產生的熱量(或另一端被吸收的熱量)會和通入的電流大小成正比，因此也定義出珀爾帖係數(Peltier coefficient)，其和熱傳量及電流的關係如下：

$$Q = \Pi J \quad (1-2)$$

$\Pi$  是珀爾帖係數， $Q$  是總熱傳量， $J$  是電流。而珀爾帖效應即是熱電致冷器(thermoelectric cooler、簡稱 TE cooler)的工作原理。

湯姆生效應：

在 1857 年，物理學家 William Thomson(後來又有人稱之 Lord Kelvin)建立了熱電現象的理論基礎，他所得的結論是當兩不同導體材料接觸的兩端在已經有溫度差的情況下，再通予電流，而電流可以控制接觸兩端增加或減少溫度差的情形，此即稱為湯姆生效應(Thomson effect)。他還推導出賽貝克係數和珀爾帖係數之間的關係：

$$\Pi = ST \quad (1-3)$$

上式稱為 Kelvin relation，其中  $T$  為絕對溫度。

上述的三種熱電效應彼此間都有極大的關聯，也可發現賽貝克效應和珀爾帖效應其實就是一體兩面的關係。

### 1.3 熱電致冷器(thermoelectric cooler)簡介

利用在 1.1 節裡所提到的固態式電熱冷卻系統所製造出來的冷卻裝置我們一般稱之為熱電致冷器(thermoelectric cooler)，熱電致冷器和傳統冷凍壓縮機互有優缺點，熱電致冷器優缺點分列於下。

#### 熱電致冷器的優點：

它的體積小，可以直接建立在微處理器或發熱量大的晶片上，也可以針對局部散熱量的不同做調整，且其為固態元件，沒有移動件，無噪音。不使用冷媒，所以它沒有環保的公害，也不會有液體洩漏的問題。熱電致冷器也可以精確的控制溫度，它的使用壽命也比較長，亦可倒立使用，沒有方向的限制。而且可以回收熱源轉換成電能，達到節約能源的效果。

#### 熱電致冷器的缺點：

熱電致冷器的造價比較高，而且能源轉換效率仍然過低，Carnot 效率的性能係數 (Coefficient of performance、簡稱 COP)定義為：

$$COP = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (1-1)$$

其中  $T_H$  代表外界溫度， $T_C$  代表我們所需要冷卻達到的溫度。目前的傳統冷凍壓縮機的性能係數可以達到 2 到 4 之間，然而市面上的熱電致冷器 COP 值大約只有 1 左右，只有 Carnot 效率的 40 %到 50 %之間，遠低於傳統冷凍壓縮機的 95 %，所以它目前無法用在大型的空調系統或冰箱上面，目前最主要是用在電腦處理器的冷卻上，如何提高其性能效率，是目前發展熱電致冷器的主要課題之一。

熱電致冷器是基於珀爾帖效應(Peltier effect)的原理製作而成的，它利用珀爾帖效應會使得兩導體接觸的其中一端會有吸熱的現象

而達到冷卻的效果。但是當時並無今日發展迅速的半導體工業，科學家無法利用以上兩種效應來研發新產品，直到 1960 年代，靠著半導體工業的發展，致冷晶片和發電晶片才問世。以塞貝克效應為基本原理的發電器可以由半導體的特性來完成，在 P 型半導體和 N 型半導體的兩端各以金屬將其串聯起來，當半導體兩端的金屬有溫度差的存在時，在熱端(hot side)，P 型半導體內的電洞(holes)和 N 型半導體內的電子(electrons)因為擁有較大的能量，這兩種熱載子(heat carriers)會往冷端(cold side)擴散，因半導體的特性可以使其產生電流，而熱就是驅動電子流動的主要動力，如圖 1-3。至於以珀爾帖效應為基礎的熱電致冷器剛好和塞貝克效應相反，同樣將 P 型半導體和 N 型半導體兩端以金屬片將其串聯，此時通予電流，P 型半導體內的電洞和 N 型半導體內的電子因為其材料特性的關係會往同一邊移動，這兩種熱載子的離開會帶走某一端的熱量，使得那端金屬片的溫度降低，而熱載子到達另一端金屬片的溫度則會上升，如圖 1-4，溫度下降的那一端也就是熱電致冷器所需的冷卻效果。

然而實際上的熱電致冷器是由好幾個如圖 1-3 的元件所構造起來的，元件間彼此是並聯排列的，使得每個元件都有熱傳輸以達到加倍冷卻的效果，元件之間的電流則是串聯的方式，整體的結構大致如圖 1-5[1]所示，上端即是冷卻端。

因為熱電致冷器需要半導體材料來達到冷卻的效果，所以半導體材料的種類及其性質就直接決定了熱電致冷器的冷卻效率，一般在判斷熱電致冷器的冷卻效果時，會用熱電優值(thermoelectric figure-of-merit： $Z$ )這個參數來判斷此種半導體材料是否合適用在熱電致冷器上，熱電優值是由半導體的塞貝克係數、電導率和熱傳導係數這三個參數來決定的，其定義為：

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k} \quad (1-5)$$

$S$  是半導體的塞貝克係數(Seebeck coefficient)， $\sigma$  是半導體電導率(electrical conductivity)， $k$  是半導體的熱傳導係數(thermal conductivity)，熱電優值的單位是絕對溫度的倒數( $1/K$ )，也有人會用  $ZT$  這樣無因次的參數來表示之， $T$  則是半導體的絕對溫度。對熱電發熱器而言，其效率  $\eta$  為[2]：

$$\eta = \frac{(T_H - T_C)(\gamma - 1)}{T_C + \gamma T_H} \quad (1-6)$$

熱電致冷器的性能係數(Coefficient of performance、簡稱 COP)則是：

$$COP = \frac{\gamma T_C - T_H}{(T_H - T_C)(1 + \gamma)} \quad (1-7)$$

$T_H$  和  $T_C$  分別為熱端和冷端的溫度，而  $\gamma$  定義如下：

$$\gamma = (1 + ZT)^{\frac{1}{2}} \quad (1-8)$$

其中

$$T = \frac{T_H + T_C}{2} \quad (1-9)$$

由上列式子可以得知，當熱電優值( $ZT$ )越大， $\gamma$  值也就越大，熱



電致冷器的性能係數( $COP$ )也就會越高，所以為了得到更大的熱電優值，就希望熱電致冷器內材料的塞貝克係數和電導度可以夠大，而熱傳導係數則是越低越好，因此為了可以讓熱電致冷器的冷卻效果更加，致力於塞貝克係數和電導度的提升以及尋找熱傳導係數降低的方法是目前最主要的研究方向。

在 1.1 節中提到，因為電子機械產品越做越小的需求下，致冷器的微小化是一個必然的趨勢，因此結構簡單的熱電致冷器成為目前許多人研究的方向。但是也因為熱電致冷器的微小化，致冷器內的半導體材料尺寸也就比較小，以往在巨觀下描述固體中熱傳現象的傅立葉定律是假設有溫度梯度的存在，且聲子在固體中是用碰撞的方式將熱量帶走，當半導體材料製成薄膜，且薄膜厚度又和聲子的平均自由路徑相同級數時，在薄膜內聲子可能就沒有碰撞的現象發生，因此溫度梯度的假設在尺寸極小的情形下就會不適用，傅立葉定律的假設也就會有問題。Tien 等人[3]也提到薄膜厚度降低會使得熱傳導係數也跟著降低，本實驗室在過去的研究中也做過此驗證，如圖 1-6，證實了薄膜的厚度不同的確會對材料的熱傳導係數有很大的影響，這也就是我們所謂的尺寸效應，尺寸效應對材料內熱傳性質的影響也就相對的重要，因此在熱電致冷器微小化的趨勢下，熱傳物理性質的改變對冷卻效率的影響這方面的研究也是目前重要的一門課題。

#### 1.4 文獻回顧

熱電效應(thermoelectric effects)的原理提供了熱能和電能可以彼此轉換的管道，而有熱電發電器和熱電致冷器的發明，熱電效應早在十九世紀初期就被 Seebeck 和 Peltier 發現了，但是一直到了二十世紀中期才有熱電發電器和熱電致冷器的實際應用，這也是跟半導體工業的發

展息息相關，半導體材料的開發用來作為熱電材料使得熱電優值有上升的趨勢，但是當時的熱電致冷器的冷卻效率仍然不夠高，直到 Mahan[4]於 1994 年提出了熱離子冷卻法(thermionic refrigeration)的概念，才讓熱電致冷器的發展有更進一步的發展，Mahan 利用在兩個金屬板間抽真空，在金屬和真空間會而形成一個屏障，屏障的大小亦可用功函數(work function)來稱呼之，然後給予一個電壓差，金屬板內的電子能量高於功函數時，電子就可以視為熱載子越過屏障穿過真空到另一端的金屬板，因此而產生電流，同樣的也將熱量帶走，電流的大小和功函數以及金屬板的溫度有關。但是金屬板和真空之間的功函數過高，使得這種抽真空的概念在室溫下是沒辦法達到所需冷卻的效果，因此把真空的部分改成半導體材料的話會使得其屏障比較小，讓這種熱離子冷卻法的概念在室溫下有實際應用的可能。

熱電(thermoelectric)致冷器和熱離子(thermionic)致冷器兩者的差別主要在於半導體材料的厚度，熱電致冷器的電子通過半導體材料時是用彼此碰撞的方式傳輸，然而熱離子致冷器要求電子在穿過半導體材料時沒有碰撞的產生，也就是說由半導體材料製成的薄膜厚度必須小於電子的平均自由路徑或和電子平均自由路徑相同等級，所以熱電致冷器的電子在通過半導體材料時是用擴散(diffusively)的方式，而熱離子致冷器的電子則是用類似子彈的穿透(ballistically)效應方式傳輸，Mahan[5,6]也提到熱離子冷卻法的半導體薄膜的厚度是有限制的，它的厚度必須相等或小於電子平均自由路徑，但是不能小到會讓電子產生穿遂效應(tunneling effect)，一般避免電子在半導體薄膜內產生穿遂效應的厚度約為 5~10nm，而電子平均自由路徑約為 50~100nm，因此熱離子冷卻法單層半導體薄膜的厚度是有一定的限制的。不僅電子在薄膜內部會有類似子彈的穿透現象，同樣的，聲子

在薄膜內類似子彈的穿透效應亦由 Majumdar[7,8]在 1993 年從波茲曼方程式出發所推導出來的聲子輻射熱傳方程式(Equation of phonon radiative transfer、簡稱 EPRT)證實過，EPRT 也成功的證實了在薄膜厚度遠大於聲子的平均自由路徑時，會和傅立葉定律有相同的結果。

熱離子冷卻法的發現，使得熱電致冷器的發展有了突破，Nolas 等人[9]用無因次熱電優值  $ZT = 4$  的半導體材料做熱電致冷器，比較功函數在  $\phi = 0.3$  eV 的熱離子致冷器，結果顯示熱離子致冷器的 COP(Coefficient of performance)值會比熱電致冷器的來得高，而且目前還沒有無因次熱電優值可以達到 4 的半導體材料，因此熱離子冷卻法也就提供了利用熱電效應來做冷卻的一個研究方向。但是因為半導體薄膜厚度上的限制，Ulrich[10]等人研究發現如果用單層半導體薄膜的熱離子致冷器冷卻的效果會比熱電致冷器的冷卻效果來得差，於是 Mahan[4,5]所提出的多層熱離子致冷器的冷卻效率可以達到熱電致冷器的兩倍多，並且直逼傳統式壓縮冷凍壓縮機的冷卻效率。Shakouri 等人在[11]文獻中實驗量測半導體材料結果顯示熱源溫度的高低對冷卻效果也會有所影響，而在[12]文章中也提到在相同的電流下，因為電阻所產生的熱(Joule heating)，熱電冷卻法會比熱離子冷卻法還要顯著，所以多層熱離子致冷器也就成為現在投入熱離子致冷器研究的主流。

為了要有較高的無因次熱電優值， $ZT$ ，材料必需要有高的熱電勢(thermoelectric power、或稱賽貝克係數， $S$ )，還要有高電導率和低熱傳導係數，一般普通的半導體材料很難增加其熱電優值，因為當電導率增加時熱傳導係數也會跟著增加，正因為如此，在過去幾年來，熱電優值的提升非常有限。然而，低維度(low dimensional)材料的發展改變了這種遲滯不前的情況，一般常見到的 bulk 材料是屬於三維



(3-D)的材料，但是若將材料在某個維度的尺寸縮小，使得材料成為二維(2-D)甚至是一維(1-D)的系統，反而會提高熱電優值，而目前最常見二維系統的材料如超晶格(superlattice)的結構，或稱量子井(quantum well)結構，一維系統的則如奈米線(nanowire)或量子線(quantum wire)的結構。低維度系統材料成為目前發展熱電材料主流的原因有很多，它使得賽貝克係數上升，並且也使得聲子(phonon)在材料內部會因為界面而造成散射(scattering)的效果提升，卻不太影響電子(electron)在界面處散射現象，也因此提供了使熱傳導係數大幅降低但是卻不會很明顯降低電導率的機會[13]。目前超晶格(superlattice)已經成為發展熱電材料一個重要的方向，因為它是一種由多層薄膜所組成的結構，在 cross-plane 方向上的尺寸相當小，因此被視為是二維系統的材料，也因此層與層之間所造成的界面效應也就變得非常顯著，最主要的影響就在於界面所造成的熱阻會大幅的降低熱傳導係數，Chen 等人[14]用波和粒子兩種模式分析超晶格結構使得熱傳導係數下降的機制，Simkin 等人[15]亦用波和粒子兩種傳輸理論找出超晶格結構的最低熱傳導係數。然而除了低維度系統的材料外，在材料內部摻雜(doping)不同的原子使得材料晶格產生扭曲(distortion)，造成聲子散射(scattering)機會上升，亦會將低熱傳導係數，並且摻雜的多寡和原子的大小也有影響，這在 Liu 等人[16]和 Augustine 等人[17]所發表的文獻中做了實驗量測的驗證。除此之外，仍有許多人[18-23]致力在熱電材料的研究，改變半導體材料的導熱性和導電性，讓整個熱電優值提升，並由實驗發現半導體材料截面積的大小也會影響整個致冷器的性能，還有研究指出半導體薄膜在 cross-plane 和 in-plane 方向上的賽貝克係數、電導率、熱傳導係數也會有所不同。

目前熱電材料的選擇可以依其操作溫度大略分成三類，其適用的

範圍也不同：

一、矽鍺合金(silicon germanium)：操作溫度約為 1300°C，此材料較常應用於熱電發電器(thermoelectric generator)。

二、碲化鉛(lead telluride)：操作溫度約為 1000°C，此材料亦是比較常用於熱電發電器。

三、碲化鉍(bismuth telluride)：操作溫度約為 450°C 以下，是廣被使用於熱電致冷器的材料。

從操作溫度範圍可以知道，碲化鉍( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )是比較適用於熱電致冷器的熱電材料。早期就有人用 p-type 的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  合金和 n-type 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  合金在室溫下得到將近 1 的無因次熱電優值 ( $ZT$ )，Venkatasubramanian 等人在 1997 年 [24] 利用 MOCVD 的方法做出  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的超晶格結構，發現此材料的電洞移動係數 (hole mobility) 會比合金來得高，在電阻係數 (resistivity) 相同的情況下，會使得賽貝克係數也會比較高；除此之外，超晶格結構的多層薄膜亦使得其熱傳導係數會有明顯下降的情形，除了歸因於界面所造成聲子散射現象之外， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  層和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  層之間僅有微弱的凡得瓦鍵 (van der Waals bonding) 使得熱傳效果也會變差，Venkatasubramanian 等人亦在 [25] 的文獻中得到熱傳導係數會降到 0.3 W/mK，他們更進一步在 2001 年 [26] 發表的文章發現 p-type 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超晶格結構，其最大的  $ZT$  值可以達到 2.4，因此用碲化鉍 (Bismuth telluride、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )、碲化銻 (Antimony telluride、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ )、碲化鉍 (Bismuth selenide、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) 等材料製作 p-type 或 n-type 的超晶格結構是目前熱電材料發展的重點之一。我們還可以從許多文獻中 [27-30] 了解對目前熱電材料以及熱電致冷器發展的情形，從中也知道現在致力於這方面的研究主要努力的方向在哪。

用多層薄膜結構的超晶格作為熱電材料的熱電致冷器，或用多層薄膜型態的熱離子致冷器，使得其熱電優值上升進一步達到冷卻效率提高的主要原因，都不外乎是界面熱阻(Interface boundary resistance)所造成的。Little[31]先在 1959 年利用聲異理論模式(Acoustic mismatch model、簡稱 AMM)來處理邊界上的熱阻問題，此模式只假設聲子在邊界上只有穿透和反射的效應，而沒有考慮散射的效應。Swartz 等人[32,33]於 1989 年提出了散異理論模式(Diffuse mismatch model、簡稱 DMM)，此模式假設聲子在邊界上是沒有方向性的散射穿過界面，散射後的聲子和入射前的聲子彼此是沒有關係的。後來 Phelan 等人[34,35]對 AMM 和 DMM 做了更詳細的討論，結果顯示 AMM 只有在低溫的狀態下才能有比較好的預測結果，而用 DMM 計算比較能接近實驗量測的結果。從[36,37]的文獻中，他們亦發現界面熱阻會隨著熱通量的增加而下降。Prasher 和 Phelan[38]在 2001 年將 AMM 加以修正提出了散射聲異理論模式(Scattering-mediated acoustic mismatch model、簡稱 SMAMM)。

## 1.5 本文研究內容

由於超晶格結構是由多層的薄膜所組成，界面熱阻的影響也因為層數越多以及薄膜厚度的減小而越顯著，界面熱阻會使得整個多層 N 型或 P 型半導體薄膜所組成的元件整體熱傳導係數下降，加上在薄膜厚度極小情形下，尺寸效應亦會使得薄膜的熱傳導係數隨著薄膜厚度減小而下降。因此界面熱阻和尺寸效應會導致熱傳導係數的降低，熱傳導係數的降低也就會使得熱電優值提升，所以界面熱阻和尺寸效應對熱電致冷器冷卻性能的影響就是我們所要研究的主要方向。

本文以波茲曼方程式為基礎的聲子輻射熱傳方程式(EPRT)，可以

用來分析在微觀尺度下的熱傳現象，並且用非彈性散異理論模式 (inelastic DMM) 來處理界面熱阻的現象，進一步分析在多層薄膜結構下，層數多寡和薄膜厚度對熱傳導係數的影響，然後計算出熱電優值，討論層數多寡以及厚度對熱電致冷器冷卻性能的影響。



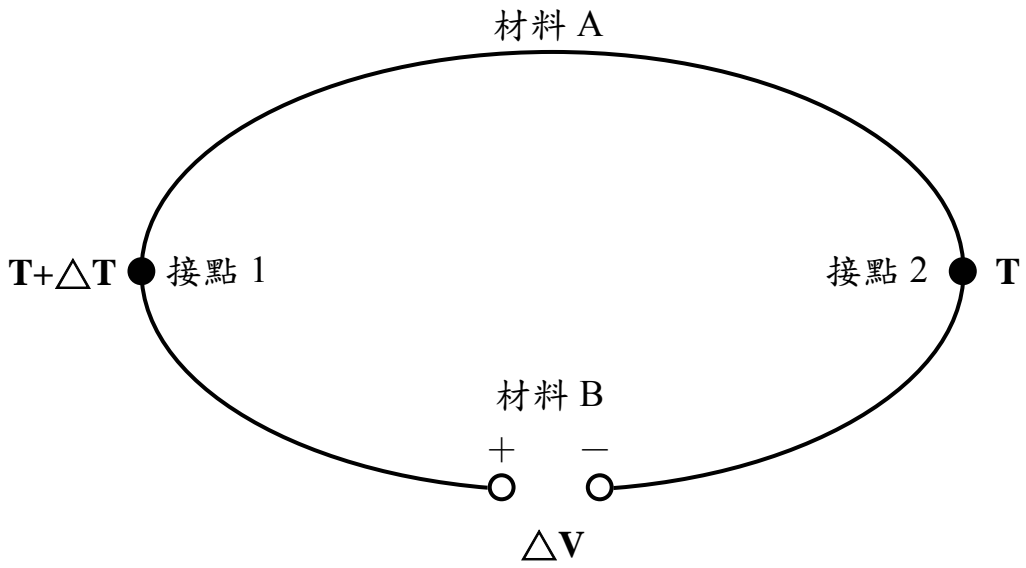


圖 1-1 賽貝克效應(Seebeck Effect)

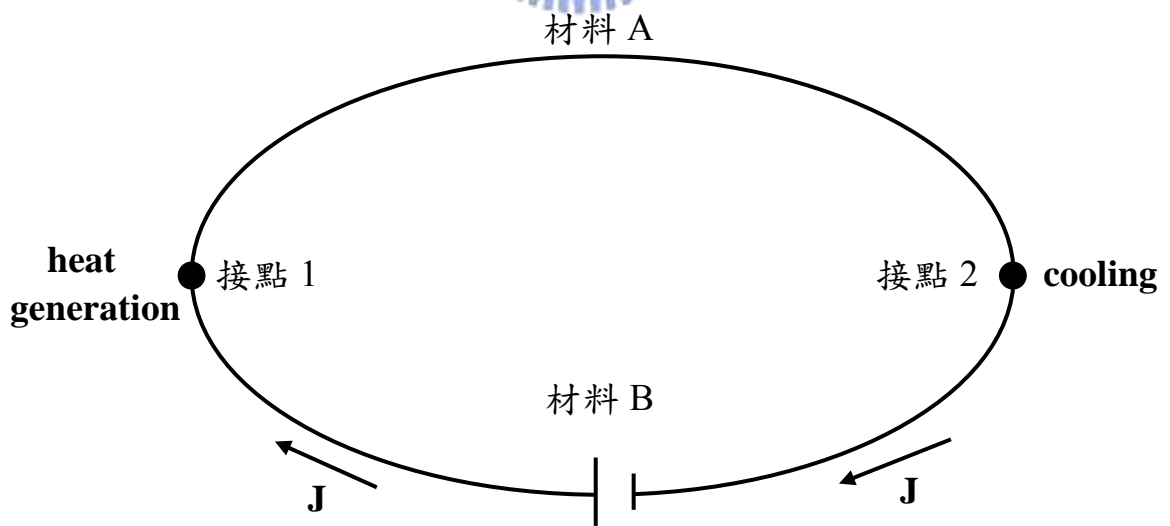


圖 1-2 珀爾帖效應(Peltier Effect)

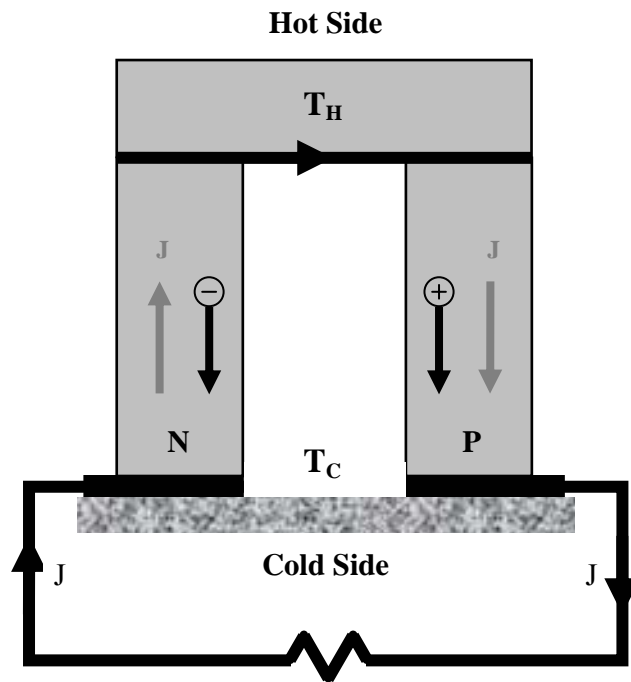


圖 1-3 熱電發電器

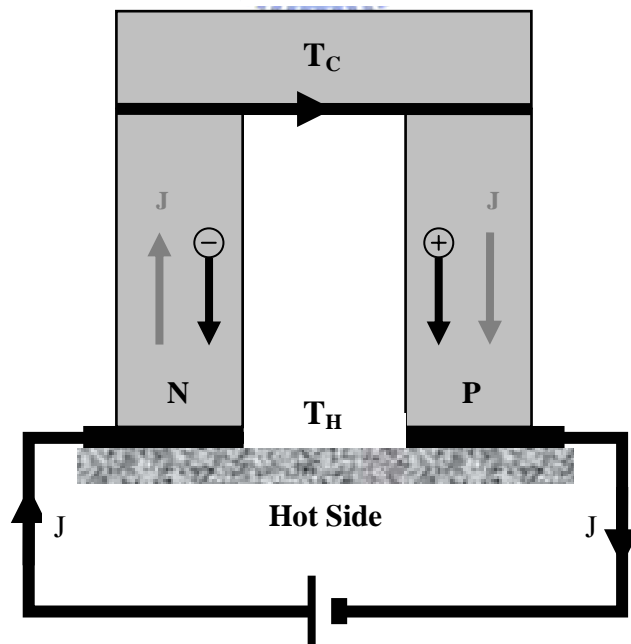


圖 1-4 熱電致冷器

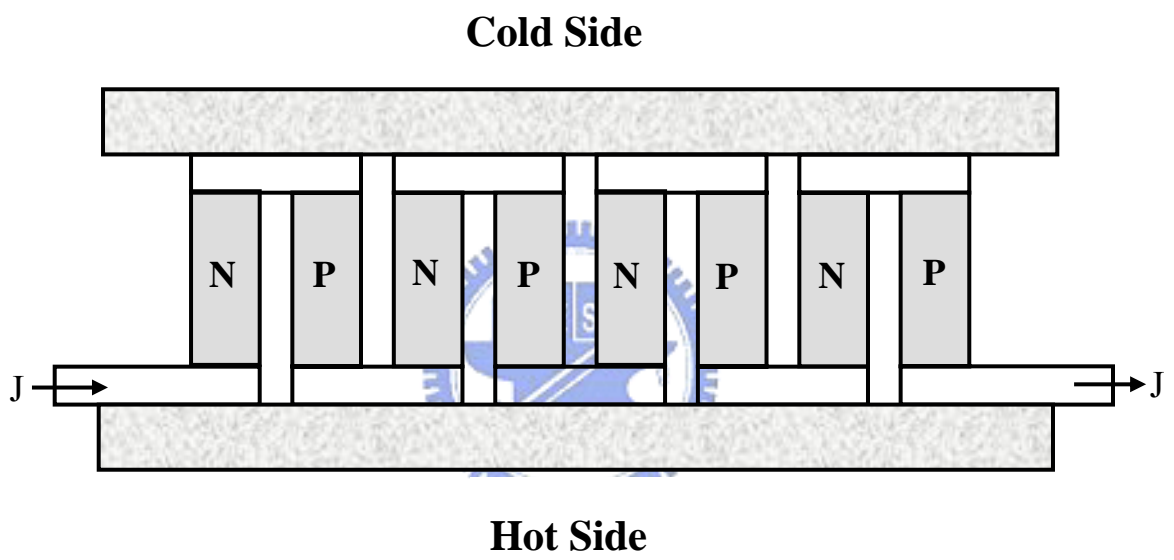


圖 1-5 熱電致冷器結構圖

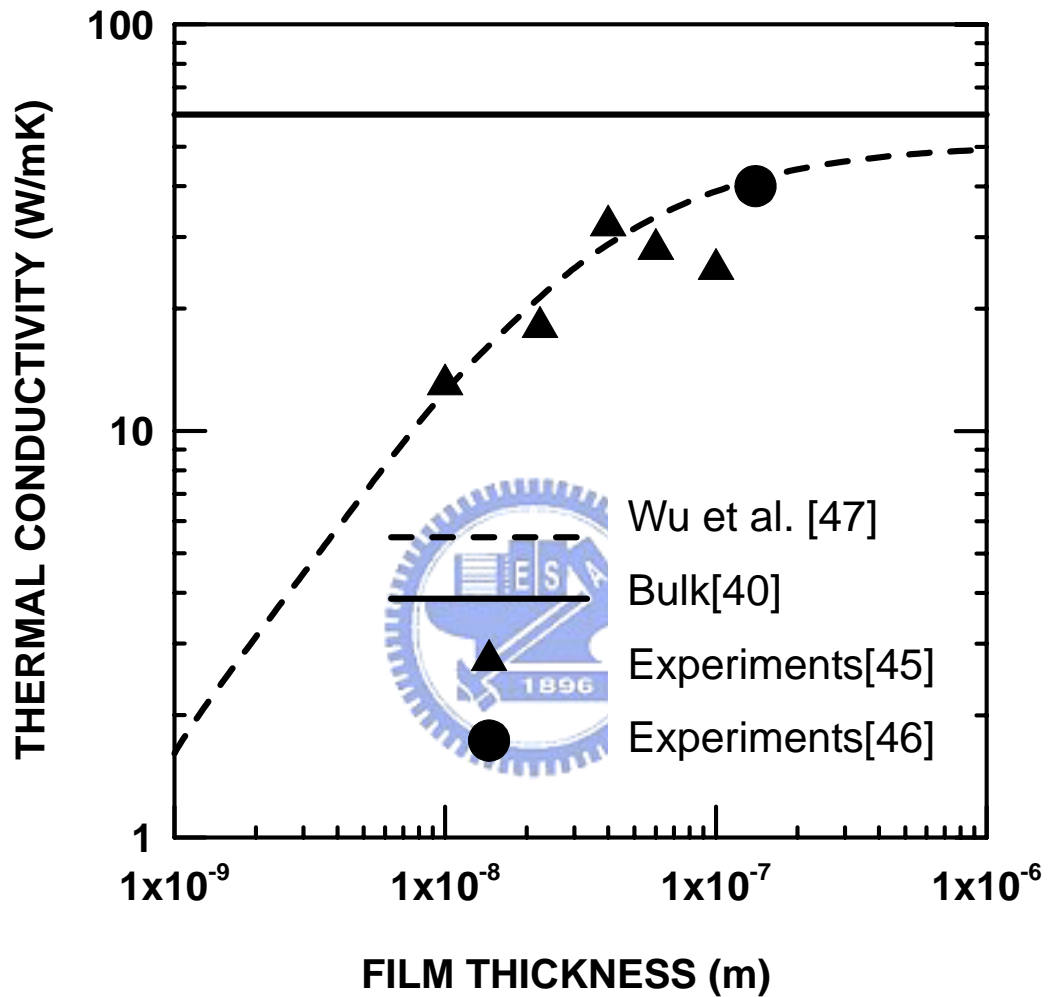


圖 1-6 雙層一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在定溫邊界條件下，薄膜熱傳導係數隨薄膜厚度的變化，並與實驗值的比較



## 二、理論分析

欲求得熱離子致冷器中多層半導體材料的熱傳導係數，需要一套理論模式來分析內部的熱傳行為，在本文利用聲子輻射熱傳方程式 (Equation of phonon radiative transfer、簡稱 EPRT) 來分析在極小厚度薄膜內的熱傳現象。因為薄膜與薄膜接觸的界面不平整會造成熱阻的現象，亦會影響整個半導體材料的熱傳導係數，在此也需要利用目前用來處理界面熱阻的一些理論模式來分析界面熱阻對熱傳導係數所造成的影響。

### 2.1 聲子輻射熱傳方程式(EPRT)

聲子輻射熱傳方程式(Equation of phonon radiative transfer、簡稱 EPRT)是 Majumdar[7,8]在 1993 年以波茲曼傳輸方程式(Boltzmann transport equation)為基礎，將聲子類比為光子，進而推導出來的。因為在微觀尺度下，無法明確定義出溫度梯度的存在，所以傳統的傅立葉定理就不再適用，為了要討論在微觀下的熱傳模式，就從粒子碰撞導致熱傳的角度來切入，粒子的分佈函數(distribution function)為位置  $\vec{r}$  和速度  $\vec{v}$  的函數，並考慮分佈函數隨著時間的變化可以表示為  $f(t, \vec{r}, \vec{v})$ 。從古典力學中的 Liouville 定理，延著同一條流線的所有相空間(phase space)為某一固定的常數，也就是說延著同一條流線上的分佈函數是守恆的，並不隨著時間改變而變化，所以分佈函數隨間的改變量為零：

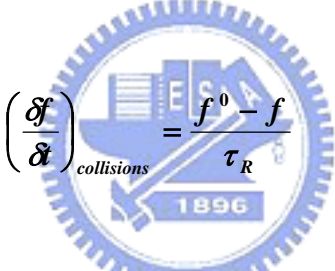
$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \vec{a} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = 0 \quad (2-1)$$

其中  $\vec{a}$  為加速度。若考慮粒子碰撞，分佈函數不是守恆的情況下可表

示為：

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla_{\bar{r}} f + \bar{a} \cdot \nabla_{\bar{v}} f = \left( \frac{\delta f}{\delta \alpha} \right)_{collisions} \quad (2-2)$$

$\left( \frac{\delta f}{\delta \alpha} \right)_{collisions}$  為分佈函數因為粒子碰撞的改變量，上式即為波茲曼傳輸方程式(Boltzmann transport equation)。粒子碰撞的情形頗為複雜，為了簡易處理碰撞的那一項，假設某非平恆狀態下的分佈函數接近於平恆狀態的分佈函數，粒子因碰撞在固定體積下的淨流出量和某狀態下及平衡狀態下的密度差成比例，因此一般都用鬆弛時間  $\tau_R$  (Relaxation time approximation) 來處理，將碰撞線性化：



$$\left( \frac{\delta f}{\delta \alpha} \right)_{collisions} = \frac{f^0 - f}{\tau_R} \quad (2-3)$$

其中  $f^0$  為平恆狀態下的分佈函數，故波茲曼傳輸方程式可以改寫成：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla_{\bar{r}} f + \bar{a} \cdot \nabla_{\bar{v}} f = \frac{f^0 - f}{\tau_R} \quad (2-4)$$

因為聲子傳輸的速度接近聲速，聲子在速度上的改變量並不大，所以分佈函數隨速度的變化量趨近於零  $\nabla_{\bar{v}} \cong 0$ ，並考慮分佈函數為頻率  $\omega$  的函數，且速度可用  $\bar{v} = v \cdot \bar{e}_v$  表示，所以(2-4)式可簡化為：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f_{\omega}}{\partial t} + \bar{e}_v \cdot \nabla_{\bar{r}} f_{\omega} = \frac{f_{\omega}^0 - f_{\omega}}{v \tau_R} \quad (2-5)$$

再將聲子類比為光子，可以將聲子的強度(intensity) $I_{\omega}$ 表示為：

$$I_{\omega}(\theta, \varphi, r, t) = \sum_p \bar{v}(\theta, \varphi) f_{\omega}(r, t) \hbar \omega D(\omega) \quad (2-6)$$

其中 $\bar{v}(\theta, \varphi)$ 為單位立體角內 $(\theta, \varphi)$ 方向上的速度向量， $\hbar$ 為普朗克常數 $h$ (Planck's constant)除以 $2\pi$ ， $D(\omega)$ 為單位體積下的態密度(density of state)，(2-6)式也就是單位時間、單位面積、單位立體角下聲子行進方向上的能量通量，亦就是我們所知的光子強度的定義。於是我們將(2-5)式的分佈函數同乘以 $\bar{v}\hbar\omega D(\omega)$ ，就可以把原本的波茲曼方程式轉變成：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I_{\omega}}{\partial t} + \bar{e}_v \cdot \nabla_r I_{\omega} = \frac{I_{\omega}^0 - I_{\omega}}{v \tau_R} \quad (2-7)$$

所得到的(2-7)式就是 Majumdar[7]在 1993 年所提出來的聲子輻射熱傳方程式(EPRT)，可以用來分析在微觀尺度下，材料內部以聲子為主要熱載子的熱傳行為。

## 2.2 界面熱阻

在確定用聲子輻射熱傳方程式(EPRT)來分析薄膜內部的熱的傳輸模式之後，接著要處理在薄膜與薄膜間，因為界面處彼此接觸不平整所可能造成的界面熱阻(interface thermal resistance)。界面處的不平整會使得聲子在穿越薄膜的過程中會有被阻礙而導致散射(scattering)情形發生，部分的聲子會穿透過界面，而部分的聲子亦會被反射回來，因為穿透過的聲子數會少於入射的聲子數，所以會導致兩薄膜在

界面處會有溫降的產生，就如圖 2-1 所示。界面熱阻亦可稱為邊界熱阻(thermal boundary resistance、 $R_i$ )，界面熱阻的定義為：

$$R_i = \frac{\Delta T_{12}}{q_{net}} \quad (2-8)$$

其中  $\Delta T_{12}$  是界面處兩個介質的溫差， $q_{net}$  是單位面積的淨熱通量。

目前在處理界面熱阻大致可以分成兩種理論模式，用來決定聲子打到界面後的穿透率(transmission probability)。一個由 Little[31]在 1959 年所提出來的聲異理論模式(Acoustic mismatch model、簡稱 AMM)，另一種是 Swartz[32,33]在 1987 年提出的散異理論模式(Diffuse mismatch model、簡稱 DMM)。Phelan[34]之前發表的文章中，用  $\frac{\lambda_d}{\zeta}$  比值的大小定義了聲異理論模式和散異理論模式的適用範圍：

$$\frac{\lambda_d}{\zeta} \gg 1 : \text{AMM} \quad (2-9)$$

$$\frac{\lambda_d}{\zeta} \leq 1 : \text{DMM} \quad (2-10)$$

其中  $\lambda_d$  為該溫度下主要聲子的波長， $\zeta$  則是界面平均不均勻度(mean roughness)，也就是和平整界面相比的差異程度。從(2-9)、(2-10)式可以發現，在相同溫度，也就是聲子的波長相同的情況下，聲異理論模式適用於當界面較為平整(smooth)時，如果界面比較粗糙(rough)的話，那散異理論模式會比較適合。至於這兩種理論模式的出發點是什麼，各自用了什麼樣的假設，適用在什麼樣的條件下，接下來會一一的作介紹。

## 2.2.1 聲異理論模式

由 Little 所提出來的聲異理論模式(Acoustic mismatch model、簡稱 AMM)是假設入射的聲子在打到界面時，一部分的聲子會做鏡面反射(specular reflection)，其他的聲子則會穿透過界面到達另一個介質當中，穿透過後的聲子行進的方向會符合 Snell's Law：

$$\frac{\sin \theta_1}{v_1} = \frac{\sin \theta_2}{v_2} \quad (2-11)$$

聲異理論模式的反射率和穿透率推導結果如下[31]：

$$R_{12}(\mu_1) = \frac{|Z_1\mu_2 - Z_2\mu_1|^2}{|Z_1\mu_2 + Z_2\mu_1|^2} \quad (2-12)$$

$$\alpha_{12}(\mu_1) = \frac{4Z_1Z_2\mu_1\mu_2}{(Z_1\mu_2 + Z_2\mu_1)^2} \quad (2-13)$$

其中  $\mu_i$  為方向餘弦， $Z_i = \rho_i v_i$  為聲阻抗(acoustic impedance)， $\rho$  和  $v$  為密度和速度。(2-12)式和(2-13)式是假設聲子在界面處是彈性散射(elastic scattering)的，也就是說入射聲子的頻率會和反射以及穿透過的聲子頻率相等，在這樣的假設條件下，反射率和穿透率就會符合下列關係：

$$R_{12}(\mu_1) = R_{21}(\mu_2) \quad (2-14)$$

$$\alpha_{12}(\mu_1) = \alpha_{21}(\mu_2) \quad (2-15)$$

然而上述的彈性聲異理論模式和實驗結果比較之後發現此理論模式僅在低溫下才會比較符合實驗的結果，於是 Stoner 等人[39]指出在溫度較高的狀態下，聲子在界面處應該是非彈性的散射(inelastic scattering)，後來 Chen[40]在 1998 年提出了非彈性聲異理論模式(inelastic AMM)，表示在非彈性散射下，聲子入射和穿透後行進的方向不再適用 Snell's Law，並進一步推導得知在非彈性聲異理論下的聲子入射和穿透後行進方向會符合下面的式子：

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \left( \frac{C_2 v_2}{C_1 v_1} \right)^{1/2} \quad (2-16)$$

其中  $C$  為比熱(specific heat)。從 Kittel[41]書中指出在低溫下  $C$  會和  $v^{-3}$  成正比，那(2-16)即可以簡化成(2-11)式 Snell's Law 的形式。

### 2.2.2 散異理論模式

當處理的薄膜溫度提高時，用聲異理論模式來分析界面熱阻的大小就會出問題，Swartz[32,33]在 1987 年提出散異理論模式(Diffuse mismatch model、簡稱 DMM)，用來處理當溫度較高的時候界面上的物理現象。散異理論模式假設聲子打到界面後，會忘了它原本入射的方向，然後再均勻的從界面穿透到第二介質或反射回第一介質，也就是無方向性的散射(diffuse scattering)，在這樣的假設之下，離開界面的聲子就不必區分它是同一邊反射的聲子或是另一邊穿透過來的聲子，所以下面的式子就會成立：

$$\alpha_{12} = R_{21} = 1 - \alpha_{21} \quad (2-17)$$



從細緻平衡(detailed balance)，單位時間、單位體積下，擁有相同能量  $\hbar\omega$  的聲子，離開介質 1 的聲子數會等於離開介質 2 的聲子數：

$$\sum_m v_{1m} N_{1m}(\omega, T) \alpha_{12}(\omega) = \sum_m v_{2m} N_{2m}(\omega, T) (1 - \alpha_{21}(\omega)) \quad (2-18)$$

其中  $v_{im}$  是在  $i$  介質某模態(mode)下聲子的行進速度，模態  $m$  有橫向(transverse)和縱向(longitudinal)兩種， $N_{im}$  則是在相同溫度下  $i$  介質中單位體積聲子的數量，從(2-18)式可以得到穿透率  $\alpha_{12}(\omega)$ ：

$$\alpha_{12}(\omega) = \frac{\sum_m v_{2m} N_{2m}(\omega, T)}{\sum_m v_{1m} N_{1m}(\omega, T)} \quad (2-19)$$

若用德拜近似(Debye approximation)的假設，(2-19)式可以簡化成：

$$\alpha_{12}(\omega) = \frac{\sum_m v_{2m}^{-2}}{\sum_m v_{1m}^{-2} + \sum_m v_{2m}^{-2}} \quad (2-20)$$

上述散異理論模式穿透率是在彈性散射(elastic scattering)的假設下所推導出來，也就是入射和穿透界面的聲子頻率是相等的，但是當溫度提高，(2-20)式就不再適用，於是 Chen[40]在 1998 年建立了非彈性散異理論模式(inelastic diffuse mismatch model)，假設入射聲子的最大頻率一定會大於穿透聲子的最大頻率，此一假設和古典力學的非彈性碰撞導致能量損失有相同的意義。在相同溫度下，界面處能量守恆(energy balance)可表示為：

$$\alpha_{12} \int_{2\pi} I_1^0(T) \cos \theta_1 d\Omega_1 = \alpha_{21} \int_{2\pi} I_2^0(T) \cos \theta_2 d\Omega_2 \quad (2-21)$$

其中  $I_i^0$  是在  $i$  介質中平衡狀態下聲子的強度(intensity)， $\Omega$  則為立體角(solid angle)。強度和溫度的關係可用比熱  $C$  來表示：

$$\frac{dI^0}{dT} = \frac{1}{4\pi} \sum_m \int v_m \hbar \omega D(\omega) \frac{df^0}{dT} d\omega = \frac{vC}{4\pi} \quad (2-22)$$

其中  $D(\omega)$  是該頻率  $\omega$  下單位體積的態密度(density of state)，將(2-22)、(2-17)式代入(2-21)式簡化可以得到非彈性散異理論模式的穿透率為：

$$\alpha_{12} = \frac{C_2 v_2}{C_1 v_1 + C_2 v_2} \quad (2-23)$$


後來經過實驗的證明，發現聲異理論模式(AMM)僅可以描述在低溫下的界面熱阻大小，也就是說主要的聲子都是長波長；在高溫下，散異理論模式(DMM)比較合適處理界面熱阻的情形，也是說主要的聲子為短波長。此結果和 Phelan 所定義聲異理論模式和散異理論模式的適用範圍是一樣的，如(2-9)、(2-10)式所示。

## 2.3 單層一維平板薄膜熱傳分析

在熱電致冷器中，目前 P 型或 N 型半導體的材料截面積大約都在微米平方( $\mu\text{m}^2$ )這個尺度，然而我們欲探討的超晶格結構熱電材料內的單層薄膜厚度遠小於微米  $\mu\text{m}$ ，因為在 cross-plane 這個方向上的厚度遠比 in-plane 方向上的長度和寬度小，所以我們在考慮



cross-plane 這個方向上的熱傳現象時，可以假設是一維(1-D)的平板。在分析多層的薄膜之前，我們先討論單層薄膜內部的熱傳現象，圖 2-2 是我們一維單層薄膜的物理模型示意圖，在 2.1 節(2-7)式聲子輻射熱傳方程式中的向量式可以表示成：

$$\bar{e} \cdot \nabla I_{\omega} = \frac{dI_{\omega}}{ds} = \frac{\partial I_{\omega}}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial I_{\omega}}{\partial y} \frac{dy}{ds} + \frac{\partial I_{\omega}}{\partial z} \frac{dz}{ds} \quad (2-24)$$

因為假設為一維，只考慮  $x$  方向，(2-24)式就簡化成：

$$\bar{e} \cdot \nabla I_{\omega} = \frac{\partial I_{\omega}}{\partial x} \frac{dx}{ds} \quad (2-25)$$

其中  $\frac{dx}{ds} = \cos \theta$ ，令方向餘弦  $\mu = \cos \theta$ ，則(2-25)式變成：

$$\bar{e} \cdot \nabla I_{\omega} = \mu \frac{\partial I_{\omega}}{\partial x} \quad (2-26)$$

將(2-26)式代入(2-7)式，可以得到：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I_{\omega}}{\partial t} + \mu \frac{\partial I_{\omega}}{\partial x} = \frac{I_{\omega}^0 - I_{\omega}}{v \tau_R} \quad (2-27)$$

在平衡狀態下的聲子輻射強度定義為：

$$I_{\omega}^0 = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I_{\omega} d\Omega = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_{\omega} d\mu \quad (2-28)$$

並且假設介質為灰體(gray body)，聲子輻射的強度和頻率沒有關係，那麼(2-28)式可以簡化成：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\int Id\Omega - I}{v\tau_R} \quad (2-29)$$

(2-29)式就是一維平板的聲子輻射熱傳方程式。在本文研究中，只考慮當薄膜內部的熱傳現象達到穩態(steady state)時的狀況，所以(2-29)式中對時間的微分項可以去掉而簡化成：

$$\mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\int Id\Omega - I}{v\tau_R} \quad (2-30)$$

這也就是本文探討薄膜內熱傳現象的統御方程式(governing equation)。使用的定溫邊界條件如下：

$$I = I^0(T_1) \quad x = 0 \quad (2-31)$$

$$I = I^0(T_2) \quad x = L \quad (2-32)$$

## 2.4 多層一維平板薄膜熱傳分析

熱離子致冷器的半導體材料是多層薄膜的結構所組成的，因此除了在 2.3 節討論了單層薄膜內部的熱傳現象之後，還必須要考慮薄膜與薄膜之間所形成的界面所造成的熱阻問題。在擴展到多層薄膜之前，現在我們先分析雙層的一維平板薄膜，在界面處會有界面熱阻的

存在，圖 2-3 是一維雙層平板薄膜的物理模型示意圖。其中  $I_i^+$  的上標 + 代表聲子輻射強度是往正  $x$  軸方向前進，相反的， $I_i^-$  的上標 - 則是表示負  $x$  軸方向，在雙層薄膜的情況下下標  $i=1,2$ ，分別代表第一層和第二層。由之前所推導出來的(2-30)式，雙層薄膜在穩態下的統御方程式為：

$$\mu \frac{\partial I_1}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int I_1 d\Omega - I_1}{v_1 \tau_{1,R}} \quad (2-33)$$

$$\mu \frac{\partial I_2}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int I_2 d\Omega - I_2}{v_2 \tau_{2,R}} \quad (2-34)$$

下標 1、2 分別表示第一層與第二層。定溫邊界條件的數學表示式分別表示如下：

$$I_1 = I_1^0(T_1) \quad x = 0 \quad (2-35)$$

$$I_2 = I_2^0(T_2) \quad x = L \quad (2-36)$$

在薄膜界面處( $x = L_1$ )能量守恒方程式為：

$$\int_{2\pi} I_1^-(L_1, -\mu_1) \mu_1 d\mu_1 = R_{12} \int_{2\pi} I_1^+(L_1, \mu_1) \mu_1 d\mu_1 + \alpha_{21} \int_{2\pi} I_2^-(L_1, -\mu_2) \mu_2 d\mu_2 \quad (2-37)$$

$$\int_{2\pi} I_2^+(L_1, \mu_2) \mu_2 d\mu_2 = R_{21} \int_{2\pi} I_2^-(L_1, -\mu_2) \mu_2 d\mu_2 + \alpha_{12} \int_{2\pi} I_1^+(L_1, \mu_1) \mu_1 d\mu_1 \quad (2-38)$$

在(2-37)和(2-38)式中， $\alpha_{12}$ 、 $\alpha_{21}$  分別代表聲子從介質 1 進入介質 2 的

穿透率以及從介質 2 進入介質 1 的穿透率， $R_{12}$ 、 $R_{21}$  分別代表聲子從介質 1 進入介質 2 的反射率以及從介質 2 進入介質 1 的反射率，本文用非彈性散異理論模式(inelastic DMM)[40]來處理在界面熱阻效應的穿透率  $\alpha$ ，如(2-23)式。

在處理完雙層的問題之後，因為超晶格的結構式多層薄膜所組成，我們進一步分析多層薄膜的問題，圖 2-4 是我們一維多層平板薄膜的物理模型示意圖，多層薄膜組成的順序是兩種半導體材料彼此相間隔，兩種材料的薄膜厚度可以不同，但同一種材料的薄膜厚度都相同，第奇數層的厚度我們用  $L_o$  來表示，第偶數層的厚度則用  $L_e$  來表示，每一層薄膜的穩態統御方程式為：

$$\mu \frac{\partial I_m}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I_m d\Omega - I_m}{v_m \tau_{m,R}} \quad (2-39)$$

其中下標  $m$  代表第  $m$  層， $m = 1 \sim n$ 。定溫邊界條件數學式如下：

$$I_1 = I_1^0(T_b) \quad x = 0 \quad (2-40)$$

$$I_n = I_n^0(T_t) \quad x = L \quad (2-41)$$

$T_b$  是第 1 層  $x = 0$  的邊界溫度， $T_t$  是在第  $n$  層  $x = L$  的邊界溫度。至於薄膜與薄膜間聲子輻射強度穿透和反射的關係由(2-37)和(2-38)式的能量守衡方程式來處理。

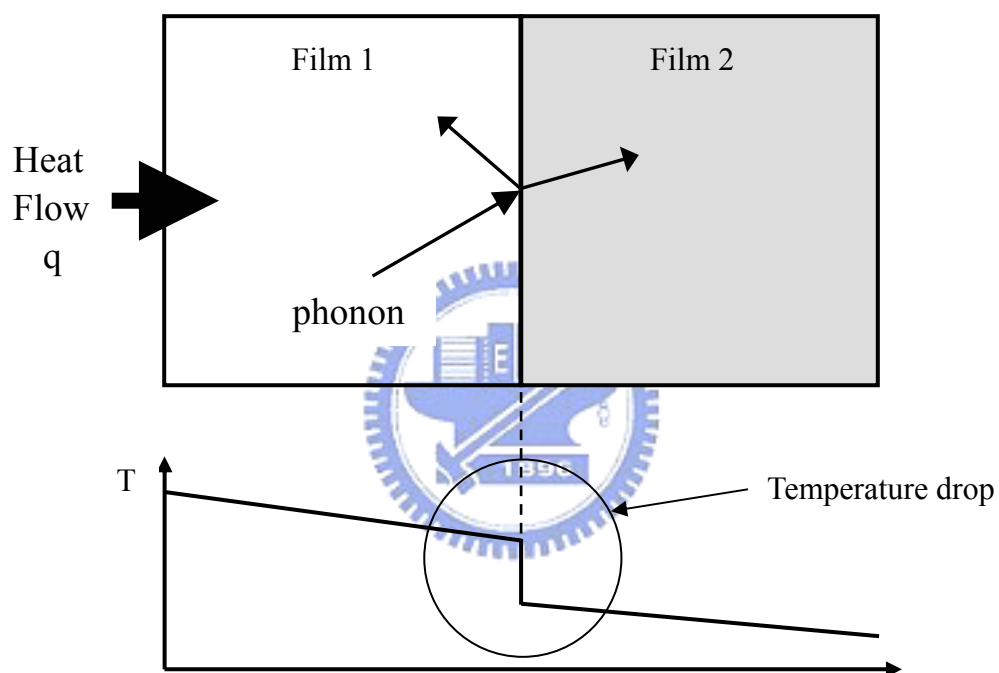


圖 2-1 界面熱阻溫降示意圖

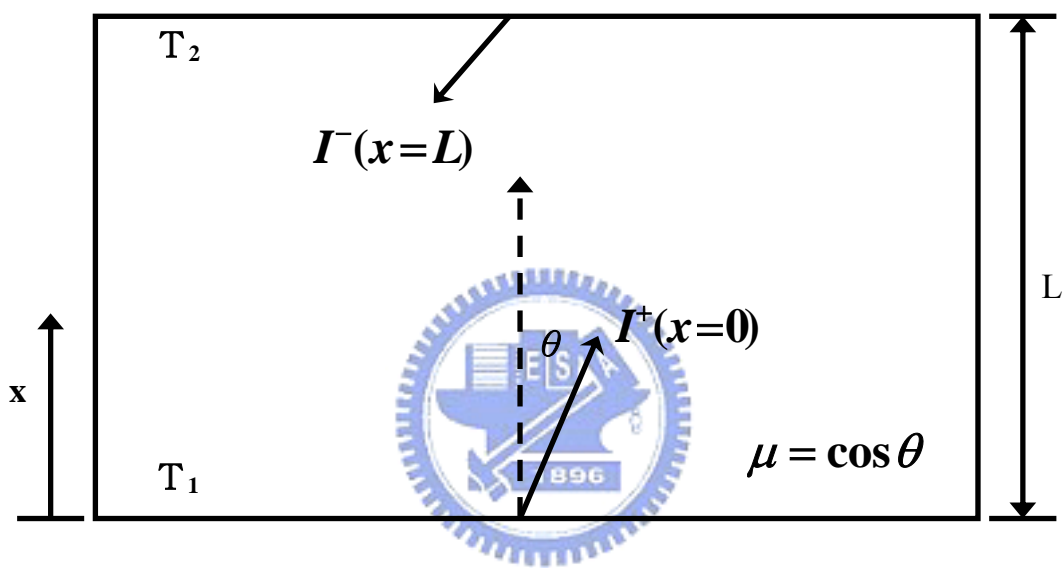


圖 2-2 一維單層平板物理模型示意圖

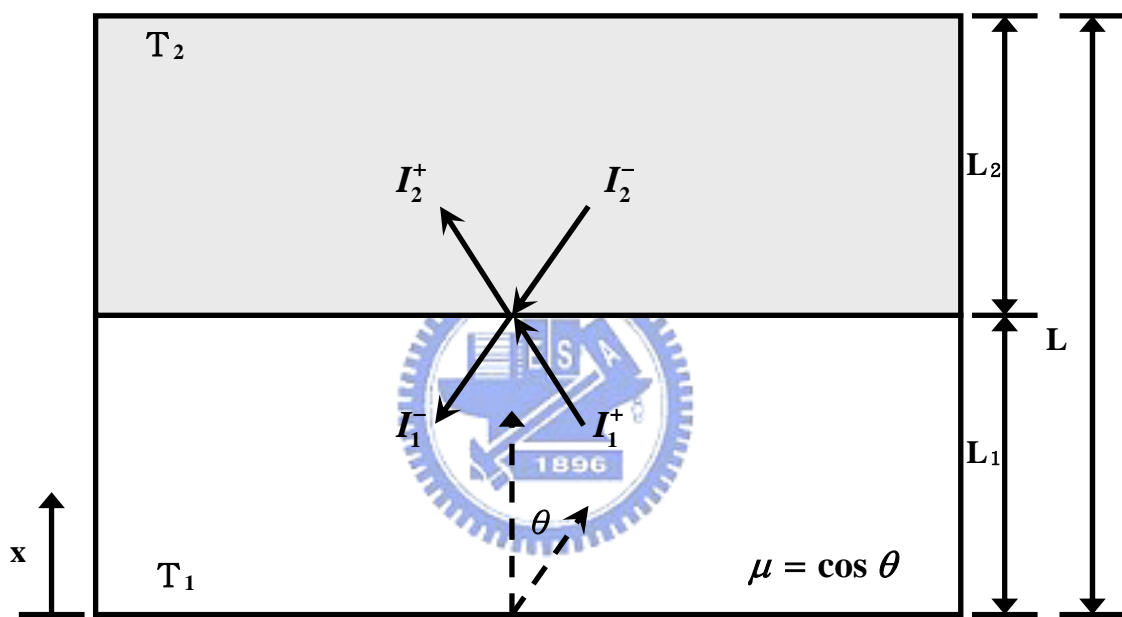


圖 2-3 一維雙層平板物理模型示意圖



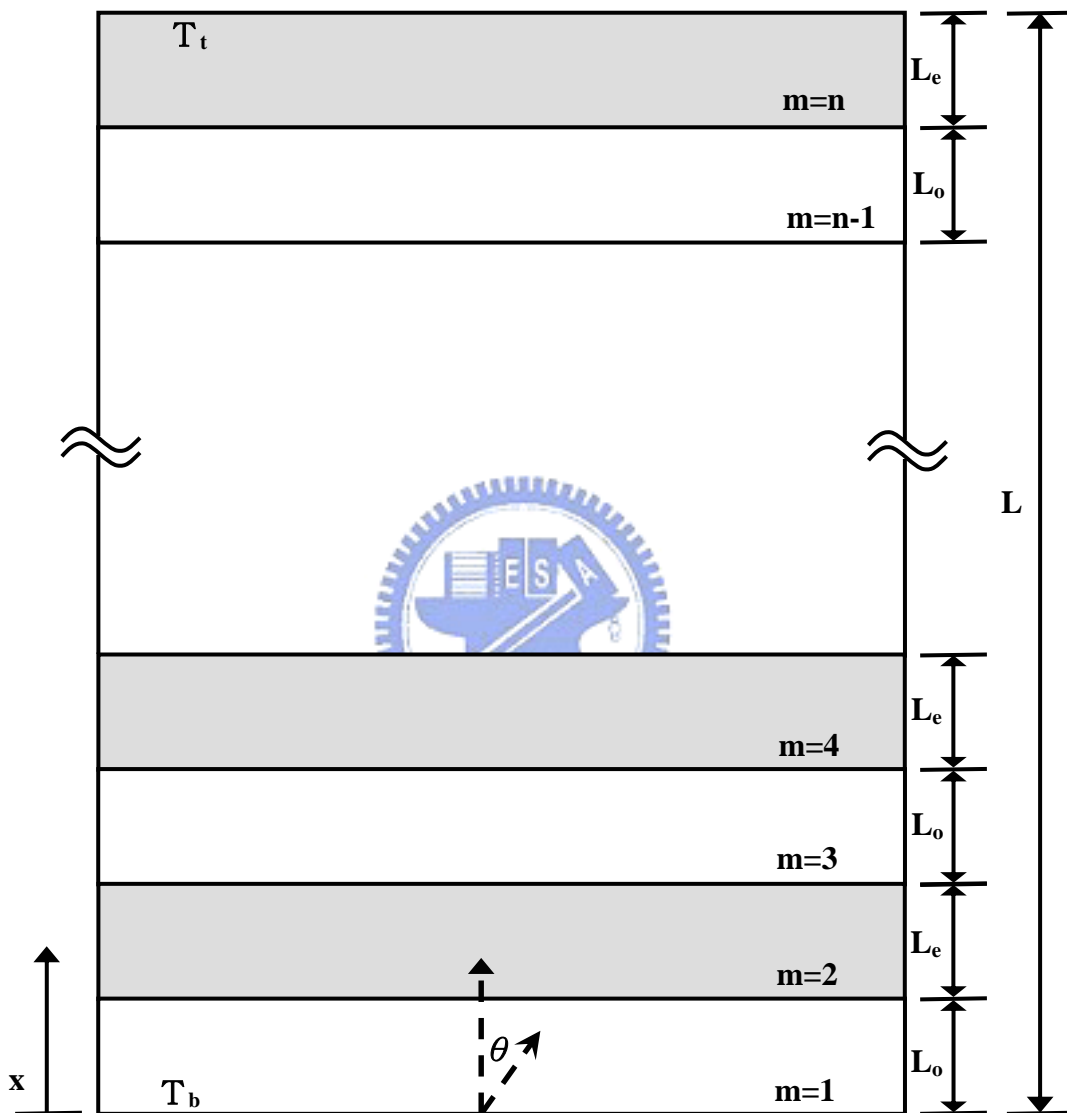


圖 2-4 一維多層平板物理模型示意圖

### 三、多層薄膜之熱傳分析

我們所要分析的統御方程式(2-39)中，有微分項和積分項的存在，要用電腦處理這樣的積微分方程式(integral-differential equation)是有困難的，在這個章節，將用 $S_N$ 近似法來處理積分項，以及用有限差分法來處理微分項，將積微分方程式簡化成一個簡單的代數式以方便電腦計算。

#### 3.1 $S_N$ 近似方法

在一維平板聲子輻射熱傳方程式當中，除了有微分項之外，在平衡狀態下聲子輻射強度那一項，會有對立體角(solid angle)的積分，所以有積分項的存在，為了要處理(2-39)式這樣的積微分方程式，需要將積分式做近似的處理，本文採用Discrete ordinate method(簡稱DOM)[42-44]，又可以稱為 $S_N$  method，將聲子輻射強度對立體角的積分轉變成 $N$ 個分量相加，而且每個分量都要乘上相對應的權重函數(quadrature weights) $w_i$ ：

$$\int_{4\pi} I d\Omega = \sum_{i=1}^N w_i I_i \quad (3-1)$$

其中下標 $i$ 代表不同的方向。將(3-1)式代入(2-39)中：

$$\mu_i \frac{\partial I_{m,i}}{\partial x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_{m,i} - I_{m,i}}{\nu_m \tau_{m,R}} \quad (3-2)$$

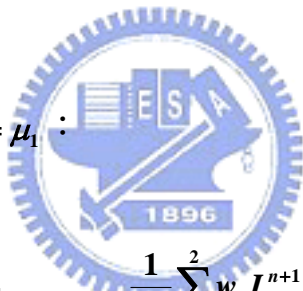
此時方程式就由積微分方程式轉變成微分方程式。在 $S_N$ 近似法中， $N$

代表方向數，可以依照各種需求來決定方向數的多寡，每個方向代表著每個方向餘弦(direction cosine)的值也就不同。在此我們用 $S_2$ 近似法來處理問題，表 3-1[42]為一維平板 $S_2$ 近似法的方向餘弦和權重函數關係表。

### 3.2 多層一維平板聲子輻射熱傳方程式之數值解

在處理完積分項之後，再來把(3-2)式的微分項利用有限差分法(finite difference method)處理，而且又是一維平板的物理模型，所以分成 $\mu > 0$ 和 $\mu < 0$ 兩個象限，在 $\mu > 0$ 這個象限用前差分(forward difference)，而在 $\mu < 0$ 這個象限上用後差分(backward difference)來處理。

第一象限， $\mu > 0$ 且讓 $\mu = \mu_1$ ：



$$\mu_1 \frac{I_{m,1}^{n+1} - I_{m,1}^n}{\Delta x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\sum_{i=1}^2 w_i I_{m,i}^{n+1} - I_{m,1}^{n+1}}{v_m \tau_{m,R}} \quad (3-3)$$

將(3-3)式整理之後可以得到(3-4)式：

$$I_{m,1}^{n+1} = \left[ \frac{1}{\left(\frac{\mu_1}{\Delta x}\right) - \left(\frac{w_1}{4\pi v_m \tau_{R,m}}\right) + \left(\frac{1}{v_m \tau_{R,m}}\right)} \right] \left( \frac{\mu_1}{\Delta x} I_{m,1}^n + \frac{w_2}{4\pi v_m \tau_{R,m}} I_{m,2}^{n+1} \right) \quad (3-4)$$

第二象限， $\mu < 0$ 且讓 $\mu = \mu_2$ ：

$$\mu_2 \frac{I_{m,2}^n - I_{m,2}^{n-1}}{\Delta x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\sum_{i=1}^2 w_i I_{m,i}^{n-1} - I_{m,2}^{n-1}}{v_m \tau_{m,R}} \quad (3-5)$$

將(3-5)式整理之後可以得到(3-6)式：

$$I_{m,1}^{n-1} = \left[ \frac{1}{\left(\frac{\mu_2}{\Delta x}\right) + \left(\frac{w_2}{4\pi v_m \tau_{R,m}}\right) - \left(\frac{1}{v_m \tau_{R,m}}\right)} \right] \left( \frac{\mu_2}{\Delta x} I_{m,2}^n + \frac{w_1}{4\pi v_m \tau_{R,m}} I_{m,1}^{n-1} \right) \quad (3-6)$$

(3-4)式和(3-6)式就成為簡單的代數方程式，定溫邊界條件如下：

$$I_{1,1} = I_1^0(T_b) \quad x=0, \mu > 0 \quad (3-7)$$

$$I_{n,2} = I_n^0(T_t) \quad x=L, \mu < 0 \quad (3-8)$$

計算出聲子輻射強度之後，可由下式熱通量的定義計算出熱通量(heat flux)：

$$q(x) = \int_{\Omega=4\pi} I \cos \theta d\Omega = 2\pi \int_0^1 [I^+(x, \mu) - I^-(x, \mu)] \mu d\mu \quad (3-9)$$

最後再由溫度和熱通量的關係式計算出等效的熱傳導係數(effective thermal conductivity)  $k_{eff}$ ：

$$k_{eff} = \frac{qL}{T_b - T_t} \quad (3-10)$$

多層薄膜超晶格結構內部的總界面熱阻(interface thermal resistance、

$R_i$ )的計算是將層與層之間因為界面熱阻造成的溫度降全部相加之後，再除以熱通量得到：

$$R_i = \frac{\sum_{m=1}^{n-1} \Delta T_m}{q} \quad (3-11)$$

其中  $m=1 \sim n-1$ ，因為  $n$  層有  $n-1$  個界面。計算總熱阻(total thermal resistance、 $R_T$ )是由超晶格邊界的溫度差除以熱通量得到：

$$R_T = \frac{T_b - T_t}{q} \quad (3-12)$$

而因為材料本身所造成的材料熱阻(material resistance、 $R_m$ )則由總熱阻扣掉總界面熱阻得到：

$$R_m = R_T - R_i \quad (3-13)$$

本文計算所用到的薄膜材料參數值列於表 3-2[7、40]和表 3-3[40、48]。

	方向餘弦	權重函數
	$\mu$	$w$
$S_2$ (symmetric)	$\pm 0.5773503$	6.2831853
$S_2$ (nonsymmetric)	$\pm 0.5000000$	6.2831853

表 3-1 一維平板 $S_2$ 方向餘弦和權重函數表[43]

	Diamond	GaAs	AlAs
德拜溫度 $T_D$ (K)	1860	344	417
比熱 $C_v$ ( $\times 10^6$ J/m <sup>3</sup> K)	1.81	1.71	1.58
聲速 $v$ (m/s)	12288	3700	4430
平均自由路徑 $\Lambda$ (nm)	447	20.8	37.7
密度 $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	3510	5318	3830
熱傳導係數 $k$ (W/mK)	3320	56	84

表 3-2 室溫(300K)時，薄膜所用的各種參數值[7,40]



	Si	Ge	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
德拜溫度 T <sub>D</sub> (K)	645	374	165	160
比熱 C (×10 <sup>6</sup> J/m <sup>3</sup> K)	1.66	1.67	1.22	1.338
聲速 v (m/s)	6400	3900	3058	2888
平均自由路徑 Λ (nm)	409	275	0.482	0.466
密度 ρ (kg/m <sup>3</sup> )	2329	532	6505	7860
熱傳導係數 k (W/mK)	148	59.9	0.6	0.6

表 3-3 室溫(300K)時，薄膜所用的各種參數值[40、48]

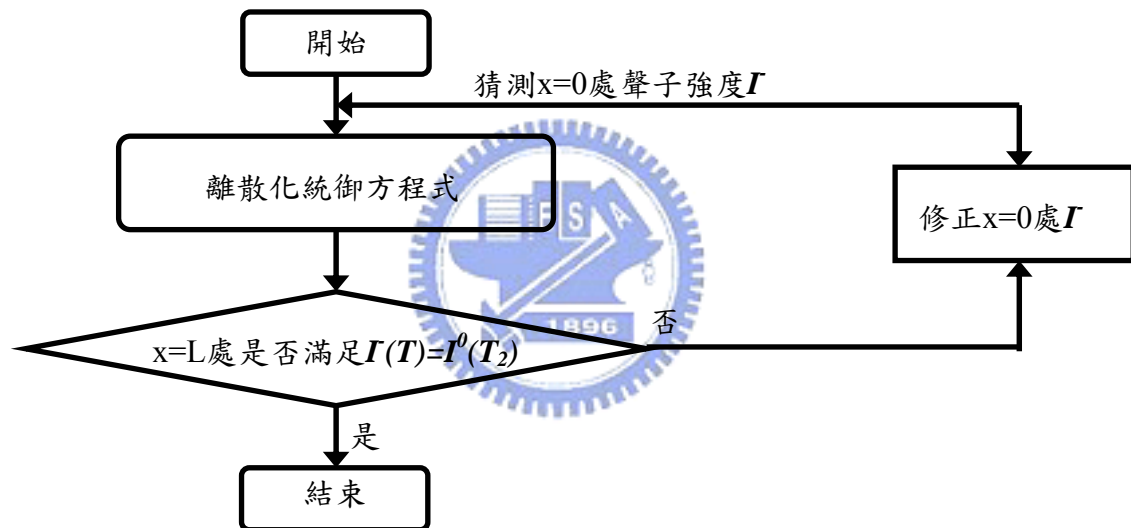


圖 3-1 數值方法流程圖

## 四、結果與討論

利用數值方法計算物理模式，通常需要和經過證實的實驗量測值或理論分析出來的結果來做驗證。Majumdar 在 1993 年發表的聲子輻射熱傳方程式，成功的描述了在微小尺寸下材料內部的熱傳傳輸行為，本文將針對那篇文獻的結果來做驗證。在本章所做的理論分析結果皆是在室溫(300K)下。

### 4.1 數值方法驗證

在用有限差分法來處理統御方程式中的微分項時，可以將方程式從微分方程式變成一個代數方程式，在利用軟體解此代數方程式時，為了不讓我們所取的格點對最後做出來的結果有所影響，因此在做數值模擬之前，必須要先做格點測試的工作。通常格點越密所得計算出來的結果也就會越精確，但是相對來說，電腦計算所花費的時間也就會比較久，為了節省運算的時間，在利用有效的格點數，並且不影響最後計算結果的情形下，需要找出最佳且合適的格點數。

圖 4-1 所示為雙層一維平板薄膜 Si/Ge 在定溫條件下，薄膜厚度為  $0.1\mu\text{m}$ ，其內部溫度分佈在不同格點數下的格點測試結果，在這邊用了 31、41 和 51 這三種格點做比較，結果發現這三條線幾乎已經重疊在一起，因此為了節省電腦計算的時間，在不影響計算結果的準確度下，我們採用 41 的格點數。

圖 4-2 為一維平板薄膜 Diamond 在定溫邊界條件下，不同薄膜厚度下，溫度分佈圖。結果顯示與 1993 年 Majumdar[7]所做出來的結果是一致的，因此可以確定我們所採用的數值方法計算的結果是正確的。並且可以從圖中發現，隨著薄膜厚度的減小，在邊界處會有一個溫度不連續的情形就越明顯，這是因為聲子在邊界上並未達到局部的

熱平衡所造成，在局部無法達到熱平衡的狀態下，邊界處的溫度就會有落差，而且隨著薄膜厚度減小而越顯著，這也就是聲子類似子彈的穿透效應(ballistically)。

圖 4-3 為一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在定溫邊界條件下，不同薄膜厚度達到穩態時的內部溫度分佈圖。由圖中可以發現當薄膜厚度越大的時候，在邊界處造成溫度差的現象會比較小，但是當厚度越來越小邊界處上的溫度差情形會越來越嚴重，這也和圖 4-2 單層薄膜內部溫度分佈的趨勢是相同的，而且此圖考慮的界面熱阻的影響，亦可以發現在界面處溫度降的情形會隨著薄膜的總厚度越小而越明顯。

圖 4-4 是一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在定溫邊界條件下，不同薄膜厚度達到穩態時的熱傳導係數分佈圖。圖中亦可發現當薄膜厚度越來越大時，熱傳導係數會趨近於一個定值，和 Chen[40]在 1998 年做出來的結果是吻合的，證實在極微小尺寸下的薄膜，其厚度改變會影響熱傳導係數的大小，也就是所謂尺寸效應(size effect)的影響。

圖 4-5 為一維平板薄膜 Si/Ge 在定溫邊界條件下，不同薄膜厚度達到穩態時的內部溫度分佈圖。由圖中亦可發現當薄膜厚度越大的時候，在邊界處造成溫度差的現象會比較小，但是當厚度越來越小邊界處上的溫度差情形會越來越嚴重，這也和圖 4-3 所顯示 GaAs/AlAs 雙層薄膜內部溫度分佈的趨勢是相同的。

圖 4-6 是一維平板薄膜 Si/Ge 在定溫邊界條件下，不同薄膜厚度達到穩態時的熱傳導係數分佈圖。圖中一樣顯示著熱傳導係數在微小尺寸下會隨著薄膜厚度變化而有所改變，且結果和 Chen[40]做出來的結果是相同的。

## 4.2 結果與討論

圖 4-7 是一維雙層平板薄膜 GaAs/Si 在定溫邊界條件下，不同薄膜厚度達到穩態時內部溫度分佈的情形，就厚度為  $0.1\mu\text{m}$  的那條線來看，可以發現在  $x/L < 0.5$  的溫度分佈曲線比較陡，而  $x/L > 0.5$  的溫度分佈曲線比較前半部平緩，這是因為 GaAs 此材料的熱傳導係數比 Si 來得低，所以在熱傳量不變的情形下，溫度梯度就會比較大，在這邊也可以確認此理論以及數值方法的正確性。

圖 4-8 為三種一維雙層平板薄膜，AlAs/Si、GaAs/Si 和 GaAs/AlAs 在定溫邊界條件下，到達穩態時，薄膜厚度和熱傳導係數的關係圖，這三條線隨著薄膜厚度變小，熱傳導係數都會有下降的趨勢，其中 AlAs/Si 的熱傳導係數最高，GaAs/Si 次之，GaAs/AlAs 最低，這是因為 Si、AlAs 和 GaAs 三種材料的熱傳導係數的大小分別為： $\text{Si} > \text{AlAs} > \text{GaAs}$  的關係，因此 AlAs/Si 雙層薄膜得到的熱傳導係數會是最高，而 GaAs/AlAs 反之。

接下來，把薄膜的層數增加，圖 4-9 是多層一維平板薄膜超晶格 (superlattice、簡稱 SL) 的結構，在 Si 和 Ge 的薄膜厚度比為 5:5 的情形下，SL 的總厚度為  $100\text{nm}$ ，比較 1、5、50 periods 三種，其 SL 內部溫度分佈的情形，其中 1 個 period 代表 Si/Ge 兩層，在 Si 和 Ge 薄膜彼此交錯層數達到 100 層 (50 個 periods) 時，在邊界上的溫度差變得非常不明顯，在層與層之間會有因界面熱阻所造成的溫降，因此而呈階梯狀，當 period 數減少時，1 個 period 在邊界上的溫度差比 5 個 periods 在邊界上的溫度差來得大，所以可以得到一個結論，當 SL 總厚度相同的時候，層數的多寡也會影響在邊界上溫度差的大小，而層數越少，界面上溫度差的現象就會越來越明顯，主要的原因也來自於層數增加使得界面熱阻的影響越來越大，因此 SL 內部溫度降幾乎都



是來自於界面熱阻的關係，且薄膜厚度變小而在每層薄膜內部聲子產生的類似子彈的穿透效應也就會更明顯，所以每一層薄膜內部溫降的情形就變得更小，因此在尺寸效應和界面熱阻雙重的影響之下，可以預測其等效熱傳導係數是會更低的。另外可以從圖中發現有趣的一點，period 數越多，在邊界的地方溫度不連續的現象就不明顯，SL 內部溫度分佈整體來看似乎是和沒有界面(interface)所得到的 Fourier Law 溫度分佈情形是很相似的，然而其中的現象卻是大大的不同，因為 SL 內有著界面熱阻和每層薄膜厚度變小而造成聲子類似子彈穿透的效應，因此內部溫度分佈看起來雖然很像，但是對 SL 整體內部的等效熱傳導係數是會遠低於用 Fourier Law 所計算出來單層薄膜的熱傳導係數。

圖 4-10 是一維超晶格結構，Si 和 Ge 厚度比為 5:5 且 2 periods(4 層)下，總厚度為 10、100、1000nm，SL 內部溫度分佈情形，從圖中可以看出超晶格厚度增加，會使得在邊界上溫度不連續的情形減小，在層與層的界面熱阻所造成的溫度降也會比較不明顯，因此當薄膜的厚度減小，使得界面熱阻加上邊界上溫度不連續的現象更明顯，這也是厚度變小熱傳導係數會降低的原因。

圖 4-11 是 Si/Ge 超晶格結構總厚度為  $1\mu m$  下，Si 和 Ge 單層薄膜厚度比分別為 2:8、5:5、8:2 時，層數多寡和熱傳導係數的關係圖。從圖中可以證明當層數越多，熱傳導係數是會有明顯下降的情況，且由於 Si 的熱傳導係數比 Ge 來得大，因此當 Si/Ge 比為 8:2 時的熱傳導係數會比 5:5 以及 2:8 來得高，當 periods 數少的時候，很明顯可以看出三者的差異，但是當 periods 數越來越多時，三者熱傳導係數間的差異就越來越不明顯，這也可以說明當層數越多，界面熱阻的影響就越大，並且配合每一層薄膜厚度變小造成聲子在穿透薄膜現象的改

變，使得整體的等效熱傳導係數降低，即使不同材料其熱傳導係數的 bulk 值不同，也會因為尺寸效應使得彼此等效熱傳導係數的差異變得不明顯了。

圖 4-12 是 Si/Ge 超晶格結構總厚度為  $100\text{nm}$  下，Si 和 Ge 單層薄膜厚度比分別為 2:8、5:5、8:2 時，層數多寡和熱傳導係數的關係圖，圖中分佈的趨勢和現象都和圖 4-11 的一樣，只是在總厚度變小的情況下，在不到 10 個 periods 處就使得熱傳導係數急速的往下降，而這主要是尺寸效應造成的影響，然後即使層數再增加，對熱傳導係數的影響就比較不明顯了，因此可以知道當薄膜厚度小到一個程度以後，等效熱傳導係數僅會因為界面熱阻的增加而小幅的降低，而因尺寸效應造成等效熱傳導係數降低的影響就不明顯了。

圖 4-13 是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  單層薄膜厚度比為 5:5 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，總厚度為  $10$ 、 $100$ 、 $1000\text{nm}$  下，SL 層數多寡對熱傳導係數的關係圖，從圖中可以發現，總厚度為  $1000\text{nm}$  的那條曲線僅因為層數增加使得等效熱傳導係數幾乎是呈線性下降的趨勢，然而隨著總厚度減小，熱傳導係數才会有明顯下降的情形，和圖 4-11 用 Si/Ge 材料組成  $1000\text{nm}$  的超晶格結構比較，圖 4-11 沒有呈類似線性趨勢主要的原因來自於因為  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  這兩種材料的熱傳導係數很低，因此其聲子的平均自由路徑(mean free path)相對來說也就變得很小，因此在厚度太大的情形下，尺寸效應的影響就沒辦法顯現出來，僅因為層數增加導致熱傳導係數呈線性下降的情形，所以總厚度要到  $10\text{nm}$  時， $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超晶格的尺寸效應才會比較明顯，而和圖 4-11 有相同的趨勢，而且可以發現  $10\text{nm}$  這條曲線在層數越來越多的情況下，其熱傳導係數的降低就變得不明顯了，這和圖 4-12 的趨勢亦是相同的。所以在這邊可以歸納出，尺寸效應的影響造成熱傳導係數降



低會在某個薄膜厚度區間內會是最顯著的，而當每一層的薄膜太厚或太薄，尺寸效應的影響就不是那麼的明顯。

圖 4-14 是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  單層薄膜厚度比為 5:5 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，總厚度為 10、100、1000nm 下，SL 層數多寡對總熱阻的關係圖。因為熱傳導係數和總熱阻相乘會等於超晶格的總厚度，因此在總厚度固定下，熱傳導係數和總熱阻會成反比的關係。從圖中可以發現在超晶格總厚度為 1000nm 時，層數增加使得總熱阻僅有些微的上升，當總厚度變小的時候，總熱阻隨層數增加會有急遽上升的情形，這和圖 4-13 顯示等效熱傳導係數隨層數增加的趨勢是相同的，所以造成圖 4-14 的 10nm 總熱阻隨層數增加急速上升的情況是因為尺寸效應在此發生了作用。

圖 4-15 是 Si 和 Ge 單層薄膜厚度比為 2:8 的 Si/Ge 超晶格結構，比較 1、5、10 三種 periods 下，SL 總厚度和熱傳導係數之間的關係圖。圖中很明顯的可以看到三條曲線都有著同樣的趨勢，那就是厚度越薄熱傳導係數越低，這就是尺寸效應所造成的影響，除此之外，可以從 10 個 period 數那條線發現其熱傳導係數下降的趨勢來比較明顯，和 1 個 period 的線要到 SL 總厚度約 100nm 才會大幅下降有明顯的不同，說明了因為總厚度固定下，層數越多的每一層薄膜的厚度就越薄，因此尺寸效應會在 10 個 period 數那條線先顯現出來，而使得其熱傳導係數會明顯的降低。

圖 4-16 是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  單層薄膜厚度比為 5:5 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，1 個、5 個和 10 個 period 數下，SL 總厚度和熱傳導係數的關係圖。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  材料目前是作為熱電致冷器的當紅熱電材料，因為它們的熱傳導係數都不高，加上層與層之間僅有薄弱的凡得瓦鍵結，所以很自然而然的成為目前熱電材料的新寵兒。從

圖 4-16 中可以看出不管是 1 個、5 個 period 數的或是 10 個 period 數的曲線，都在總厚度小到一定程度時，熱傳導係數會有明顯下降的情形發生。就 10 個 period 數那條線和圖 4-15 的 10 個 period 數那條線相比，圖 4-15 使用 Si/Ge 材料的 SL 因為其聲子的平均自由路徑比較大，所以在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  和 Si/Ge 兩種超晶格在總厚度相同的情況下，尺寸效應在 Si/Ge 這種材料的影響就會先顯現出來，使得熱傳導係數降得比較快。

圖 4-17 是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  單層薄膜厚度比為 5:5 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，1 個、5 個和 10 個 period 數下，SL 總厚度和總熱阻的關係圖，圖中顯示在總厚度很薄的情形下，層數越多超晶格的總熱阻也就會越大，這是因為除了界面熱阻的影響之外，每一層薄膜厚度變小使得總熱阻變大的尺寸效應就會顯現出來，但是在總厚度變厚的情形下，層數多寡對總熱阻的影響就不明顯了。

圖 4-18(a) 和圖 4-18(b) 是 5 個和 10 個 period 數的超晶格總熱阻、總界面熱阻和材料熱阻隨著厚度變化的分佈情形，很明顯的可以發現 5 個 period 數的界面熱阻比 10 個 period 數的界面熱阻來得小，但是材料熱阻並沒有差別，因此可以發現在薄膜的厚度很小的情況下，界面熱阻對整個超晶格的總熱阻的貢獻就會越大，而且薄膜層數越多影響越顯著，可以歸納出在薄膜厚度越小的情況下，界面熱阻的影響就會更為重要。

圖 4-19 是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  單層薄膜厚度比為 5:5 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，考慮 10、30、50 三種 period 數，比較每個一 period 厚度改變對超晶格等效熱傳導係數的影響，從圖中發現隨著 period 的厚度變小，等效熱傳導係數會有明顯下降的情形，然而層數的增加並不會使得熱傳導係數改變，因此可以歸納出在製作超晶格的時候，每

一層薄膜的厚度是決定整個熱傳導係數大小的主要因素，並不會因為薄膜鍍得越多層而降低熱傳導係數。

圖 4-20 則是 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比為 5:5 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，考慮 10、30、50 三種 period 數，比較每個一 period 厚度改變對超晶格總熱阻的影響，可以發現圖 4-20 和圖 4-19 不同的地方是層數增加並不會使等效熱傳導係數增加，而會使得總熱阻上升，這是因為整個超晶格的總厚度增加的關係。再細看圖 4-20 可以發現三條曲線在 period 厚度變小的情況下，總熱阻會有些微上升的情形，這和圖 4-17 的 10 個 period 數那條線趨勢是相同的，因為層數固定(界面熱阻不變)的情況下，每一層薄膜小到一定程度時，薄膜內部聲子傳輸時類似子彈穿透(ballistic transport)的現象就會越明顯，使得薄膜內部溫度降低的量變小，而薄膜每一層邊界上溫度不連續的現象會更明顯，而造成等效熱傳導係數下降和總熱阻上升的情形，這也就是所謂的尺寸效應。

圖 4-21 是 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比為 5:5 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，period 厚度為 1nm、5nm、10nm，比較其 period 數多寡和界面熱阻的關係圖，圖中發現隨著層數增加，界面熱阻和層數是成線性增加的趨勢，而且並不會因為 period 厚度的改變而影響界面熱阻的大小，因此層數的多寡是決定界面熱阻大小的唯一因素，並不會因為單層薄膜厚度的改變而有所變化。

圖 4-22 是 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比為 5:5 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，比較 1、5、10 三種 period 數，其超晶格總厚度對材料熱阻和界面熱阻比值(MTR/ITR)的關係圖，從圖 4-18(a)和圖 4-18(b)已經得知層數的改變，對材料熱阻並不會有影響，只有界面熱阻會因為層數的增加而上升，因此在圖 4-22 這張圖可以看到，就比

較 1、5、10 三種period數，10 個period數這條線因為界面熱阻比較大，比較逼近材料熱阻的值，因此材料熱阻對界面熱阻的比值就會來得比較小，相對來說，當層數越小，界面熱阻越小，而材料熱阻沒有改變的情況下，材料熱阻對界面熱阻的比值當然就會越大。圖 4-22 中三條線都呈線性的趨勢，因為圖 4-21 中已經得知超晶格總厚度增加不會對界面熱阻造成影響，而且圖 4-18(a)和 4-18(b)中材料熱阻會隨超晶格總厚度的增加呈線性的上升，因此圖 4-22 中材料熱阻對界面熱阻的比值呈線性的分佈也就是必然的結果。

圖 4-23 是Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>單層薄膜厚度比為 5:5 的Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> p-type的超晶格結構，在總厚度為10nm 下，單層薄膜厚度和熱傳導係數以及總熱阻的關係圖，從圖中可以發現，不管是熱傳導係數的曲線或是總熱阻的曲線，在單層薄膜厚度小至1nm 以下，才會有明顯的下降以及上升的趨勢，這和Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>這兩種材料的平均自由路徑有極大的關係，因為這兩種材料的平均自由路徑皆不到1nm，由此可以歸納出尺寸效應的影響和材料的平均自由路徑有極大的關聯性存在。

圖 4-24 是Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>單層薄膜厚度比為 5:5 的Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> p-type的超晶格結構，比較室溫下 50 個period數，其每一個period的厚度和熱傳導係數的關係，並與Touzelbaev等人[25]在 2001 年實驗量測的結果作比較，發現本文用聲子輻射熱傳方程式(EPRT)計算的等效熱傳導係數和實驗的數據是差不多的，更確定了本文所採用的理論和數值方法是可以採信的。

圖 4-25 是Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜厚度比為 5:5 的Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> p-type超晶格(superlattice)結構在定溫的邊界條件下，比較室溫下superlattice總厚度為10nm、100nm、1000nm，其超晶格period數和熱電優值(ZT)



的關係圖。計算熱電優值如 1-5 式所示，方程式分子的部分又稱為功率因子(power factor、 $S^2\sigma$ )是從 Venkatasubramanian 等人在 2001 年提出的文獻得到，在那邊文獻中量測得到的最低的熱傳導係數為 0.22 W/mK，而最大的熱電優值為 2.4，由此去推算得知其功率因子為  $1.76 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ ，再用本文所計算出的等效熱傳導係數利用 1-5 式去推算出熱電優值。從圖 4-25 中可以發現在總厚度固定下，薄膜層數的增加會使得熱電優值(ZT)上升，其趨勢是呈線性的分佈，若比較總厚度為 10nm、100nm、1000nm 這三種超晶格結構，可以看出總厚度越薄其斜率越大，這是由於 10nm 的超晶格結構和 1000nm 的相比，每一層的厚度都相當的小，在單層薄膜厚度變小且小到一定尺度的情況下，尺寸效應的影響就會產生，使得其熱傳導係數會明顯的降低，於是熱電優值隨薄膜層數增加就會明顯上升得比較快。

圖 4-26 為  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜厚度比為 5:5 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 超晶格(superlattice)結構在定溫的邊界條件下，比較室溫下超晶格 period 數為 1、5、10，其超晶格總厚度和熱電優值的關係圖，可以看到超晶格總厚度越薄，熱電優值會有上升的趨勢，而且薄膜層數越多上升的趨勢更明顯，這是因為層數越多每一層薄膜的厚度就越薄，尺寸效應的影響就比較明顯，而厚度越大時，即使層數的多寡對熱電優值的影響似乎就不是那麼明顯了，1、5、10 三種 period 數的曲線在 1000nm 時幾乎是相同的，這也可以從圖 4-25 中 1000nm 那條線發現同樣的現象，在超晶格總厚度很大時，即使層數增加，因為單層薄膜的厚度仍舊很大，尺寸效應還不會對等效熱傳導係數有所影響，僅僅只有因層數增加使得熱電優值呈線性增加。

圖 4-27 為  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  單層薄膜厚度比為 5:5 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  p-type 的超晶格結構，考慮 10、30、50 三種 period 數，比較每個一 period

厚度改變對熱電優值(ZT)的影響，圖 4-27 是假設功率因子(power factor)不變的情況下，利用圖 4-19 計算出來的等效熱傳導係數去推算熱電優值，發現在每一個period厚度固定的情況下，層數增加並不會使得熱電優值上升，而熱電優值只會因為period的厚度降低而上升，Venkatasubramanian等人[26]在 2001 年文獻中敘述其量測得到的熱電優值不太會因為超晶格總厚度的變化而改變，這和本文做出來的結果是相同的。



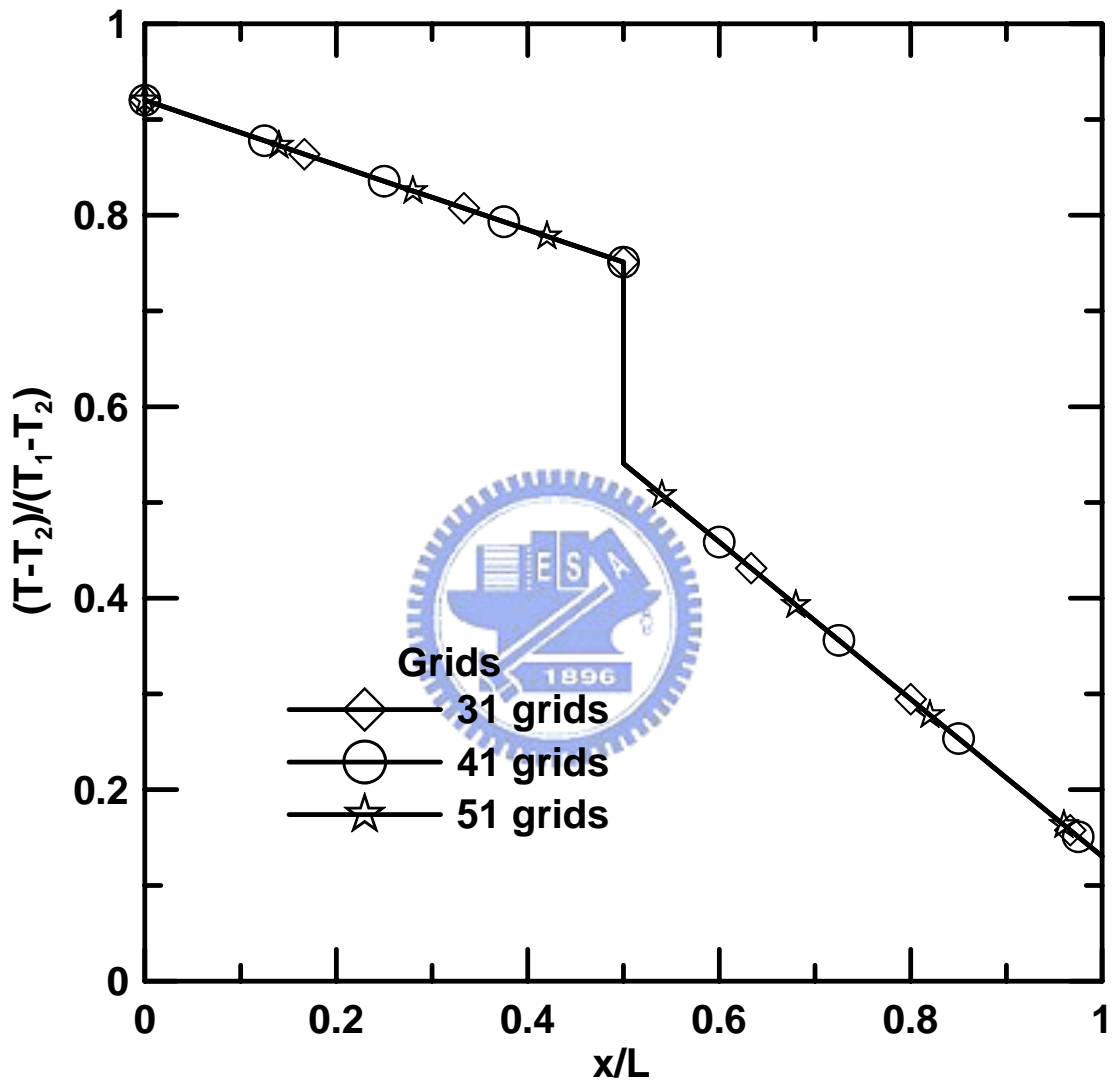


圖 4-1 雙層一維平板薄膜 Si/Ge 在定溫條件下，薄膜厚度為  $0.1\mu\text{m}$  的溫度分佈，不同格點數下的格點測試結果

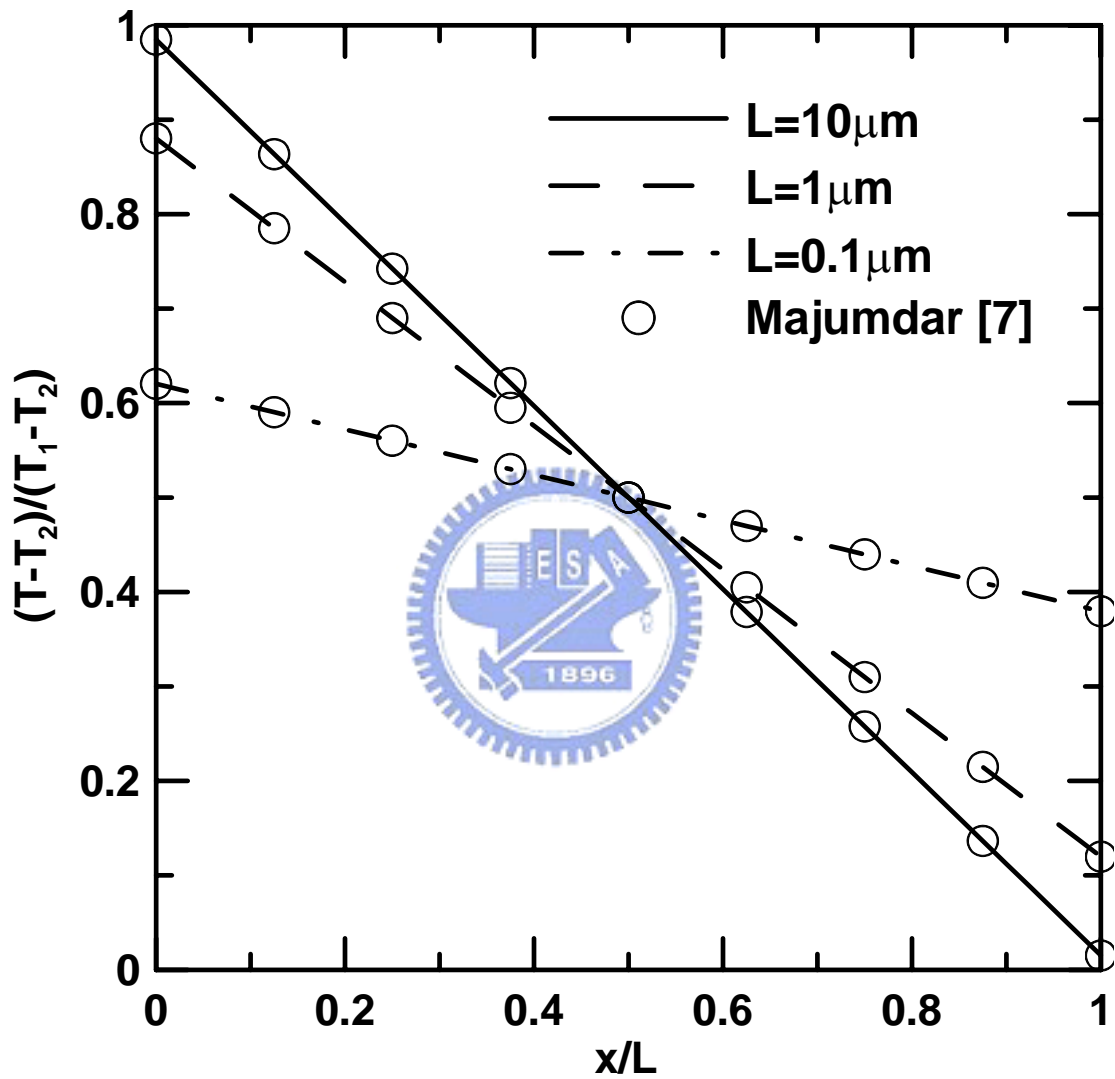
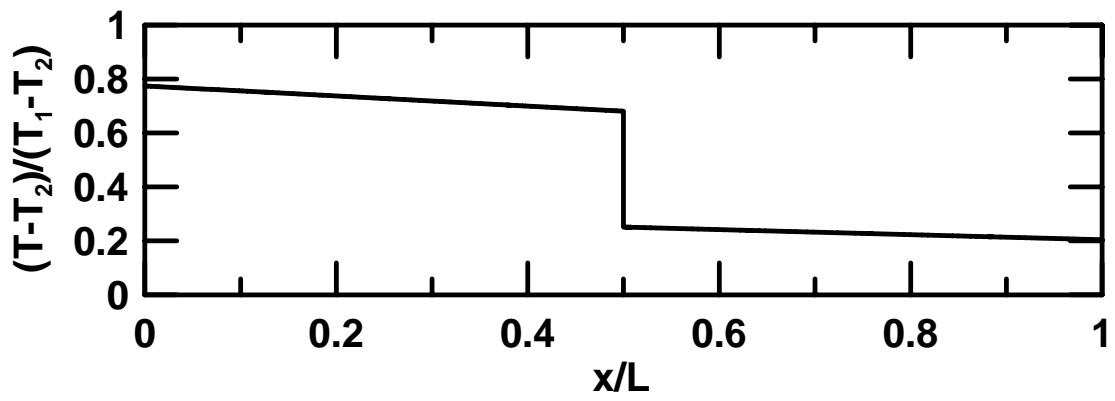
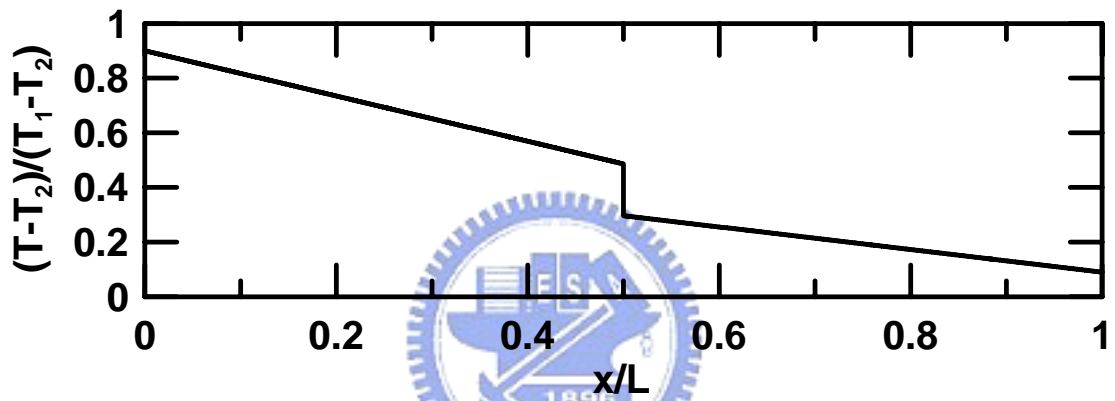


圖 4-2 一維平板薄膜 Diamond 在定溫條件下，不同薄膜厚度下，溫度分佈圖

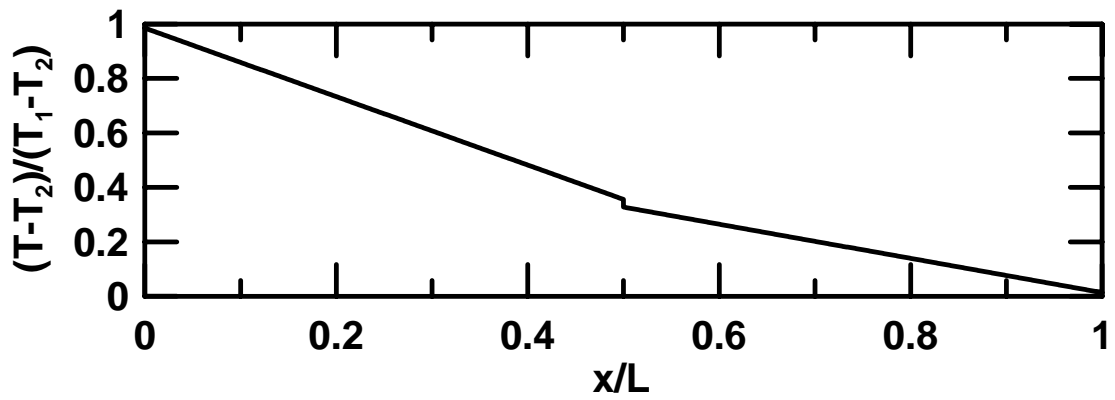




(a)



(b)



(c)

圖 4-3 一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度為(a)  $0.01 \mu\text{m}$ 、(b)  $0.1 \mu\text{m}$ 、(c)  $1 \mu\text{m}$  的溫度分佈圖

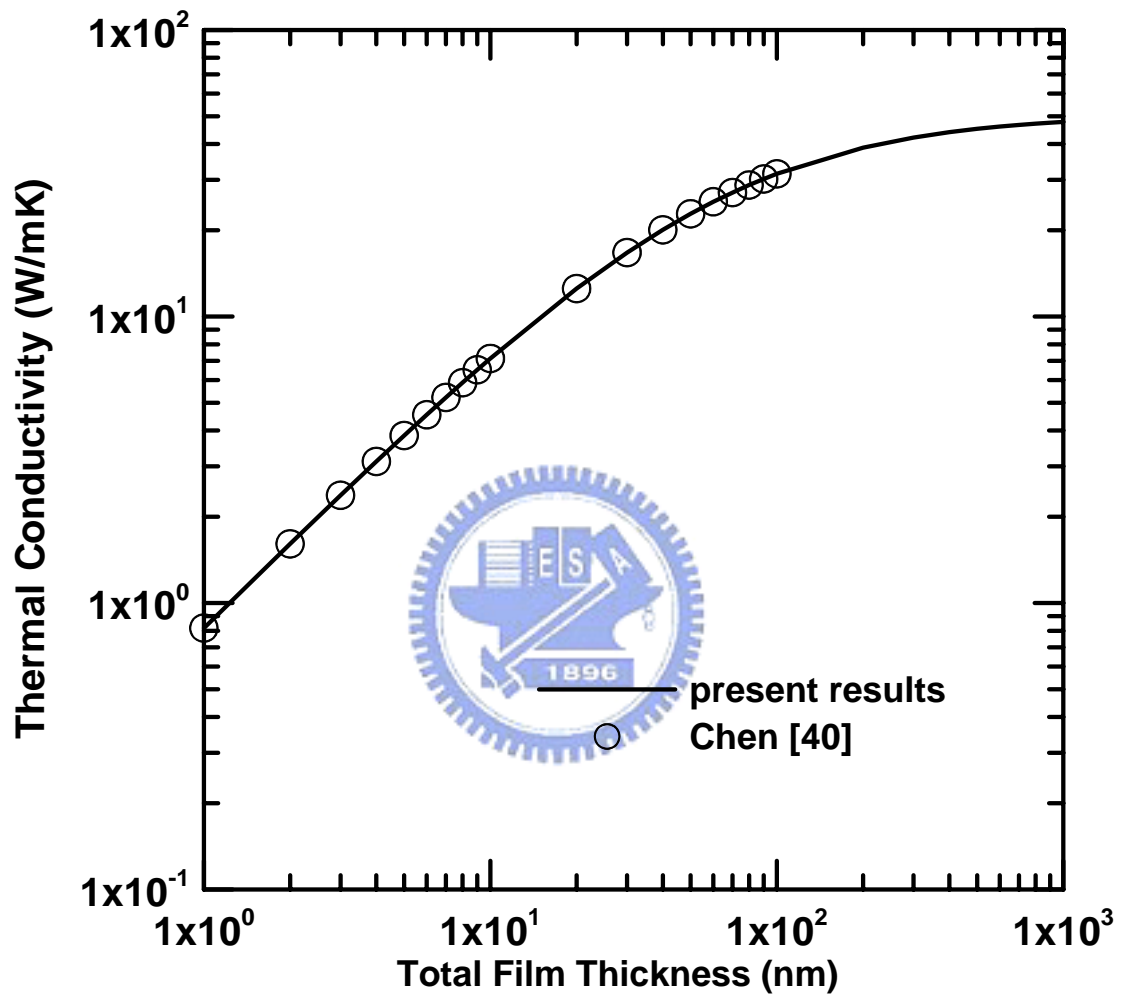
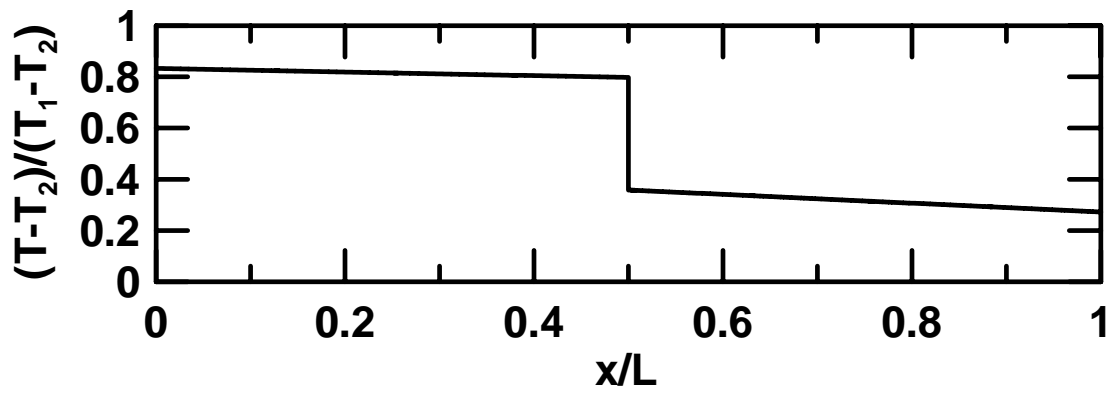
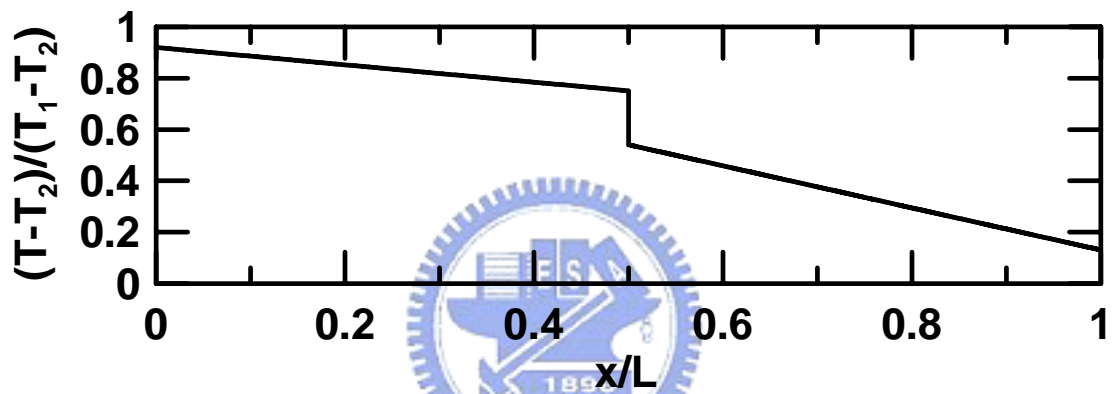


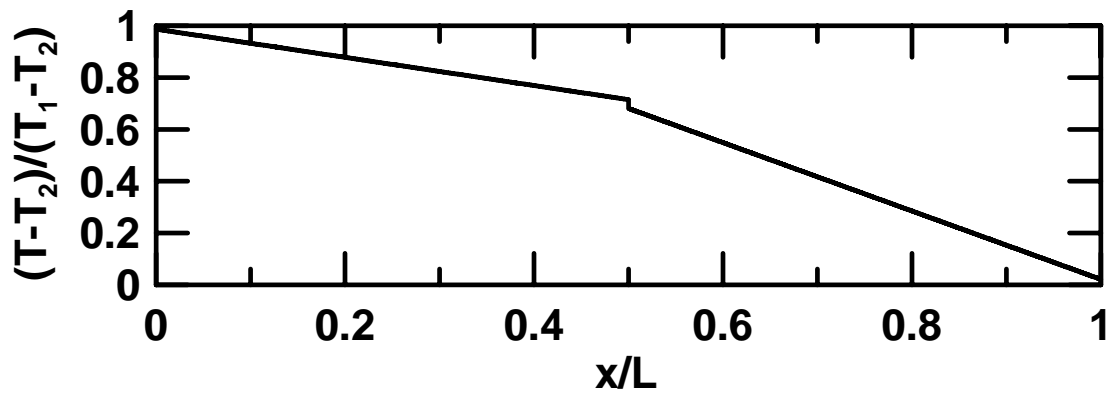
圖 4-4 一維平板薄膜 GaAs/AlAs 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度變化對熱傳導係數的分佈圖



(a)



(b)



(c)

圖 4-5 一維平板薄膜 Si/Ge 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度為(a)  $0.01 \mu\text{m}$ 、(b)  $0.1 \mu\text{m}$ 、(c)  $1 \mu\text{m}$  的溫度分佈圖

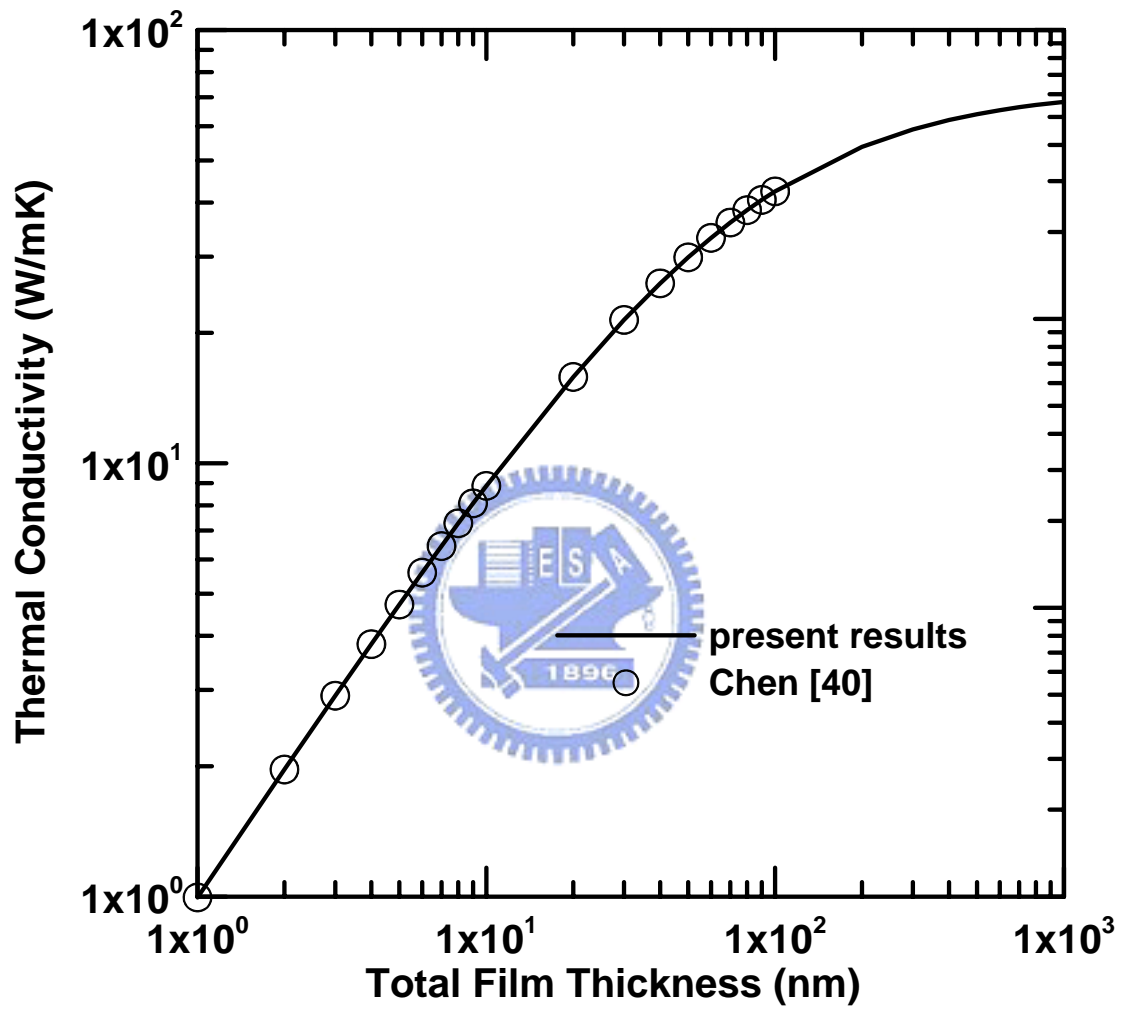
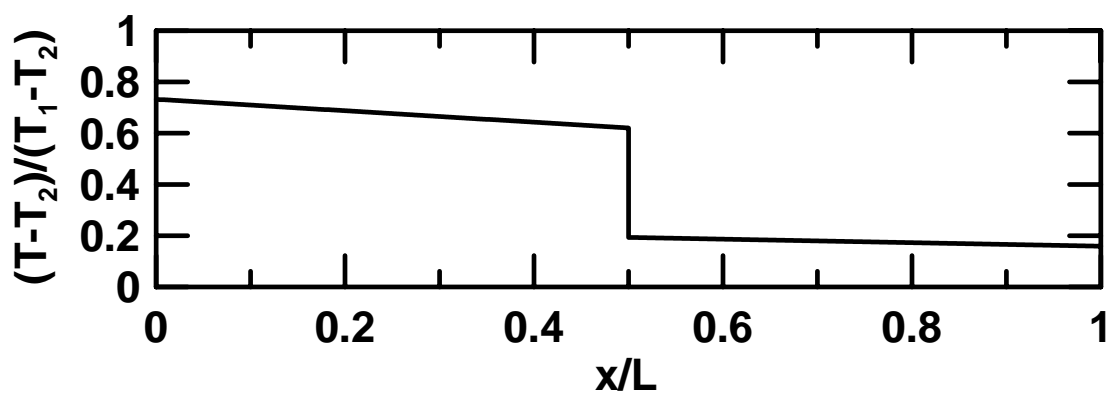
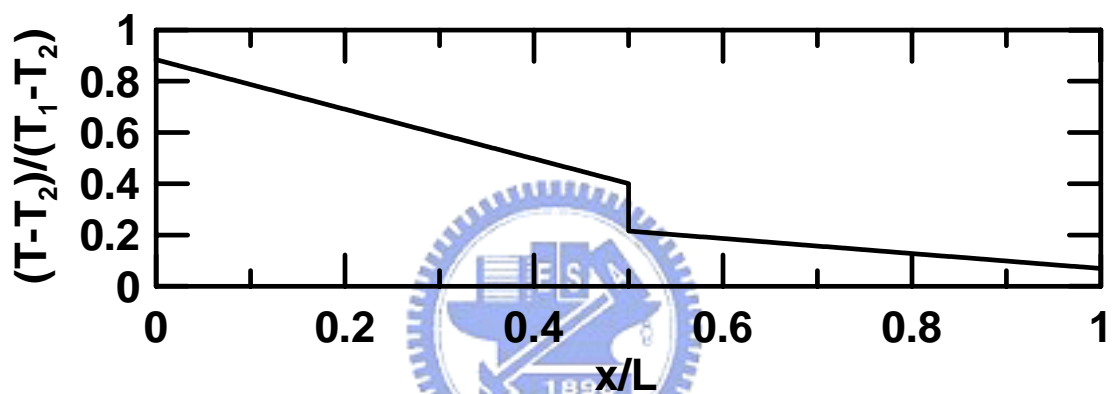


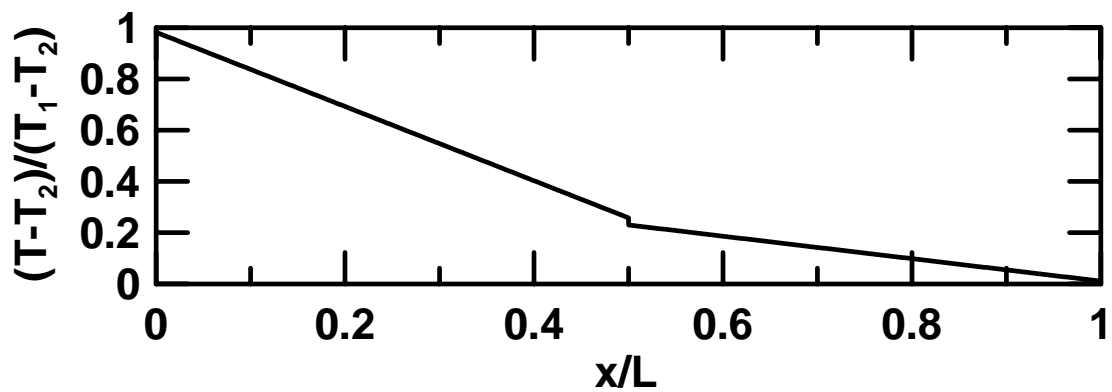
圖 4-6 一維平板薄膜 Si/Ge 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度變化對熱傳導係數的分佈圖



(a)



(b)



(c)

圖 4-7 一維平板薄膜 GaAs/Si 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度為(a)  $0.01 \mu\text{m}$ 、(b)  $0.1 \mu\text{m}$ 、(c)  $1 \mu\text{m}$  的溫度分佈圖

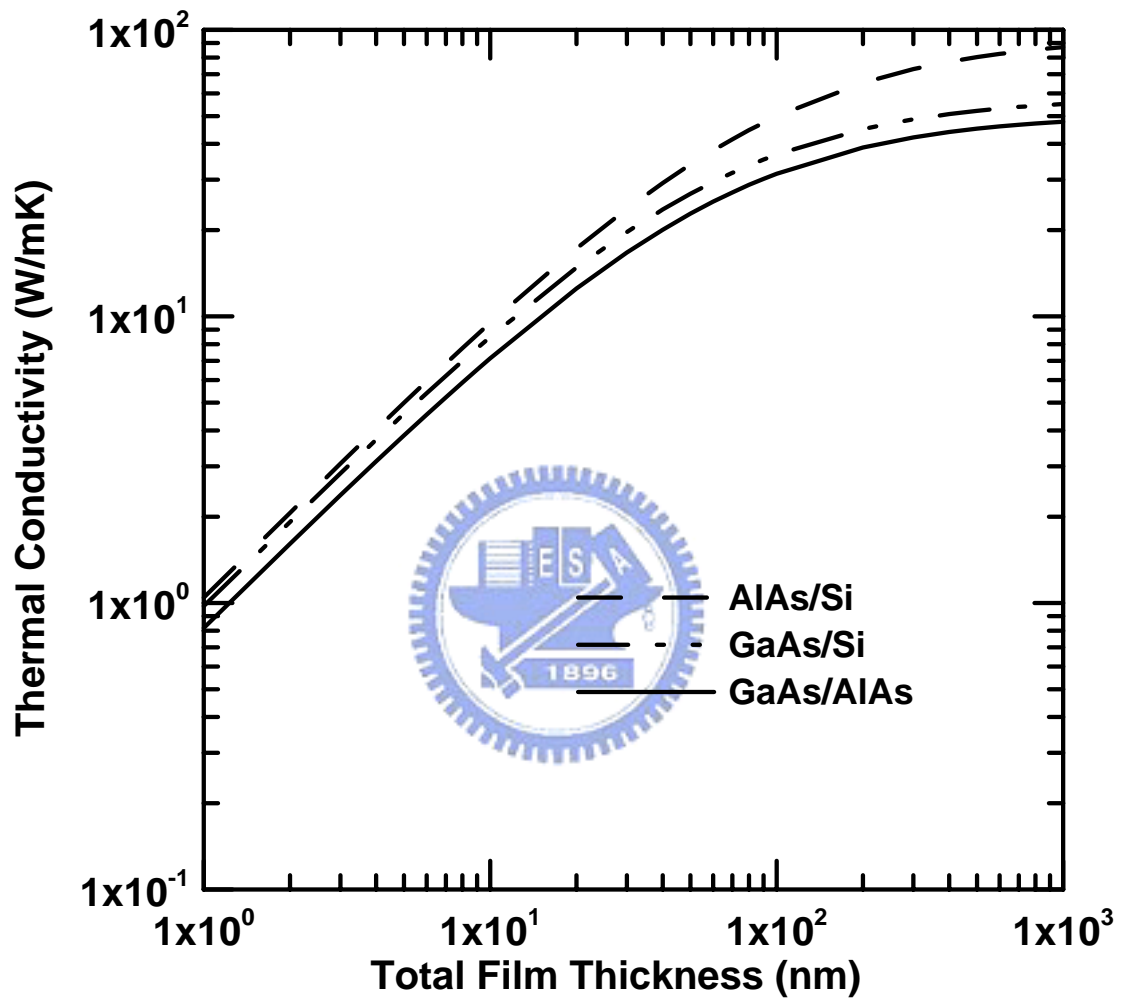


圖 4-8 一維平板薄膜 AlAs/Si、GaAs/Si 和 GaAs/AlAs 在穩態定溫邊界條件下，薄膜厚度變化的熱傳導係數分佈圖

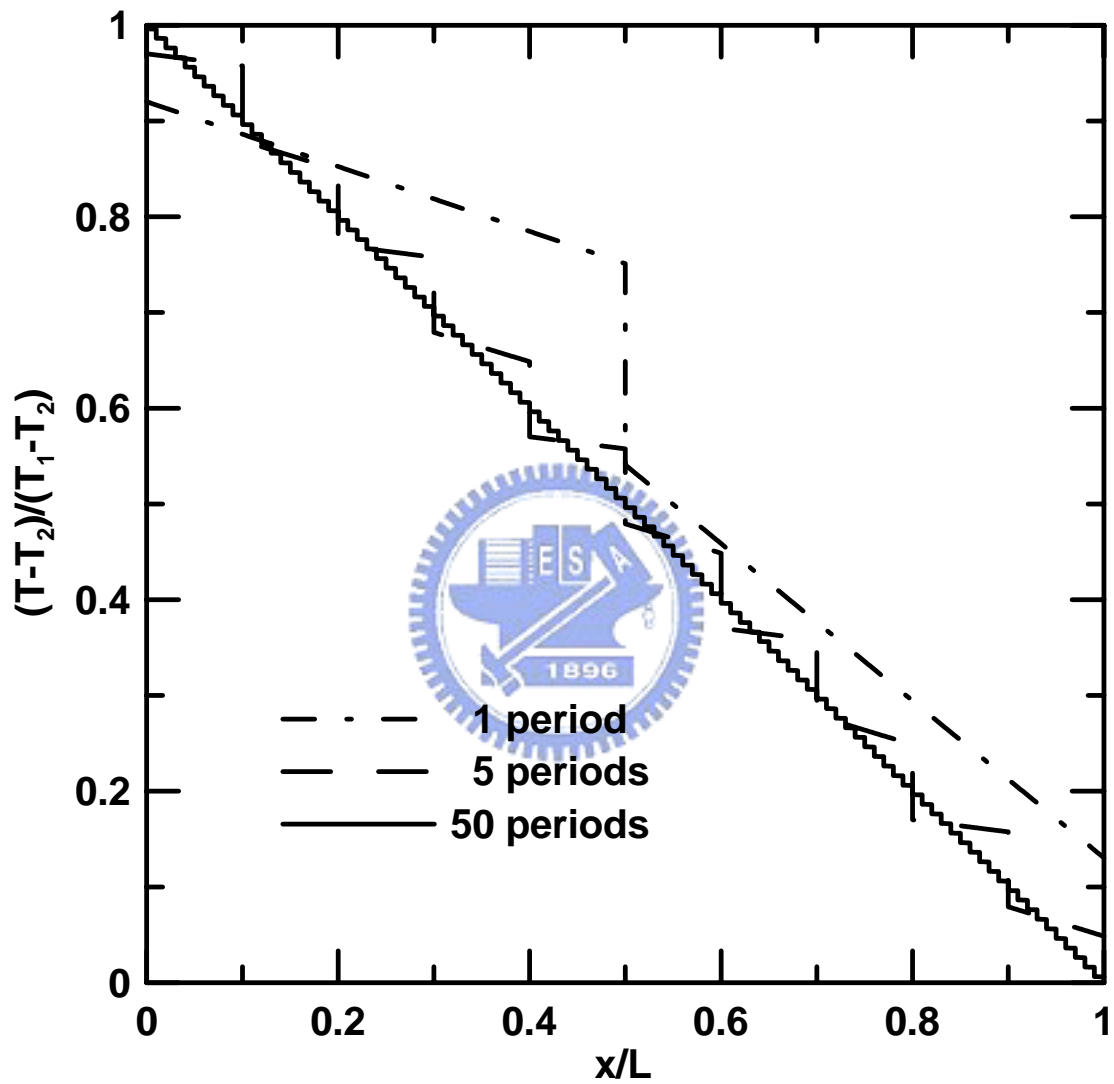


圖 4-9 一維 Si 和 Ge 薄膜厚度為 5:5 的 SL，在穩態定溫邊界條件下，總厚度為  $0.1\mu m$ ，比較 1、5、50 三種不同的 periods，其 SL 內部之溫度分佈圖



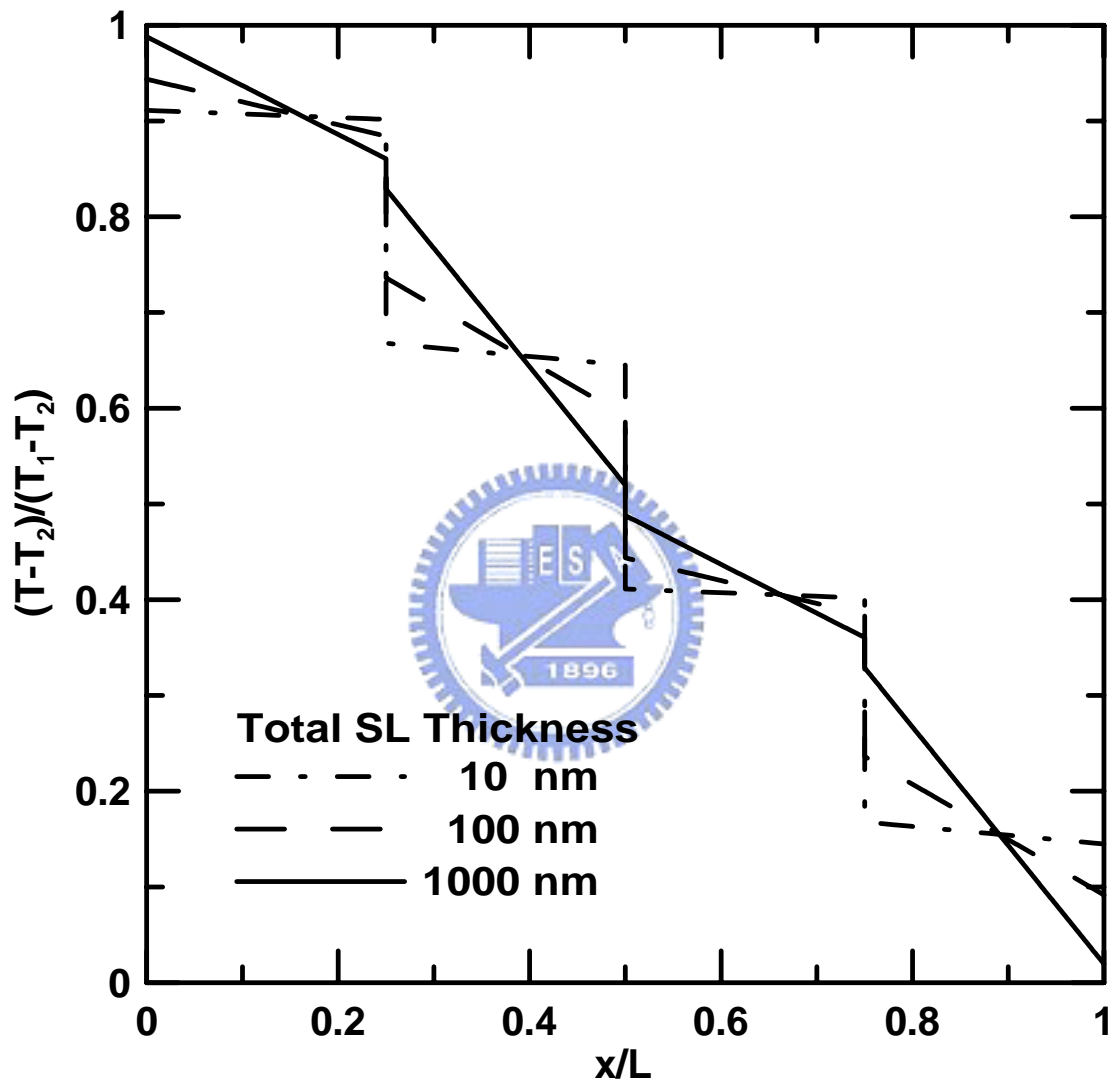


圖 4-10 一維 Si 和 Ge 薄膜厚度為 5:5 的 2 periods SL，在穩態定溫邊界條件下，總厚度為 10、100、1000nm，其 SL 內部溫度分佈圖

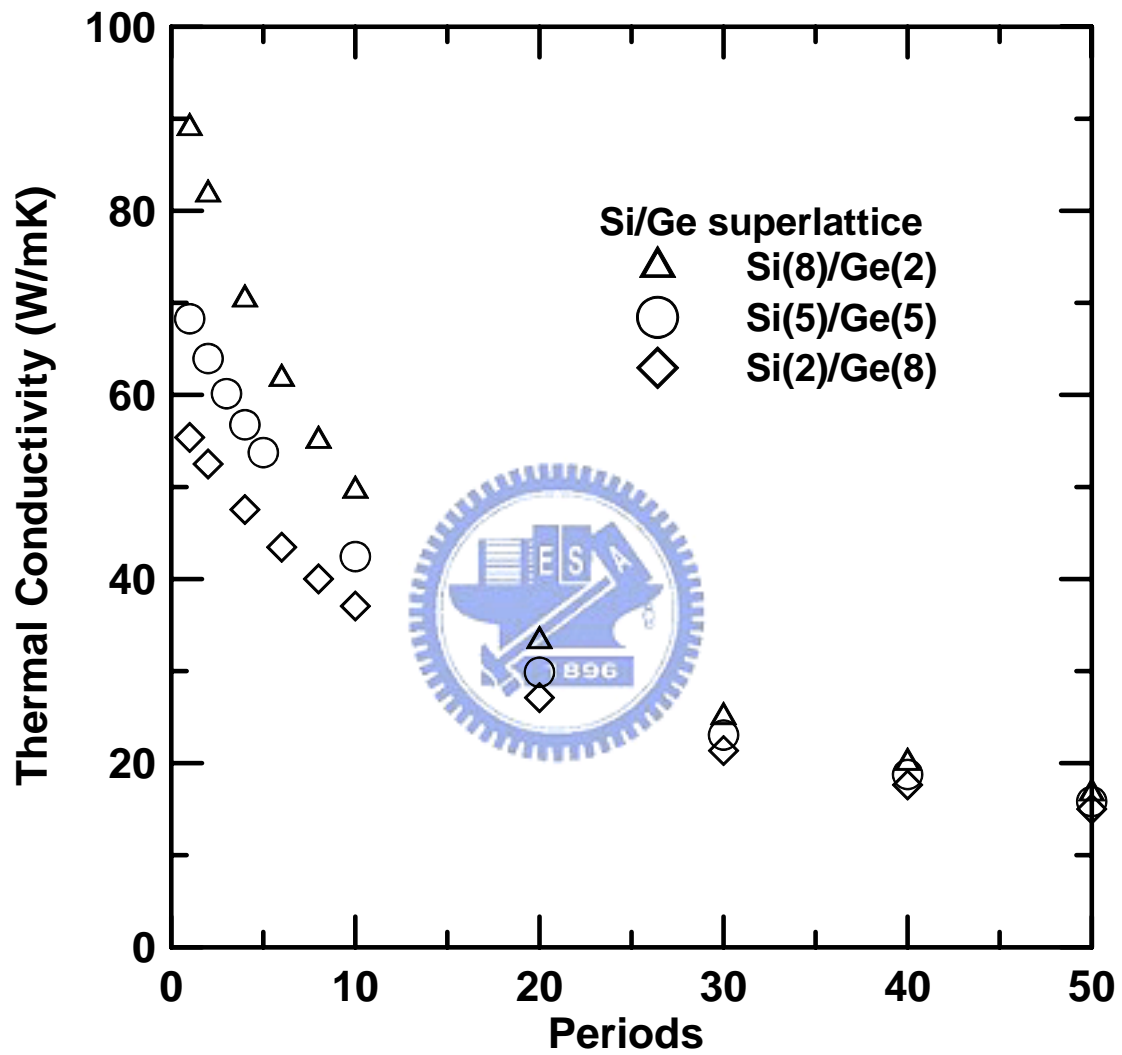


圖 4-11 總厚度為 $1\mu m$ 的 Si/Ge superlattice，在不同 Si 和 Ge 單層薄膜厚度比下，層數多寡和熱傳導係數之關係圖

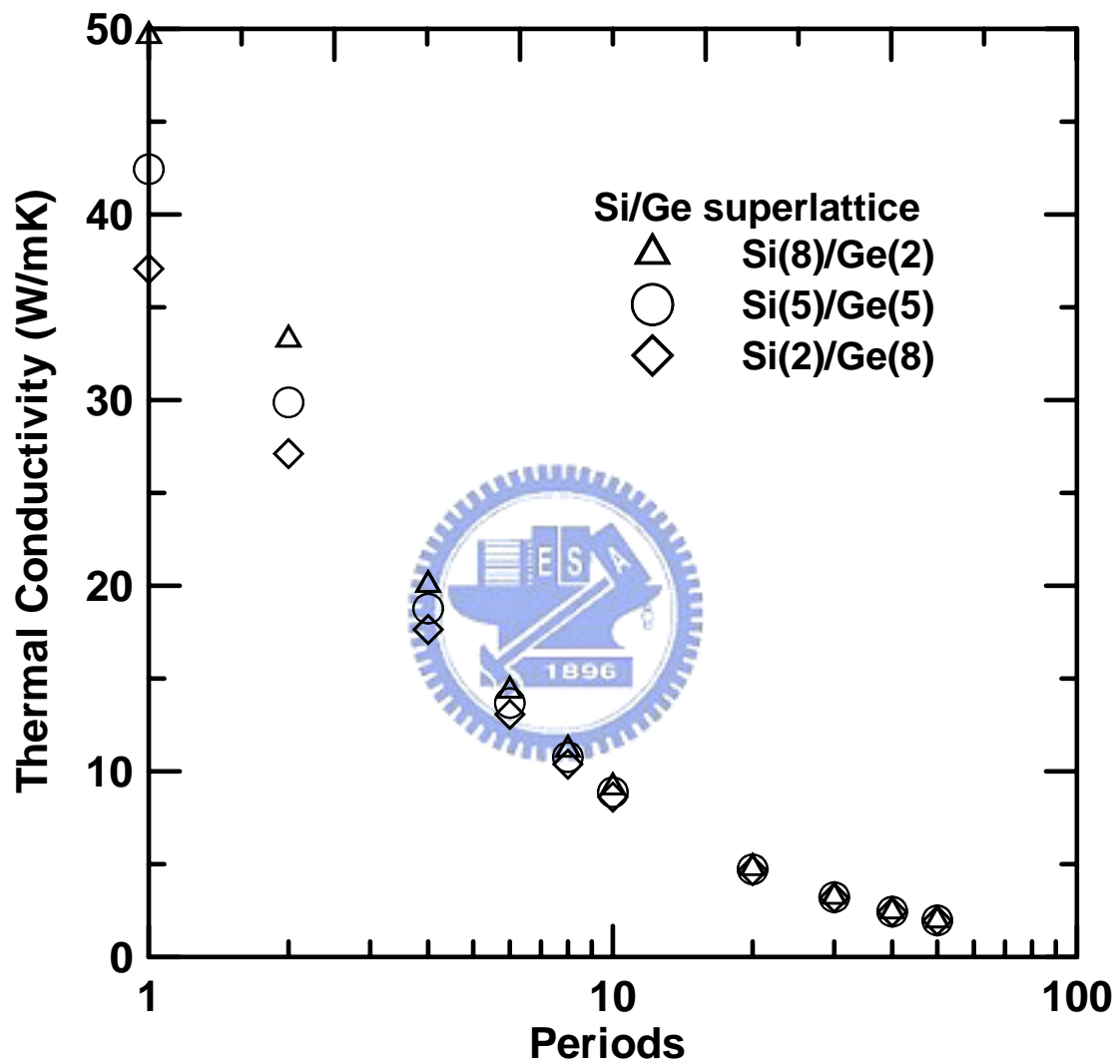


圖 4-12 總厚度為  $100\text{nm}$  的 Si/Ge superlattice，在不同 Si 和 Ge 單層薄膜厚度比下，層數多寡和熱傳導係數之關係圖

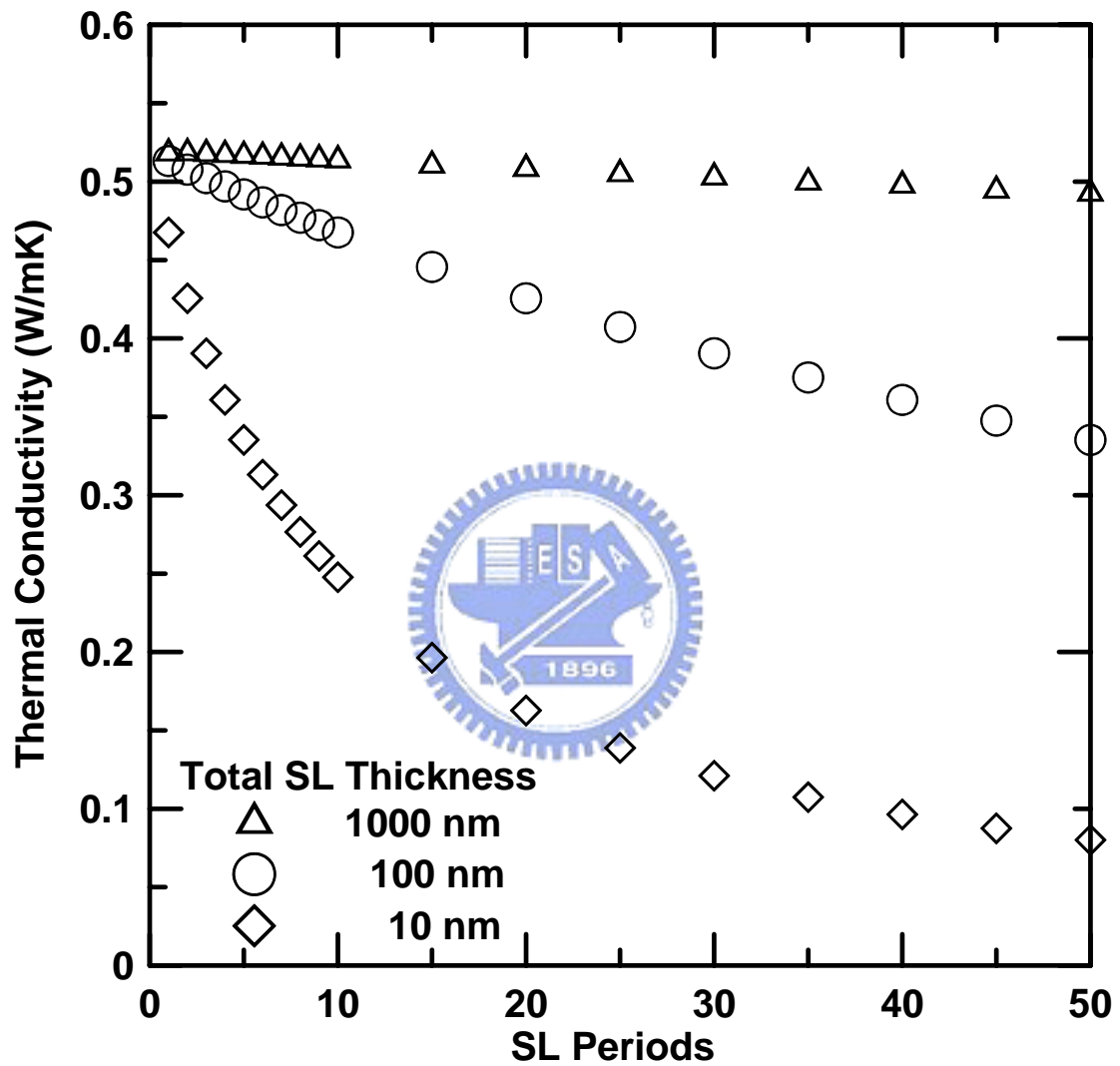


圖 4-13 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，總厚度為10、100、1000nm下，SL層數多寡和熱傳導係數之關係圖

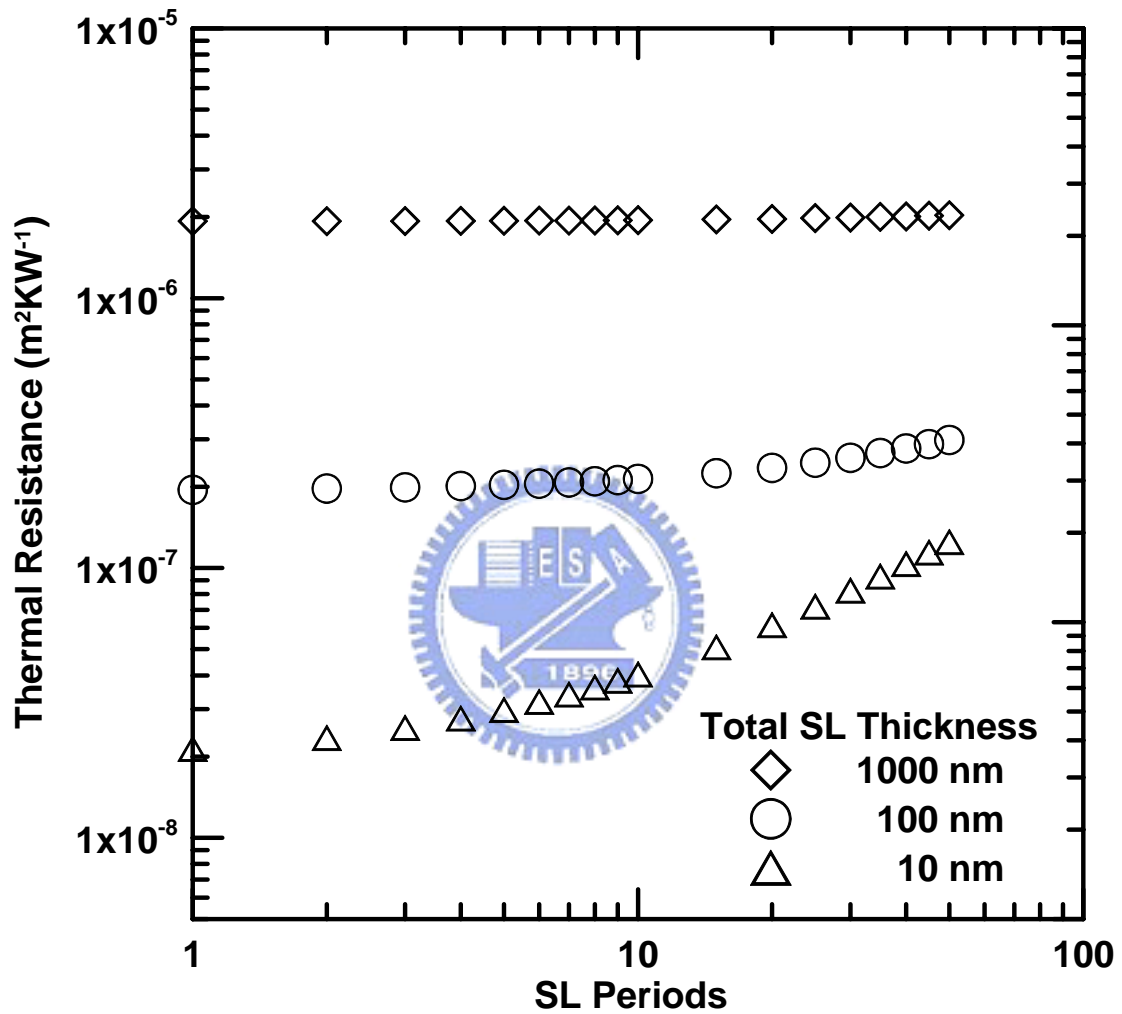


圖 4-14 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，總厚度為 10、100、1000nm 下，SL 層數多寡和總熱阻之關係圖

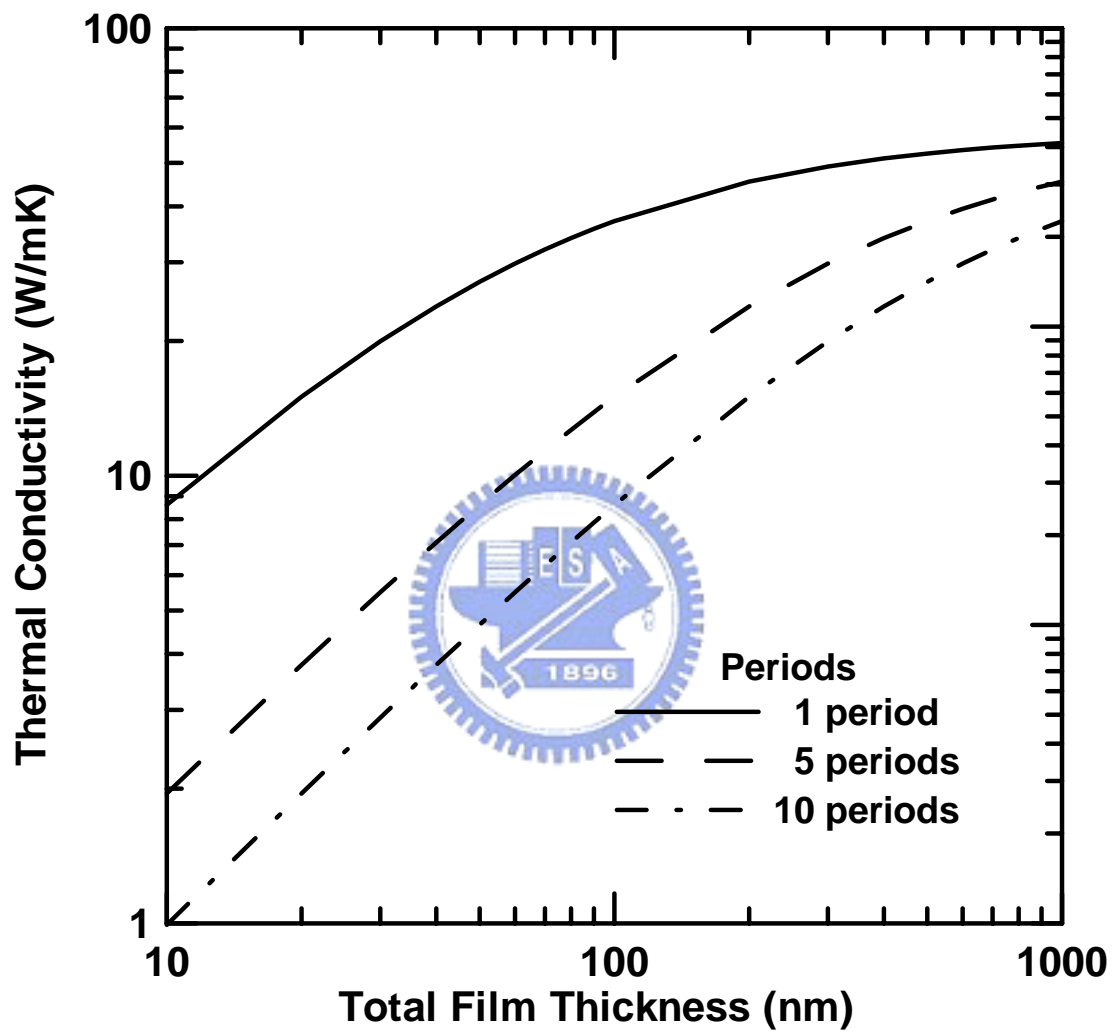


圖 4-15 在 Si 和 Ge 單層薄膜厚度比 2:8 的 SL，比較 1、5、10 periods，其 SL 總厚度和熱傳導係數之關係圖

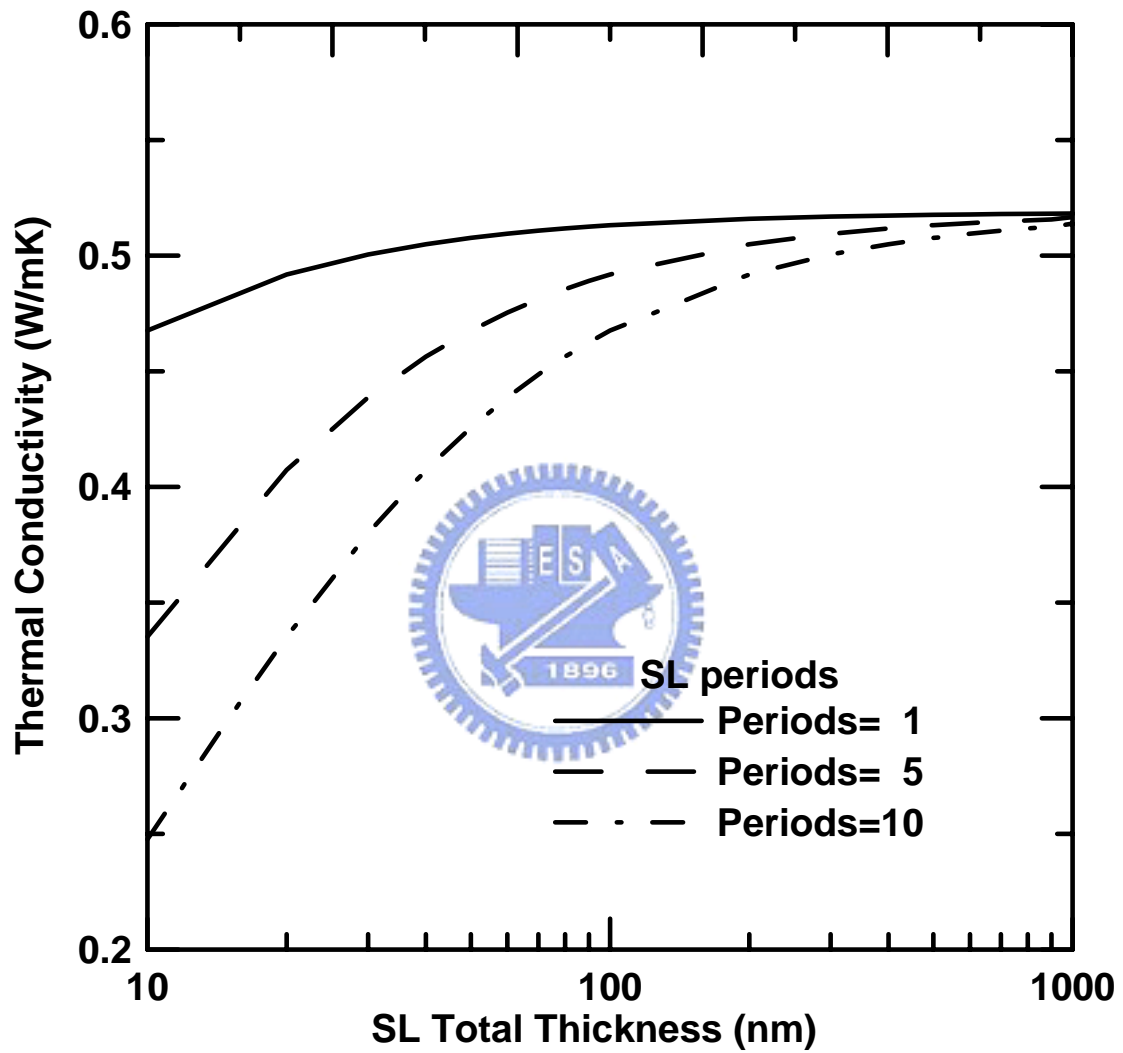


圖 4-16 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 1、5、10 periods，其 SL 總厚度和熱傳導係數之關係圖



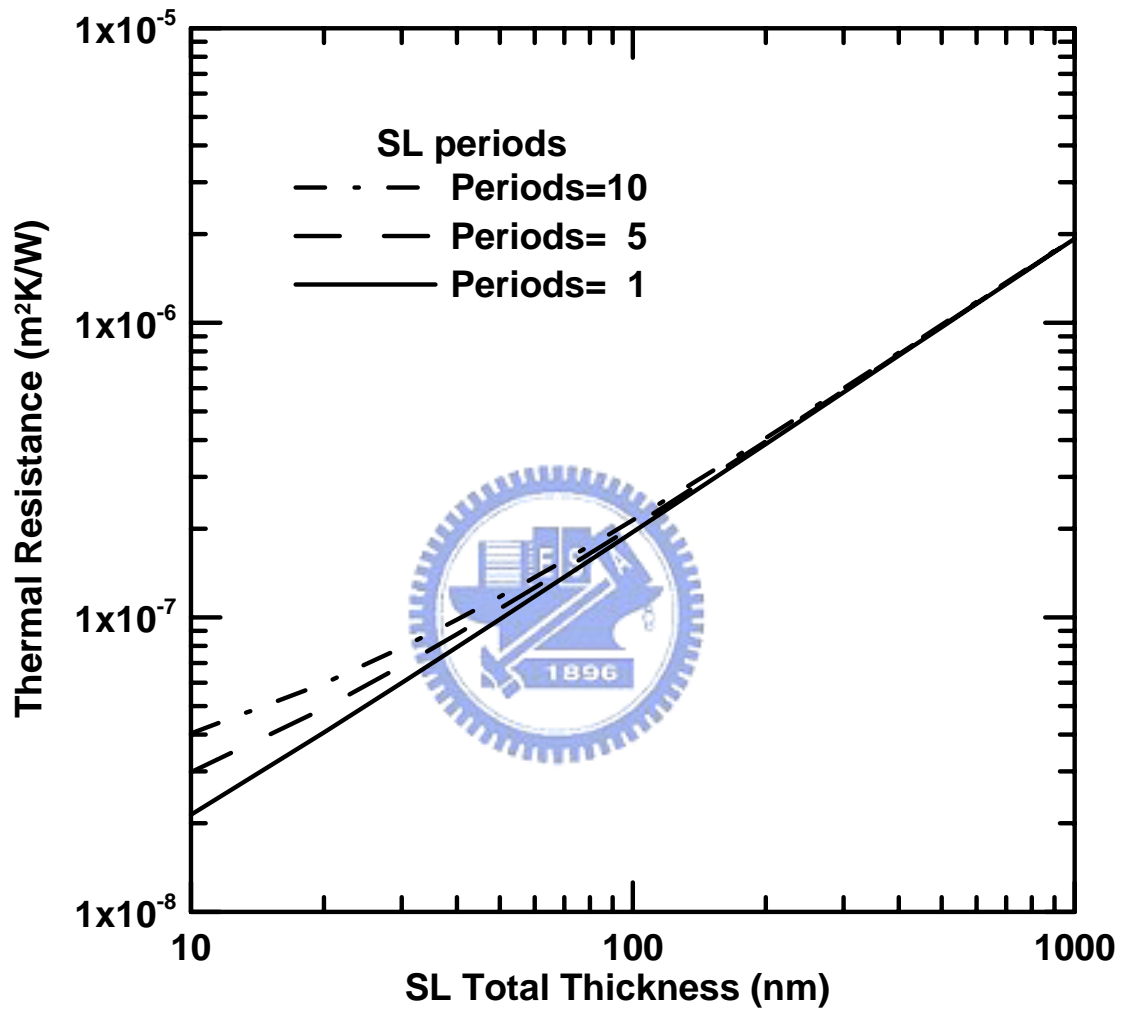
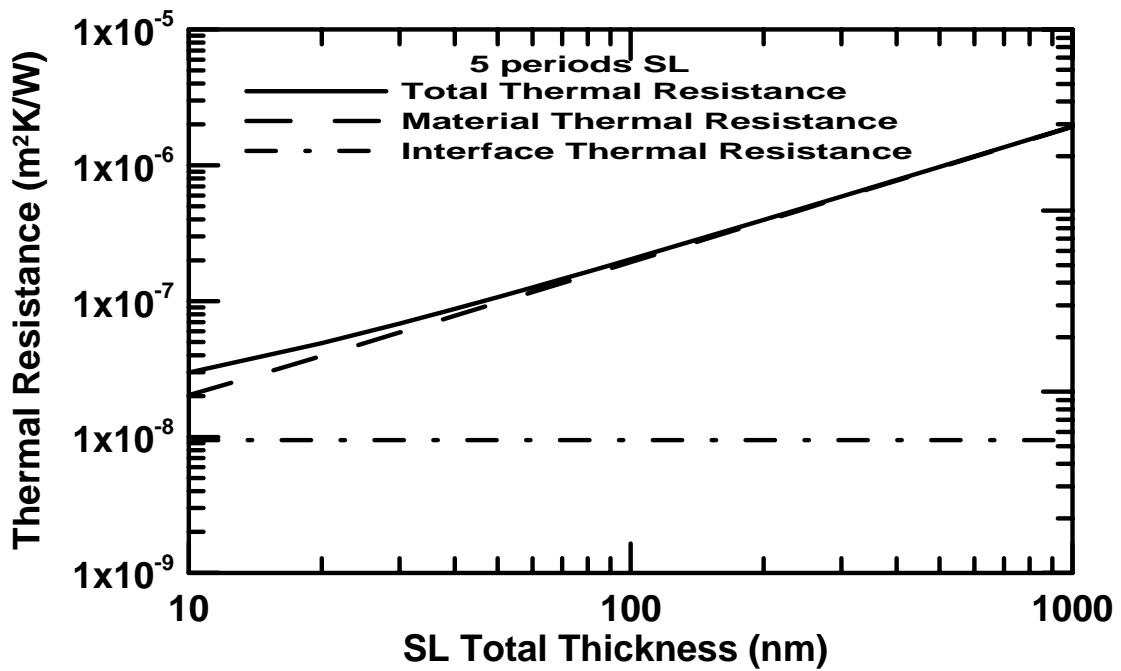
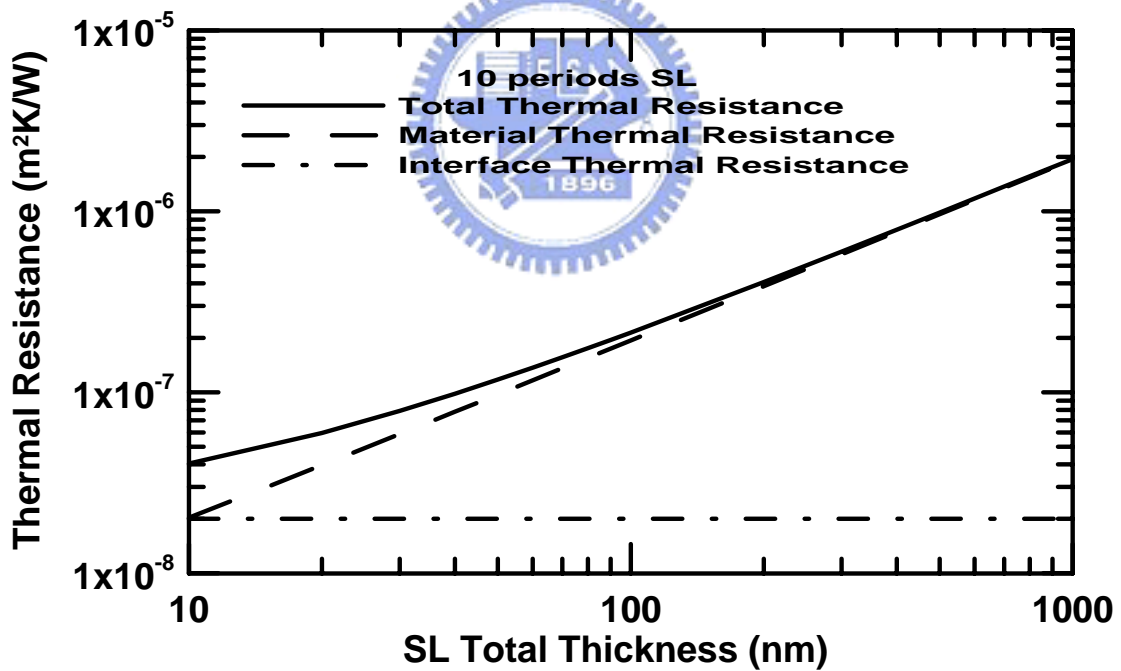


圖 4-17 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的 SL，比較 1、5、10 periods，其 SL 總厚度和總熱阻之關係圖



(a)



(b)

圖 4-18 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較  
 (a) 5 個 periods、(b) 10 個 periods，其 SL 總厚度和熱阻之關係圖

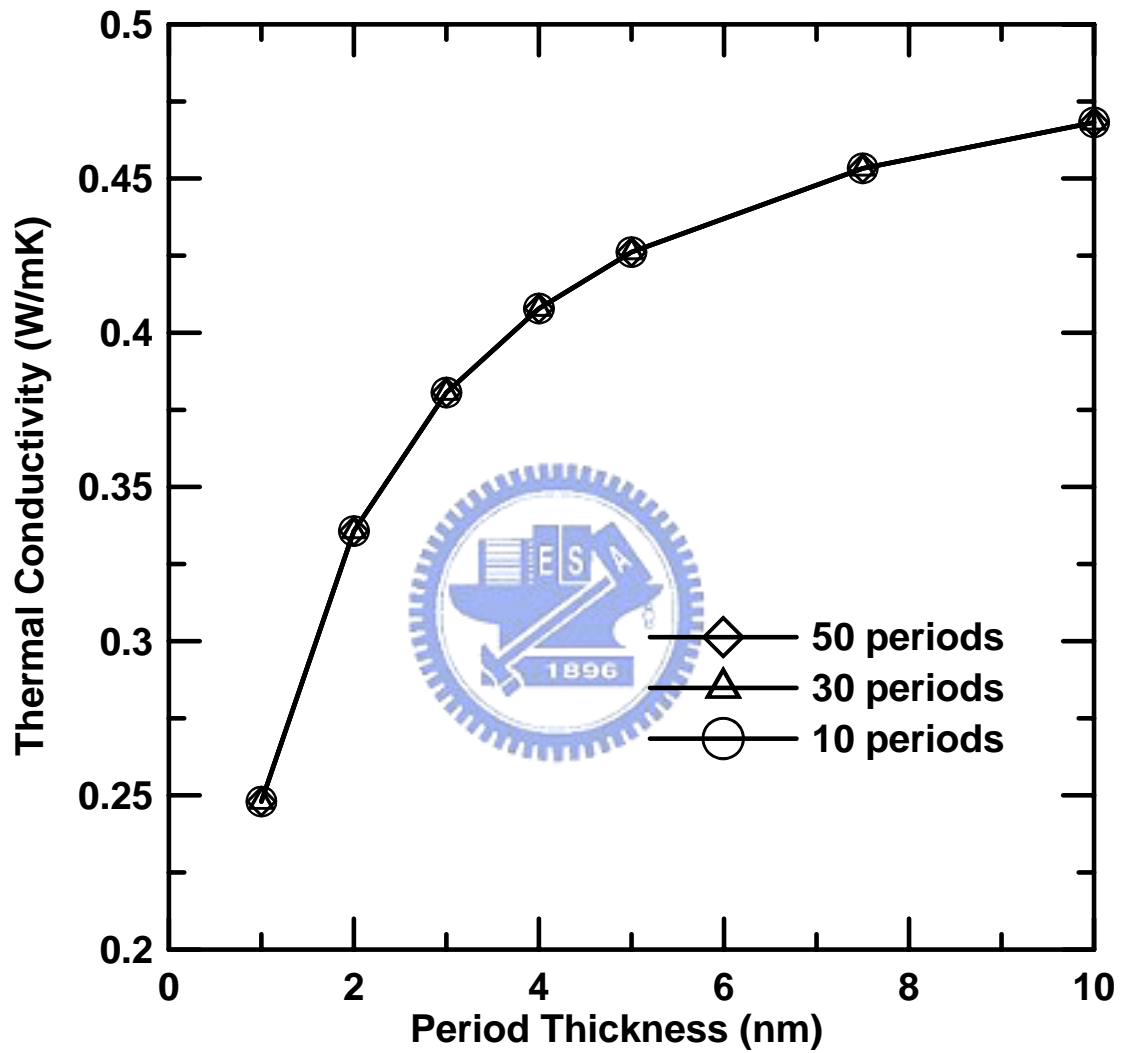


圖 4-19 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 10、30、50 periods，其 SL 的 period 厚度和熱傳導係數之關係圖

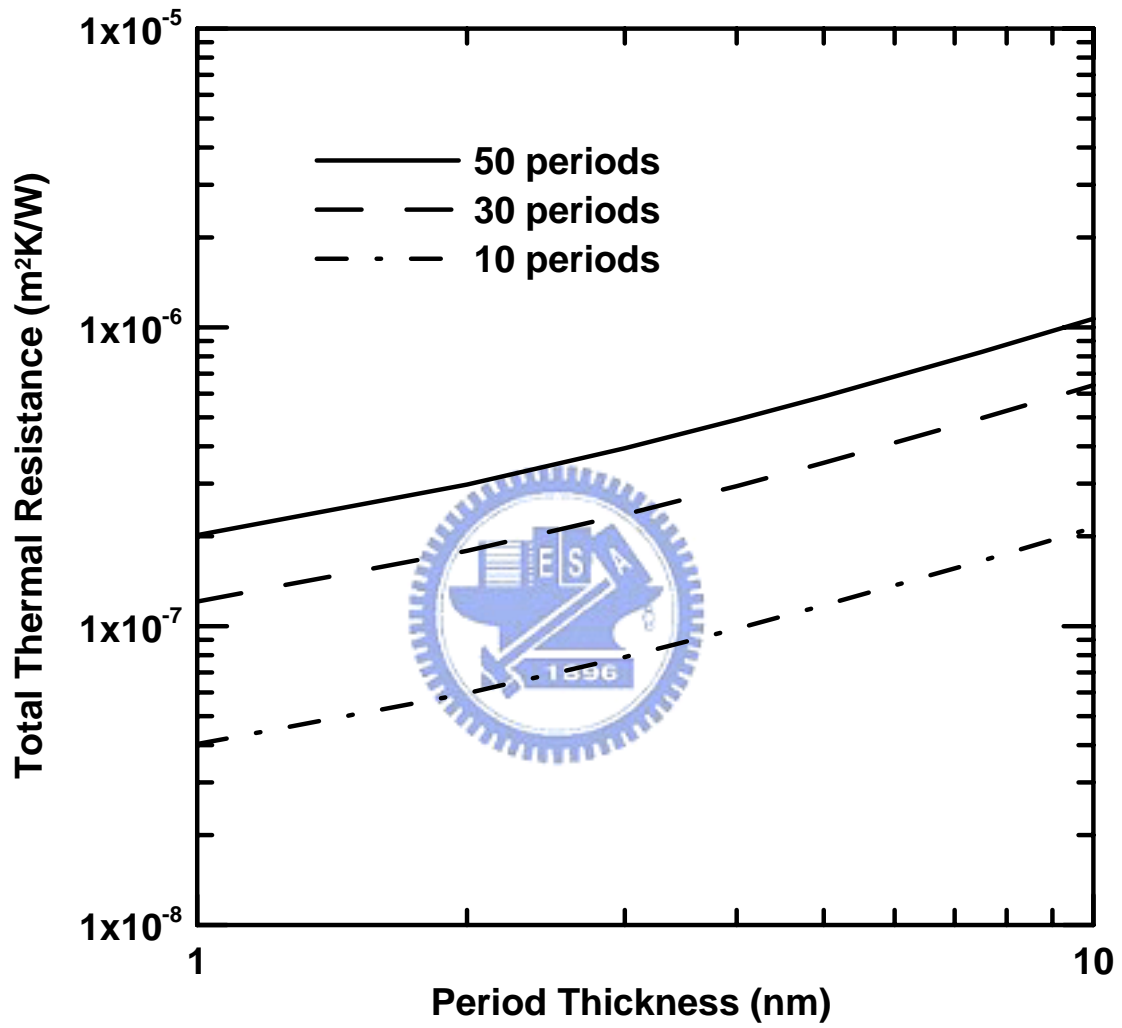


圖 4-20 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 10、30、50 periods，其 SL 的 period 厚度和總熱阻之關係圖

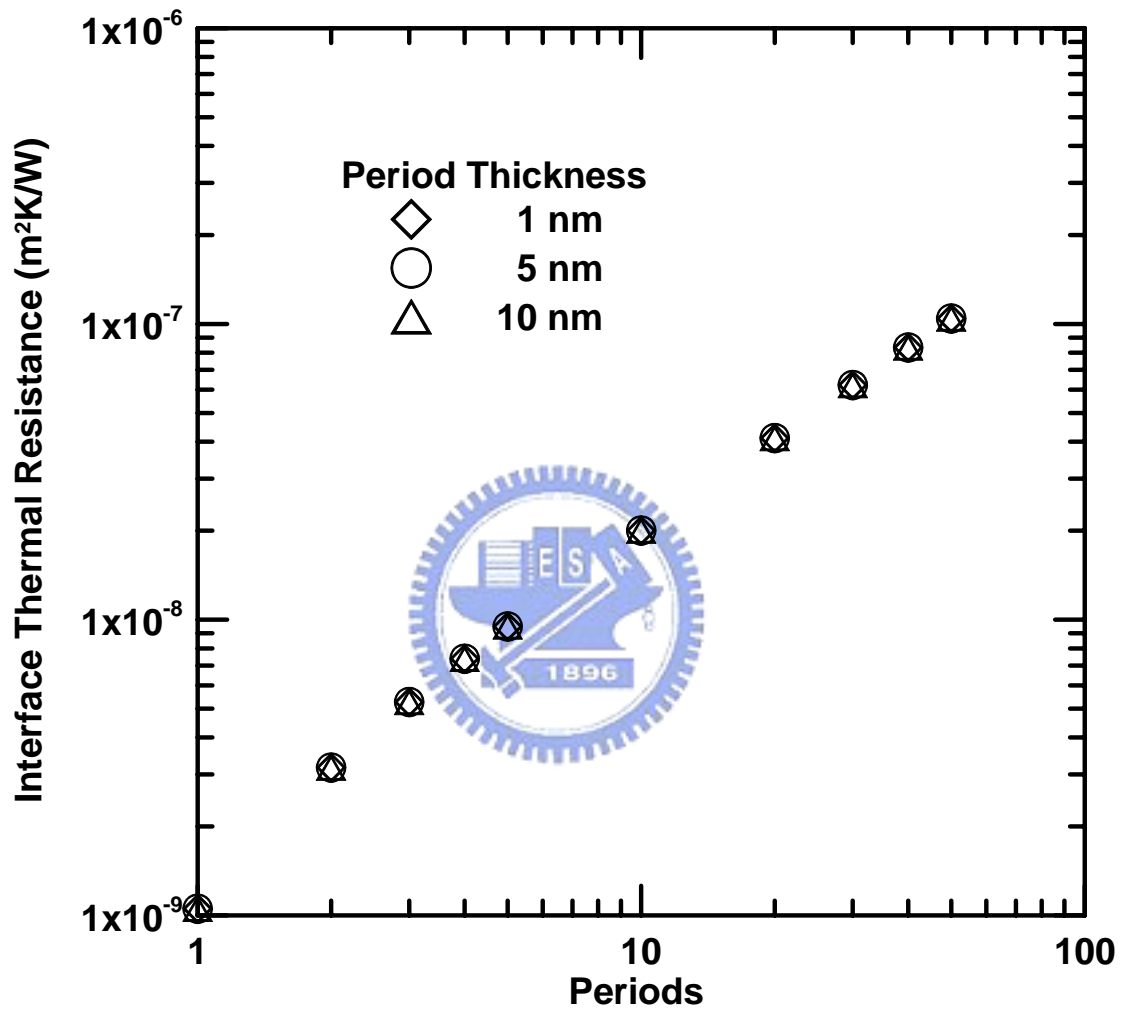


圖 4-21 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較period 的厚度為1、5、10nm，其SL的period數和界面熱阻之關係圖

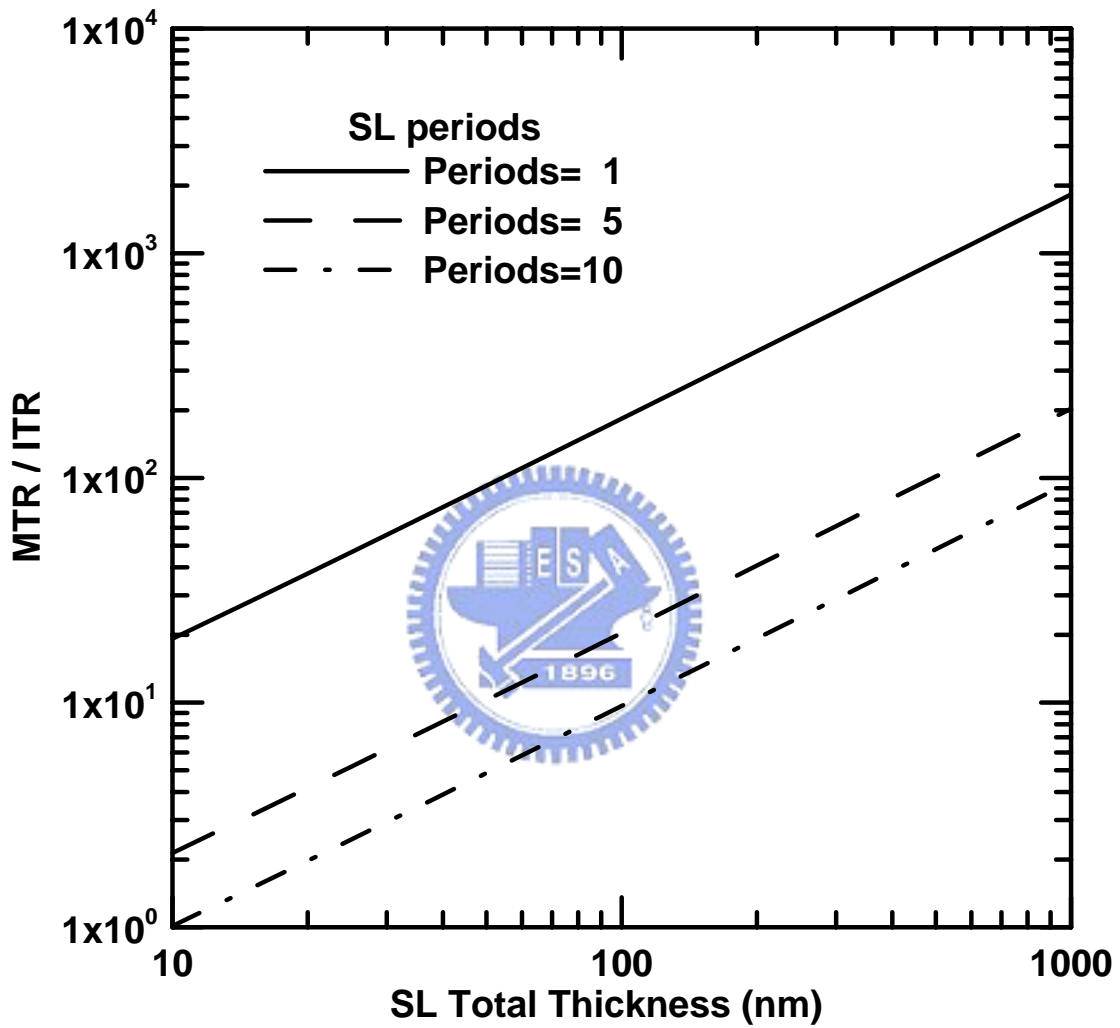


圖 4-22 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的 SL，比較 period 數為 1、5、10，其 SL 的總厚度和材料熱阻對界面熱阻 比值之關係圖

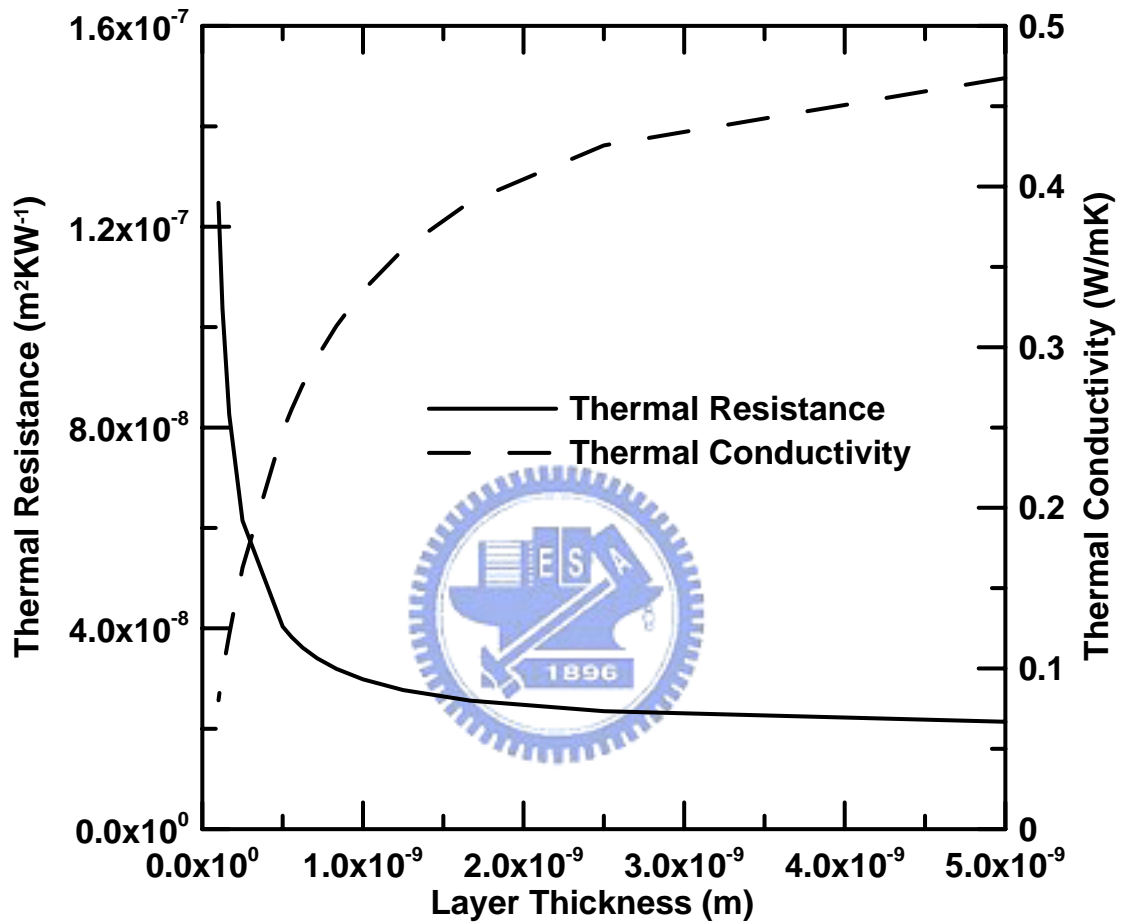


圖 4-23 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，總厚度為  $10\text{nm}$  下，薄膜單層厚度和熱傳導係數以及總熱阻之關係圖



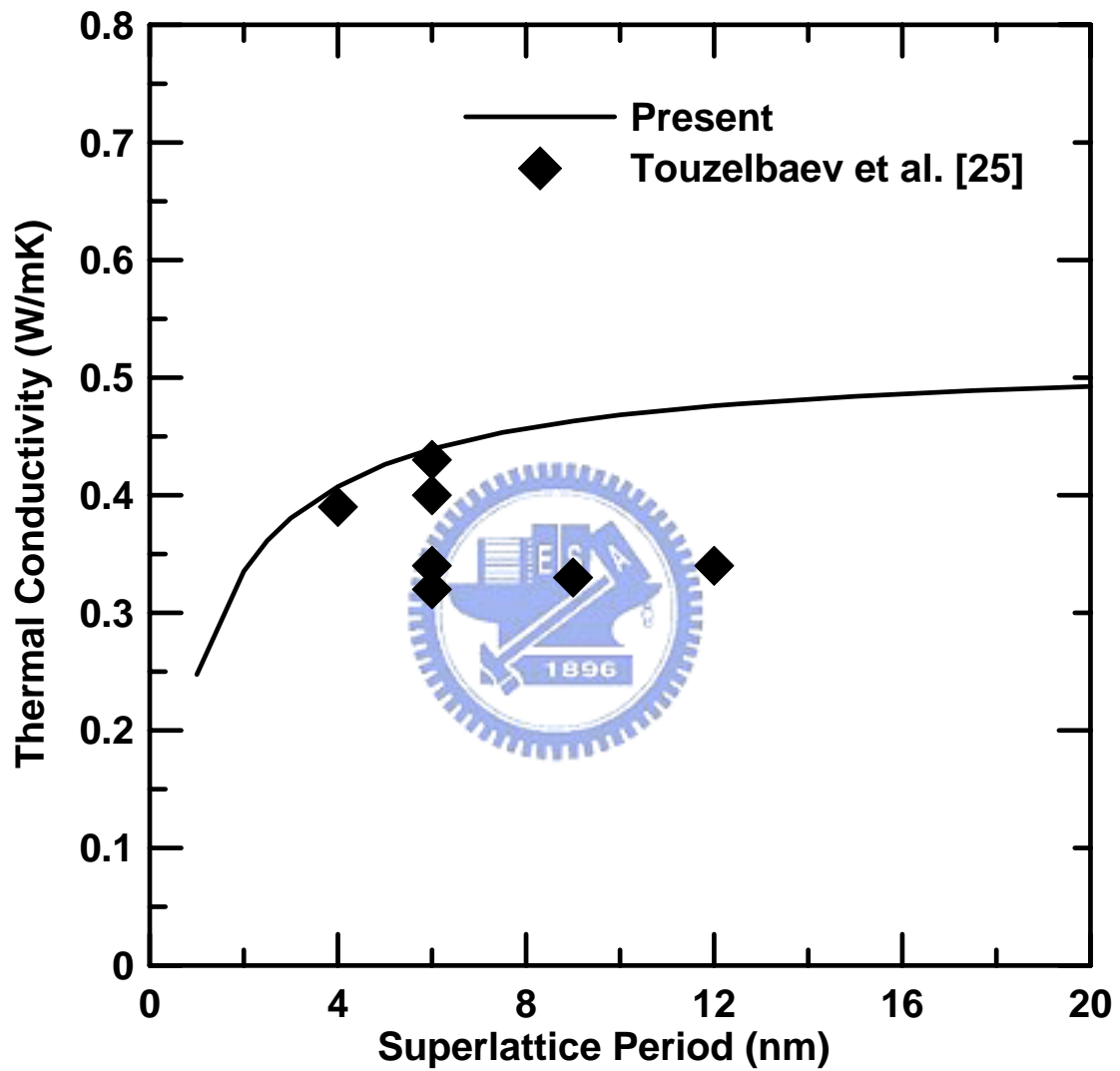


圖 4-24 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的 SL，比較室溫下 50 個 periods 的 SL，其 SL 的 period 厚度和熱傳導係數之關係，並與實驗值的比較

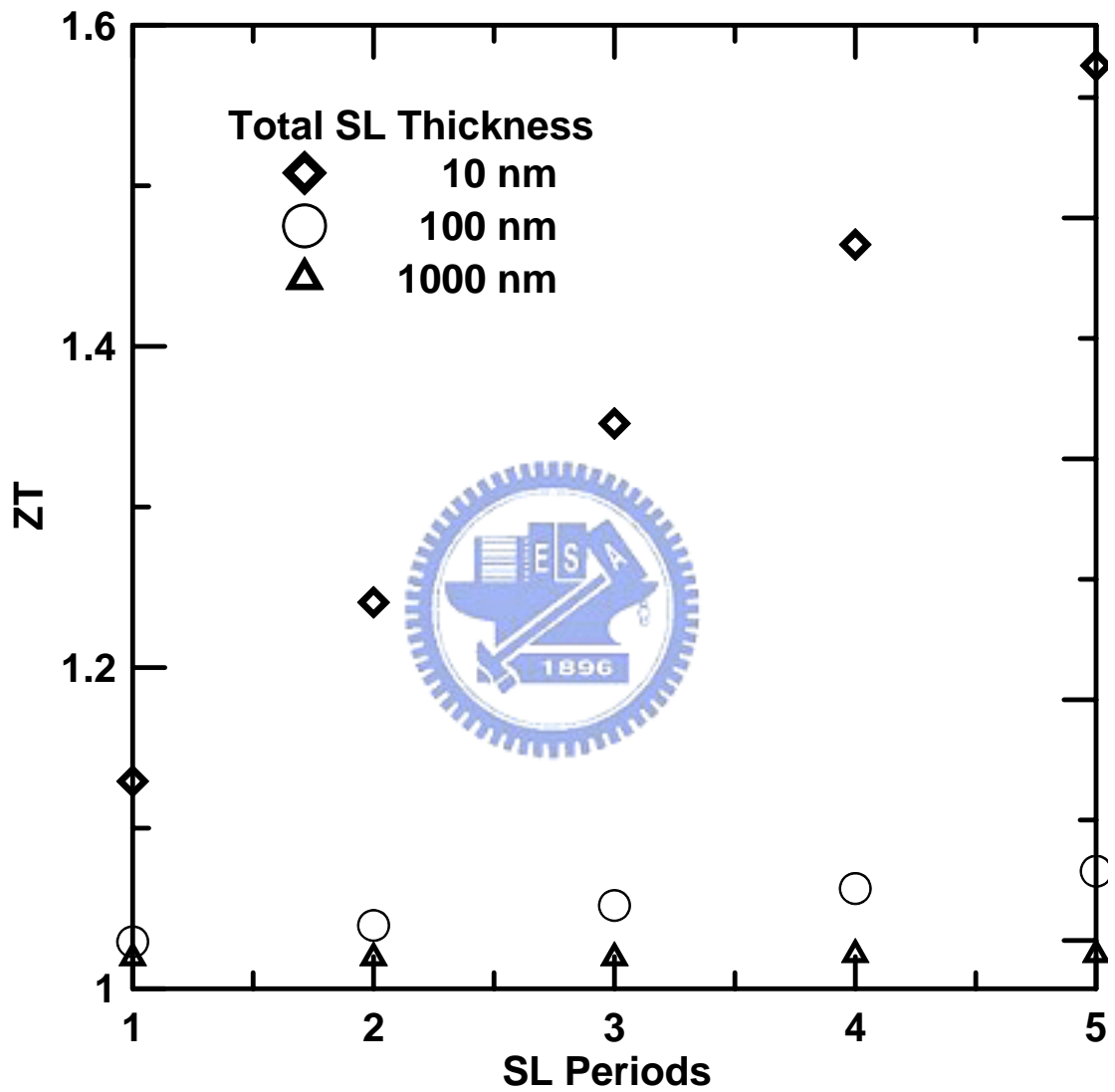


圖 4-25 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的 SL，比較 SL 總厚度為 10、100、1000nm，其 SL 的 period 數和 ZT 之關係圖

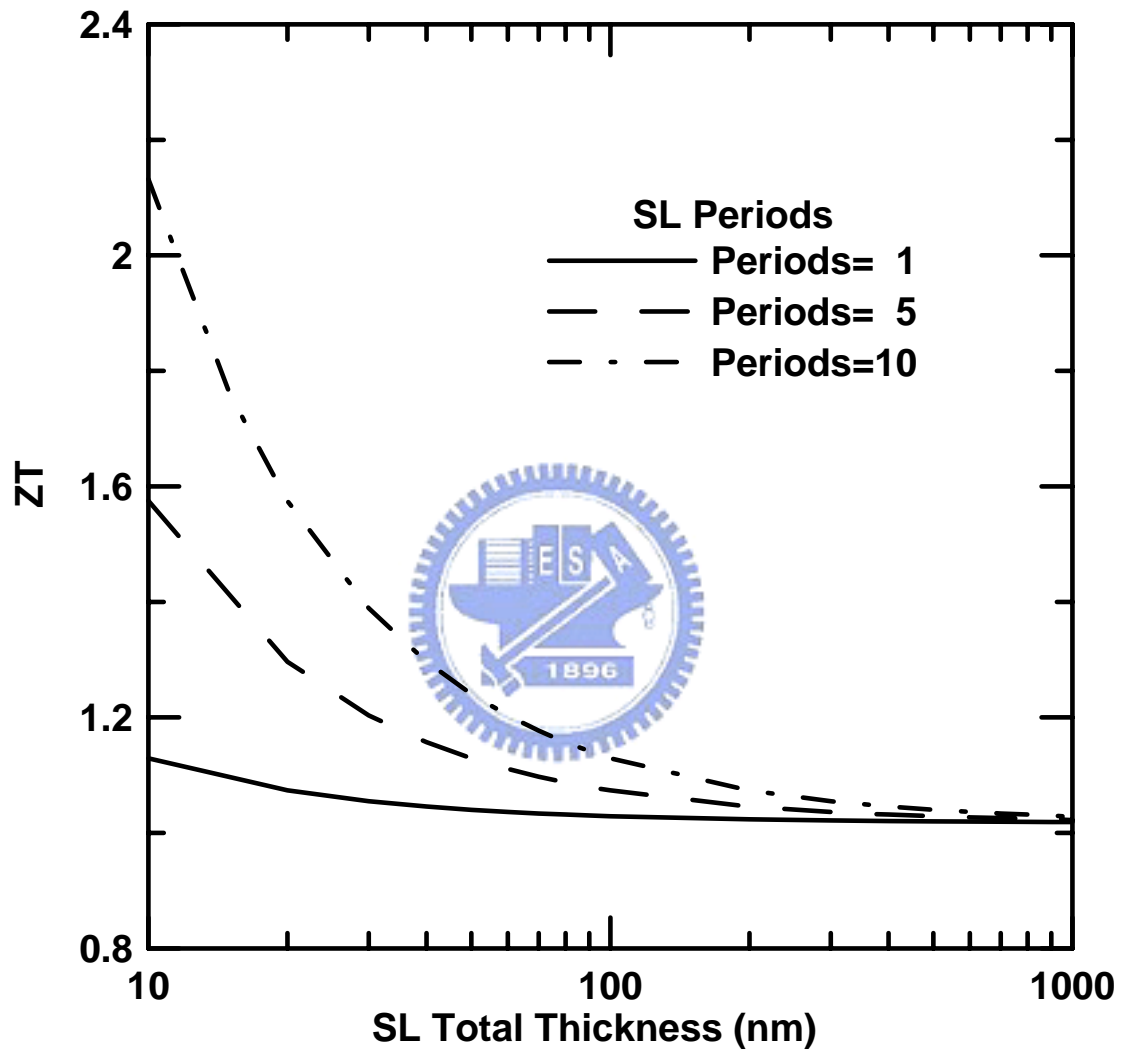


圖 4-26 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的 SL，比較 period 數為 1、5、10，其 SL 的總厚度和 ZT 之關係圖

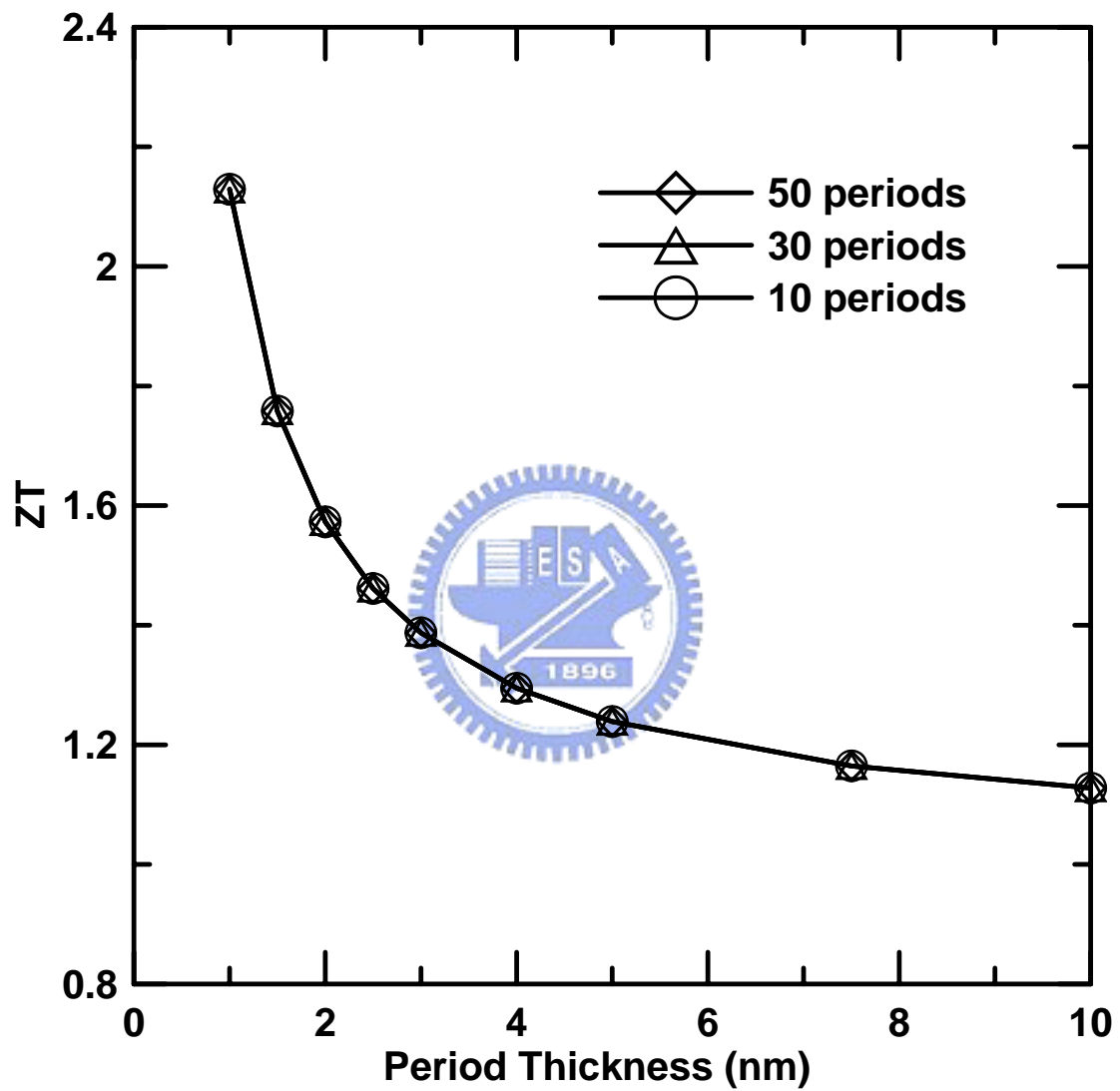


圖 4-27 在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 單層薄膜厚度比 5:5 的SL，比較 10、30、50 periods，其 SL 的 period 厚度和 ZT 之關係圖

## 五、結論與建議

熱電致冷器的冷卻性能和熱電材料的性質有絕對的關係，而熱電材料的熱電優值(thermoelectric figure-of-merit)是決定熱電致冷器性能好壞的重要指標，利用超晶格(superlattice)結構製成熱電材料是目前提升熱電優值的主要方向之一。超晶格的多層薄膜結構內部的熱傳現象已非傳統的傅立葉定律(Fourier Law)所可以探討，本文是用聲子輻射熱傳方程式(EPRT)來分析在超晶格多層薄膜的結構內部的熱傳現象，計算出等效熱傳導係數，進而計算超晶格結構的熱電材料之熱電優值，探討超晶格內部薄膜層數的多寡和薄膜厚度的改變對整個熱電材料之熱電優值的影響，希望可以作為製作超晶格結構熱電材料時的一個參考依據。

本文綜合上一章的結果，得到下面幾點結論：

1. 用兩種熱傳導係數的 bulk 值不同材料作成的 SL，當兩種材料鍍的薄膜厚度不同時，在 SL 總厚度還很厚的情況下，還可以明顯看出各自熱傳導係數 bulk 值的影響，但是當 SL 總厚度很薄的情況下，因為尺寸效應使得等效熱傳導係數降低，因此兩種材料薄膜厚度不同使得等效熱傳導係數不同的影響就會減少。
2. 尺寸效應使得熱傳導係數降低主要發生在當每一層薄膜的厚度接近材料的平均自由路徑時才會比較明顯，而當每層薄膜的厚度遠大於或遠小於材料的平均自由路徑時，熱傳導係數因尺寸效應降低的現象就不太明顯了。
3. 當 SL 每一層薄膜的厚度遠大於或遠小於材料的平均自由路徑時，等效熱傳導係數僅會因為層數增加而呈現線性的小幅下降的趨勢。
4. 在 SL 層數固定下，SL 總厚度或是每一層薄膜厚度的改變並不會

對界面熱阻的大小造成影響。

5. 當 SL 層數固定下，SL 總厚度越小時，界面熱阻對 SL 總熱阻的影響就會更明顯，顯示出當薄膜厚度越小，界面熱阻的影響就更顯著。
6. 製作 SL 時，每一層薄膜的厚度大小就決定了整個 SL 等效熱傳導係數的大小，並不會因為鍍的層數越多而改變熱傳導係數，對熱電優值的影響也就不明顯。
7. 不管 SL 每一層薄膜厚度多大，界面熱阻的大小只會和層數的多寡呈線性的分佈。
8. 對於  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的 SL 來說，在 SL 總厚度固定下，SL 會因為層數越多，其熱電優值呈線性的上升，而且總厚度越薄上升的趨勢越顯著，代表製作 SL 時，SL 總厚度越小對熱電優值的提升才有明顯的助益。
9. 對於  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的 SL 來說，在 SL 的層數固定下，SL 會因為總厚度越薄，其熱電優值會更有明顯的上升，而上升的幅度會和每一層薄膜的厚度是否接近材料的平均自由路徑有關。

對於未來朝此方向研究，有下列幾點建議：

1. 目前除了一維平板的 SL 結構外，有人提出利用奈米線(nanowire)來製作 SL 對熱電優值也會有明顯的提升，可以配合圓柱座標系統的方程式和多層結構下去探討。
2. 本文僅考慮 SL 的熱傳導係數變化對熱電優值的影響，而沒有考慮尺寸效應和界面對電導率(electrical conductivity)的影響，未來可進一步分析電子傳輸的現象計算電導率，配合本文對熱傳導係數的分析，更精確的分析界面和尺寸效應對熱電優值。

## 參考文獻

1. Riffat, S. B. and Ma, X., “Thermoelectrics: A Review of Present and Potential applications,” Applied Thermal Engineering, Vol. 23, pp. 913-935, 2003.
2. Goldsmid, H. J., Semiconductors and Semimetals, Vol. 69, pp. 1-24, 2001.
3. Tien, C. L. and Chen, G., “Challenges in Microscale Conductive and Radiative Heat Transfer,” ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 116, pp. 799-807, 1994.
4. Mahan, G. D., “Thermionic Refrigeration,” Journal of Applied Physics, Vol. 76, pp. 4362-4366, 1994.
5. Mahan, G. D. and Woods, L. M., “Multilayer Thermionic Refrigeration,” Physical Review Letters, Vol. 80, pp. 4016-4019, 1998.
6. Mahan, G. D., Sofo, J. O. and Bartkowiak, M., “Multilayer Thermionic Refrigerator and Generator,” Journal of Applied Physics, Vol. 83, pp. 4683-4689, 1998.
7. Majumdar, A., “Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films,” ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 115, pp. 7-16, 1993.
8. Joshi, A. A. and Majumdar, A., “Transient Ballistic and Diffusive Phonon Heat Transport in Thin Films,” Journal of Applied Physics, Vol. 74, pp. 31-39, 1993.
9. Nolas, G. S. and Goldsmid, H. J., “A Comparison of Projected Thermoelectric and Thermionic Refrigerators,” Journal of Applied Physics, Vol. 85, pp. 4066-4070, 1999.

10. Ulrich, M. D., Barnes, P. A. and Vining, C. B., "Comparison of Solid-State Thermionic Refrigeration with Thermoelectric Refrigeration," *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, pp. 1625-1631, 2001.
11. Shakouri, A., LaBounty, C., Piprek, J., Abraham, P. and Bowers, J. E., "Thermionic Emission Cooling in Single Barrier Heterostructures," *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 88-89, 1999.
12. Shakouri, A. and Bowers, J. E., "Heterostructure Integrated Thermionic Coolers," *Applied Physics Letters*, Vol. 71, pp. 1234-1236, 1997.
13. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sun, X., Zhang, Z., Cronin, S. B. and Koga, T., "Low-Dimensional Thermoelectric Materials," *Physics of the Solid State*, Vol. 41, pp. 679-682, 1999.
14. Chen, G., Dames, C., Harris, T., Borca-Tasiuc, D., Yang, R. G., Yang, B., Liu, W. L., Song, D. and Takashiri, M., "Thermal Conductivity Reduction Mechanisms in Superlattices," 22<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics, pp. 336-341, 2003.
15. Simkin, M. V. and Mahan, G. D., "Minimum Thermal Conductivity of Superlattices," *Physical Review Letters*, Vol. 84, pp. 927-930, 2000.
16. Liu, J. L., Khitun, A., Wang, K. L., Liu, W. L., Chen, G., Xie, Q. H. and Thomas, S. G., "Cross-plane Thermal conductivity of Self-assembled Ge Quantum Dot Superlattices," *Physical Review B*, Vol. 67, pp. 1653331-1653336, 2003.
17. Augustine, S., Ravi, J., Ampili S, Rasheed, T. M. A., Nair, K. P. R., Endo, T. and Mathai, E., "Effect of Te Doping and Electron Irradiation on Thermal Diffusivity of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Films by Photo-thermal



- Technique,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, pp. 994-1000, 2003.
18. Fan, X., Zeng, G., LaBounty, C., Bowers, J. E., Croke, E., Ahn, C. C., Huxtable, S., Majumdar, A. and Shakouri, A., “SiGeC/Si Superlattice Microcoolers,” *Applied Physics Letters*, Vol. 78, pp. 1580-1582, 2001.
19. Lee, S. -M., Cahill, D. G. and Venkatasubramanian, R., “Thermal Conductivity of Si-Ge Superlattice,” *Applied Physics Letters*, Vol. 70, pp. 2957-2959, 1997.
20. Yang, B., Liu, W. L., Liu, J. L., Wang, K. L. and Chen, G., “Measurements of Anisotropic Thermoelectric Properties in Superlattices,” *Applied Physics Letters*, Vol. 81, pp. 3588-3590, 2002.
21. Yang, B., Liu, J. L., Wang, K. L. and Chen, G., “Simultaneous Measurements of Seebeck Coefficient and Thermal Conductivity Across Superlattice,” *Applied Physics Letters*, Vol. 80, pp. 1758-1760, 2002.
22. Huxtable, S. T., Abramson, A. R., Tien, C. L., Majumdar, A., LaBounty, C., Fan, X., Zeng, G., Bowers, J. E., Shakouri, A. and Croke, E. T., “Thermal Conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe Superlattices,” *Applied Physics Letters*, Vol. 80, pp. 1737-1739, 2002.
23. Zhang, J., Anderson, N. G. and Lau, K. M., “AlGaAs Superlattice Microcoolers,” *Applied Physics Letters*, Vol. 83, pp. 374-376, 2003.
24. Venkatasubramanian, R., Colpitts, T., Watko, E., Lamvik, M. and El-Masry, N., “MOCVD of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Their Superlattice Structure for Thin-film Thermoelectric Applications,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 170, pp. 817-821, 1997.
25. Touzelbaev, M. N., Zhou, P., Venkatasubramanian, R. and Goodsen, K.

- E., "Thermal Characterization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Superlattices," *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, pp. 763-767, 2001.
26. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. and O'Quinn, B., "Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit," *Nature*, Vol. 413, pp. 597-602, 2001.
27. Sales, B. C., "Smaller Is Cooler," *Science*, Vol. 295, pp. 1248-1249, 2002.
28. Chen, G., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Fleurial, J. -P. and Caillat, T., "Recent Developments in Thermoelectric Materials," *International Materials Reviews*, Vol. 48, pp. 45-66, 2003.
29. DiSalvo, F. J., "Thermoelectric Cooling and Power Generation," *Science*, Vol. 285, pp. 703-706, 1999.
30. Mahan, G., Sales, B. and Sharp, J., "Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem," *Physics Today*, Vol. 50, pp. 42-47, 1997.
31. Little, W. A., "The Transport of Heat Between Dissimilar Solids at Low Temperature," *Can. J. Phys.*, Vol. 37, pp. 334-349, 1959.
32. Swartz, E. T., "Solid-Solid Thermal Boundary Resistance," Ph. D. thesis, Cornell University, 1987.
33. Swartz, E. T. and Pohl, R. O., "Thermal Boundary Resistance," *Reviews of Modern Physics*, Vol. 61, pp. 605-668, 1989.
34. Phelan, P. E., "Application of Diffuse Mismatch Theory to the Prediction of Thermal Boundary Resistance in Thin-Film High- $T_C$  Superconductors," *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 120, pp. 37-43, 1998.
35. Bellis, L. D. and Phelan, P. E., "Variation of Acoustic and Diffuse

- Mismatch Models in Predicting Thermal-Boundary Resistance,”  
Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 14, pp. 144-150,  
2000.
36. Kelkar, M., Phelan, P. E. and Gu, B., “Thermal Boundary Resistance  
for Thin-Film High- $T_c$  Superconductors at Varying Interfacial  
Temperature Drops,” International Journal of Heat and Mass Transfer,  
Vol. 40, pp. 2637-2645, 1997.
37. Prasher, R. S. and Phelan, P. E., “Review of Thermal Boundary  
Resistance of High-Temperature Superconductors,” Journal of  
Superconductivity, Vol. 10, pp. 473-484, 1997.
38. Prasher, R. S. and Phelan, P. E., “A Scattering-Mediated Acoustic  
Mismatch Model for the Prediction of Thermal Boundary Resistance,”  
ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 123, pp. 105-112, 2001.
39. Stoner, R. J. and Maris, H. J., “Kapitza Conductance and Heat Flow  
Between Solids at Temperatures from 50 to 300K,” Physical Review B,  
Vol. 48, pp. 16373-16387, 1993.
40. Chen, G., “Thermal Conductivity and Ballistic-phonon Transport in  
the Cross-plane Direction of Superlattices,” Physical Review B, Vol.  
57, pp. 14985-14973, 1998.
41. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1986.
42. Modest, M. F., *Radiative Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York,  
1993.
43. Sgalari, G., Camera-Roda, G. and Santarelli, F., “Discrete Ordinate  
Method in the Analysis of Radiative Transfer in Photocatalytically  
Reacting Media,” Int. Comm. Heat Mass Transfer, Vol. 25, pp.  
651-660, 1998.

44. Kumar, S., Majumdar, A. and Tien, C. L., "The Differential-Discrete-Ordinate Method for Solutions of the Equation of Radiative Transfer," ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 112, pp. 424-429, 1990.
45. Yao, T., "Thermal Properties of GaAs/AlAs Superlattice," Applied Physics Letters, Vol. 51, pp. 1798-1800, 1987.
46. Yu, X. Y., Chen, G., Verma, A. and Smith, J. S., "Temperature Dependence of Thermophysical Properties of GaAs/AlAs Periodic Thin Film Structure," Applied Physics Letters, Vol. 67, pp. 3553-3556, 1995.
47. Wu, S. K., Wang, C. P. and Chu, H. S., "Size Effects of the Heat Transfer for a Two-Layer Concentric Circular Tube with Interface Thermal Resistance," Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers, (in press), 2004.
48. da Silva, L. W. and Kaviany, M., "Micro-thermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport," International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 47, pp. 2417-2435, 2004.