

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

脈衝雷射沉積高導電性之碲化鎵/碲週期排列奈
米複合結構於熱電轉換之應用

Pulsed laser deposition of periodically-aligned $\text{Ga}_2\text{Te}_3/\text{Te}$
nanocomposites with high electrical conductivity for
thermoelectric applications

研究生：江明修

指導教授：陳軍華 博士

中華民國一百一十一年九月

脈衝雷射沉積高導電性之碲化鎵/碲週期排列奈米複合結構於熱電轉換之應用

Pulsed laser deposition of periodically-aligned Ga₂Te₃/Te nanocomposites with high electrical conductivity for thermoelectric applications

研究生：江明修

Student: Ming-Hsiu CHANG

指導教授：陳軍華博士

Advisor: Chun-Hua CHEN, Ph.D.

國立交通大學

材料工程與科學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

September 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

脈衝雷射沉積高導電性之碲化鎵/碲週期排列奈米複合結構於熱電 轉換之應用

學生：江明修

指導教授：陳軍華 博士

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

摘要

碲化鎵(Ga_2Te_3)是具有閃鋅礦結構之 III-VI 族半導體材料，為了維持閃鋅礦(Zinc blende)結構中陰陽離子之劑量比，故在碲化鎵晶粒中存在大量週期性排列之二維空孔平面(2-dimensional vacancy planes)，其可有效散射聲子，大幅降低材料之熱傳導係數(κ)。此外，從歷年來僅有之少數熱電研究中發現，碲化鎵奈米結構塊材之常溫席貝克(Seebeck)係數($\sim 800 \mu\text{VK}^{-1}$)遠高於廣為研究之碲化鉍材料($\sim 200 \mu\text{VK}^{-1}$)，由此吾人推估其為極具發展潛力之熱電材料系統。然而，從目前文獻可知，碲化鎵各式材料之導電率由於空孔平面大量存在而始終偏低，導致其熱電優值(Thermoelectric figure of merit, ZT)仍遠低於可應用之基本要求($ZT \sim 1$)。

奈米化工程被視為是可以有效提升 ZT 值的方法之一，這是由於材料奈米化後，新生成之表面或介面能大幅降低熱傳導係數，同時理論已證明，奈米尺寸引發之量子侷限效應(Quantum confinement)將有助於 Seebeck 係數之提升。除上述奈米工程概念之外，

在本研究中，更進一步導入奈米複合結構之全新概念，藉由導電性第二相的析出，對奈米結構之介面進行修飾，進而提高導電率，甚至，改變第二相之介面析出含量，將有機會控制奈米複合結構之 Seebeck 係數，從而達到提升 ZT 值之目標。

本研究利用脈衝雷射沉積技術，於常溫下將碲化鎵奈米粒子(Nanoparticles)薄膜沉積於 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 之 SiO_2/Si 絕緣基板上，再透過後續退火處理，可以在碲化鎵奈米粒子薄膜之介面析出第二相(碲)，形成週期性排列之碲化鎵/碲奈米複合結構。藉由退火溫度及時間之精準控制，在主相碲化鎵之奈米區塊間隔中，可獲得點對點單晶橋樑($200 \text{ }^\circ\text{C}$)、完整填充($225 \text{ }^\circ\text{C}$)及部分填充($250 \text{ }^\circ\text{C}$)單晶河流等第二相網絡狀形貌，這些導電性奈米結構析出物可作為導電載子之新通道，使得遷移率大幅提升，結果發現與碲化鎵單晶材料 ($\sim 28 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)相當。另外，載子濃度($\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)亦較碲化鎵單晶材料高出約 5 個數量級，因此常溫導電率最高可提升至 177.7 Sm^{-1} ，從而使得功率因子達 $19.6 \mu\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，約是 2008 年所發表最佳功率因子（碲化鎵奈米結構塊材）之 87 倍。

關鍵字：熱電材料、脈衝雷射沉積法、奈米複合結構薄膜、碲化鎵、碲

Pulsed laser deposition of periodically-aligned Ga₂Te₃/Te nanocomposites with high electrical conductivity for thermoelectric applications

Student: Ming-Hsiu CHANG

Advisor: Chun-Hua CHEN, Ph.D.

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

摘要

ABSTRACT

Gallium telluride (Ga₂Te₃), one of the typical A₂^{III}B₃^{VI} semiconductors, has a crystal structure of zinc blende (ZnS). To keep the stoichiometry of the Ga³⁺ and Te²⁻ in the zinc blende structure, a large number of periodically assembled two-dimensional vacancy planes spontaneously form, which could greatly scatter the phonons and thus effectively decrease the thermal conductivity (κ). In addition, the Seebeck coefficient of Ga₂Te₃ found from the very few thermoelectric data available can reach a very high level of $\sim 800 \mu\text{VK}^{-1}$, which is four times higher than that of the well-studied bismuth telluride (Bi₂Te₃, $\sim 200 \mu\text{VK}^{-1}$). As a conclusion, it is reasonable to believe that Ga₂Te₃ should be a very promising thermoelectric material system not only for the fundamental researches but also for the practical applications for the next generation. However, according to the relevant studies, the electrical conductivity of all kinds of Ga₂Te₃ structures is rather low probably due to the great presence of the 2D vacancy planes, which also leads extremely low values of thermoelectric figure of merit (ZT).

Nanostructuring is recognized as one of the most effective strategies for improving the

ZT values since not only could the largely created surfaces or interfaces inhibit the thermal conductivity but the Seebeck coefficient could be improved through the induced quantum confinement. In this work, in addition to the above mentioned concepts, we introduce a completely new concept, that is, the nanocomposites for fundamentally resolving the problem of interface resistance. By precipitating the conductive second phase, each separated nano-domains of the main phase can be well linked by point-to-point or face-to-face approaches. By changing the amount of precipitations, we could further control the Seebeck coefficient of the nanocomposites to achieve the goal of ZT enhancements.

In this work, by using the pulsed laser deposition (PLD) technique, the Ga₂Te₃ nanoparticles were deposited on the insulated SiO₂/Si substrates (1.5×1.5 cm²). Through the post annealing, the Te second phase could precipitate between the Ga₂Te₃ nano-domains and thus formed unusual periodically-aligned Ga₂Te₃/Te nanocomposites. By precisely controlling the annealing temperature and time, the morphology of the Te second phase varies from the point-to-point single-crystal bridge (200 °C) to fully (225 °C) or partially (250 °C) filled river-like nanostructures for providing brand-new pathways for carriers. As a result, the carrier mobility is greatly improved and is comparable to the value found from the single crystalline Ga₂Te₃ (~28 cm²V⁻¹s⁻¹). Interestingly, the carrier concentration (~3×10¹⁷ cm⁻³) also dramatically increases up to 5 orders compared to that of the single crystalline Ga₂Te₃. The present Ga₂Te₃/Te nanocomposites show an extremely high electrical conductivity of 177.7 Sm⁻¹ at room temperature. The obtained power factor of 19.6 μWm⁻¹K⁻² is about 87 times higher than that of the best value been reported up to date.

Keywords: thermoelectric material, pulsed laser deposition, nanocomposite thin film, Gallium telluride, Tellurium

誌 謝

從第一次打開實驗室門口，初見到盈婷、修誠還有大學長相宇到現在，時間也匆匆走過快兩年，兩年的時間不算短，中間亦有過許多事。剛開始找尋論文題目時，那根本是瘋狂撞牆，沒有方向，感謝芳卿學姊在一開始的經驗分享，那在工六 711 室妳一邊訝於我的振作...一邊為我指出研究方向，我想，現在如果能有些什麼成果，要感謝你開啟的第一扇窗；怡真，這個從我們碩一剛進來就一直為大家操心打算的貼心學姊，常常想著要提醒大家哪些事情該做了，光是看到我桌上三張，拔刺桌上兩張，內容都是 SEM6500 而且筆跡一致的便利貼，就知道怡真在為我們規劃未來的路上有多麼強烈的執著...；而且實驗室的好多人，原來某種程度上，都有一項共同喜好阿，就是唱歌~，像是高音王子陳宗漢、陽光宅男柯拔刺、抒情系盈婷還有自認為走陳綺貞路線的怡真..... 雅婷則是專唱韓文歌曲。

我是熱電組的，與我同組的拔刺做事情又快又準，感謝他總是走在前頭，提醒我該做與不該做，而那些一同完成的國科會計畫、熱像儀結案、工研院 Seebeck 係數量測、每天操作一次的雷射機台，我們曾有爭執，也有過歡笑，只是那天工研院實驗結束後，我們偷跑去北埔玩被拍下的超速罰單...你難道就不該分攤一半嗎.....。熱電組的博班學長修誠，我剛開始的過於打混還有有點散漫的個性，老是讓你不高興，實在是很不好意思，到如今多次自我檢討後，已有改進許多拉，感謝你在實驗與論文上的指導，不過對我來說最重要的還是，感謝你在人生道路上修正了我一些應有的正確觀念。

兩年的時間不算短，中間亦有過許多事，感謝實驗室的大家、和尚、強哥、小祿、支支、老大還有家人們的陪伴與幫忙，這段路終要告一段落，無論是在身旁或是遠方，願我們能繼續走過下段路程。

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	V
目 錄	VI
圖目錄	VIII
表目錄	XII
一、 前言	1
二、 文獻回顧	3
2.1 熱電原理	3
2.1.1 Seebeck 效應	5
2.1.2 Peltier 效應	6
2.1.3 Thomson 效應	7
2.2 熱電材料發展簡介及分類	8
2.3 新型熱電材料的研究與進展	11
2.3.1 電子晶體-聲子玻璃(PEGC)	11
2.3.2 Half-Heusler 合金	12
2.3.3 超晶格結構熱電材料(Superlattice)	13
2.3.4 奈米複合結構材料(Nanocomposite)	14
2.4 碲化鎵的研究與簡介	15
2.5 碲的研究與簡介	18
三、 實驗方法與步驟	20
3.1 沉積薄膜之製程步驟與參數	21
3.2 製程設備與材料	22
3.3 分析儀器與量測方法	23

四、 結果與討論	26
4.1 碲化鎵粉末之結構分析	26
4.2 碲化鎵/碲週期排列奈米複合結構之結構分析	27
4.2.1 碲化鎵奈米薄膜之結構分析	27
4.2.2 三小時退火薄膜之結構分析	29
4.2.3 十二小時退火薄膜之結構分析	37
4.2.4 穿透式電子顯微技術分析	44
4.2.4.1 25 °C 沉積薄膜之 TEM 分析	44
4.2.4.2 三小時 225 °C 退火薄膜之 TEM 分析	45
4.2.4.3 三小時 250 °C 退火薄膜之 TEM 分析	47
4.2.4.4 十二小時 225 °C 退火薄膜之 TEM 分析	49
4.3 析出物碲之成長機制	51
4.4 碲化鎵/碲週期排列奈米複合結構之熱電性質討論	54
4.4.1 退火薄膜之導電率分析	54
4.4.2 退火薄膜之 Seebeck 係數分析	59
4.4.3 退火薄膜之功率因子分析	62
五、 結論	63
參考文獻	64

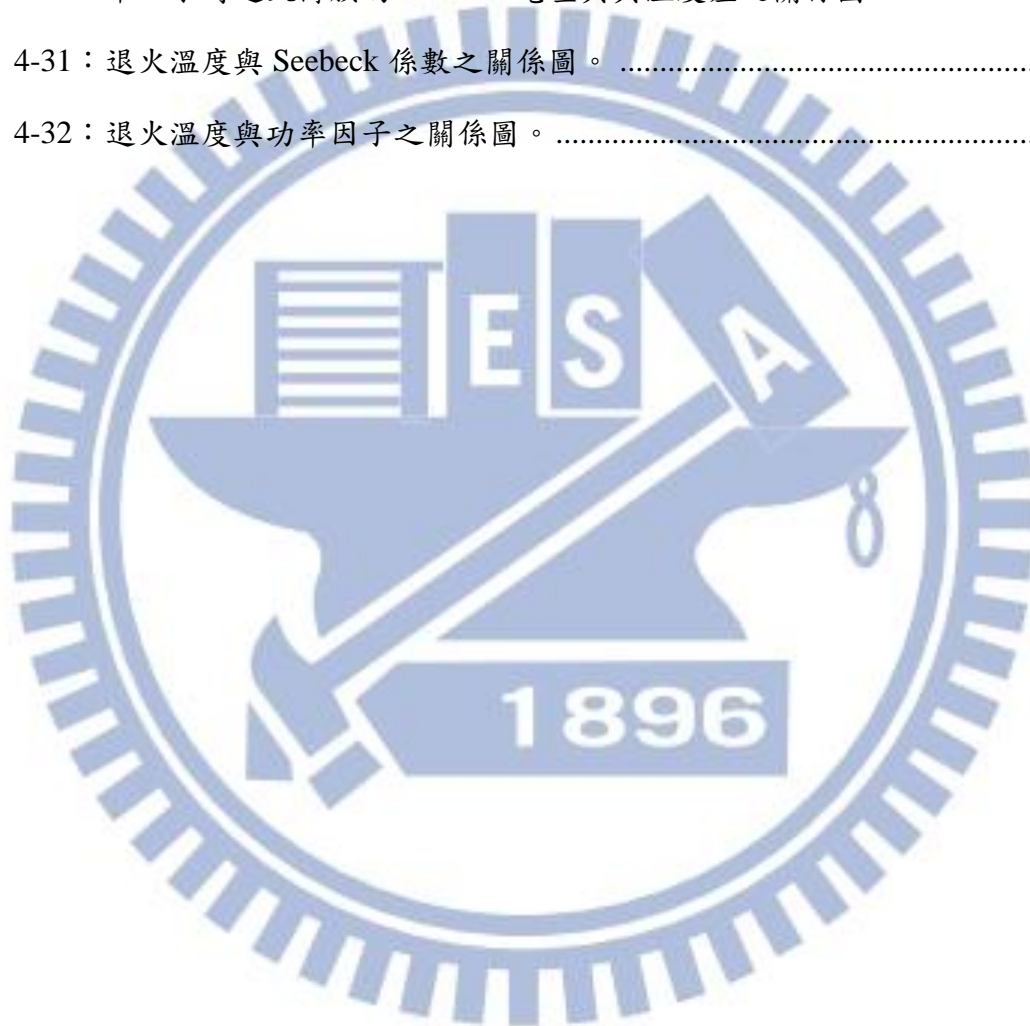
圖目錄

圖 2-1	: Seebeck 效應示意圖。	5
圖 2-2	: Peltier 效應示意圖。	6
圖 2-3	: Thomson 效應示意圖。	7
圖 2-4	: 碲化鉍之 Seebeck 係數與碲含量關係圖。[1]	8
圖 2-5	: $\text{Ag}_n\text{Pb}_m\text{Sb}_n\text{Te}_{2n+m}$ 晶體結構示意圖。[7]	9
圖 2-6	: 能源轉換效率與熱端溫度之關係圖(冷端溫度均為 300K)。[10]	10
圖 2-7	: Skutterudite 晶體結構示意圖。[10]	11
圖 2-8	: Harf-Heusler 晶體結構示意圖。[10]	12
圖 2-9	: 超晶格結構示意圖。	13
圖 2-10	: 隨機(random)形態奈米複合結構(a-e)和規則(ordered)形態奈米複合結構(f-j)在摻雜原子(doping atom)、奈米包含物(nano-inclusions)、晶界(grain boundaries)、晶粒形狀(grain shape)和空隙形貌(void morphology)之比較示意圖。[10]	14
圖 2-11	: 多晶碲化鎳奈米結構塊材之 X 光繞射圖譜。[27]	16
圖 2-12	: 多晶碲化鎳奈米結構塊材之(a)HR-TEM 影像(b)和(c)電子繞射圖案。[27]	16
圖 2-13	: 多晶碲化鎳奈米結構塊材之 HR-TEM 影像和電子繞射圖案(a)低溫退火試片(b)高溫退火試片。[28]	17
圖 2-14	: 碲薄膜在不同膜厚下, Seebeck 係數與溫度倒數之關係圖。[47]	19
圖 3-1	: 實驗流程圖。	20
圖 3-2	: 脈衝雷射沉積設備示意圖。	21
圖 3-3	: 脈衝雷射沉積系統。	22
圖 3-4	: 霍爾量測系統。	23
圖 3-5	: 霍爾量測系統介面。	23

圖 4-1	：碲化鎵粉末之 X 光繞射圖譜。	26
圖 4-2	：25 °C 沉積薄膜之 EDX 圖譜及組成分析。	27
圖 4-3	：25 °C 沉積薄膜之 X 光繞射圖譜。	28
圖 4-4	：25 °C 沉積薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	28
圖 4-5	：三小時退火薄膜之 X 光繞射圖譜。	29
圖 4-6	：三小時 150 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	31
圖 4-7	：三小時 175 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	32
圖 4-8	：三小時 200 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	32
圖 4-9	：三小時 225 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	33
圖 4-10	：三小時 250 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	33
圖 4-11	：三小時 275 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	34
圖 4-12	：三小時 215 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	35
圖 4-13	：三小時(a)150 °C、(b)175 °C、(c)200 °C、(d)225 °C、(e)250 °C、(f)275 °C 退火薄膜之表面形貌圖。(g)-(l)分別為對應之截面形貌圖。	36
圖 4-14	：十二小時退火薄膜之 X 光繞射圖譜。	37
圖 4-15	：十二小時 150 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	39
圖 4-16	：十二小時 175 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)	

與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	40
圖 4-17：十二小時 200 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)	
與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	40
圖 4-18：十二小時 225 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)	
與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	41
圖 4-19：十二小時 250 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)	
與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	41
圖 4-20：十二小時 275 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)	
與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。	42
圖 4-21：25 °C 沉積薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) Mapping 分	
析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)高倍率 TEM	
影像及其擇區繞射圖譜與(f)EDX 圖譜。	44
圖 4-22：三小時 225 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) 線	
分析、(c)元素碲(Te) 線分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)與(f)分別為碲	
化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)為其對應之 EDX	
圖譜。	46
圖 4-23：三小時 250 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga)	
Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、	
(e)與(f)分別為碲化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)	
為其對應之 EDX 圖譜。	48
圖 4-24：十二小時 225 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga)	
Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、	
(e)與(f)分別為碲化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)	
為其對應之 EDX 圖譜。	50
圖 4-25：三小時退火薄膜之結構示意圖(a)150 °C 退火薄膜、(b)175 °C 退火薄膜、	
(c)200 °C 退火薄膜、(d)225 °C 退火薄膜、(e)250 °C 退火薄膜與(f)275 °C	

退火薄膜。	53
圖 4-26：退火溫度與導電率之關係圖。	57
圖 4-27：退火溫度與遷移率之關係圖。	58
圖 4-28：退火溫度與載子濃度和遷移率之關係圖。	58
圖 4-29：三小時退火薄膜的 Seebeck 電壓與與溫度差之關係圖。	60
圖 4-30：十二小時退火薄膜的 Seebeck 電壓與與溫度差之關係圖。	60
圖 4-31：退火溫度與 Seebeck 係數之關係圖。	61
圖 4-32：退火溫度與功率因子之關係圖。	62



表目錄

表 1：退火溫度與時間之薄膜形貌整理。43



一、前言

熱電材料(Thermoelectric materials)是一種可以將熱能和電能直接轉換的材料，根據珀爾帖(Peltier)效應及席貝克(Seebeck)係數概念可分別應用於致冷晶片(Cooling devices)與發電機(Power generations)，不僅可以有效改善電子元件散熱問題，更可以藉由回收廢熱產生電能，符合現今綠色能源的概念，因此備受矚目。熱電材料的轉換效率取決於熱電優值(Figure of merit, ZT)的大小： $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ ，其中 σ 為導電率(Electrical conductivity)、 S 為 Seebeck 係數(Seebeck coefficient)、 T 為絕對溫度、 κ 為熱傳導係數(Thermal conductivity)。而 $S^2\sigma$ 則稱為功率因子(Power factor)。由於上述三種性質相互耦合的關係，所以目前商用的熱電材料(Bi_2Te_3)之 ZT 值大約為 1(~8%)，無法與傳統壓縮機的性能相比。

近年來，奈米化(Nanostructuring)被視為可大幅度提升熱電材料 ZT 值的有效方法之一，這是因為熱電材料奈米化將可大幅度增加表面及介面對聲子(Phonon)產生散射，更可透過降低熱電材料的尺度(Size)及維度(Dimension)，讓連續能階變成不連續能階，增加能階密度(Density of states)，使得 Seebeck 係數大幅度提升。此外，在奈米化的策略下，導入複合結構概念，不僅可以保持奈米化所產生的大量介面及表面，對聲子傳輸造成散射，更可以對介面進行修飾，降低載子在介面傳輸所受到的阻礙，甚至藉由第二相材料的選擇，來調控奈米複合結構的 Seebeck 係數，因此兩種概念的結合，預期將可更有彈性的調節熱電材料內部的三種相互關聯且耦合的關係，從而達到大幅度提升 ZT 值的目標。

碲化鎵(Ga_2Te_3)內部微結構擁有大量的二維空孔平面(2-dimensional vacancy planes)，形成自然的超晶格結構，可大幅度對聲子產生有效的散射，因此擁有可媲美 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格之熱傳導係數($\sim 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，且其常溫的 Seebeck 常數($\sim 800 \mu\text{VK}^{-1}$)遠大於 Bi_2Te_3 ($\sim 200 \mu\text{VK}^{-1}$)材料，因此備受矚目，然而受限於極低導電率($\sim 10^{-2}-10^0 \text{ Sm}^{-1}$)，所以其熱電轉換效率並不理想($ZT \sim 0.15$)。另外，碲(Te)材料本身亦具備高 Seebeck 係數($\sim 500 \mu\text{VK}^{-1}$)，以及良好的導電率($\sim 1064 \text{ Sm}^{-1}$)，亦被視為極具潛力的熱電材料，但受限於熱傳

導係數過高，其 ZT 值始終無法突破。因此，將兩種材料結合形成奈米複合結構，預期可以擁有比碲化鎩與碲材料更優異的熱電性質。

本研究先利用脈衝雷射沉積技術於常溫下製備尺寸為 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 的碲化鎩奈米粒子薄膜，然後透過後續退火處理，可在多晶的碲化鎩奈米粒子薄膜之介面析出單晶的第二相(碲)，形成週期性排列之碲化鎩/碲奈米複合結構薄膜，藉由退火時間與溫度的控制，設計出點對點單晶橋樑(200 °C)、完整填充(225 °C)及部分填充(250 °C)單晶河流等第二相網絡狀形貌。熱電量測結果顯示此週期性排列之碲化鎩/碲奈米複合結構薄膜的導電率大幅度的提升，且功率因子遠遠高於當前最佳功率因子（碲化鎩奈米結構塊材）。綜觀當前所發表的熱電相關研究，此新穎的週期性排列之奈米複合結構薄膜不僅第一次被開發出來，且碲化鎩與碲材料的搭配，展現出比單純的碲化鎩及碲更為優異的熱電性質，相信不僅對奈米科技發展有前瞻性的影響，對複合熱電材料的研究更是提供指標性的參考。

二、文獻回顧

2.1 熱電原理

早在十九世紀初，熱電現象便已被人們所發現。當兩種材料或半導體互相接觸且溫度不同時，便會產生熱電效應。熱電效應大致上可分成三大類：

(一) Seebeck 效應：

Seebeck 效應是描述當兩個不同種類材料接觸形成迴路，因為溫度不同而產生電流的熱電現象。西元 1821 年，德國科學家 Thomas Johann Seebeck 發現，兩種不同的金屬形成迴路，而他們的接觸點如有溫差，便會產生電流。又在金屬迴路旁置放一指南針，金屬迴路的溫度梯度會影響指針，使其產生偏移，推測原因，應該是溫度梯度所引發的直流電流，進而產生感應磁場，影響指針偏轉，而溫度梯度越大，引發的直流電流就越強，指針偏移的角度就越大。且 Seebeck 效應是可逆的，當溫度梯度相反時，電動勢方向也隨之反轉，但大小不變，探究其原因，Seebeck 效應是因為兩種金屬中所搭載電流的電子數不同，當兩金屬接觸時，電子的擴散效率亦不同，就像受到非靜電場的影響，造成電荷運動產生電動勢，而溫差越大影響也越大。

在金屬迴路中，若兩接合端有一溫差 ΔT ，在此線路中會產生電位差 $\Delta V = (V_{\text{cold}} - V_{\text{hot}})$ ， ΔV 稱為 Seebeck 電位，而每度溫差所產生之電位差定義為 Seebeck 係數， $S_{\text{ab}}(\text{V/K})$ ，其又可稱為熱電勢(Thermoelectric power)。Seebeck 係數代表此一材料熱能與電能的轉換能力，因此其為判斷材料熱電效率的重大指標之一。

(二) Peltier 效應：

Peltier 效應是 Seebeck 效應的衍生。在 Seebeck 效應被發現幾年後，西元 1834 年，法國的一位錶匠 Jean Charles Athanase Peltiery 觀察到將兩個不同種類金屬接觸且溫度一致，當外加一電流時，其相互的接觸點溫度會改變，產生放熱或

吸熱的效應。如此迴路是由 n 型和 p 型半導體構成，在接觸點，若電流由 n 型流向 p 型，則此接觸點會呈現吸熱反應；反之，若電流由 p 型流向 n 型，則此接觸點會放熱。而接觸點的熱量變化與通入的電流大小成正比，通入電流越強，接觸點熱量變化就越大。且 Peltier 效應亦是可逆的，若電流方向相反，則原本吸熱點將放熱，放熱點則轉為吸熱反應。

外加電流所產生或吸收的熱量稱為 Peltier 熱量， Q 。單位時間內，單位電流流經 n 型、p 型介面造成熱量改變，其關係可表示為 $Q=\pi_{np}J$ 。電流由 n 型流向 p 型時為吸收熱量，故取 π_{np} 為正， π_{np} 又稱作 Peltier 係數， J 則為電流。

(三) Thomson 效應：

湯姆生(Thomson)效應是由英國物理學家 Thomson 所發現。當電流通過一具有溫度梯度的導體或半導體時，此材料會發生吸熱或放熱的現象。材料本身具有溫度梯度時，其導電載子移動方向如果和溫度梯度相同，為放熱反應，如方向相反，則為吸熱反應。

2.1.1 Seebeck 效應

A 和 B 兩種導體串聯形成迴路，若其接觸的兩端點具有溫差，則可在迴路內量測到電位差及其引發的電流，如圖 2-1 所示，且此接觸的兩端點溫差會和其產生的電位差成正比關係：

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2-1-1)$$

其中 S 為 Seebeck 係數(Seebeck coefficient)，或稱之為熱電勢(Thermoelectric power)， ΔT 是 A、B 導體接觸的兩端點溫差， ΔV 則是溫差產生的電位差。此外，熱電偶(Thermocouple) 即是利用 Seebeck 效應製成，用來量測溫度的裝置，常見且耐用。

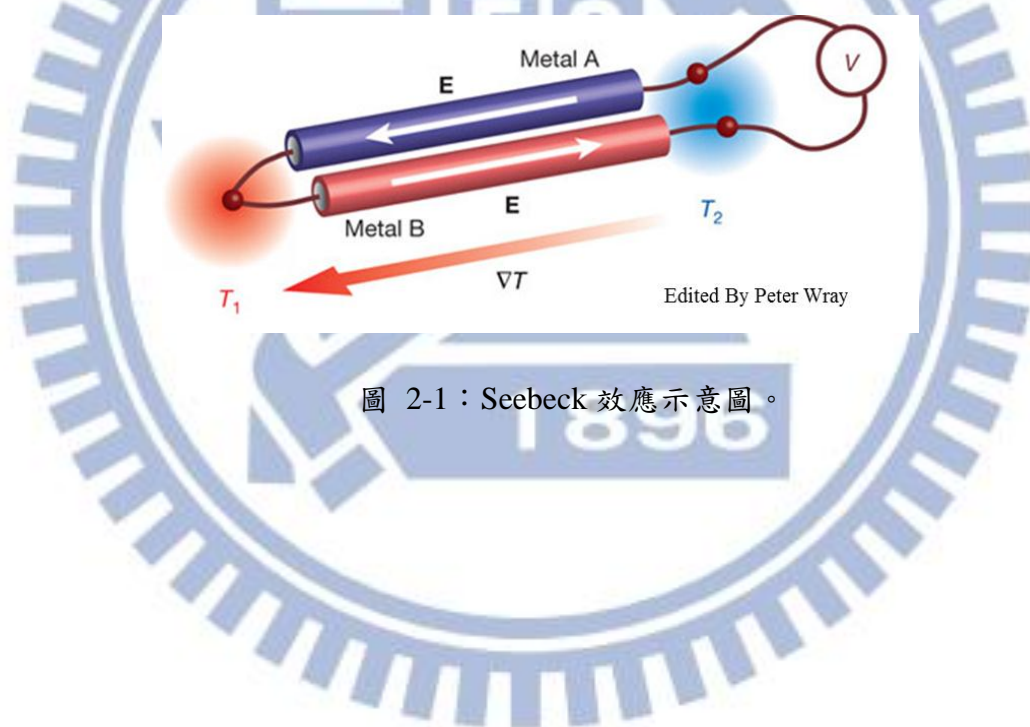


圖 2-1：Seebeck 效應示意圖。

2.1.2 Peltier 效應

A 和 B 兩種導體串聯形成迴路，若在迴路內施予一電位差，當電流通過 A、B 導體接觸的兩端點時，其一端會吸熱而另一端則產生放熱反應。如圖 2-2 所示，且此接觸的兩端點吸收或釋放的熱量正比於電流大小：

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

其中 π 為 Peltier 係數(Peltier coefficient)， Q 為總熱傳量， J 則為電流。Peltier 效應描述電流能夠製造高低溫差的物理現象，即為熱電致冷器(Thermoelectric cooler)的工作原理。

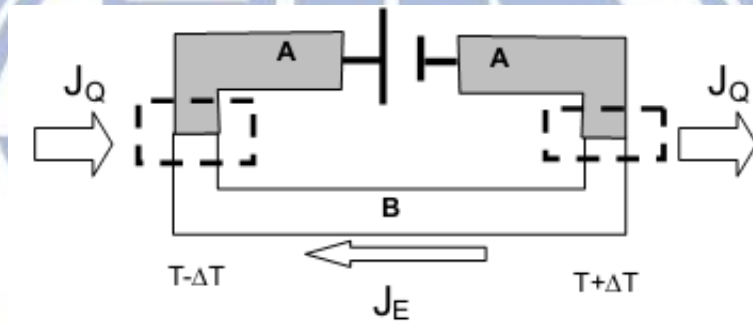


圖 2-2：Peltier 效應示意圖。

2.1.3 Thomson 效應

沿著導體邊緣欲回復原本溫度分布所需獲得或流出的熱量稱為 Thomson 熱量，若導線電流為 I ，而溫差是 dT ，則 Thomson 熱量傳遞速率為 μIdT ， μ 為 Thomson 係數：

$$\mu_A - \mu_B = -T \frac{d}{dT} (S_A - S_B) \quad (2-1-3)$$

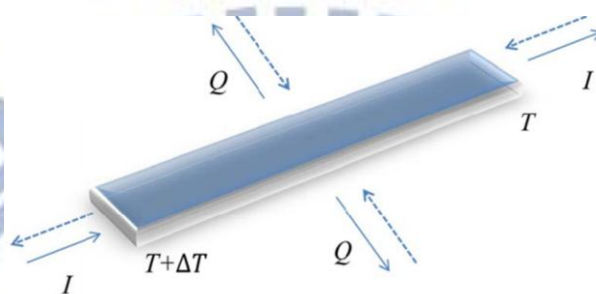


圖 2-3：Thomson 效應示意圖。

2.2 熱電材料發展簡介及分類

隨著全世界對熱電研究的日漸重視，熱電材料轉換效率屢有突破。一般而言，目前已被廣泛應用的熱電材料，可依據其操作溫度分為三類：

(一) 碲化鉍 Bi_2Te_3 (Bismuth Telluride) 及其合金：

碲化鉍化學性質穩定，且為常溫和低溫下表現最好的熱電材料，也是目前應用最廣泛的熱電材料之一。若摻雜鉛(Pb)、鎘(Cd)、錫(Sn)等元素可形成 p 型半導體材料，而過剩的碲(Te)或是摻雜碘(I)、溴(Br)、鋁(Al)、硒(Se)、鋰(Li)等元素，則使材料表現為 n 型。而碲化鉍的成分比例亦相當重要，碲佔據的百分比從 60% 到 65% 所表現出的熱電性質便不一樣。碲的含量較少，表現為 p 型；如若碲含量較多，則為 n 型，且 p 型和 n 型會因為組成比例的不同，導致其 Seebeck 係數也不一樣[1]。混和的晶粒尺寸對碲化鉍合金材料的熱電性質亦有影響[2]。

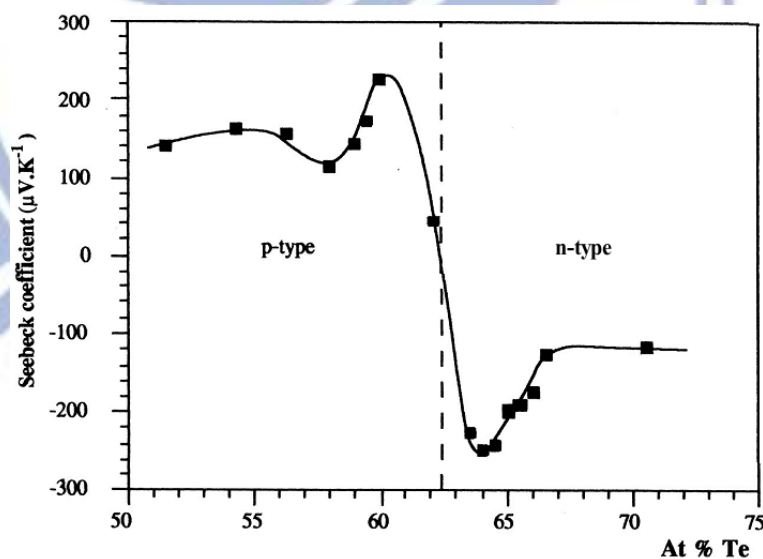


圖 2-4：碲化鉍之 Seebeck 係數與碲含量關係圖。[1]

(二) 碲化鉛 PbTe(Lead Telluride)及其合金：

碲化鉛是IV-VI族化合物，其鍵結屬於金屬鍵類型，且為氯化鈉晶體結構，故熔點較碲化鉍高，通常為中溫區使用的熱電材料。為提高碲化鉛的熱電優值，許多研究採用合金化的方法，主要是因為合金的形成在晶格結構裡引入了短程無序的存在，增加聲子散射的可能性，使得熱傳導係數大幅降低，例如 PbTe-PbSe 合金[3]、PbTe-SnTe 合金[4]等。近年來，對於碲化鉛合金的研究則是轉向於在固溶體中摻入其他種類的元素，像是在碲化鉛中摻入銻元素[5, 6]，也能有效提升熱電優值。但凡碲化鉛合金化後性能有所提升的溫度範圍，一般都在室溫附近，而碲化鉛材料的表現範圍卻在中高溫區，此一問題終在 2004 年，Hsu 等人取得了重大突破，他們在 Science 發表了具高熱電優值的 $Ag_nPb_mSb_nTe_{2n+m}$ 熱電材料[7]，此一材料在 800K 時熱電優值高達 2.1，相較於未摻雜的碲化鉛來說，有了極大的提升，且最為重要的是在中溫區 600K – 900K 的溫度範圍內，成功提升 $Ag_nPb_mSb_nTe_{2n+m}$ 的熱電優值，同時也高於所有已發表的塊狀熱電材料。

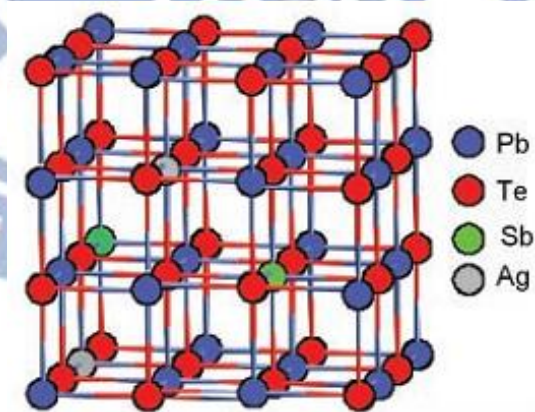


圖 2-5： $Ag_nPb_mSb_nTe_{2n+m}$ 晶體結構示意圖。[7]

(三) 矽鍺合金 SiGe(Silicon Germanium)：

矽鍺合金是目前發展較為成熟的一種高溫型熱電材料，適用於由放射線同位素供熱的熱電發電器。在 1977 年美國首次採用矽鍺合金製成的熱電發電器，作為太空探測器供電來源，此後美國 NASA 的太空計畫中，矽鍺合金就幾乎取代了碲化鉍合金[8]。

矽鍺合金是由矽和鍺兩種元素複合而成，元素矽及鍺的熱電功率因子均較大，但熱傳導係數亦偏高，都不能算是良好的熱電材料。當兩者形成合金後，因聲子散射的機會增加，降低了材料的熱傳導係數，雖同時遷移率的降低亦影響其導電率表現較差，但較大的 Seebeck 係數，使整體熱電優值得到提升。目前矽鍺合金的熱電優值，已可達到 1[9]。

圖 2-6 為能源轉換效率與熱端溫度之關係圖(冷端溫度均為 300K)。上述所討論不同操作溫度的熱電材料，可在圖中作一系列的比較與分析。

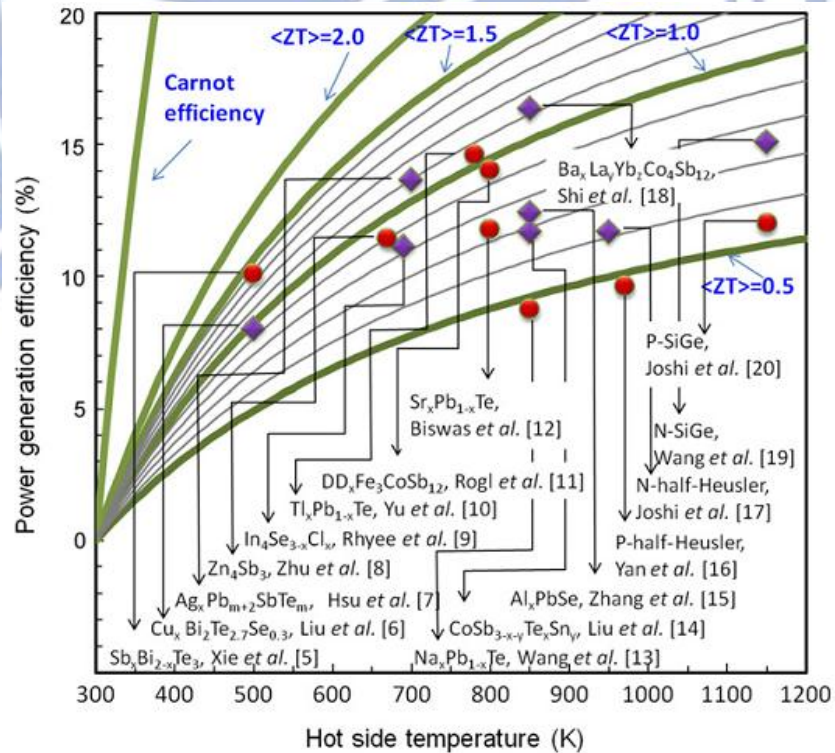


圖 2-6：能源轉換效率與熱端溫度之關係圖(冷端溫度均為 300K)。[10]

2.3 新型熱電材料的研究與進展

近年來由於材料合成及 X 光繞射技術的發展，便於研究化合物能帶和結構等參數，各種新型熱電材料層出不窮，但本質上來說，其研究方向大多是通過降低材料的熱傳導係數達到良好的熱電優值，以下我們列舉幾項具代表性的新型熱電材料。

2.3.1 電子晶體-聲子玻璃(PEGC)

西元 1979 年，Glen A. Slack 提出了一種新概念稱為“電子晶體-聲子玻璃”(a phonon glass and an electron single crystal)(PEGC)，就是導電如晶體，熱傳導似玻璃的材料[11]。Slack 認為此一材料其晶體結構中有一種結合力弱的“rattling”原子或分子，以較弱的束縛狀態存在於由原子構成的籠狀超大型孔隙中，被稱為振顫子，其可產生區域性的非簡諧極大震動，對於聲子有強烈的散射作用，使得熱傳導係數大幅下降，對導電率卻無太大影響。在某一特定溫度範圍內，熱傳導係數會受到振顫子濃度、振顫頻率等因素的影響，故調節這些參數便可達到所需的低熱傳導係數[12]。電子晶體-聲子玻璃材料最為典型的例子就是 Skutterudite 材料，Skutterudite 為 CoAs_3 礦物的名稱，俗名方鈷礦，其通式為 MX_3 (M 是金屬元素，如 Ir、Co、Rh、Fe 等；X 是 V 族元素，如 As、Sb、P 等)，由圖 2-7 中可看出，Skutterudite 具有非常複雜的立體結構，一個單位晶格內包含 8 個 MX_3 分子，共 32 個原子，其中還有兩個較大的籠狀孔隙[13]。

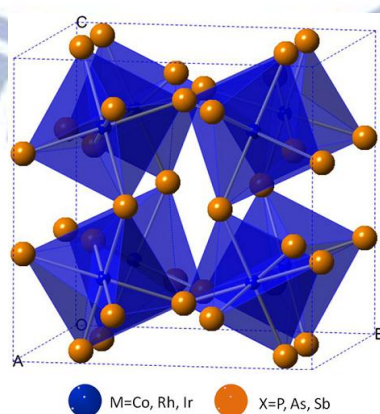


圖 2-7：Skutterudite 晶體結構示意圖。[10]

2.3.2 Harf–Heusler 合金

Harf–Heusler 化合物具有 ABX 型結構，由兩個互相穿插的面心立方和位於中心的簡單立方構成[14]，在過去幾十年間，大部分的研究投注在 p 型的 ACoSb(A 為 Ti、Zr 和 Hf)[15-19]，還有 n 型的 ANiSn(A 為 Ti、Zr 和 Hf)[20]。

這類化合物以及合金通常具有優良的導電性質，Seebeck 係數亦有不錯表現，室溫下可達 $400 \mu\text{VK}^{-1}$ [20]。而為了進一步改善 Harf–Heusler 合金的熱電性質，2000 年 Y. Xia 等人深入研究能帶相對較大的 ACoSb 類合金，發現在室溫下 TiCoSb 的 Seebeck 係數高達 $-500 \mu\text{VK}^{-1}$ ，若用 Pt 取代 Co，Seebeck 係數降為 $-100 \mu\text{VK}^{-1}$ ，如果是 Sn 取代 Sb，Seebeck 係數則轉為 $130 \mu\text{VK}^{-1}$ ，但導電率均上升一個次方，且室溫下的熱傳導係數僅 $3 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，此為目前在 Harf–Heusler 合金中可得的最低熱傳導係數[17]。

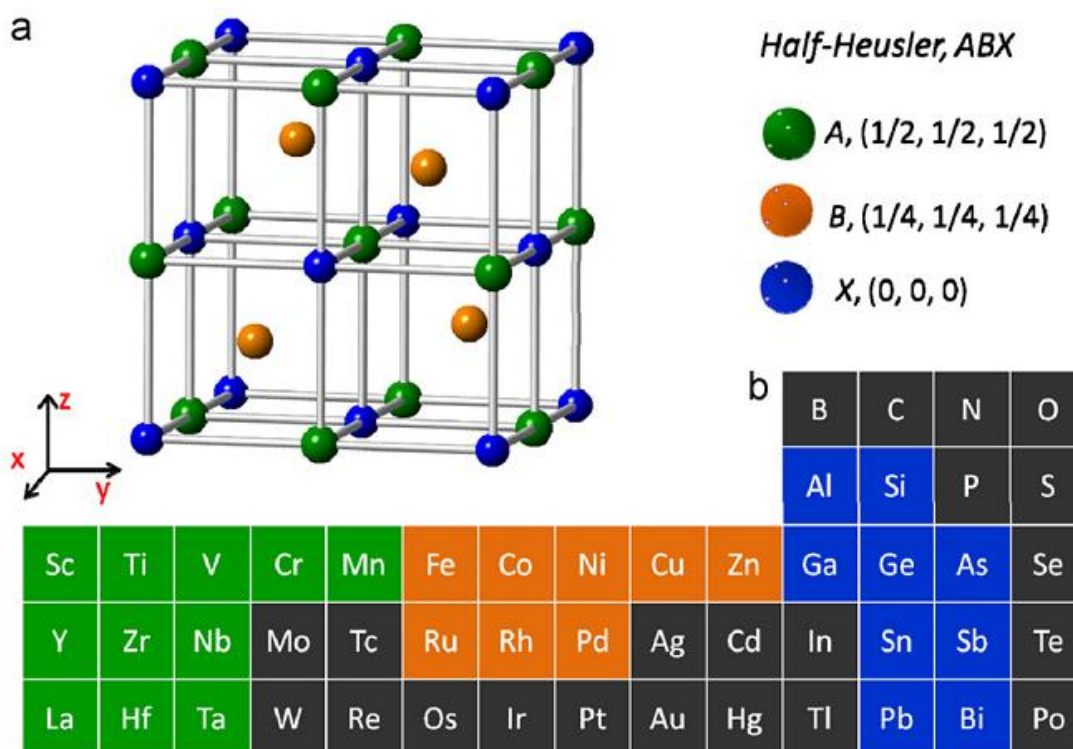


圖 2-8：Harf–Heusler 晶體結構示意圖。[10]

2.3.3 超晶格結構熱電材料(Superlattice)

超晶格結構熱電材料是將兩種性質已知且能帶不同的熱電材料，週期性交替製成薄膜，此多層異質結構，每層薄膜約含幾個至幾十個原子層。1993 年 Hicks 和 Dresselhaus 等人提出「量子井」(Quantum-well)理論[21]，他們認為當材料尺寸奈米化時，可使費米能階(Fermi level)附近的電子能態密度提高，達到提升 Seebeck 係數的目的，且聲子受到多層介面散射的影響，可大幅降低熱傳導係數，預測熱電優值甚至可達到 10 以上。1995 年 Harman 等人利用 MBE 法製備 $Pb_{1-x}Eu_xTe/PbTe$ 多量子井結構[22]，在 300K 下熱電優值可達 1.2，是一大突破。直到 2001 年 R. Venkatasubramanian 等人在 Nature 發表厚度週期為 50\AA 的 Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 超晶格結構，其最低熱傳導係數僅 $0.22\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，300K 下熱電優值 2.4，為目前可達之最高 ZT 值[23]。

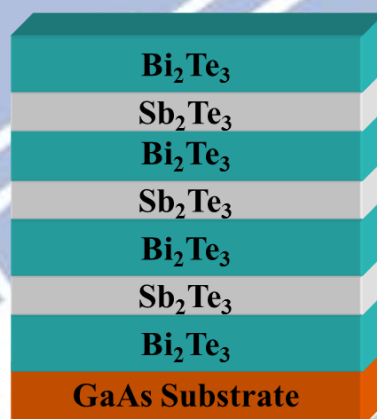


圖 2-9：超晶格結構示意圖。

2.3.4 奈米複合結構材料(Nanocomposite)

奈米複合結構材料是指在熱電材料中，摻入奈米尺寸的異質相，如奈米顆粒(絕緣體、半導體或是金屬等)或是引入奈米尺寸的空孔，如此可在維持材料本身導電率的情形下，大幅降低其熱傳導係數。一般而言，奈米複合結構材料的組成方式有兩種，一種為將奈米顆粒或是奈米線分散在母體材料內複合而成，另一種則是無需母體材料，直接將兩種不同的奈米顆粒複合。此二者均會使材料內部存在大量的介面，當聲子傳遞其中時，便會引發強烈的散射效應，達到降低熱傳導係數的目的。初始，C.B. Vining 經過理論計算，推測加入自由分散的奈米顆粒有助於降低熱傳導係數[24]，而 Klemens 也預計當顆粒尺寸小至一定尺寸時，便不影響其導電性質[25]，然而要做到此一程度，就必須考慮到所摻入異質相尺寸大小，導電率還有與母體材料之間的能階差異等。

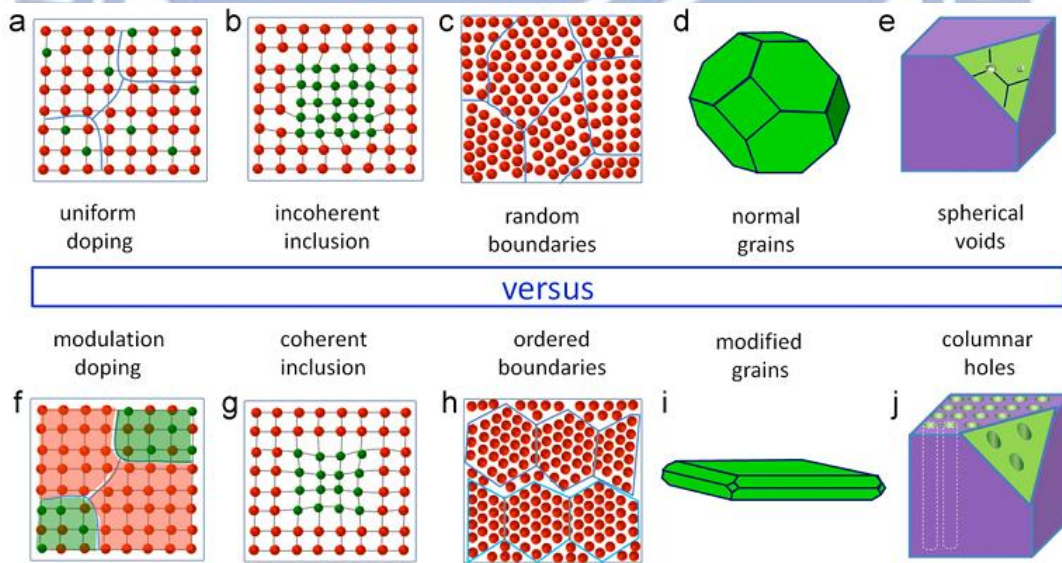


圖 2-10:隨機(random)形態奈米複合結構(a-e)和規則(ordered)形態奈米複合結構(f-j)在摻雜原子(doping atom)、奈米包含物(nano-inclusions)、晶界(grain boundaries)、晶粒形狀(grain shape)和空隙形貌(void morphology)之比較示意圖。[10]

2.4 碲化鎵的研究與簡介

碲化鎵(Ga_2Te_3)為III-VI族之半導體材料，其晶體結構為閃鋅礦(Zinc Blende)結構，原子比例上應為一比一，但碲化鎵其鎵原子與碲原子比卻為二比三，非正常之劑量比。經由研究發現， $\text{A}^{\text{III}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ 化合物中，因結構因素陽離子與陰離子間往往無法為劑量比，使得三分之一的陽離子位置以空孔形態呈現。故碲化鎵晶體內亦存在著大量的 Ga 空孔，且此缺陷易集中成為二維空孔平面[26]，由於此二維空孔平面的存在，使聲子在傳遞時，將會造成強烈的散射效應，大幅降低材料的熱傳導係數。

近年來，碲化鎵憑藉著本身具備極低熱傳係數和高 Seebeck 係數($800 \mu\text{VK}^{-1}$)的優勢，許多團隊均投身研究，並且在熱電方面漸有斬獲，像是 2008 年 K. Kurosaki 等人在 Applied Physics Letters 所發表的多晶碲化鎵奈米結構塊材[27]，他們利用空孔平面的存在，成功將熱傳導係數常溫下降至 $0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，與 2001 年 R. Venkatasubramanian 在 Nature 發表的超晶格結構相當[23]，且 2011 年 K. Chang-Eun 等人發現碲化鎵之空孔平面，會因熱處理條件的不同，形成或規律性或隨機分佈等排列方式，但兩者熱傳導係數相當，證明空孔平面的排列規則與否並不影響其對聲子散射的效應[28]。然而導電率部分，1981 年 S. Sen 和 D.N. Bose 等人在 300K 以及 525K 時，分別將碲化鎵鍍在玻璃(glass)、雲母(mica)以及氧化鋁(alumina)上，並量測其載子濃度以及遷移率，觀察不同基板與不同製備溫度對碲化鎵薄膜導電率之影響[29]，其導電率約為 $10^0\text{-}10^2 \text{ Sm}^{-1}$ ，而 K. Kurosaki 的多晶碲化鎵奈米結構塊材僅 0.42 Sm^{-1} ，略差了幾個次方，推估應該是大量的空孔以及多晶結構之介面影響碲化鎵材料中導電載子的遷移率所造成[30]，但前者並無提供 X 光繞射圖譜、SEM 形貌圖或是穿透式電子顯微技術等分析及證明，而 K. Kurosaki 的多晶碲化鎵奈米結構塊材不僅有 X 光繞射圖譜(圖 2-11)，並且以清晰的穿透式電子顯微技術影像證明鎵原子空孔平面之存在(圖 2-12)，並附有低熱傳導係數量測和模擬，故以後者之導電率量測較具參考價值。且 1963 年 P.C. Newman 等人在 Nature 中明確指出，碲化鎵的製備往往伴隨著碲元素的產生[31]，而又有大量文獻討論到，製備碲化鎘(CdTe)的同時，亦有碲元素的析出[32]，再經由退火處理，碲元素也許分散或者集中，會以不同的形態及位

置出現在碲化鎘內[33]，其尺寸、多寡及空間分布均會影響電阻的表現[34]。

故我們可以了解到，碲化鎘的製備不僅困難在於易有碲元素生成，使得導電率降低，同時空孔平面的大量存在亦是障礙之一，為求良好熱電性質表現，導電率為此材料極需突破的重點。

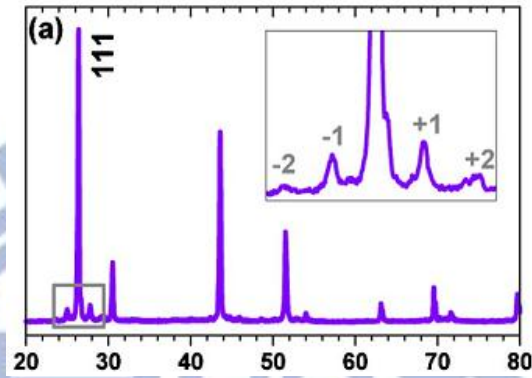


圖 2-11：多晶碲化鎘奈米結構塊材之 X 光繞射圖譜。[27]

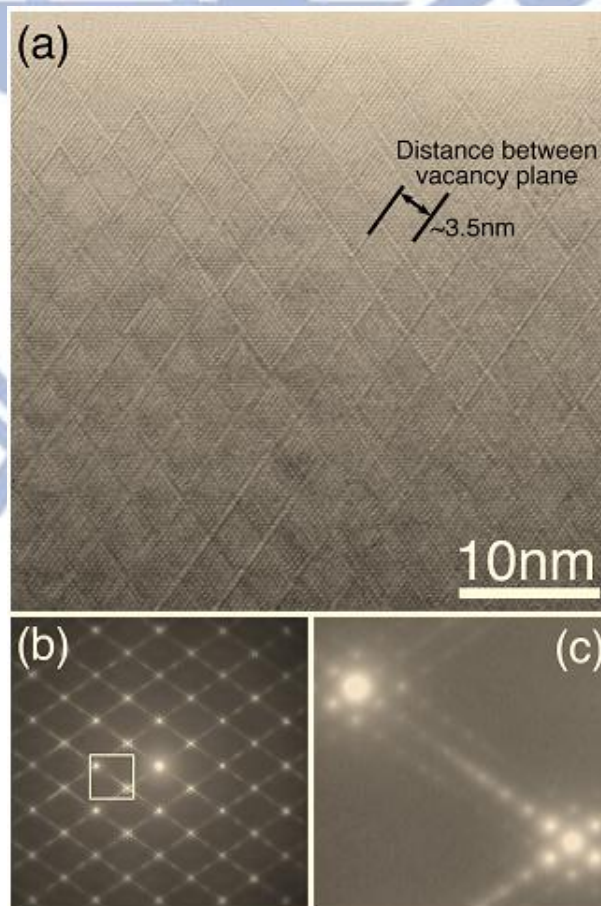


圖 2-12：多晶碲化鎘奈米結構塊材之(a)HR-TEM 影像(b)和(c)電子繞射圖案。[27]

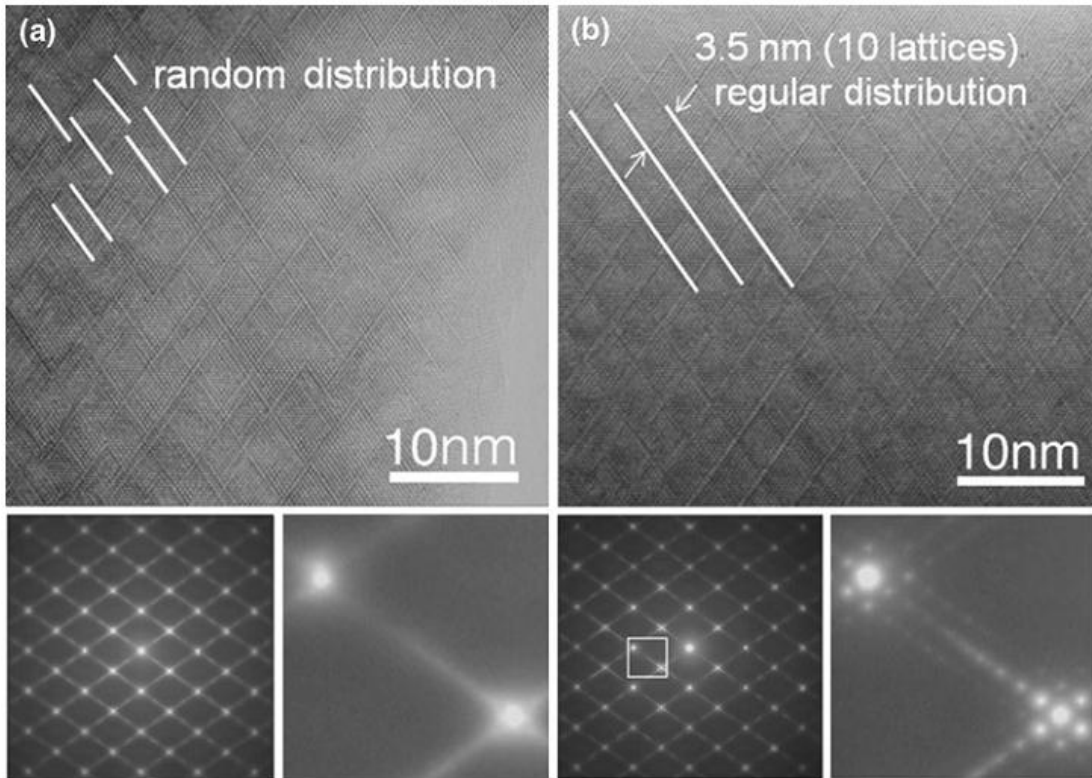


圖 2-13：多晶碲化鎘奈米結構塊材之 HR-TEM 影像和電子繞射圖案(a)低溫退火試片(b)高溫退火試片。[28]



2.5 碲的研究與簡介

碲(Tellurium)是一個極為有趣的半導體材料，其具備多種類的特性，如光電導(photoconductivity)、光電(photoelectricity)、熱電(thermoelectricity)和鐵電(piezoelectricity)等性質[35-38]，可應用在紅外光偵測器(IR-detectors)、光學資訊儲存(optical information storages)、氣體感測(gas sensors)、開關裝置(switching devices)和冷卻罩(cooling shields)[39-42]，領域相當廣泛。

在熱電方面，碲本身具備高 Seebeck 係數($500 \mu\text{VK}^{-1}$)，為極具潛力的熱電材料，但受限於熱傳導係數過高，熱電優值一直無法突破。1973 年，A. Goswami 等人製備一系列不同膜厚的碲薄膜，在不同溫度下，做電阻、霍爾係數、遷移率、載子濃度還有 Seebeck 係數等量測，但少有熱電方面的討論[43]。1974 年，Mumtaz A. Dinno 等人在玻璃板上製備碲薄膜，他們發現碲薄膜導電的優劣關鍵在於缺陷多寡以及晶粒大小，缺陷多則載子濃度提升，晶粒越大則遷移率越高，故可利用製程參數調整，如通過淬火增加缺陷或者是改變退火溫度、沉積速率的不同來影響晶粒大小，進而得到最佳導電率的碲薄膜，約 $800-1600 \text{ Sm}^{-1}$ [44]。1975 年，Katsuro Okuyama 和 Yasuji Kumagai 則是著重在研究不同基板所沉積之碲薄膜，其結晶性好壞還有和導電率的關係，他們認為先鍍金的玻璃基板有助於碲薄膜的晶粒成長，而沉積溫度越高，晶粒則越大，但沉積溫度降至 50°C 以下時，卻也有不錯的結晶性表現，在此一系列碲薄膜中，導電率最高可達 1064 Sm^{-1} [45]。1979 年，H. Ozkaplan 等人認為碲薄膜的 Seebeck 效應會受到結構不同的影響，他們以退火和淬火等熱處理方式，發現經退火後的試片，其 Seebeck 係數偏低但導電率卻較高，無退火或是經由淬火的試片，則 Seebeck 係數高但導電率較低，推測其原因，他們認為 Seebeck 效應的關鍵在於載子濃度，退火後載子濃度減少故 Seebeck 係數降低[46]。圖 2-14 為碲薄膜在不同膜厚下，Seebeck 係數與溫度倒數之關係圖。1981 年 V. DAMODARA DAS 等人則是探討碲薄膜的厚度與溫度，跟 Seebeck 係數的關係，他們發現在不同厚度或者是不同溫度下，碲薄膜的 Seebeck 係數均在 $350-400 \mu\text{VK}^{-1}$ 左右，此二者參數與碲薄膜之 Seebeck 效應推測無直接關係[47]。1983 年，A.K. SHARMA 再度考慮膜厚對碲

薄膜之熱電性質的影響，研究結果與過去相差不大，Seebeck 值約在 300—350 μVK^{-1} ，退火後導電率均有提升[48]。

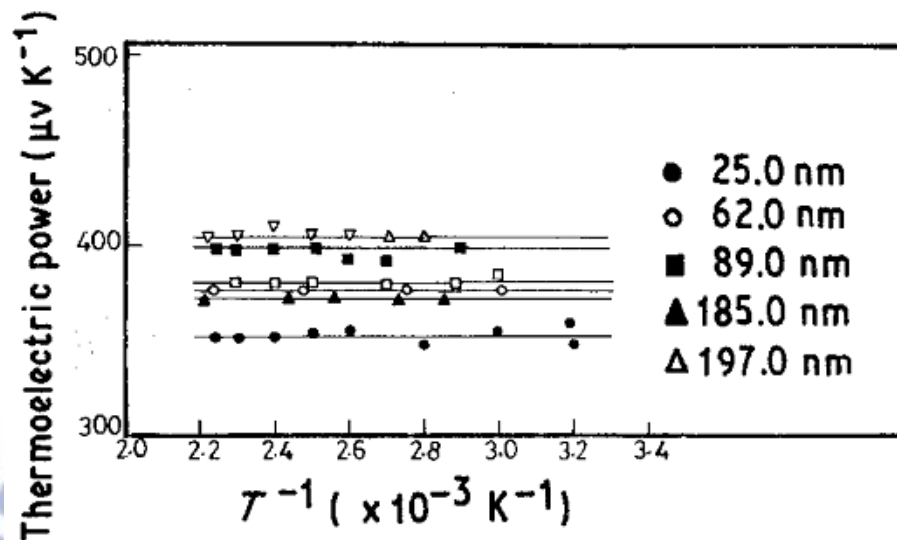


圖 2-14：碲薄膜在不同膜厚下，Seebeck 係數與溫度倒數之關係圖。[47]



三、 實驗方法與步驟

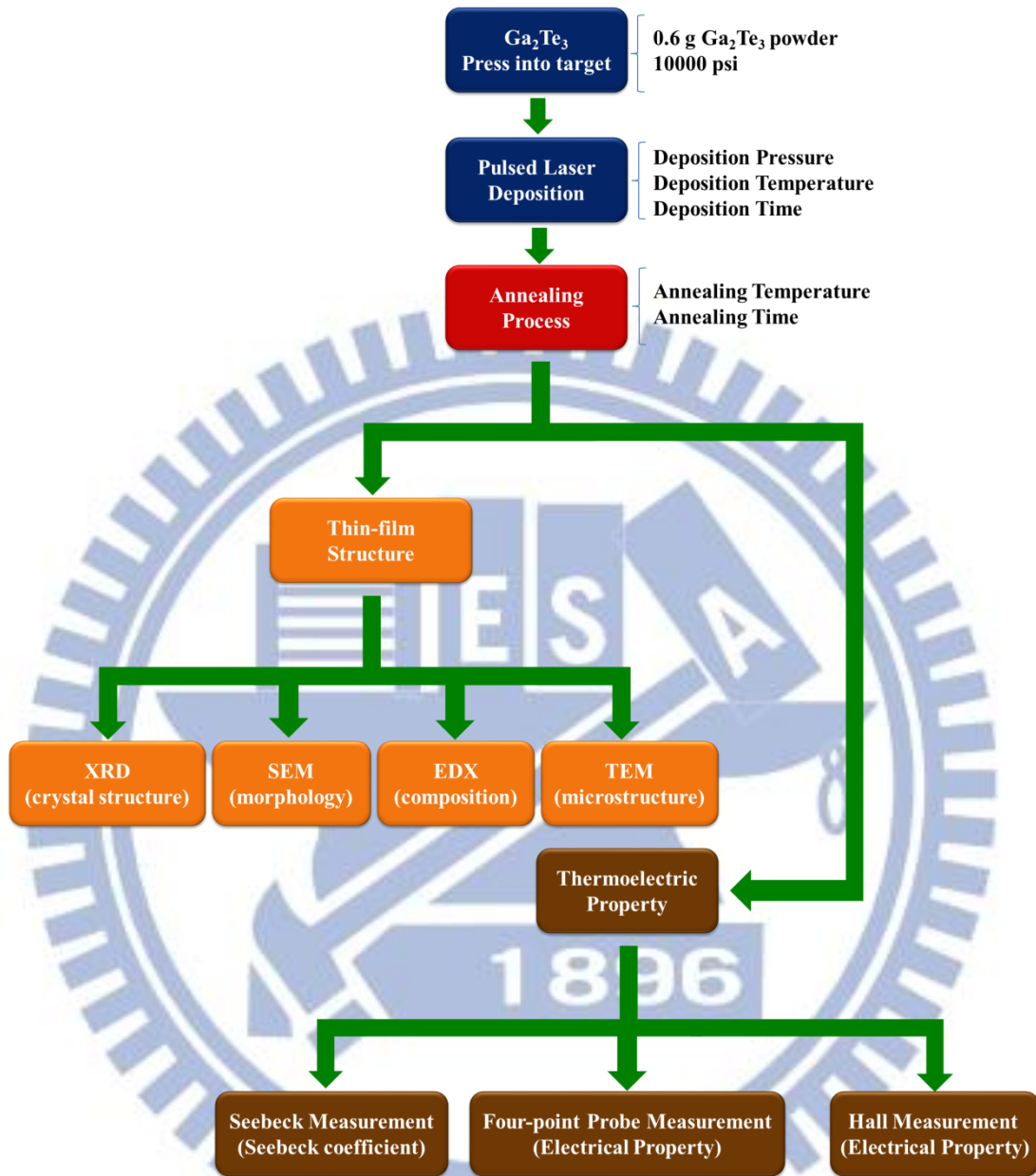


圖 3-1：實驗流程圖。

圖 3-1：實驗流程圖。本實驗主要分成三大部分，首先把碲化鎵粉末壓製成錠，並利用脈衝雷射沉積技術，常溫下將之鍍膜於具 500 nm SiO₂ 絕緣層的矽基板上。再將沉積薄膜依不同時間以及溫度做退火處理，最終利用各種儀器鑑定結構組成以及量測熱電等性質。

3.1 沉積薄膜之製程步驟與參數

(一) 靶材製備－壓錠：

首先，將壓錠模具以酒精清洗乾淨，再把事先測量好的 0.6 g 碲化鎵粉末倒入其中，置於油壓機中分段緩速加壓至 10000 psi，靜置一分鐘後洩壓，脫模取出便可得直徑約 10 mm，厚度 2 mm 之碲化鎵圓錠。

(二) 前置作業－試片：

將欲鍍膜之矽基板預先加熱，控制其表面成長厚度約 500 nm 的 SiO_2 絕緣層，再將其裁切為 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ，置於盛有丙酮的燒杯中進行超音波震盪約十分鐘，結束後取出，利用空氣吹嘴乾燥試片。

(三) 沉積步驟與參數設定

利用丙酮清潔腔體，再將乾淨的矽基板置於十二吋晶圓上，放在腔體內的試片載台，並調整雷射光束使其聚焦於靶材，然後利用機械幫浦進行粗抽，使腔體內壓力降至約 2.0×10^{-2} Torr，再利用渦輪幫浦，進一步將腔體內壓力降至約 1.5×10^{-5} Torr，設定基板溫度 25 °C，同時通入保護性氣體。鍍膜環境準備完成後，啟動雷射，雷射波長設定為 532 nm，再次確定雷射聚焦於靶材上，開始進行沉積，結束後取出試片。

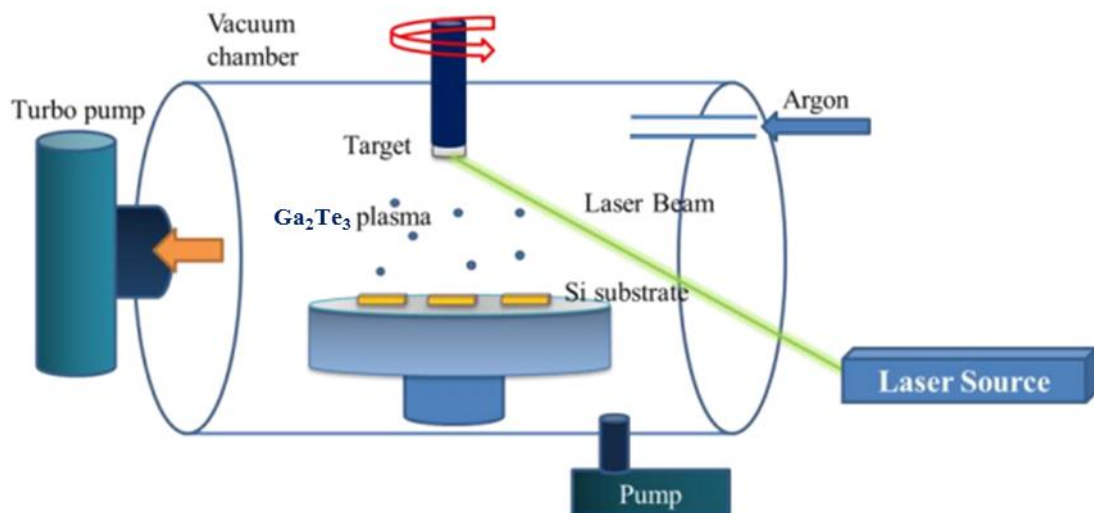


圖 3-2：脈衝雷射沉積設備示意圖。

3.2 製程設備與材料

(a)脈衝雷射系統：Litron Laser：LPY -644。

雷射媒介為 Nd：YAG；

雷射波段有 1024 nm、532 nm、355 nm 和 266 nm 等四種波段；

雷射能量最高可達 1000 mW。

(b)真空系統：包含不鏽鋼腔體、機械幫浦、渦輪分子幫浦、冷卻系統、觸控式操作介面。

(c)質流控制系統：Protec：PC540。

(d)碲化鎵材料：純度 99.9 wt%，尺寸~60 mesh。

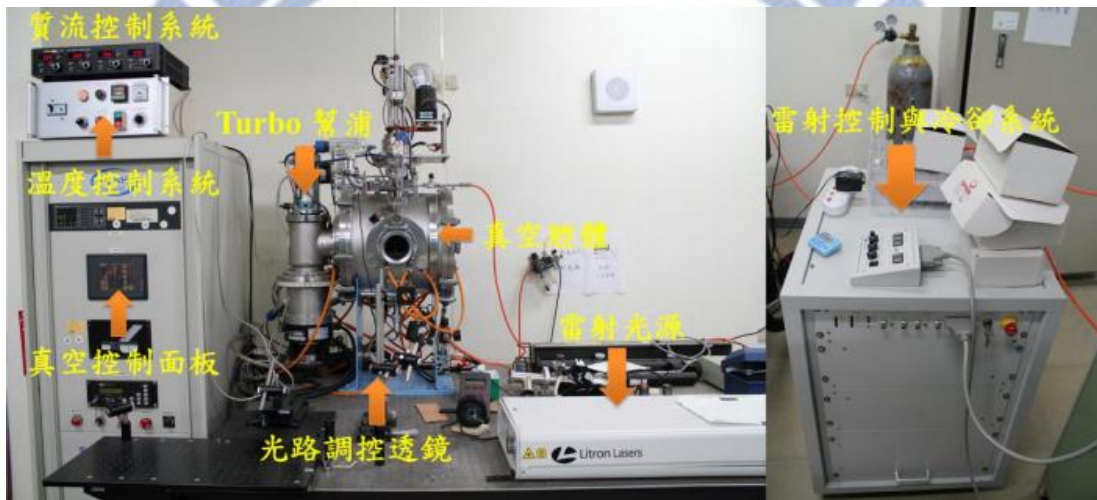


圖 3-3：脈衝雷射沉積系統。

3.3 分析儀器與量測方法

3.3.1 霍爾效應和導電率測量

本研究所使用的霍爾量測系統為 HMS-3000 ECOPIA Korea，量測時所使用的磁場為 1 Tesla，電流固定為 20 nA，量測介面如圖 3-5 所示。



圖 3-4：霍爾量測系統。

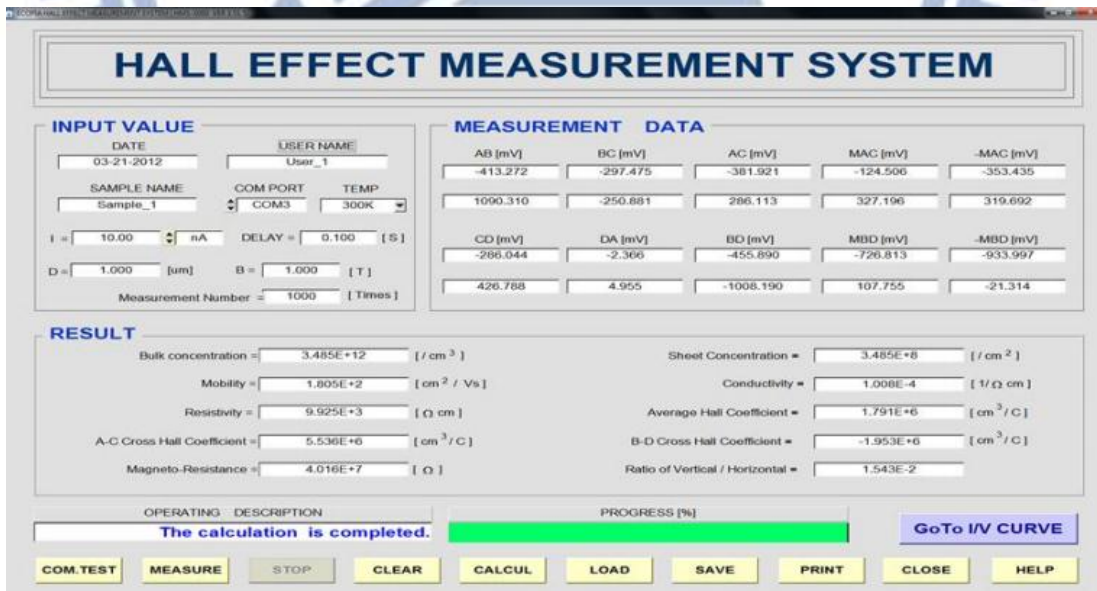


圖 3-5：霍爾量測系統介面。

3.3.2 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron

Microscope, FESEM)

掃描式電子顯微鏡主要包含電子鎗系統、電磁透鏡組與掃瞄線圈等部分。其工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦於試片上，利用掃瞄線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃瞄。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵X光...等。在一般掃瞄式電子顯微鏡偵測系統上，主要為偵測二次電子及背向散射電子，這些訊號經過放大處理後即可成像觀察。本研究使用機型為 JEOL JSM-6500F 其工作距離與電子束電流分別為 10 mm、86 μ A，加速電壓為 15 kV。

3.3.3 X 光能量散佈光譜技術(Energy dispersive spectrometer, EDX)

X 光能量散佈光譜儀是利用電子束射入試片後與試片表面相互作用而激發出之特性 X 光，再利用偵測器來偵測 X 光能量的大小，推算出元素的種類與含量，本研究使用機型為 OXFORD，附加於 JEOL JSM-6500F 掃描式電子顯微鏡上。

3.4.4 X 光繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)

X 光繞射是利用高電壓通過鎢絲時產生之熱電子，激發產生的特徵 X 光來入射結晶材料，當其散射光波程差滿足布拉格定律(Bragg's law)： $n\lambda=2d\sin\theta$ 之條件時，會產生繞射，再以偵測器收集訊號後輸出，利用與 JCPDS 資料庫比對，可以從繞射峰的角度與強度得知材料種類與成長優選方位(preferential orientation)。本實驗使用 Bruker D8，採用 θ -2 θ 模式，測得繞射圖型，X-ray 光源使用 Cu K α 射線，其波長為 0.154 nm，掃描速率為每秒 0.04 度，2 θ 掃描範圍從 10 到 90 度。

3.4.5 場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM)

穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束(一般約在 100 keV-1 MeV)穿透厚度低於 100 nm 以下之樣品，和樣品內的各種組織產生不同程度之散射。散射後的電子以不同的行

徑，通過後續的透鏡組合和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，而這些明暗對比之微結構影像是藉由螢光板來呈現。因此穿透式電子顯微鏡分析即擷取穿透薄樣品之直射電子或是彈性散射電子成像，或作成繞射圖案進而解析薄樣品微結構組織與晶體結構，本實驗利用 JEOL JEM-3000F 進行 TEM 檢測與觀察。

3.4.6 聚焦離子束與電子束顯微系統(Focus Ion Beam, FIB)

電子顯微鏡試片製作：利用 FIB 由試片表面垂直向基板方向切割，切割出約 8 μm 長度，厚度約 100 nm 之薄片，切完後將薄片採取放置銅網上即可，本實驗使用之儀器為 FEI Nova 200。



四、結果與討論

4.1 碲化鎵粉末之結構分析

本研究使用的熱電材料為 UVAT 公司所提供的碲化鎵粉末。圖 4-1 為碲化鎵粉末之 X 光繞射圖譜。由圖中可看出此粉末經比對後，其繞射峰位置與 JCPDS 卡相當吻合，且根據索引其晶格結構為閃鋅礦(Zinc blende)結構。在 $A^{III}_2B^{VI}_3$ 化合物中，晶體結構大多為閃鋅礦結構或是纖鋅礦結構，但由於此類化合物原子組成比例上的不平均，故其晶體內的一些晶格位置便會呈現空孔的狀態[31]。而在圖 4-1 的右上方，特別放大標示出 24 度至 30 度之間的 X 光繞射圖譜，在優選方向(111)的繞射峰前後可觀察到一些強度稍弱的繞射峰，推估可能是因為碲化鎵晶格結構內的空孔，集中存在於(111)方向上所形成的二維空孔平面造成的[27, 28, 49]。

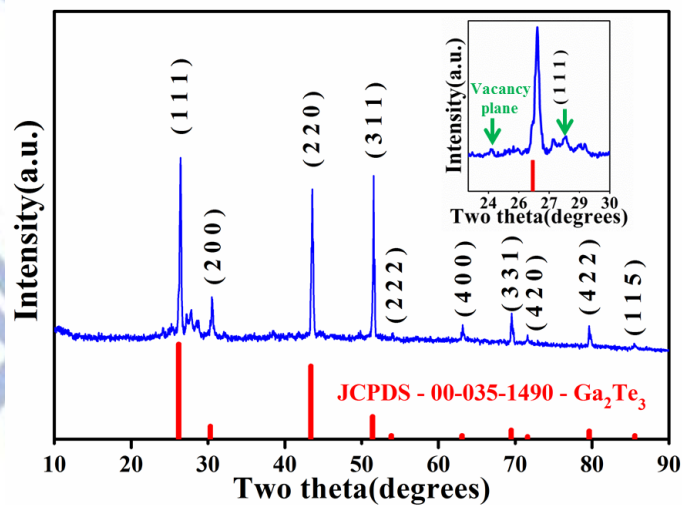


圖 4-1：碲化鎵粉末之 X 光繞射圖譜。

4.2 碲化鎵/碲週期排列奈米複合結構之結構分析

4.2.1 碲化鎵奈米薄膜之結構分析

本研究利用脈衝雷射沉積技術，常溫下製備碲化鎵奈米薄膜，並分析其結構及組成。圖 4-3 為 25 °C 沉積薄膜之 X 光繞射圖譜。由圖中可看出 25 °C 沉積薄膜其主要繞射峰位置與碲化鎵之 JCPDS 卡吻合，為閃鋅礦結構，但在繞射角 25 度至 30 度還有 35 至 40 度間，卻明顯存在著碲的繞射峰[31]，且結晶性不佳。圖 4-2 為 25 °C 沉積薄膜之 EDX 圖譜及組成分析。在前述 25 °C 沉積薄膜之 X 光繞射圖譜分析中可知，薄膜中不僅只有碲化鎵，還有碲的存在，且經由 EDX 之元素分析後，發現碲原子與鎵原子比例為 1.62，以碲化鎵(Ga_2Te_3)來說，此比例應為 1.5，表示除碲化鎵之外，應該多餘的碲產生，故再次證實此碲化鎵薄膜內，的確有碲存在其中。圖 4-4 為 25 °C 沉積薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。由圖中可看出，25 °C 沉積薄膜是由奈米粒子堆疊而成，無特殊形貌產生，表面有大量縫隙存在，呈現長程連續狀態，而表面平整處仍有許多小型縫隙，而由 SEM 截面形貌圖(圖 4-4-(c)和(d))中亦可觀察出截面形貌均頗為緻密但仍有大量縫隙存在，與其表面形貌圖吻合，此薄膜厚度約 1.96 μm 。

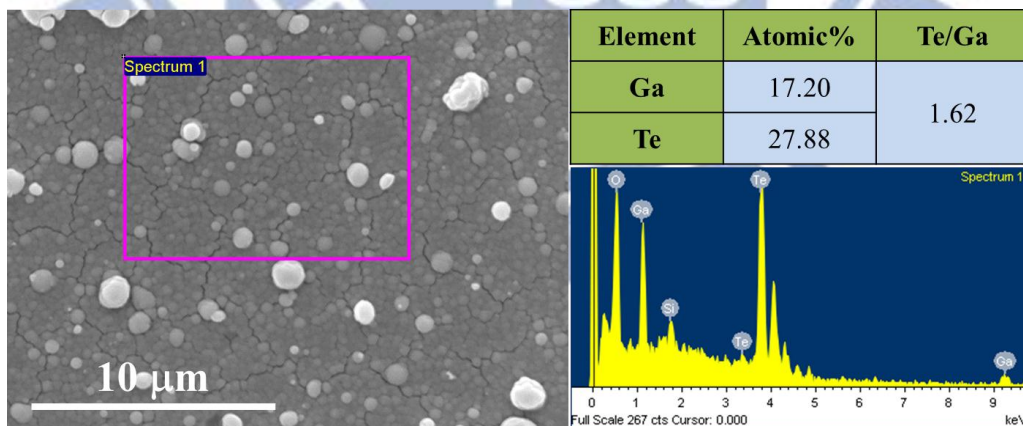


圖 4-2：25 °C 沉積薄膜之 EDX 圖譜及組成分析。

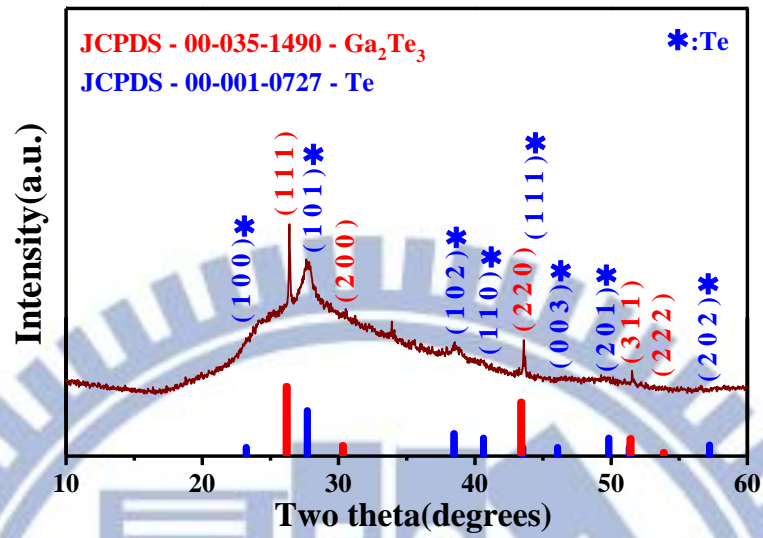


圖 4-3：25 °C 沉積薄膜之 X 光繞射圖譜。

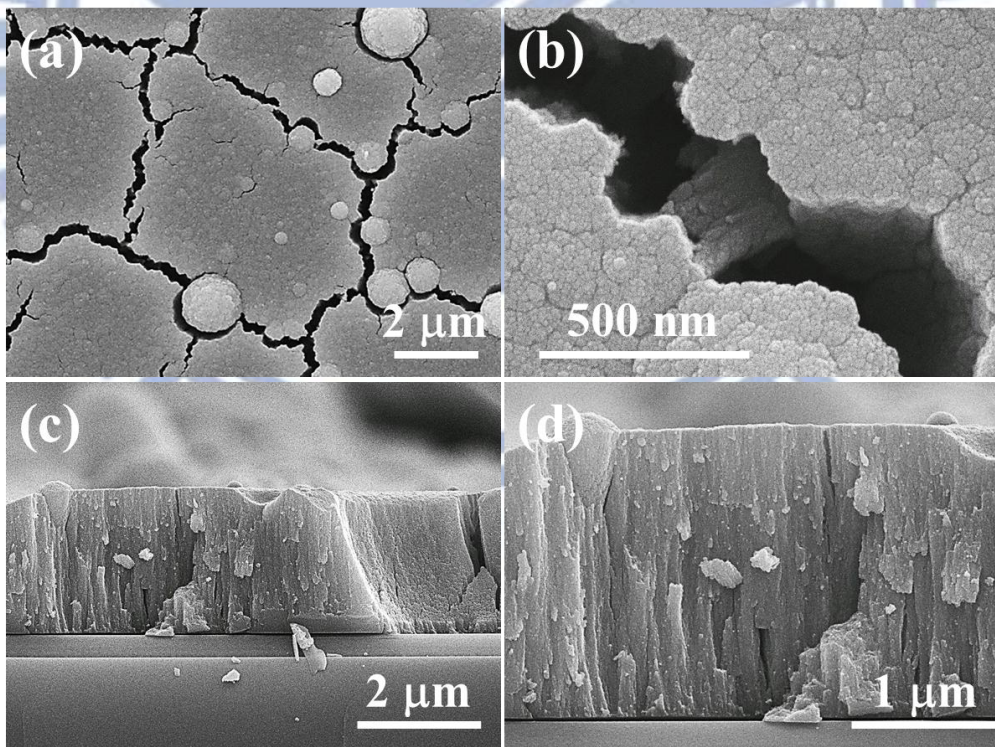


圖 4-4：25 °C 沉積薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

4.2.2 三小時退火薄膜之結構分析

圖 4-5 為三小時退火薄膜之 X 光繞射圖譜。由圖中可看出，原 25 °C 沉積薄膜其主要繞射峰位置與碲化鎵之 JCPDS 卡吻合，但在繞射角 25 度至 30 度還有 35 至 40 度間，卻明顯存在著碲的繞射峰，薄膜成分呈現兩相存在的現象。觀察碲之繞射峰強度與半高寬，從退火溫度 150 °C 可看出，其碲之繞射峰強度雖有改善，但半高寬依舊相對偏大，代表結晶相變多但結晶性仍較差。隨著退火溫度的提升，此兩相之繞射峰強度明顯增強，在退火溫度 150 °C 時，200 °C、225 °C 和 250 °C 中，碲之繞射峰強度較碲化鎵相對明顯，僅 175 °C 例外，而碲之繞射峰半高寬，隨退火溫度上升而逐漸減小，顯示結晶性的改善。到 275 °C，卻僅可觀察到碲化鎵之繞射峰而碲則無，且在繞射角 20 度至 40 度間，存在著一大包的連續波段，此現象會在析出物碲之成長機制中一併討論。故就 X 光繞射圖譜之初步判斷，此一系列退火薄膜均具備碲及碲化鎵此兩相存在，且隨退火溫度增加，兩相結晶性均有改善，尤以碲最佳。

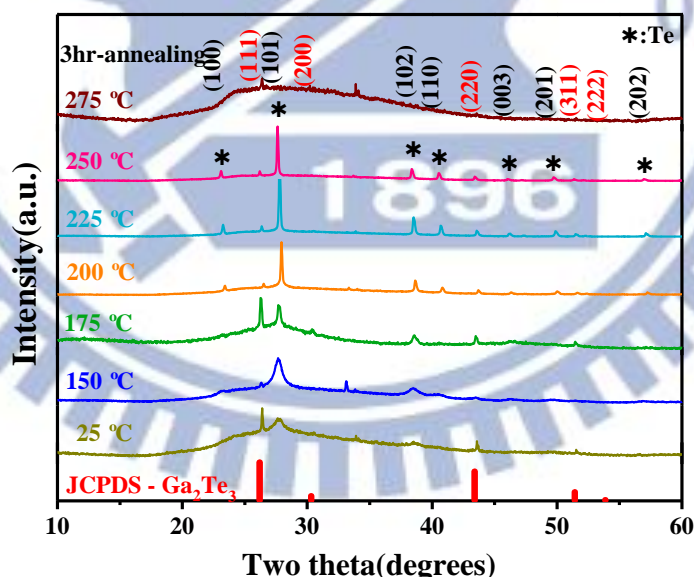


圖 4-5：三小時退火薄膜之 X 光繞射圖譜。

圖 4-6 至圖 4-11 分別為退火溫度 150 °C、175 °C、200 °C、225 °C、250 °C 及 275 °C 之薄膜表面形貌與截面形貌觀察。經三小時退火處理後，由圖 4-6 中可明顯看出，150 °C 退火薄膜其結構與最初 25 °C 沉積薄膜差別不大，但仍有大量縫隙存在，碲則散布在薄

膜內，無明顯形貌產生。

175 °C 退火薄膜(圖 4-7-(a))表面縫隙呈現較均勻的情況，但僅局部連續，寬度約 300 nm 左右，縫隙間有斷斷續續的連接，並非完全隔斷，原表面平整處則有大量的尺寸小邊界。而由其 SEM 截面形貌圖(圖 4-7-(c)和(d))更可觀察出，碲逐漸以奈米柱(Nanocolumn)的形態大量在表面及縫隙間析出，尺寸較小，長度不一，僅 100 nm 左右。

200 °C 退火薄膜(圖 4-8-(a))開始形成連續性縫隙，且尺寸均較以往稍大，寬度約 500 nm 左右，尤其在連續性縫隙的邊界以及原表面平整處的小尺寸邊界，均有碲的析出，在 SEM 截面形貌圖(圖 4-8-(c)和(d))中亦可觀察出此現象。且 200 °C 退火薄膜也有奈米柱產生，存在於表面及連續性縫隙間，表面的奈米柱尺寸遠大於 175 °C 退火薄膜之奈米柱，長度可達 1 μm 左右，但數量較少，而連續性縫隙之間的奈米柱長度則受限於縫隙寬度，因其可溝通縫隙兩旁分隔的原表面平整處，故名為“橋梁(Bridge)”。

由圖 4-9-(a)和(b)中可看出，225 °C 退火薄膜表面已幾無縫隙存在，取而代之的是大量的碲，且其表面亦有少數的奈米柱，與 200 °C 退火薄膜相似。此兩者主要差別在於 200 °C 退火薄膜在連續性縫隙之邊界雖有碲的析出，但僅足以覆蓋邊界及形成橋梁結構，縫隙間仍有空間未填滿，而 225 °C 退火薄膜其縫隙間幾乎完全佈滿碲，且原表面平整處的小尺寸邊界亦析出大量的碲，兩者因而互通，形成連續且較密集的碲網絡結構，觀察其 SEM 截面形貌圖(圖 4-9-(c)和(d))，發現是由不同兩相垂直重複排列而成，故命名為“完整填充之河流(Fully filled river)結構”。而橋梁結構與完整填充之河流結構的奈米柱亦有所不同，前者的奈米柱生長於表面及縫隙的任意處，後者則是成長於已填滿碲之縫隙上方，不會在原表面平整處上析出。

250 °C 退火薄膜(圖 4-10-(a))亦具有連續性縫隙，觀察其中會發現，縫隙裡存在著第二相析出物，推估應為碲，其與兩旁之原表面平整處卻有著明顯的高低差，故命名為“部分填充之河流(Partially filled River)結構”。部分填充之河流結構中並無奈米柱產生，觀察其 SEM 截面形貌圖(圖 4-10-(c)和(d))，可看出原表面平整處已非由單一連續體構成，

而是許多寬約 500 nm，長約 2 μm 的柱狀體相互連接，形成一道道由表面連接至基板的界面，且此柱狀體在縫隙處，均呈現近似懸崖峭壁的垂直角度。

275 $^{\circ}\text{C}$ 退火薄膜(圖 4-11-(a)和(c))其結構與 150 $^{\circ}\text{C}$ 退火薄膜極為相似，只是薄膜的龜裂性更大，縫隙寬度高達 300-500 nm 左右，且縫隙間有大量的殘破連接，碎則散布在薄膜內，無奈米柱、橋梁結構和河流結構等明顯形貌產生。

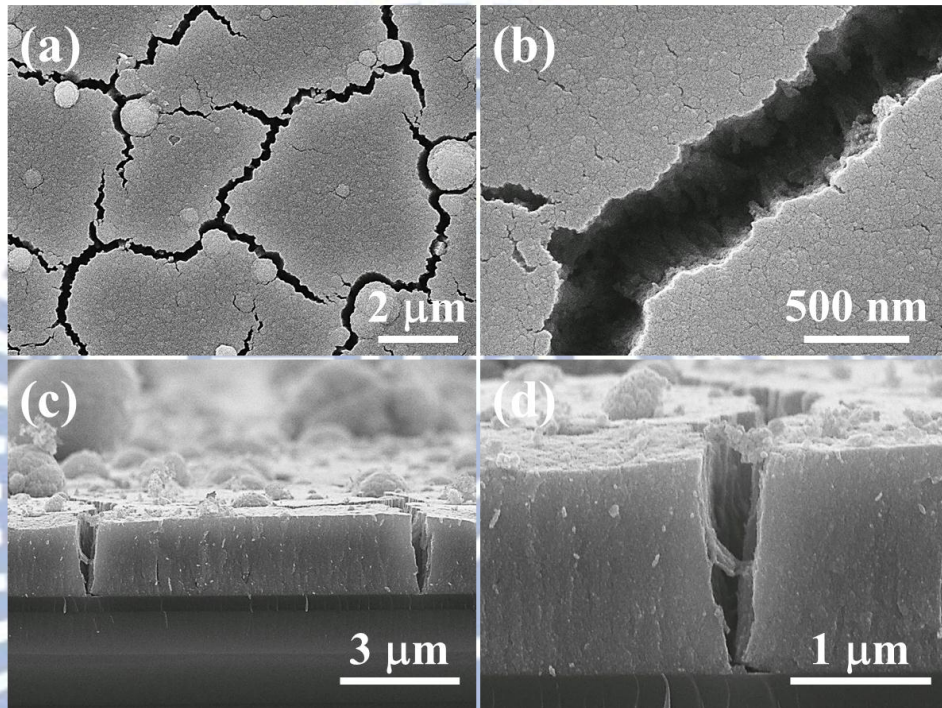


圖 4-6：三小時 150 $^{\circ}\text{C}$ 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

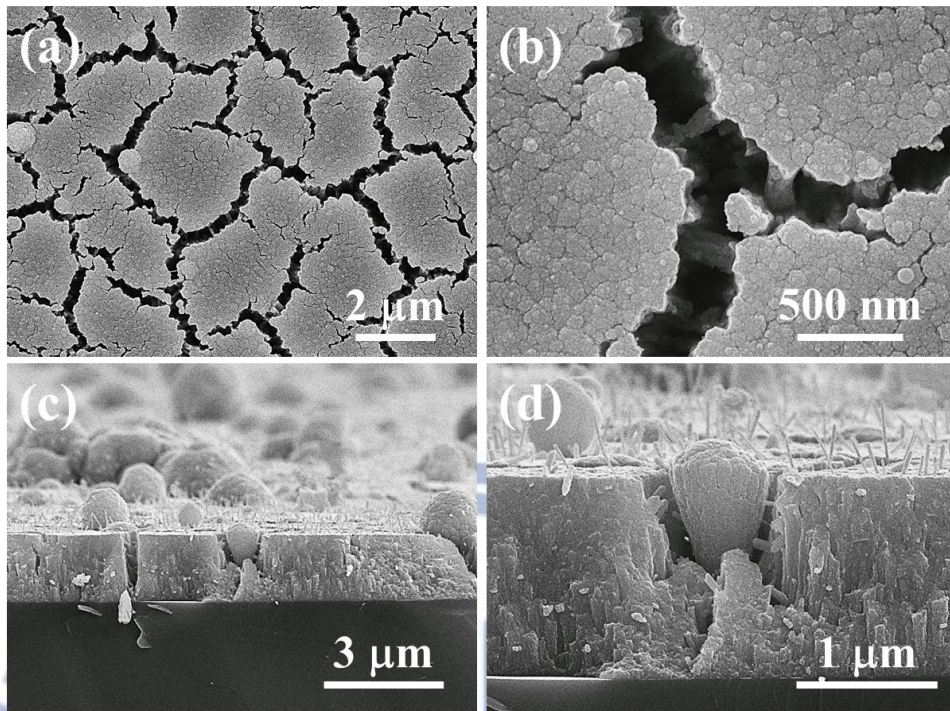


圖 4-7：三小時 175 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

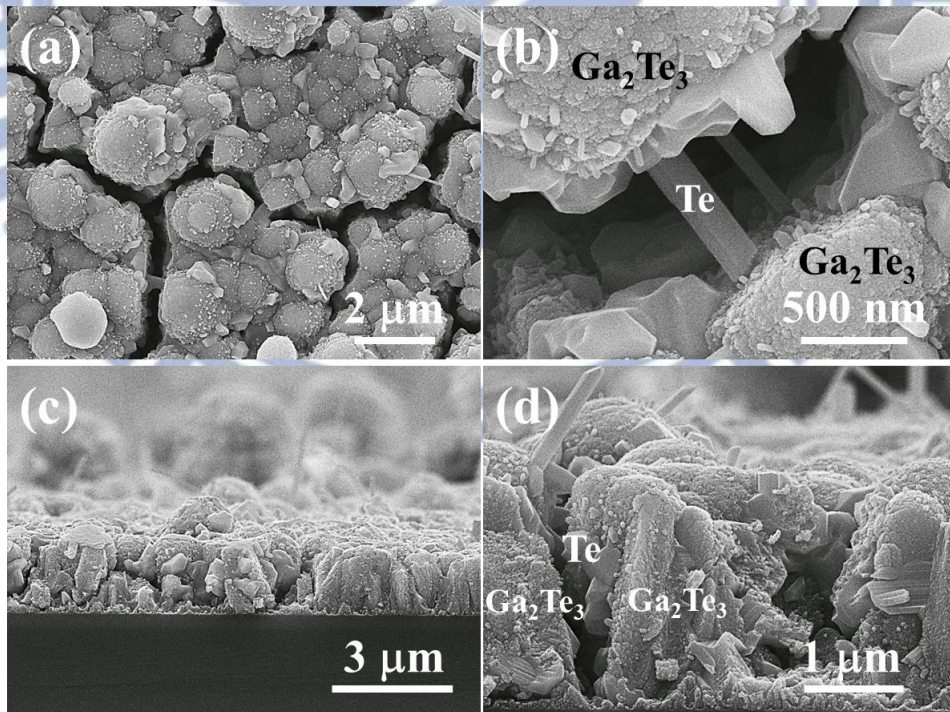


圖 4-8：三小時 200 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

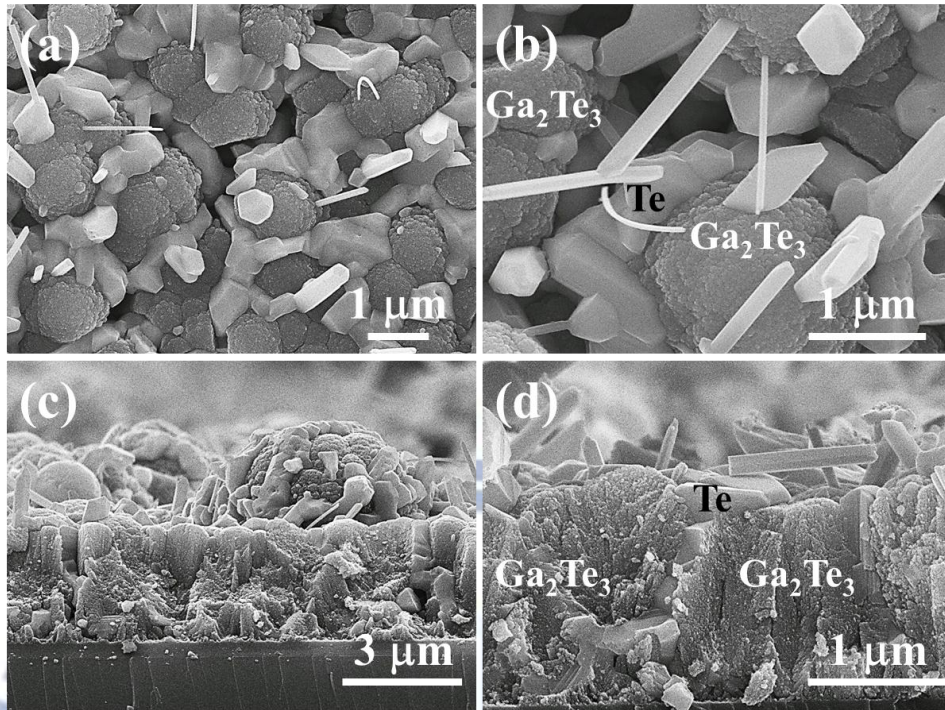


圖 4-9：三小時 225 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

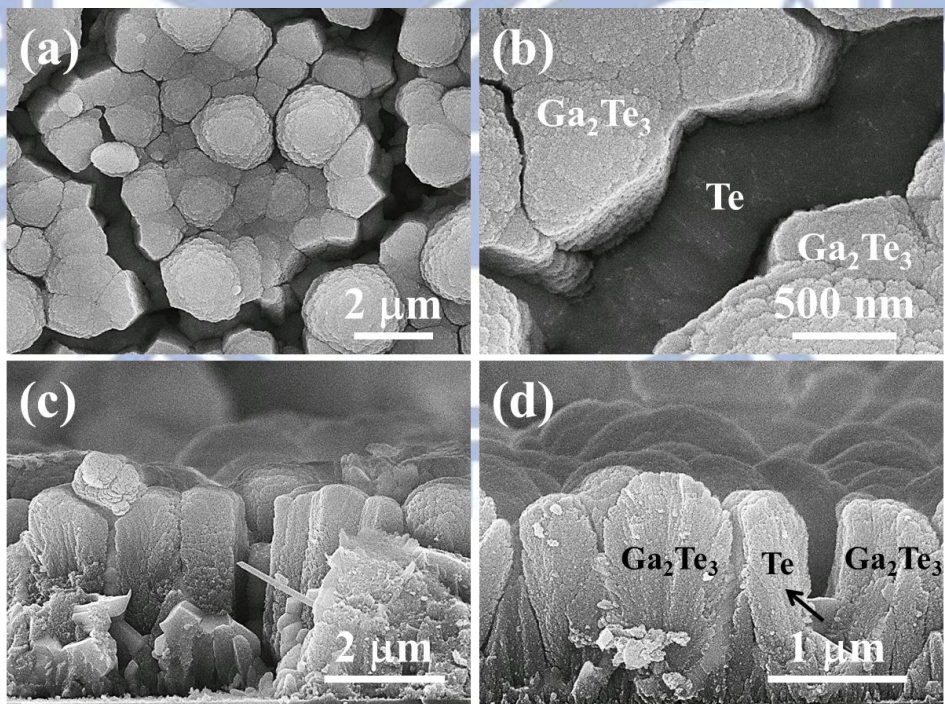


圖 4-10：三小時 250 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

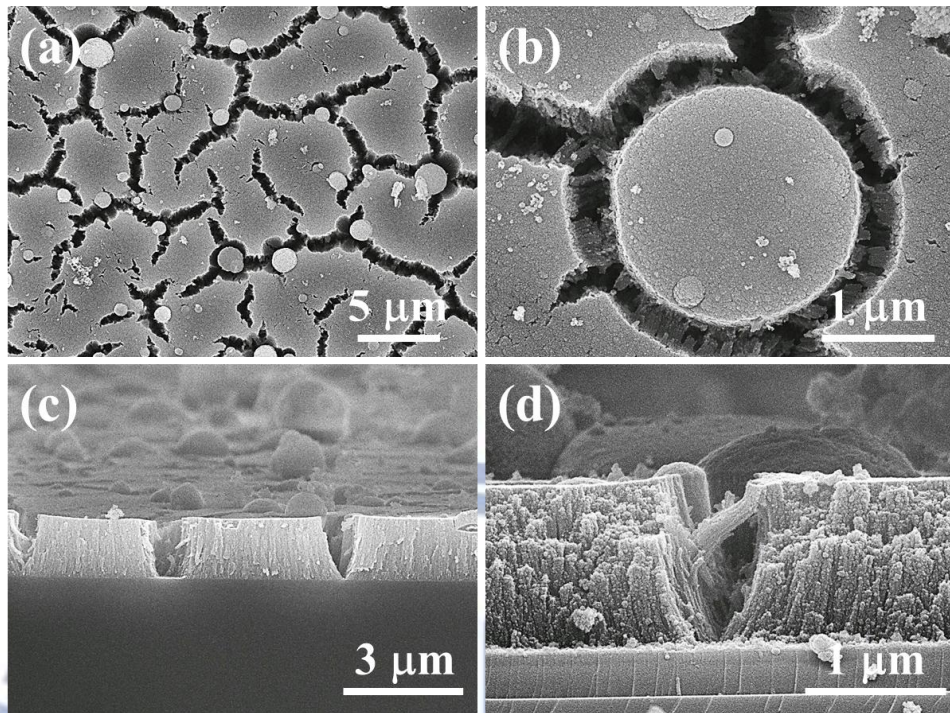


圖 4-11：三小時 275 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

在上述一系列的退火薄膜中，175 °C 退火薄膜、橋樑結構和河流結構等，均具備尺寸不一的特殊形貌“奈米柱(Nanocolumn)”，為仔細觀察此結構，參考奈米柱尺寸較大的橋樑結構以及完整填充之河流結構兩組退火溫度，取其中間值約 215 °C 做退火處理，發現此為奈米柱成長之最佳溫度。圖 4-12 為三小時 215 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。由圖 4-12-(a)中可看出，215 °C 退火薄膜表面亦無明顯縫隙存在，取而代之的是大量的析出物，再仔細觀察，發現其表面形貌不僅具備連續且密集的碲網絡結構(圖 4-12-(b))，同時亦有許多長至 10 μm 以上的奈米柱產生(圖 4-12-(c))，可知 215 °C 退火薄膜之表面形貌介於橋樑結構與完整填充之河流結構之間。此奈米柱結構長度不一，但均有 1 μm 以上，有些甚至可達 10 μm，圖 4-12-(c)左下方縮圖為初長成之奈米柱，可明顯看出整體為六角柱結構[50, 51]，在適當的退火條件下，隨時間不斷成長，在其前端則呈現稍微突出的多平面形態。而許多奈米柱在長至一定長度後，便會以約 45 度角轉彎繼續成長(圖 4-12-(c))。至於似完整填充之河流結構的連續碲網絡，亦可由圖 4-12-(d)觀察出，其呈

現上寬下窄的形式。

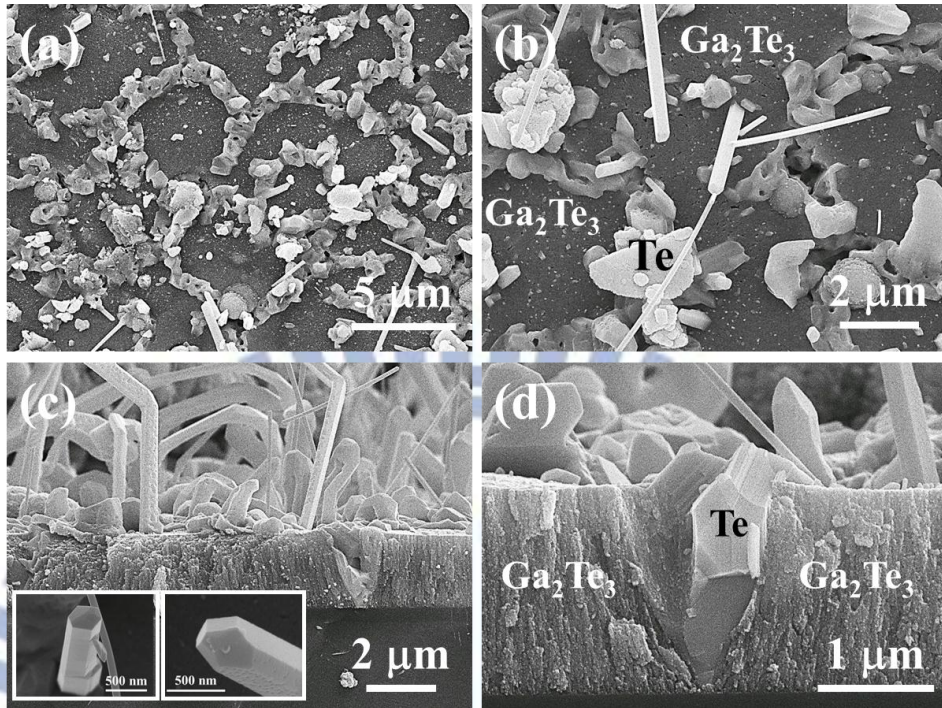


圖 4-12：三小時 215 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

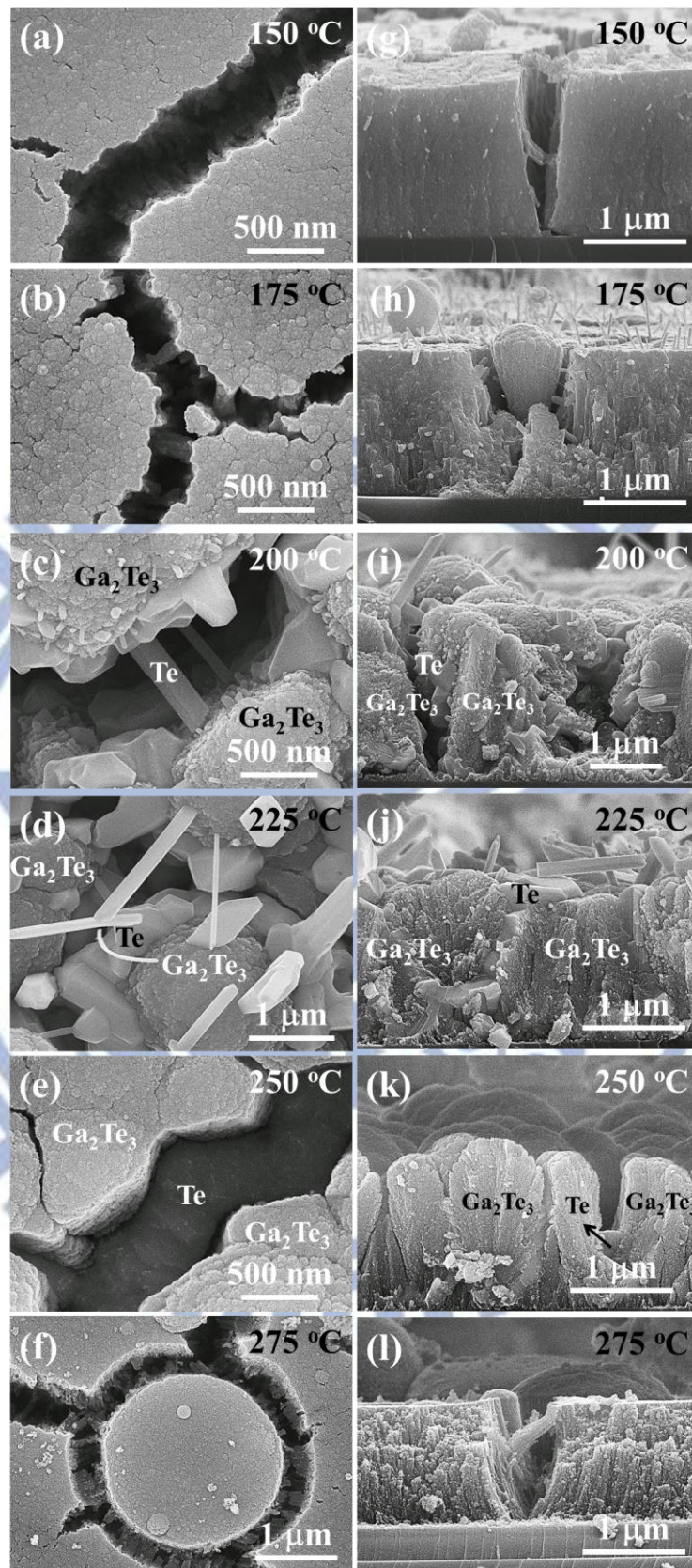


圖 4-13：三小時(a)150 °C、(b)175 °C、(c)200 °C、(d)225 °C、(e)250 °C、(f)275 °C 退火薄膜之表面形貌圖。(g)-(l)分別為對應之截面形貌圖。

4.2.3 十二小時退火薄膜之結構分析

目前，本研究已了解在碲化鎵沉積薄膜中，三小時內經不同溫度退火處理後，碲之尺寸、多寡及空間分布等情形。而同時，本研究亦欲探討在同一溫度條件，經不同時間退火處理後，碲之尺寸、多寡及空間分布等影響。

圖 4-14 為十二小時退火薄膜之 X 光繞射圖譜。由圖中可看出，除 150 °C 以及 275 °C 外，其餘退火薄膜均呈現兩相存在的現象，且隨著退火溫度的提升，此兩相之繞射峰強度明顯增強，其中碲之繞射峰強度較碲化鎵相對明顯，以 225 °C 的繞射峰強度最強，且結晶性明顯變佳。故就 X 光繞射圖譜之初步判斷，除 150 °C 以及 275 °C，此一系列退火薄膜均具備碲及碲化鎵此兩相存在，且隨退火溫度增加，兩相結晶性均有改善，尤以碲最佳。

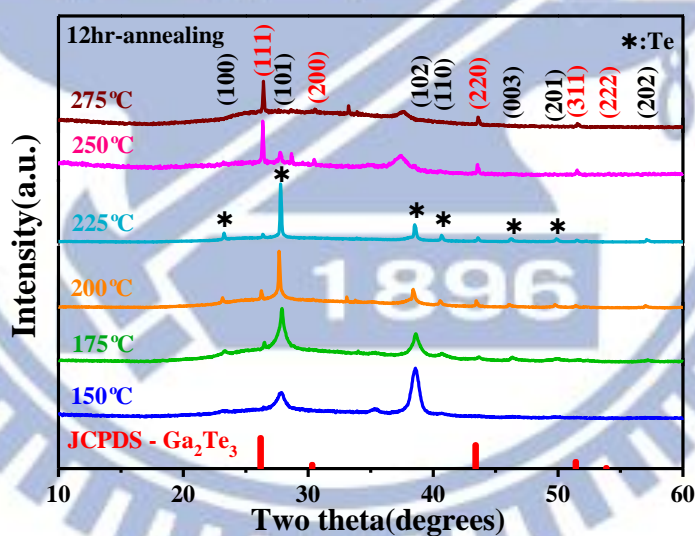


圖 4-14：十二小時退火薄膜之 X 光繞射圖譜。

圖 4-15 至圖 4-20 分別為退火溫度 150 °C、175 °C、200 °C、225 °C、250 °C 及 275 °C 之薄膜表面形貌與截面形貌觀察。經十二小時退火處理後，由圖 4-15-(a)和(b)中可明顯看出，十二小時 150 °C 退火薄膜其表面存在著大量縫隙，但與三小時退火不同的是，前者縫隙不連續且縫隙寬度相對較小，僅 50 nm 左右，而後者為連續性縫隙，寬度亦較大，

約有 200 nm。原表面平整處則仍有大量小尺寸邊界存在，觀察其 SEM 截面形貌圖(圖 4-15-(c)和(d))，碲與碲化鎵兩相散佈其中，無明顯形貌出現，與三小時退火結果相同。

十二小時 175 °C 退火薄膜(圖 4-16-(a)和(b))表面縫隙開始呈現連續性，寬度約 200 nm 左右，原表面平整處則顯得緻密許多，幾無小尺寸邊界，又碲以奈米柱(Nanocolumn)的形態僅在縫隙間少量析出，尺寸較小，長度約 100 nm。相較於三小時退火，後者縫隙僅局部連續且縫隙寬度達 300 nm，兩者最大的不同在於三小時退火薄膜原表面平整處仍有大量的小尺寸邊界，且奈米柱是在表面及縫隙間大量析出。

十二小時 200 °C 退火薄膜(圖 4-17-(a)和(b))完全無大型縫隙存在，但小尺寸邊界遍佈表面，且碲大量在表面析出，呈現塊狀分布，由 SEM 截面形貌圖(圖 4-17-(c)和(d))中亦可觀察出此現象。與三小時退火作比較，十二小時退火薄膜完全無奈米柱產生，而三小時退火薄膜之橋樑結構具奈米柱，雖數量少，但尺寸較大，遍佈表面及縫隙。

十二小時 225 °C 退火薄膜(圖 4-18-(a)和(b))具備明顯之連續性縫隙，且縫隙間幾乎完全佈滿碲，形成長程連續的碲網絡結構，觀察其 SEM 截面形貌圖(圖 4-18-(c)和(d))，亦可發現是由不同兩相垂直重複排列而成，與三小時 225 °C 退火薄膜相同，均為“完整填充之河流(Fully filled river)結構”。而兩者間差異有兩處，一為十二小時退火薄膜原表面平整處呈現緻密且少小尺寸邊界，而三小時退火薄膜則是小尺寸邊界遍佈；二為前者無奈米柱產生，後者之碲網絡結構上方卻有奈米柱存在，推估其原因，可能是因為長時間的退火熱處理，會使材料朝向更低能量形式之穩定存在方向前進，降低表面能或是界面能則是可行的方式之一，故原本三小時退火薄膜在碲網絡結構上方析出之奈米柱則難以成長，以達到最低表面能的可能性，而十二小時退火薄膜亦以表面緻密且少小尺寸邊界的形式，再度降低界面能，上述均表示十二小時退火薄膜較三小時退火薄膜為穩定存在之形態。

十二小時 250 °C 退火薄膜(圖 4-19-(a)和(b))與三小時退火薄膜已有極大差異，前者呈現局部連續的縫隙，原表面平整處緻密呈現少小尺寸邊界，後者則是連續性縫隙，而

原表面平整處佈滿小尺寸邊界。最不同的地方是，十二小時 250 °C 退火薄膜之碲呈現四處散佈的情況，與三小時 250 °C 退火薄膜之部分填充河流結構差別甚大。推估其原因，可能是因為，碲在縫隙析出之形態，225 °C 為最適當的退火溫度，當退火溫度提升時，便會如三小時 250 °C 退火薄膜的部分填充之河流結構般，碲反而逆向析出，重新回流散佈至薄膜中。故當長時間退火，予其足夠能量及時間，縫隙間之碲便會不斷逆向析出，直至此一溫度之最佳平衡狀態，如十二小時 250 °C 退火薄膜之碲分散情形，而三小時退火薄膜的部分填充之河流結構則是其中介狀態。

十二小時 275 °C 退火薄膜(圖 4-20-(a)和(b))與三小時 275 °C 退火薄膜極為相似，均為大量縫隙密布，且無奈米柱、橋梁結構、河流結構等特殊形貌，而碲則分布其中。由三小時 250 °C 退火薄膜的部分填充之河流結構可得知，在此一溫度碲開始分解回流至碲化鎳材料內，又十二小時 250 °C 退火薄膜更進一步證實，超過 225 °C 退火溫度，碲四散分佈之情形為其穩定存在之形態，故無論是三小時或是十二小時的 275 °C 退火薄膜，其碲呈現完全散佈的形態存在於薄膜之中，亦無奈米柱或是界面析出物。

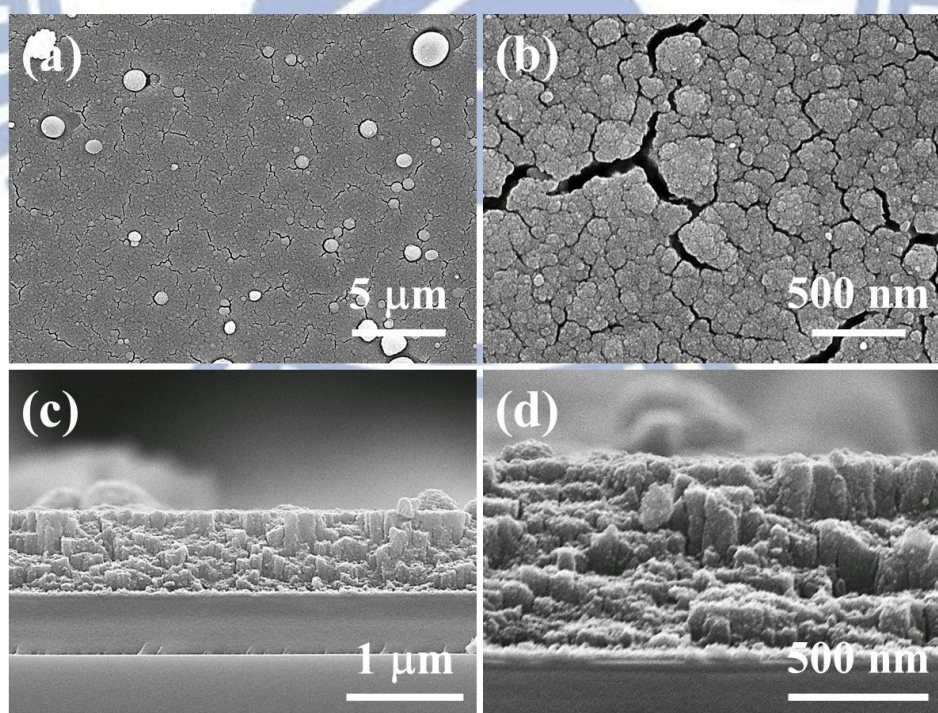


圖 4-15：十二小時 150 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

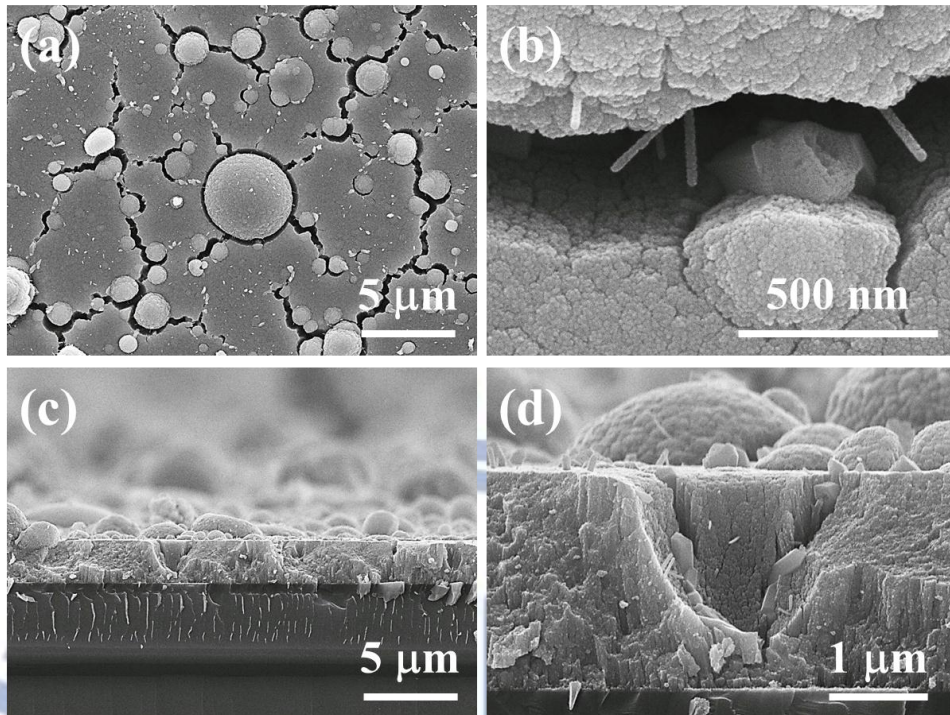


圖 4-16：十二小時 175 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

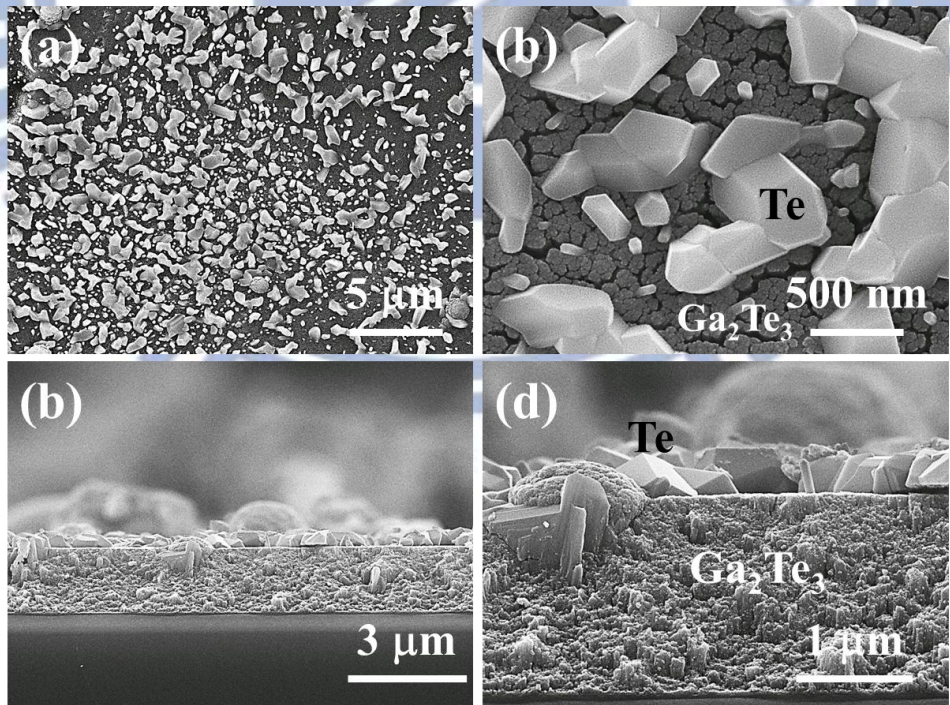


圖 4-17：十二小時 200 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

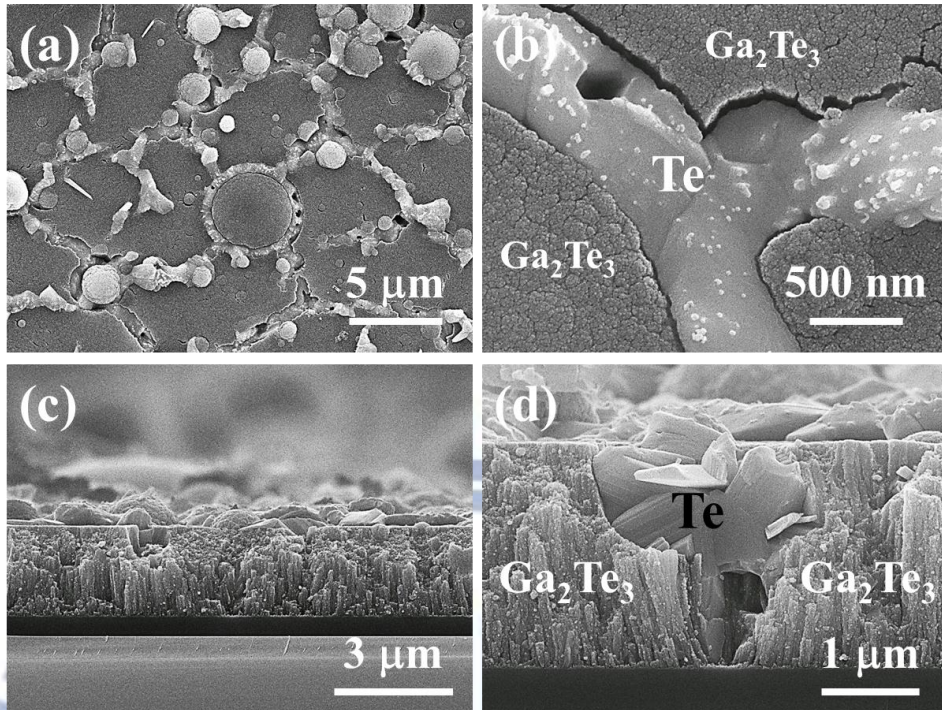


圖 4-18：十二小時 225 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

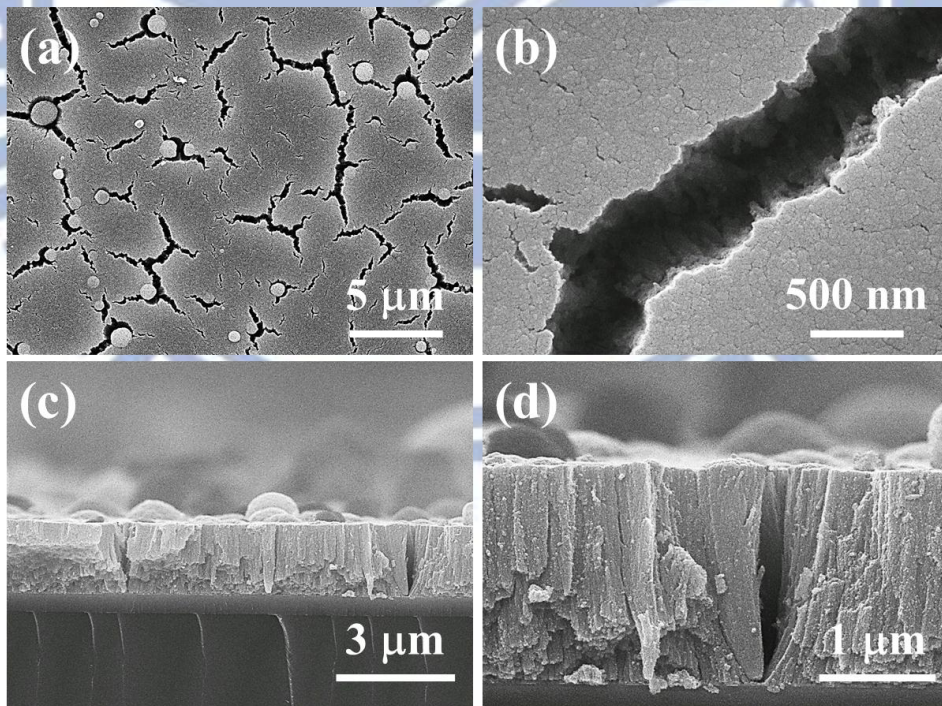


圖 4-19：十二小時 250 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

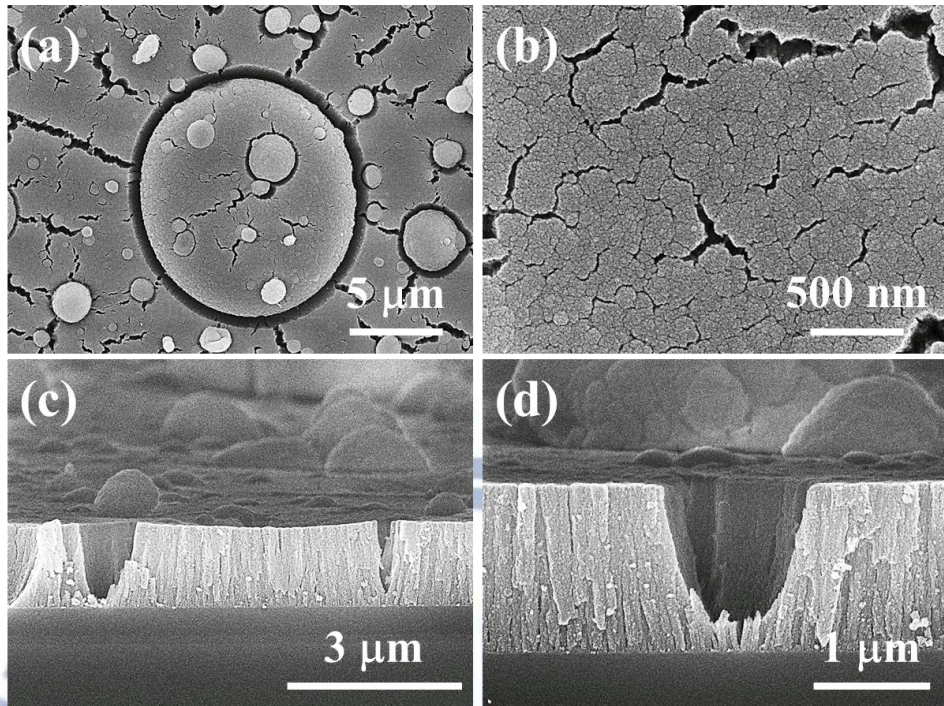


圖 4-20：十二小時 275 °C 退火薄膜之低倍率(a)表面形貌圖與(c)截面形貌圖。(b)與(d)分別為對應之高倍率表面形貌圖與截面形貌圖。

表 1：退火溫度與時間之薄膜形貌整理。

Temp.	150 °C	175 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	
Time	連續性縫隙 寬度200 nm	局部連續縫隙 寬度300 nm	連續性縫隙 寬度500nm	連續性縫隙 寬度500 nm	連續性縫隙 寬度500 nm	連續性縫隙 寬度300 nm	
	小尺寸邊界	小尺寸邊界	小尺寸邊界有 少量碲(Te)析出	小尺寸邊界有 大量碲(Te)析出	小尺寸邊界	小尺寸邊界	
3 hr	碲(Te)分散	無	橋梁結構 (Bridge)	完整填充之 河流結構 (Fully filled river)	部分填充之 河流結構 (Partially filled river)	碲(Te)分散	
		奈米柱					
		表面及縫隙	表面及縫隙	表面	無		
12 hr	局部連續縫隙 寬度50 nm	連續性縫隙 寬度200nm	無縫隙	連續性縫隙 寬度500nm	局部連續縫隙 寬度400nm	局部連續縫隙 寬度100-500 nm	
	小尺寸邊界	表面緻密少 小尺寸邊界	小尺寸邊界	表面緻密少 小尺寸邊界	表面緻密少 小尺寸邊界	小尺寸邊界	
	碲(Te)分散	奈米柱	表面有大量碲 (Te)析出	完整填充之 河流結構 (Fully filled river)	碲(Te)分散	碲(Te)分散	
		奈米柱					
縫隙	無						



4.2.4 穿透式電子顯微技術分析

4.2.4.1 25 °C 沉積薄膜之 TEM 分析

圖 4-21 為 25 °C 沉積薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜與(f)EDX 圖譜。由圖 4-21-(b)和(c)中可看出，鎵元素與碲元素四散分布於薄膜中，無明顯排列或集中等趨勢。而在其高倍率 TEM 影像中，亦可觀察到此薄膜結晶性不佳，僅有少數晶粒存在，又根據其擇區繞射圖譜分析可知，優選方向為(111)和(200)，所對應的原子平面間距分別為 0.34、0.29 nm，與 XRD 繞射圖譜分析結果吻合。

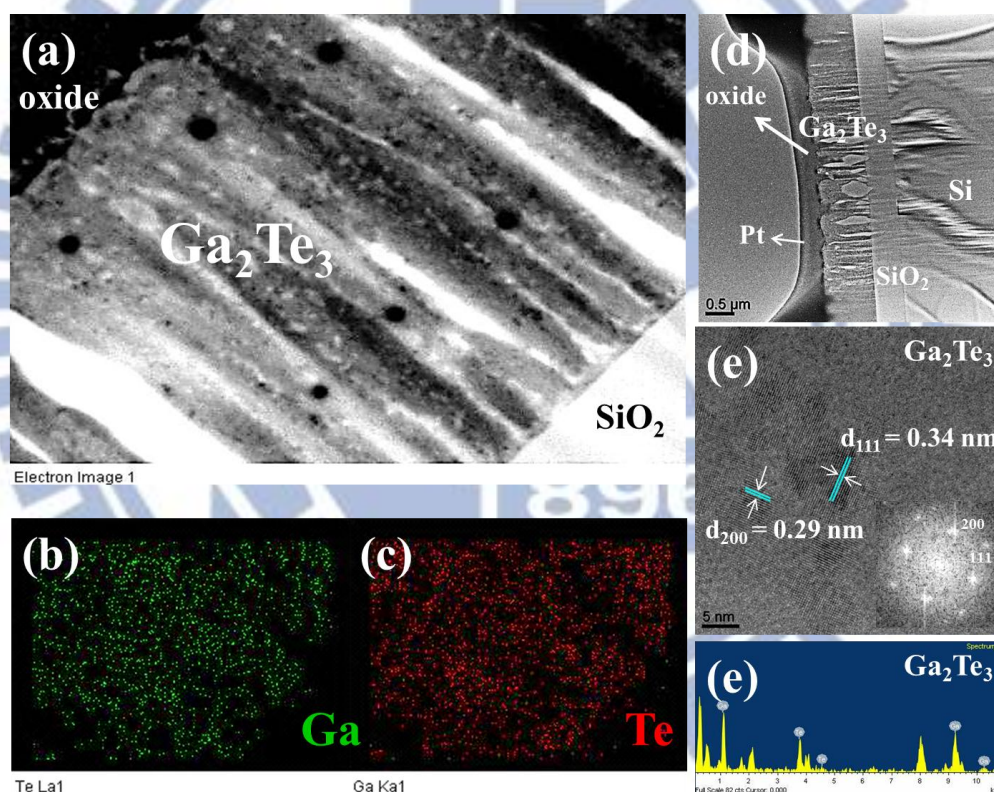


圖 4-21：25 °C 沉積薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜與(f)EDX 圖譜。

4.2.4.2 三小時 225 °C 退火薄膜之 TEM 分析

圖 4-22 為三小時 225 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) 線分析、(c)元素碲(Te) 線分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)與(f)分別為碲化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)為其對應之 EDX 圖譜。由圖 4-22-(a)中可看出，經過三小時 225 °C 退火後，此薄膜呈現明顯兩相分離的現象，且由線分析可知，此兩相分別為碲化鎵與碲。個別觀察其高倍率 TEM 影像，相較於原 25 °C 沉積薄膜，225 °C 退火薄膜之碲化鎵(圖 4-22-(e))晶粒變大，所占比例亦有提升，可知結晶性獲得改善，但仍呈現多晶形態，又根據其擇區繞射圖譜分析，優選方向為(220)，原子平面間距則為 0.21 nm。第二相析出的碲，觀察其高倍率 TEM 影像並對其作擇區繞射圖分析，發現此相為一單晶結構，優選方向為(100)、(101)和(001)，原子平面間距則分別為 0.38、0.32 和 0.59 nm，與 XRD 繞射圖譜分析結果吻合，再輔以 EDX 圖譜分析(圖 4-22-(h))，確認此析出之第二相為單一碲元素所組成。

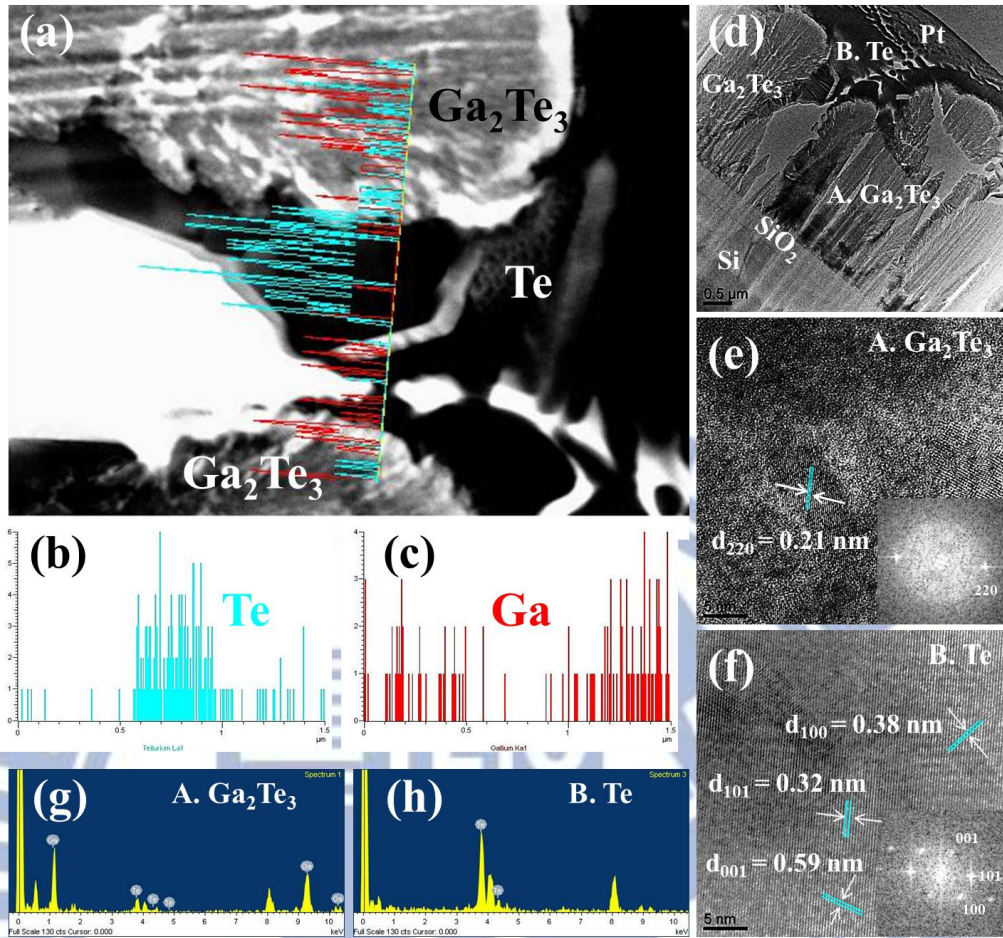


圖 4-22: 三小時 225 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎘(Ga) 線分析、(c)元素碲(Te) 線分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)與(f)分別為碲化鎘和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)為其對應之 EDX 圖譜。

4.2.4.3 三小時 250 °C 退火薄膜之 TEM 分析

圖 4-23 為三小時 250 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)與(f)分別為碲化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)為其對應之 EDX 圖譜。由圖 4-23-(a)中可看出，經過三小時 250 °C 退火後，此薄膜亦呈現兩相分離的現象，且由 Mapping 分析可知，此兩相分別為碲化鎵與碲。由圖中則可觀察到，碲的上方均留有空隙，與前述 SEM 影像分析結果的部分填充之河流結構吻合。觀察碲化鎵的高倍率 TEM 影像(圖 4-23-(e))，發現結晶性依舊不佳，又根據擇區繞射圖譜分析，優選方向為(220)，原子平面間距則為 0.21 nm。第二相析出的碲，觀察其高倍率 TEM 影像並對其作擇區繞射圖分析，發現此相為一單晶結構，優選方向為(001)，原子平面間距 0.59 nm，與 XRD 繞射圖譜分析結果吻合，再輔以 EDX 圖譜分析(圖 4-23-(h))，確認此析出之第二相為單一碲元素所組成。

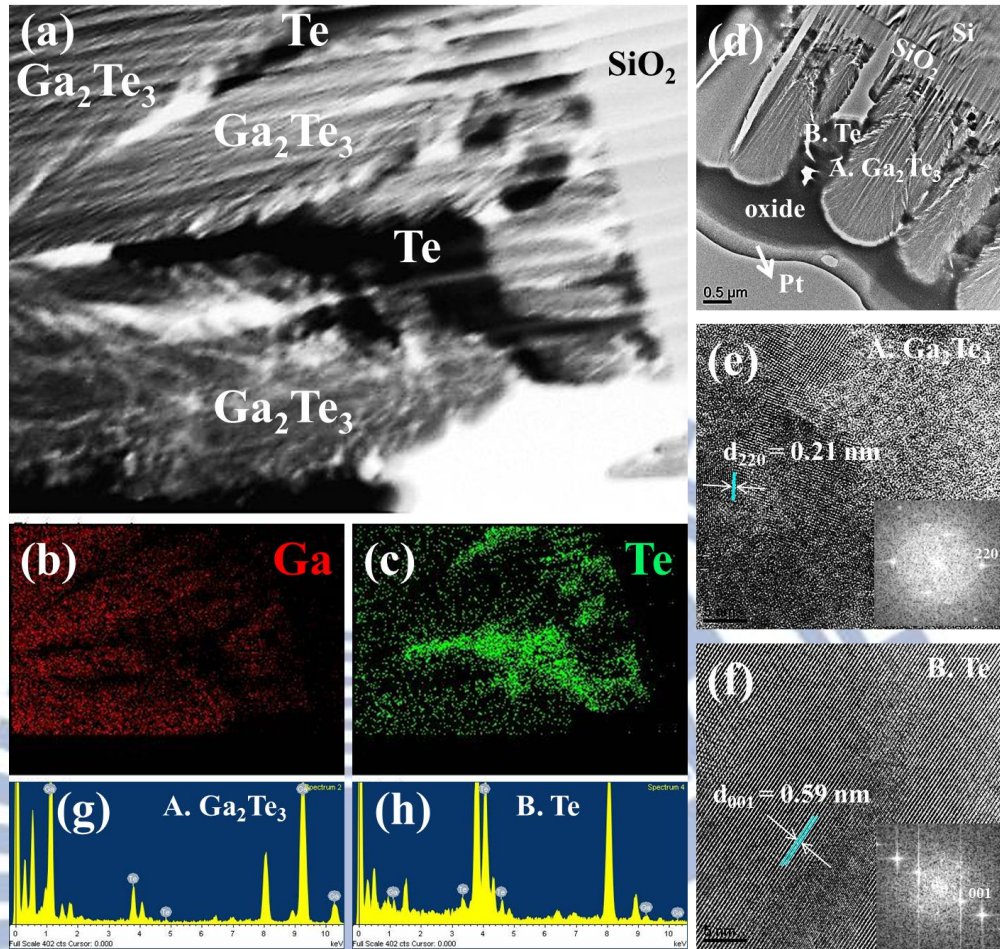


圖 4-23：三小時 250 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)與(f)分別為碲化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)為其對應之 EDX 圖譜。

4.2.4.4 十二小時 225 °C 退火薄膜之 TEM 分析

圖 4-24 為十二小時 225 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)與(f)分別為碲化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)為其對應之 EDX 圖譜。由圖 4-24-(a)中可看出，經過十二小時 225 °C 退火後，此薄膜呈現明顯兩相分離的現象，且由 Mapping 分析可知，此兩相分別為碲化鎵與碲。個別觀察其高倍率 TEM 影像，相較於原 25 °C 沉積薄膜，225 °C 退火薄膜之碲化鎵(圖 4-24-(e))結晶性明顯獲得改善，但仍呈現多晶形態，又根據其擇區繞射圖譜分析，優選方向為(111)，原子平面間距則為 0.34 nm。第二相析出的碲，觀察其高倍率 TEM 影像並對其作擇區繞射圖分析，發現此相為一單晶結構，優選方向為(100)、(101)和(001)，原子平面間距則分別為 0.38、0.32 和 0.59 nm，與 XRD 繞射圖譜分析結果吻合，再輔以 EDX 圖譜分析(圖 4-24-(h))，確認此析出之第二相為單一碲元素所組成。

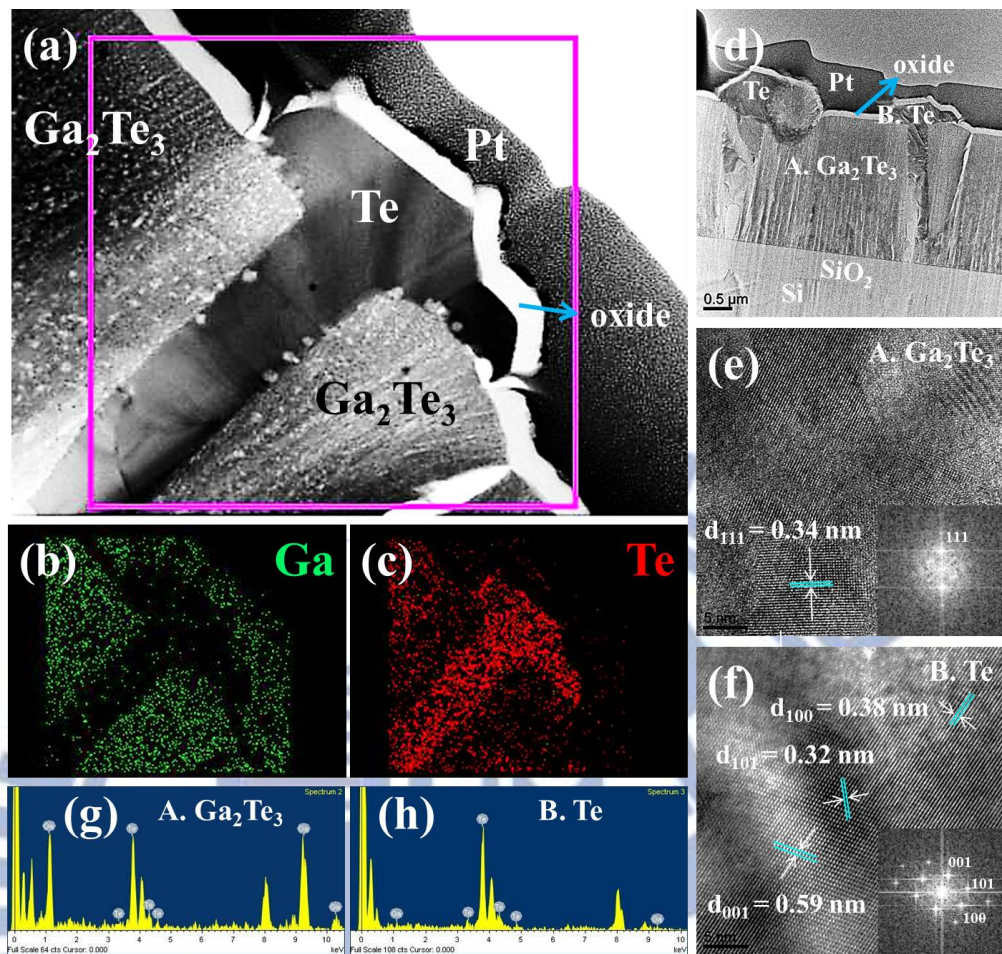


圖 4-24: 十二小時 225 °C 退火薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)元素鎵(Ga) Mapping 分析、(c)元素碲(Te) Mapping 分析、(d)試片低倍率 TEM 影像、(e)與(f)分別為碲化鎵和碲之高倍率 TEM 影像及其擇區繞射圖譜、(g)與(h)為其對應之 EDX 圖譜。

4.3 析出物碲之成長機制

圖 4-25 為三小時退火薄膜之結構示意圖(a)150 °C 退火薄膜(b)175 °C 退火薄膜(c)200 °C 退火薄膜(d)225 °C 退火薄膜 (e)250 °C 退火薄膜(f)275 °C 退火薄膜。結構示意圖中，最下層的灰黑色部分為具 SiO₂ 絕緣層之矽基板，其上方則標示著此一試片之退火條件，而矽基板上面灰色粗糙部分則是碲化鎵薄膜，存在其中的深綠色顆粒還有表面及縫隙中的柱狀部分是碲。在先前一系列的退火薄膜結構探討中，可知在不同溫度條件下，薄膜中的碲會呈現不同的形貌與空間分布，故在此探討其中的成長機制及原因。

150 °C 退火薄膜(圖 4-25-(a))表面具縫隙且碲四處散佈，而 175 °C 退火薄膜(圖 4-25-(b))則有更密集的縫隙，但碲漸向薄膜表面及縫隙中移動，甚至以奈米柱的形態析出。目前已有文獻指出，含碲之薄膜經退火後，易有碲析出產生[52]。且含碲之薄膜在不同的退火條件下，會使碲以分散形態或是聚集析出於晶界、表面等形式存在於薄膜中[33]。然而這些文獻中並無提到碲析出時，會以特殊的形貌出現，如 175 °C 退火薄膜的奈米柱以及 200 °C 退火薄膜的橋樑結構等等，推估其原因，應為本研究之薄膜表面佈滿大量的縫隙，且寬度都在 300-500 nm 左右，當碲析出時，便可提供其充裕的成長空間，而過去文獻中，碲往往在晶界或是線缺陷析出，上述地方均無太大空間，往往一析出便填滿甚至是受到周遭材料擠迫，故最終形貌通常是顆粒形態或是碲聚集體而已。

到了 200 °C 退火時(圖 4-25-(c))，碲以奈米柱形態不僅在表面及縫隙中析出，最大的變化在於縫隙中的邊界已被大量的碲所覆蓋，故推估其原因，可能是因為原本相對較低溫退火時，所能提供的能量僅供四處散佈的碲就近析出成長，而如今升至相對高溫的 200 °C，其便足以擴散至較遠處，且亦有文獻討論到，碲析出時，界面是最易成核的地方[53]，故 200 °C 退火薄膜便會出現碲大面積覆蓋縫隙邊界的現象，而奈米柱因相對溫度提升獲得足夠能量成長，有些甚至可以橫互主相碲化鎵之奈米區塊兩側，形成似橋梁的結構。

225 °C 退火薄膜(圖 4-25-(d))其縫隙間幾乎完全佈滿碲，而應該座落在表面及縫隙

間的奈米柱幾不存在，僅填滿縫隙之碲上方稍有而已，推估其原因，可能是因為當溫度升至更高時，薄膜內殘存的碲已不足以供應縫隙間之碲析出成長，又退火熱處理會使材料朝向降低表面能或是界面能等方向前進，故原本在表面大量析出之奈米柱則難以成長，甚至會有向下消散，重新往縫隙析出的傾向，以達到最低表面能之可能性，故而形成 225 °C 退火薄膜的完整填充之河流結構。

250 °C 退火薄膜的部分填充之河流結構(圖 4-25-(e))可明顯看出完全無奈米柱形成，而佔據縫隙之碲則以略低於兩旁的高度存在，但最大的不同卻是原表面平整處已非由單一連續體構成，而是許多寬約 500 nm，長約 2 μm 的柱狀體相互連接，形成一道道由表面連接至基板的界面，且此柱狀體在縫隙處，均呈現近似懸崖峭壁的垂直角度，推估其原因，可能是因為在相對更高溫退火時，原本應占滿縫隙的碲反而逆向析出，重新回流散佈至薄膜中，而碲回流應該空出的縫隙卻呈現兩種不同的情況，一為較寬大的連續性縫隙，另外則是原表面平整處之小尺寸邊界，前者因寬度較大所含碲多，故流出後依舊維持近半高度的碲析出物，後者則是全數留出，且其附近之碲化鎳材料，因獲得大量回流的碲，故體積略有膨脹，而將原本就為小尺寸邊界之空間，盡數佔據，再度形成緊密的新邊界，且為一道道由表面連接至基板的界面。而在相關文獻中亦有討論到已析出在晶界或表面之碲，因更充足的退火處理，使碲再度分散[33]。

275 °C 退火薄膜(圖 4-25-(f))其結構與 150 °C 退火薄膜極為相似，均為大量縫隙密布，且無奈米柱、橋梁結構、河流結構等特殊形貌，而碲則分布其中，此現象亦可由其 X 光繞射圖譜解釋之(圖 4-5)，275 °C 退火薄膜無第二相析出之結晶相，推估在繞射角 20 度至 40 度間，存在著一大包的連續波段便是四散分布的碲所造成的。而由 250 °C 退火薄膜的部分填充之河流結構亦可得知，在此一溫度碲開始分解回流至碲化鎳材料內，故在升至更高溫的 275 °C 退火時，碲便已完全散佈的形態存在於薄膜之中，無奈米柱或是界面析出物等生成。

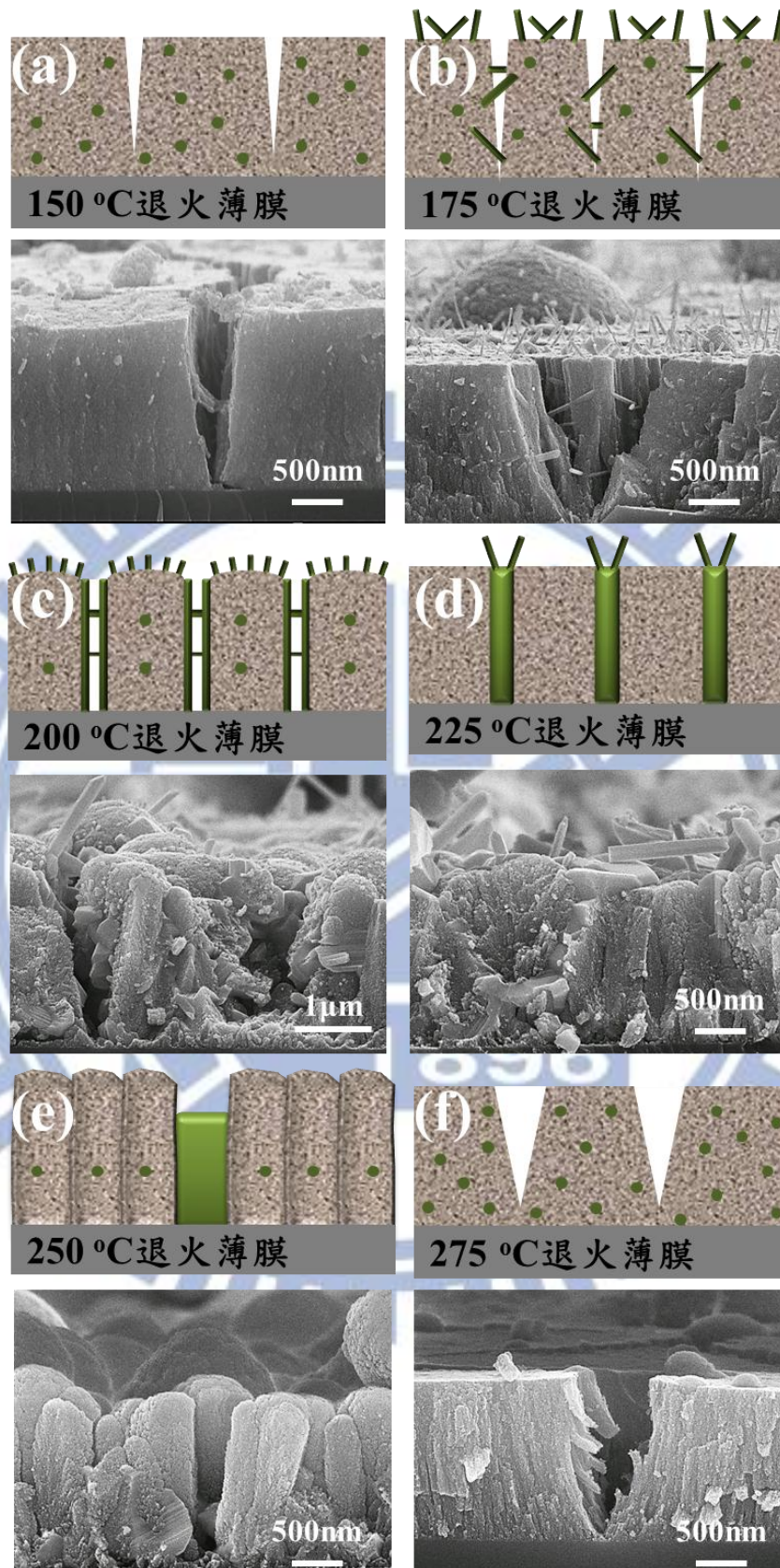


圖 4-25：三小時退火薄膜之結構示意圖(a)150 °C 退火薄膜、(b)175 °C 退火薄膜、(c)200 °C 退火薄膜、(d)225 °C 退火薄膜、(e)250 °C 退火薄膜與(f)275 °C 退火薄膜。

4.4 碲化鎳/碲週期排列奈米複合結構之熱電性質討論

4.4.1 退火薄膜之導電率分析

圖 4-26 為退火溫度與導電率之關係圖。圖 4-27 為退火溫度與遷移率之關係圖。圖 4-27 為退火溫度與載子濃度和遷移率之關係圖。由圖中可看出，在三小時退火中，150 °C 和 175 °C 導電率均偏低，但從 200 °C 便開始走高，尤其在 225 °C 和 250 °C 更呈現一個跳躍式的提升，而 275 °C 則再度回到低導電率的現象，推估其原因，可能是因為碲析出形成不同奈米結構所造成。

三小時 150 °C 退火薄膜其載子濃度與遷移率不高為低導電率($8.8 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$)之原因，由前述討論已知，此退火薄膜碲散佈其中，推估可能是因此而造成遷移率($3.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)偏低，而未退火前之 25 °C 沉積薄膜因其本身載子濃度($1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)就不高，經 150 °C 退火後，雖稍有提升，但還是略低($2.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)。

三小時 175 °C 退火薄膜導電率($4.8 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$)與 150 °C 退火薄膜相差不大，而兩者之載子濃度與遷移率亦接近，雖然 175 °C 退火薄膜之碲在縫隙間以奈米柱形態析出，但在薄膜內仍有大量碲分散其中，而導電載子在薄膜內穿梭時，除了被碲化鎳的大量空孔以及薄膜本身的縫隙所阻撓，分散的碲亦為障礙之一，故與 150 °C 退火薄膜比較，遷移率($5.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)雖有改善但仍偏低。

三小時 200 °C 退火薄膜為“橋梁結構”，其導電率(44.6 Sm^{-1})開始走高，其不僅是因為載子濃度($2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)的大幅提升，同時遷移率($10.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)也有明顯改善，推估原因，可能是因為碲在表面及連續性縫隙間析出時，其奈米柱橫互縫隙兩側，形成橋梁通道，而此通道即為導電率改善關鍵之一，導電載子可透過橋梁溝通縫隙兩側，因而提升遷移率。而形成橋梁之碲，不僅來自原薄膜中與碲化鎳並存的碲，有些則來自於碲化鎳本身，因相對高溫熱處理時，無論是鎳原子或碲原子均獲得大量能量，有些碲化鎳鍵結被破壞，在其還未重新鍵結時，碲已開始遷移形成橋梁結構，而原本與之鍵結的鎳原子，因鍵結減少，束縛降低，又鎳原子熔點(29 °C)極低，在真空環境且達高溫 200 °C 下，

容易逸散，形成鎵原子空孔，目前已有文獻指出，在碲化鎵中超量的鎵原子空孔，可改善載子濃度偏低的現象，甚至可達 $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [54]，故三小時 200°C 退火薄膜的載子濃度能有大幅提升。

三小時 225°C 退火薄膜為“完整填充之河流結構”，其具備良好的載子濃度 ($4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)，且遷移率 ($27.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 再度獲得提升，故導電率 (177.7 Sm^{-1}) 極佳，推測原因，可能是因為三小時 225°C 退火薄膜之碲將縫隙完全填滿，形成連續且密集的碲網絡結構，與三小時 200°C 退火薄膜的橋樑結構比較，此網絡提供導電載子一個相對暢通無阻的通路，故在遷移率上能有更好的表現。

三小時 250°C 退火薄膜為“部分填充之河流結構”，與三小時 225°C 退火薄膜相比，雖其遷移率 ($17.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 稍有下降，但載子濃度 ($6.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 則略微提升，故導電率 (170.0 Sm^{-1}) 相當，推測原因，可能是因為佔據縫隙之碲以略低於兩旁的高度存在，雖依舊能形成長程連續的載子通路，但相較於完整填充之河流結構的碲網絡，明顯通量減少，故遷移率略低。而更高溫度的熱處理，則有較大機會形成鎵原子空孔，能再進一步提升其載子濃度。

三小時 275°C 退火薄膜導電率 (3.3 Sm^{-1}) 則回到一個相對低點，在載子濃度 ($5.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 無太大差別情形下，遷移率 ($0.36 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 過低為低導電率的主要因素，推測原因，可能是因為薄膜龜裂性大，且碲完全散佈於薄膜之中，在無特殊通道存在下，導電載子在薄膜中穿梭時，不僅會受到碲化鎵的鎵原子空孔以及散佈的碲所阻撓，大量且相對寬闊的縫隙更是造成遷移率過低的主因。

在十二小時退火中，整體導電率表現較三小時退火差，其中 150°C 與 175°C 導電率均偏低， 200°C 稍有改善，直到 225°C 才有明顯提升，而 250°C 和 275°C 的導電率則都降到一個相對極低值，推估可能是因為碲的分佈情形與其析出形成不同的奈米結構有關。

十二小時 150°C 和 175°C 退火薄膜導電率均不高，與三小時退火略同，在載子濃

度與遷移率部分表現亦相差不大。而十二小時 200 °C 退火薄膜的遷移率($12.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)雖與三小時退火差不多，但載子濃度($1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)卻低上一個數量級，故導電率僅 2.5 Sm^{-1} ，推估原因，可能是因為三小時退火薄膜之載子濃度提升，主要是來自於鎵原子空孔的增加，而當時間卻延長時，更充足的退火熱處理將使薄膜中的缺陷大幅減少，如鎵原子空孔等，故十二小時 200 °C 退火薄膜之載子濃度略低。

十二小時 225 °C 退火薄膜亦為完整填充之河流結構，其具備良好的載子濃度 ($2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)，且遷移率 ($42.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 極佳，故導電率 (160.0 Sm^{-1}) 大幅提升，與三小時 225 °C 退火薄膜導電率相當。十二小時 225 °C 退火薄膜之碲化鎵，除結晶性不佳，另外薄膜中因奈米複合結構而有大量介面存在，故導電載子若非經由特定通道傳輸，推估其遷移率應不高，另外由文獻中可知，單晶碲化鎵之遷移率最高為 $28 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [55]，而十二小時 225 °C 退火薄膜的遷移率 ($42.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 卻遠高於此值，故可由此處推測此一系之奈米複合結構其導電載子傳輸時，應以導電性第二相作為通道。

十二小時 250 °C 與 275 °C 退火薄膜無論是在載子濃度或是遷移率都降至一極低值，推估原因，可能是因為如同 200 °C 退火薄膜，鎵原子空孔等缺陷因更充足的退火而減少，導致以缺陷來提供自身載子濃度的半導體缺乏導電載子來源，故 250 °C 和 275 °C 退火薄膜之載子濃度極低，僅 $4.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 。而遷移率部分，此兩者雖缺陷較少，但薄膜龜裂性均大於目前所製薄膜，且碲散佈其中，故遷移率極低，分別為 $0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 及 $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

本研究發現，適當退火除了能大幅提升載子濃度外，其碲析出所形成的不同奈米結構，更可以提供導電載子一個全新且順暢的通道，進而改善遷移率，以達到最佳優化之導電率，225 °C 退火薄膜的完整填充之河流結構即為此系列的代表作，其導電率為目前已發表文獻（碲化鎵奈米結構塊材）的 500 倍。

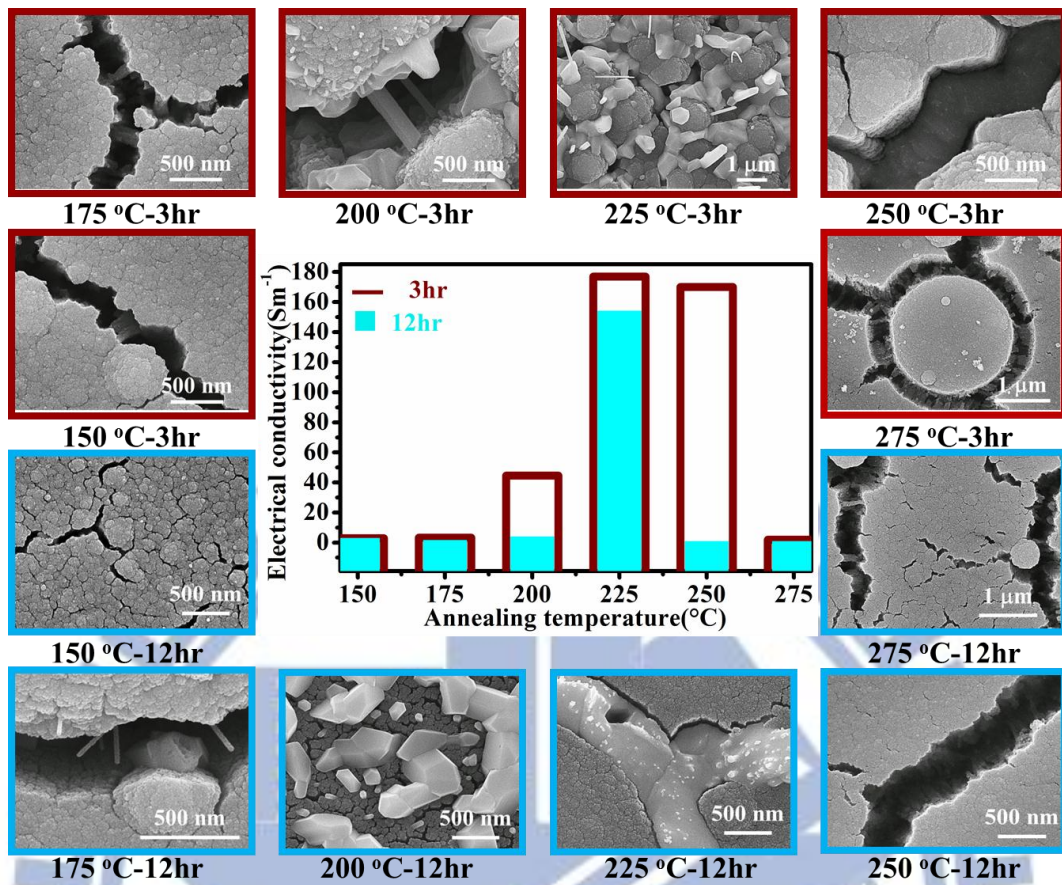


圖 4-26：退火溫度與導電率之關係圖。

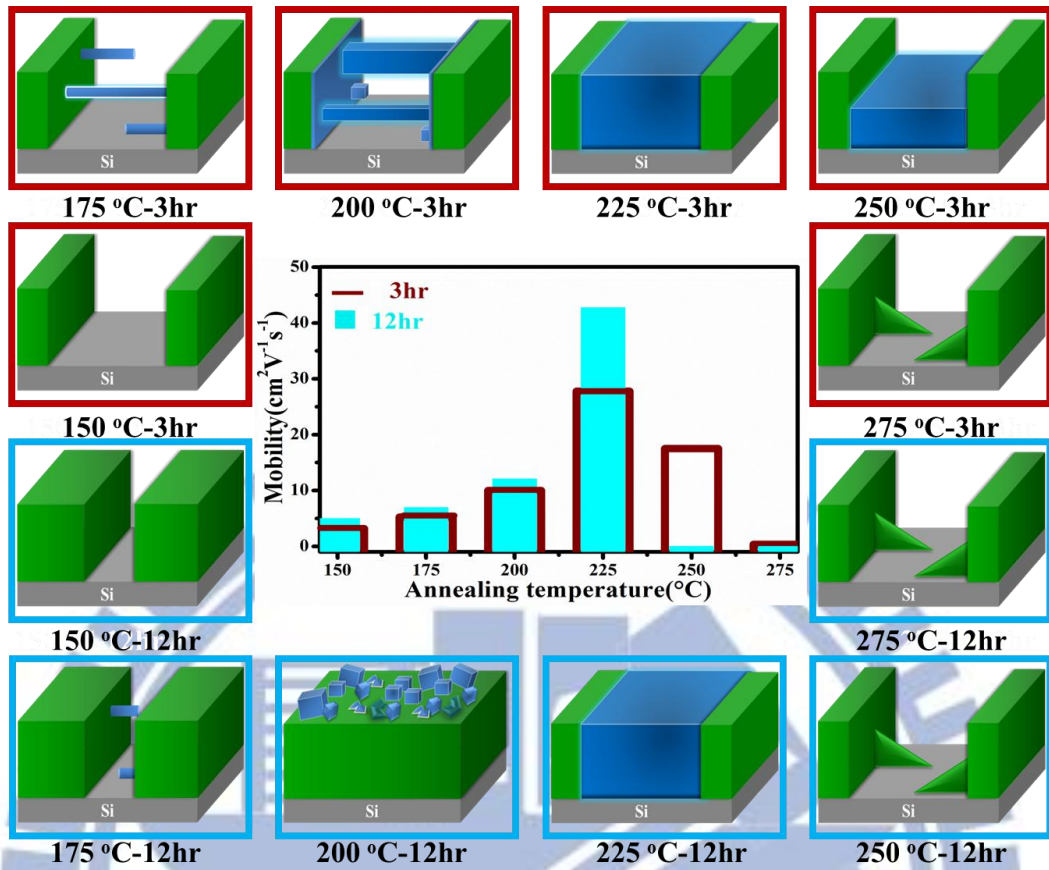


圖 4-27：退火溫度與遷移率之關係圖。

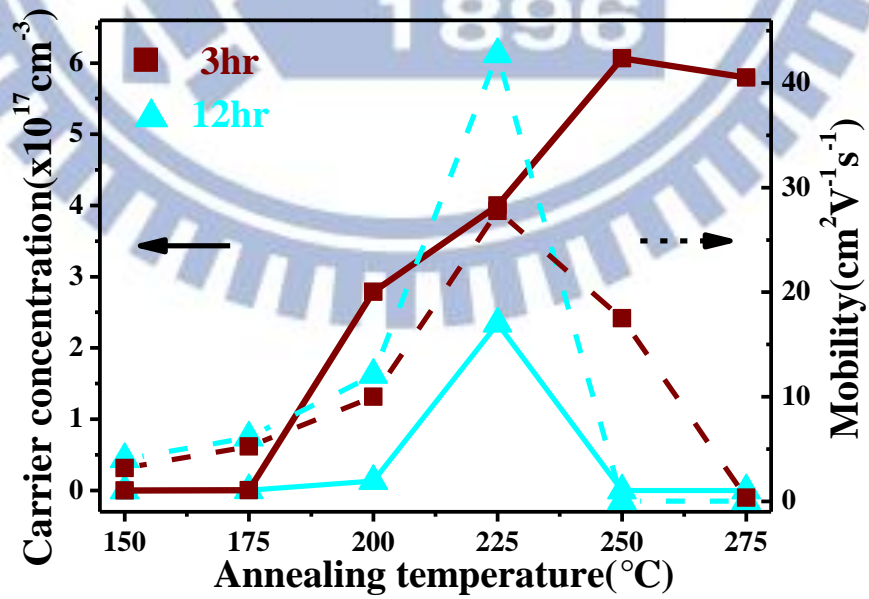


圖 4-28：退火溫度與載子濃度和遷移率之關係圖。

4.4.2 退火薄膜之 Seebeck 係數分析

圖 4-29 為三小時退火薄膜的 Seebeck 電壓與與溫度差之關係圖。由圖中可看出 150 °C 至 250 °C 退火薄膜的 Seebeck 電壓與溫度差，呈線性關係，且隨著退火溫度上升，Seebeck 係數便逐漸下降，推測應為導電率提升所造成。而 275 °C 退火薄膜之 Seebeck 係數無法測得，則可能是因為導電率過低，超過機台所能量測的極限。

圖 4-30 為十二小時退火薄膜的 Seebeck 電壓與與溫度差之關係圖。由圖中可看出 150 °C 至 225 °C 退火薄膜的 Seebeck 電壓與溫度差，呈線性關係，而與三小時退火薄膜相似地方在於，隨退火溫度上升，Seebeck 係數亦逐漸下降，推估原因，應該也是因導電率上升所引起。十二小時 250 °C 和 275 °C 退火薄膜之 Seebeck 係數均無法測得。

圖 4-31 為退火溫度與 Seebeck 係數之關係圖。將兩者不同退火時間薄膜做比較，由圖中可明顯看出，三小時退火薄膜的 Seebeck 係數，均優於十二小時退火薄膜，推測原因，可能是因為退火期間，無論是鎘原子或碲原子均獲得大量能量，有些碲化鎘鍵結被破壞，在其還未重新鍵結時，碲已開始遷移，形成各種奈米結構或不同分佈形態，而原本與之鍵結的鎘原子，因鍵結減少，束縛降低，又鎘原子熔點(29 °C)極低，在真空環境且高溫下容易逸散，形成鎘原子空孔，造成碲化鎘的減少，相對碲增加。所以同一退火溫度下，長時間的十二小時退火薄膜其碲化鎘的量，應小於較短時間的三小時退火薄膜，又碲化鎘本身的 Seebeck 係數($800 \mu\text{VK}^{-1}$)遠高於碲($330 \mu\text{VK}^{-1}$)，故三小時退火薄膜之 Seebeck 係數才會平均優於十二小時退火薄膜。

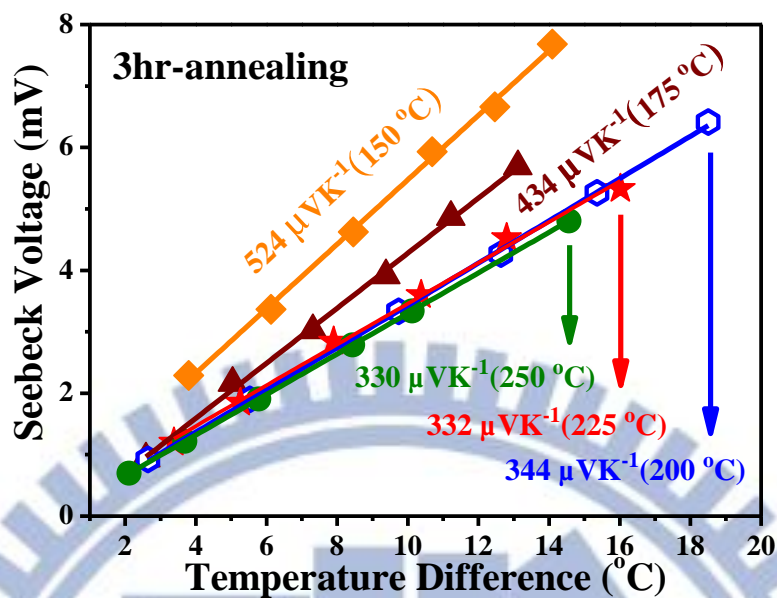


圖 4-29：三小時退火薄膜的 Seebeck 電壓與與溫度差之關係圖。

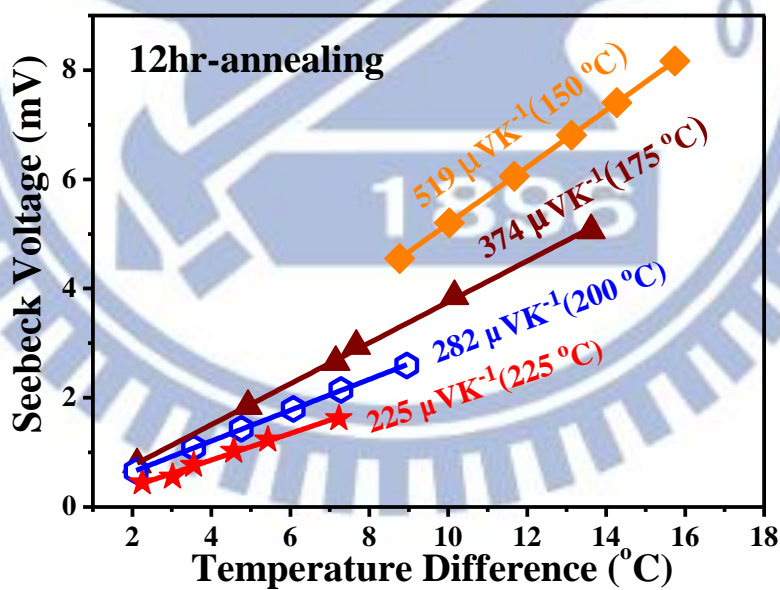


圖 4-30：十二小時退火薄膜的 Seebeck 電壓與與溫度差之關係圖。

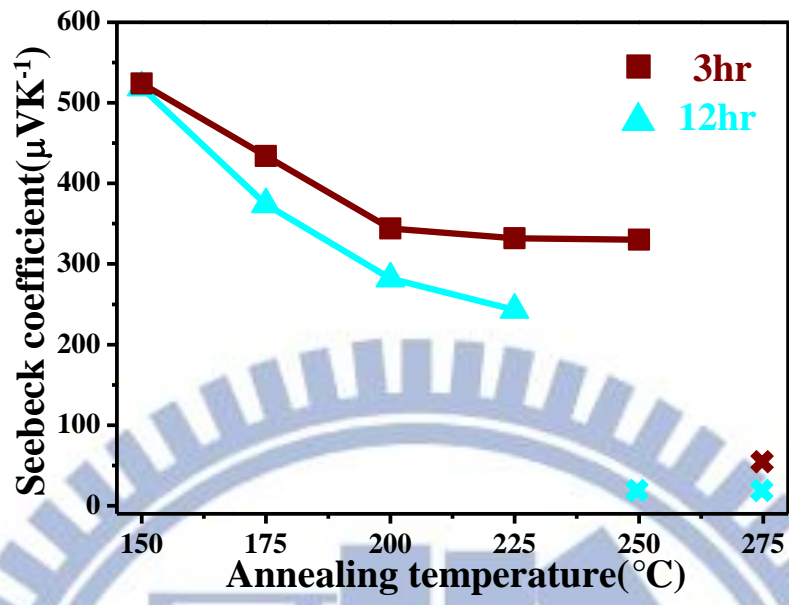


圖 4-31：退火溫度與 Seebeck 係數之關係圖。

4.4.3 退火薄膜之功率因子分析

圖 4-32 為退火溫度與功率因子之關係圖。由圖中可看出，三小時退火薄膜的功率因子，均優於十二小時退火薄膜，是因為三小時退火薄膜不僅 Seebeck 係數較高，另外導電率也是較好。而三小時 275 °C 退火薄膜和十二小時 250 °C、275 °C 退火薄膜因 Seebeck 係數無法量測，故無功率因子。本研究在維持不錯的 Seebeck 係數下，同時大幅提升導電率，使得功率因子可達 $19.6 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，約是當前所發表之最佳功率因子（碲化鎳奈米結構塊材）的 87 倍。

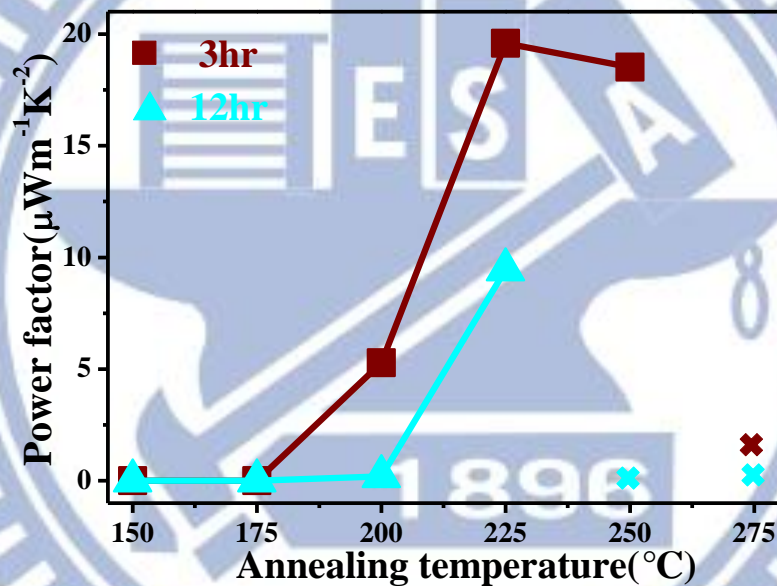


圖 4-32：退火溫度與功率因子之關係圖。

五、 結論

本研究利用脈衝雷射沉積技術，常溫下沉積碲化鎵奈米薄膜，透過後續退火處理，可以在碲化鎵奈米薄膜之介面析出第二相(碲)，形成多種不同形態的週期性排列之碲化鎵/碲奈米複合結構，進而大幅改善其熱電性質。透過本研究可得到以下五個結論(1)藉由退火溫度及時間的精準控制，在主相碲化鎵之奈米區塊間隔中，可設計出點對點單晶碲橋樑(200 °C)、完整填充(225 °C)及部分填充(250 °C)單晶碲河流等第二相網絡狀形貌。(2)此析出之第二相(碲)可作為導電載子傳輸時的全新通道，使得遷移率大幅提升，進而改善導電率，且不同形態之奈米複合結構對遷移率影響亦不同，完整填充之河流結構的遷移率最佳，部分填充之河流結構次之，點對點碲橋樑再次之。(3) 若改變第二相(碲)之介面析出含量，則有機會控制此奈米複合結構之 Seebeck 係數。(4)退火處理可有效提高碲化鎵/碲奈米複合結構之載子濃度，但退火時間若過長，則會導致其降低。(5)未來此技術可應用在 Seebeck 係數優良，但導電率較低之碲化物熱電材料系統，利用此一技術析出第二相形成奈米複合結構，進行介面修飾，從而達到大幅提升導電率之可能性。

參考文獻

1. Scherrer, S. and H. Scherrer, *Bismuth Telluride, Antimony Telluride, and Their Solid Solutions*, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* 1995, CRC Press.
2. Zhao, L.-D., et al., *Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of Bi_2Te_3 compound*. *Journal of Applied Physics*, 2009. **105**(2): p. 023704-6.
3. Ovsyannikov, S.V. and V.V. Shchennikov, *Thermomagnetic and thermoelectric properties of semiconductors (PbTe , PbSe) at ultrahigh pressures*. *Physica B: Condensed Matter*, 2004. **344**(1-4): p. 190-194.
4. Cui, J.L., *Preparation and Electrical Properties of Ternary Compound (PbTe) $_{1-x}$ (SnTe) $_x$ with Nanocrystallines*. *Key Engineering Materials*, 2007. High-Performance Ceramics III.
5. Gelbstein, Y., Z. Dashevsky, and M.P. Dariel, *High performance n-type PbTe -based materials for thermoelectric applications*. *Physica B: Condensed Matter*, 2005. **363**(1-4): p. 196-205.
6. Dashevsky, Z., et al., *Thermoelectric efficiency in graded indium-doped PbTe crystals*. *Journal of Applied Physics*, 2002. **92**(3): p. 1425-1430.
7. Hsu, K.F., et al., *Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*. *Science*, 2004. **303**(5659): p. 818-821.
8. Slack, G.A. and M.A. Hussain, *The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators*. *Journal of Applied Physics*, 1991. **70**(5): p. 2694-2718.
9. Sang Min Lee, Y.O., Oshio Kawahara and Jun Morimoto, *The Fabrication and Thermoelectric Properties of Amorphous Si-Ge-Au Bulk Samples*. *MRS Proceedings*, 2001.
10. Liu, W., et al., *Recent advances in thermoelectric nanocomposites*. *Nano Energy*,

2012. **1**(1): p. 42-56.
11. Glen, S., *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling*, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* 1995, CRC Press.
 12. Cahill, D.G. and P. Avouris, *Si ejection and regrowth during the initial stages of Si(001) oxidation*. *Applied Physics Letters*, 1992. **60**(3): p. 326-328.
 13. Sales, B.C., et al., *Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses*. *Physical Review B*, 1997. **56**(23): p. 15081-15089.
 14. Yang, J., et al., *Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties*. *Advanced Functional Materials*, 2008. **18**(19): p. 2880-2888.
 15. Yan, X., et al., *Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-Type Half-Heuslers*. *Nano Letters*, 2010. **11**(2): p. 556-560.
 16. Ponnambalam, V., et al., *Thermoelectric properties of p-type half-Heusler alloys $Zr_{1-x}Ti_xCoSn_ySb_{1-y}$ ($0.0 < x < 0.5$; $y = 0.15$ and 0.3)*. *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(6): p. 063716-5.
 17. Xia, Y., et al., *Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases*. *Journal of Applied Physics*, 2000. **88**(4): p. 1952-1955.
 18. Sekimoto, T., et al., *Thermoelectric properties of Sn-doped TiCoSb half-Heusler compounds*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. **407**(1-2): p. 326-329.
 19. Wu, T., et al., *Thermoelectric properties of p-type Fe-doped TiCoSb half-Heusler compounds*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **102**(10): p. 103705-5.
 20. Uher, C., et al., *Transport properties of pure and doped MNiSn ($M=Zr, Hf$)*. *Physical Review B*, 1999. **59**(13): p. 8615-8621.
 21. Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. *Physical Review B*, 1993. **47**(19): p. 12727-12731.
 22. Harman, T., D. Spears, and M. Manfra, *High thermoelectric figures of merit in PbTe*

- quantum wells*. Journal of Electronic Materials, 1996. **25**(7): p. 1121-1127.
23. Venkatasubramanian, R., et al., *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. Nature, 2001. **413**(6856): p. 597-602.
 24. Vining, C.B. *A Model for the High Temperature Transport Properties of Heavily Doped P-Type Silicon-Germanium Alloys*. in *MRS Proceedings*. 1991.
 25. Klemens, P.G. *Theory of phonon drag thermopower*. in *Thermoelectrics, 1996., Fifteenth International Conference on*. 1996.
 26. Guymont, M., A. Tomas, and M. Guittard, *The structure of ga_2te_3 an x-ray and high-resolution electron microscopy study*. Philosophical Magazine A, 1992. **66**(1): p. 133-139.
 27. Kurosaki, K., et al., *Unexpectedly low thermal conductivity in natural nanostructured bulk Ga_2Te_3* . Applied Physics Letters, 2008. **93**(1): p. 012101-3.
 28. Kim, C.-e., et al., *Effect of Vacancy Distribution on the Thermal Conductivity of Ga_2Te_3 and Ga_2Se_3* . Journal of Electronic Materials, 2011. **40**(5): p. 999-1004.
 29. Sen, S. and D.N. Bose, *Preparation and electrical properties of Ga_2Te_3 thin films*. physica status solidi (a), 1981. **66**(2): p. K117-K119.
 30. Wensierski, H.v., D. Weitze, and V. Leute, *Ordering and diffusion in II-VI/III-VI alloys with structural vacancies*. Solid State Ionics, 1997. **101-103, Part 1**(0): p. 479-487.
 31. Newman, P.C. and J.A. Cundall, *Superlattice Structure in Ga_2Te_3* . Nature, 1963. **200**(4909): p. 876-876.
 32. Shin, S.H., et al., *Characterization of Te precipitates in CdTe crystals*. Applied Physics Letters, 1983. **43**(1): p. 68-70.
 33. Sochinskii, N.V., et al., *Effect of thermal annealing on Te precipitates in CdTe wafers studied by Raman scattering and cathodoluminescence*. Journal of Applied Physics, 1995. **77**(6): p. 2806-2808.

34. Ayoub, M., et al., *Study of the resistivity mapping in CdTe:Cl-correlation with annealing and Te-precipitates*. Nuclear Science, IEEE Transactions on, 2002. **49**(4): p. 1954-1959.
35. Tangney, P. and S. Fahy, *Density-functional theory approach to ultrafast laser excitation of semiconductors: Application to the A1 phonon in tellurium*. Physical Review B, 2002. **65**(5): p. 054302.
36. Siciliano, T., et al., *Tellurium sputtered thin films as NO₂ gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. **135**(1): p. 250-254.
37. A. W. Zhao, C.H.Y., G. W. Meng, L. D. Zhang and P. M. Ajayan, *Tellurium nanowire arrays synthesized by electrochemical and electrophoretic deposition*. Journal of Materials Research, 2003. **18**: p. 2318-2322.
38. Siciliano, T., et al., *Single-crystalline Te microtubes: Synthesis and NO₂ gas sensor application*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **142**(1): p. 185-190.
39. Lou, D.Y., G.M. Blom, and G.C. Kenney, *Bit oriented optical storage with thin tellurium films*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1981. **18**(1): p. 78-86.
40. Tsiulyanu, D., et al., *High sensitive tellurium based NO₂ gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. **73**(1): p. 35-39.
41. Sen, S., et al., *Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004. **98**(2-3): p. 154-159.
42. Engelhard, T., et al., *Deposition of tellurium films by decomposition of electrochemically-generated H₂Te: application to radiative cooling devices*. Thin Solid Films, 2000. **370**(1-2): p. 101-105.
43. Goswami, A. and S.M. Ojha, *Semiconducting properties of tellurium films*. Thin Solid Films, 1973. **16**(2): p. 187-197.
44. Dinno, M.A., M. Schwartz, and B. Giammara, *Structural dependence of electrical conductivity of thin tellurium films*. Journal of Applied Physics, 1974. **45**(8): p.

- 3328-3331.
45. Okuyama, K. and Y. Kumagai, *Grain growth of evaporated Te films on a heated and cooled substrate*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(4): p. 1473-1477.
 46. Ozkaplan, H., M.A. Dinno, and M. Schwartz, *Structural dependence of the Seebeck effect of thin tellurium films*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(3): p. 1533-1534.
 47. Damodara Das, V., N. Jayaprakash, and N. Soundararajan, *Thermoelectric power of tellurium thin films and its thickness and temperature dependence*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(12): p. 3331-3334.
 48. Sharma, A.K., *Thickness Dependence of the Thermoelectric Power of Tellurium Films*. physica status solidi (a), 1983. **77**(1): p. K81-K85.
 49. Yamanaka, S., et al., *Thermoelectric Characterization of (Ga,In)₂Te₃ with Self-Assembled Two-Dimensional Vacancy Planes*. Journal of Electronic Materials, 2009. **38**(7): p. 1392-1396.
 50. Rodriguez, M.E., et al., *Influence of Te inclusions and precipitates on the crystalline and thermal properties of CdTe single crystals*. Journal of Crystal Growth, 2000. **213**(3-4): p. 259-266.
 51. Hu, S. and C.H. Henager Jr, *Phase-field simulations of Te-precipitate morphology and evolution kinetics in Te-rich CdTe crystals*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(11): p. 3184-3194.
 52. Sen, S., et al., *Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process*. Journal of Crystal Growth, 1990. **86**(1-4): p. 111-117.
 53. Carini, G.A., et al., *Effect of Te precipitates on the performance of CdZnTe detectors*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(14): p. 1435-1438.
 54. Wuyts, K., et al., *The dopant and compound forming behavior of As and Au impurities in Ga₂Te₃*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(2): p. 744-749.

55. Sen, S. and D.N. Bose, *Electrical and optical properties of single crystal In₂Te₃ and Ga₂Te₃*. Solid State Communications, 1984. **50**(1): p. 39-42.

