

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

脈衝雷射沉積有序組裝碲化銻低維度奈
米結構於熱電轉換之應用

Pulsed laser deposition of orientedly-assembled
low-dimensional Sb_2Se_3 nanostructures for
thermoelectric applications

研究生：柯克憲

指導教授：陳軍華 博士

中華民國 一百零一年 八月

脈衝雷射沉積有序組裝碲化銻低維度奈米結構於
熱電轉換之應用

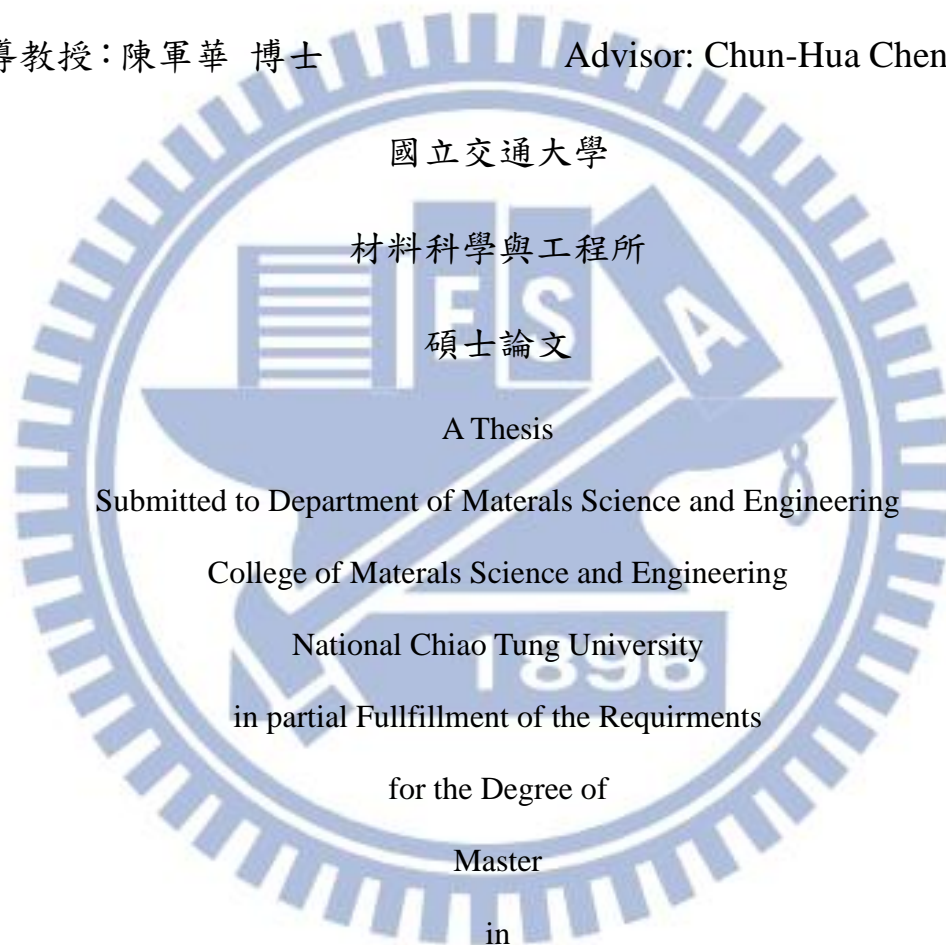
Pulsed laser deposition of orientedly-assembled
low-dimensional Sb_2Se_3 nanostructures for
thermoelectric applications

研究生：柯克憲

Graduate student: Ke-Shein Ke

指導教授：陳軍華 博士

Advisor: Chun-Hua Chen, Ph.D.



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

in partial fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

August 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年八月

脈衝雷射沉積有序組裝碲化銻低維度奈米結構於 熱電轉換之應用

研究生：柯克憲

指導教授：陳軍華

國立交通大學

材料科學與工程學系

摘要

熱電材料之奈米化工程已被理論及實驗上證明，確實能有效提升材料熱電優值(Thermoelectric figure of merit, ZT 定義為 $\sigma S^2 T / \kappa$)。熱電材料奈米化後，生成之表面或介面能大幅度降低熱傳導係數(κ)，同時因為奈米尺寸引發之量子侷限(Quantum confinement)效應，將有機會同步提升功率因子(σS^2)，從而達到提升熱電優值的目標。相較於已被廣泛研究之碲化鉍(Bi_2Te_3)塊材，碲化銻(Sb_2Se_3)塊材本身具有更高之 Seebeck 係數($1800 \mu\text{VK}^{-1}$)與較低熱傳導係數($\sim 2.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，故被視為繼碲化鉍後，另一個極具發展潛力之常溫型熱電材料系統。然而，至目前為止，碲化銻奈米結構之熱電相關報導仍屬少數。因此，碲化銻奈米結構之成長，成為一個非常具吸引力及重要之研究主題，藉此可望能達到潛在優異之熱電優值。

本研究成功利用脈衝雷射沉積技術，於不使用模板與觸媒的前提下，於 SiO_2/Si 基板上，製備一系列有序組裝碲化銻低維度奈米結構，其組成單元之形貌多樣，包括奈米齒狀、奈米羽翅狀排列、奈米柱狀、奈米甲板狀、奈米鑷狀及奈米管狀等一、二維奈米結構。其中除了奈米柱狀結構為非晶結構之外，其餘皆為高品質單晶結構。另發現此些奈米結構有序組裝而成之薄膜，皆具有特

殊之結晶優選方位。利用結構區帶模型(Structure-zone model, SZM) 與自催化輔助氣-液-固 (Vapor-liquid-solid, VLS)之成長機制可分別描述低溫(<300 °C)連續性與高溫(>300 °C)不連續性奈米有序組裝薄膜之成長。在變溫導電率(20–400 °C)量測方面，發現硒化銻奈米羽翅狀排列薄膜具有極佳之導電率(20–750 Sm^{-1})，趨近文獻所提單根奈米線之值(852 Sm^{-1})。另外，在室溫下，奈米齒狀結構薄膜之導電率(~154 Sm^{-1})較多晶薄膜高 4–5 個數量級，表示成功的改善硒化銻導電率。

關鍵字：熱電、自組裝、薄膜、脈衝雷射沉積



Pulsed laser deposition of orientedly-assembled low-dimensional Sb_2Se_3 nanostructures for thermoelectric applications

Graduate student: Ke-Shein Ke

Advisor: Chun-Hua Chen

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

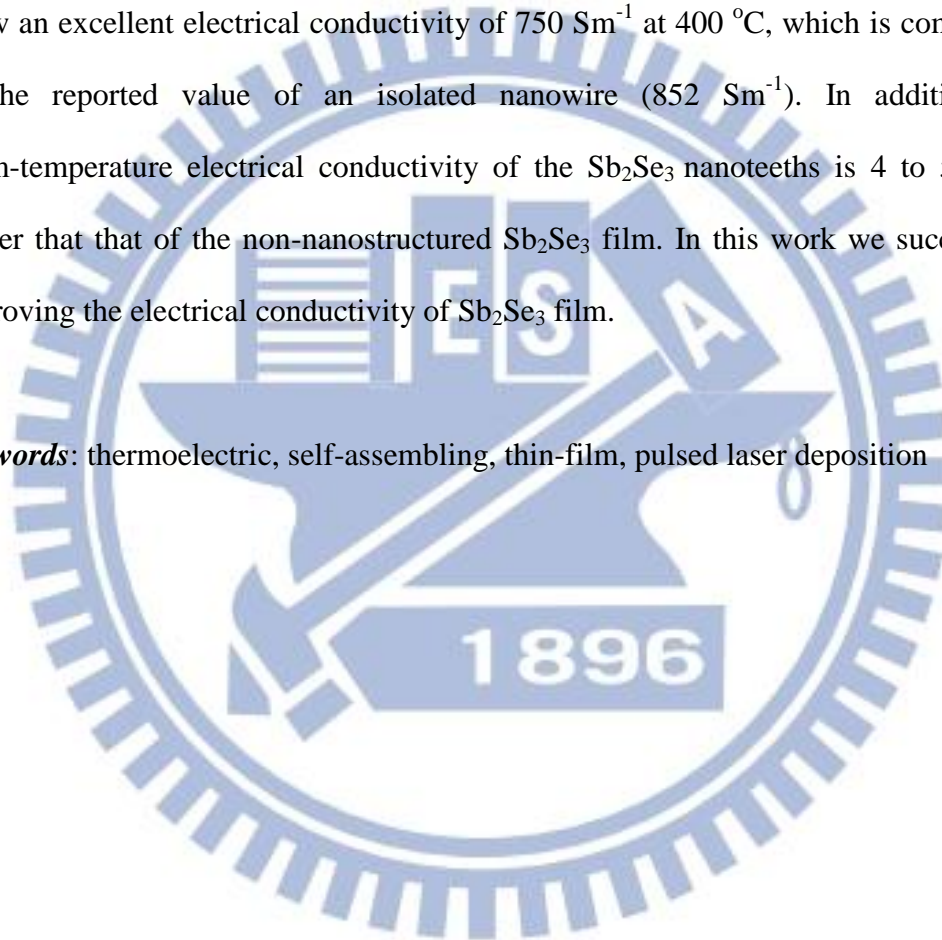
Abstract

Nanostructure engineering has been theoretically and experimentally proven as a practical strategy for thermoelectric materials for effectively enhancing thermoelectric figure of merits, ZT s (defined as $\sigma S^2 T / \kappa$). By nanostructuring, not only could the largely created surface or interfaces inhibit the thermal conductivity (κ), but the power factor (σS^2) could be improved through the induced quantum confinement. Antimony selenide (Sb_2Se_3) has a higher Seebeck coefficient ($1800 \mu\text{VK}^{-1}$) and lower thermal conductivity ($\sim 2.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) compared with the widely studied bismuth telluride (Bi_2Te_3) bulk and is thus considered as a promising alternate of the room-temperature thermoelectric materials for the next generation. However, to date, thermoelectric data related to the Sb_2Se_3 nanostructures have less been reported. Therefore, growth of nanostructured Sb_2Se_3 becomes a very attractive and important research topic for approaching potentially outstanding thermoelectric performance.

In this work, by using pulsed laser deposition (PLD) techniques, a series of well-aligned nanostructured Sb_2Se_3 films was successfully prepared on insulated SiO_2/Si substrates without prebuilt catalysts and templates. At least seven types of

previously unreported Sb_2Se_3 nanostructures including nanoteeth, nanowings, nanorods, nanodecks, nanotweezers, nanocolumns, and nanotubes were reproducibly obtained via precisely controlling the substrate temperature and ambient pressures. The temperature-dependent growth seems to be reasonably explained by the well-known structure zone model (SZM) and self-catalyst enhanced vapor-liquid-solid (VLS) growth. Among these specimens, the Sb_2Se_3 nanowings show an excellent electrical conductivity of 750 Sm^{-1} at $400 \text{ }^\circ\text{C}$, which is comparable to the reported value of an isolated nanowire (852 Sm^{-1}). In addition, the room-temperature electrical conductivity of the Sb_2Se_3 nanoteeths is 4 to 5 orders higher than that of the non-nanostructured Sb_2Se_3 film. In this work we succeeded in improving the electrical conductivity of Sb_2Se_3 film.

Keywords: thermoelectric, self-assembling, thin-film, pulsed laser deposition



致謝

在交大材料的這兩年時間，要感謝的人實在太多。首先感謝老師兩年下來的教導與教誨，使我在這兩年階段中學到很多。然後最要感謝的是修誠學長，沒有學長的教導與支持，我一定沒有辦法得到這個學位。也非常感謝芳卿學姊，幫我解決很多論文實驗上的疑惑，還有實驗室中宗漢學長和其他學長姊在實驗上的幫助。然後還有也要感謝怡真和沈智仁，在我碩一的時候教了我很多實驗室中該注意的事情，實驗上也常常麻煩你們。謝謝入格，你幫助了我很多，我都沒有辦法幫到你，希望你可以快點畢業，找到你真的想做的事情。謝謝雅婷，感謝你很多事情都默默幫我處理，讓我省了很多麻煩事，也真誠希望妳可以早點完成實驗，早點畢業。也謝謝其他同學，還有學弟妹有時無時的幫忙。在這兩年之中，也非常謝謝動物園的各位，你們是我在交大裡面最棒的麻吉，你們增添了我交大無趣的生活，希望我們可以常常一聚。然後再來就是交大系壘的學長，同學，和學弟，你們讓我體驗到了交大的熱情，希望我走了之後你們可以繼續維持這支球隊，我會多回來看看的。感謝我的好友們這兩年中為我打氣，言語上”激勵”，沒有你們我也不行的，還有很多人，很多事情，謝謝你們。最後我要感謝我的家人，謝謝他們在我後面支持我，因為有你們才有現在的我。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
表目錄.....	ix
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 熱電效應.....	3
2-1-1 Seebeck 效應.....	3
2-1-2 Peltier 效應.....	4
2-1-3 Thomson 效應.....	5
2-1-4 熱電效率.....	5
2-1-5 Seebeck 係數和導電度之關係.....	6
2-1-6 熱傳導係數和導電度.....	7
2-2 奈米化熱電材料.....	8
2-2-1 奈米化效應.....	9
2-2-2 熱電性質與奈米化兩者之關係.....	10
2-3 硒化銻(Sb_2Se_3)奈米材料.....	13
第三章 實驗設計與方法.....	20
3-1 薄膜沉積製程之步驟與製程參數.....	20
3-2 製程儀器與材料.....	22
3-3 分析儀器與測量方法.....	23
第四章 結果與討論.....	27
4-1 沉積溫度對硒化銻表面形貌之影響.....	27
4-2 沉積溫度對薄膜組成成份之影響.....	33
4-3 沉積溫度對薄膜優選方位之影響.....	35
4-4 沉積溫度對薄膜微結構之影響.....	37
4-5 硒化銻奈米結構薄膜成長機制.....	45
4-6 變溫導電率分析.....	50
4-7 硒化銻奈米結構薄膜之霍爾量測.....	52
第五章 結論.....	55
參考文獻.....	57
附錄.....	62

圖目錄

圖 2-1 Seebeck 效應示意圖。.....	4
圖 2-2 Peltier 效應示意圖。.....	4
圖 2-3 Thomson 示意圖。.....	5
圖 2-4 載子濃度與導電度與 Seebeck 係數之關係圖[3]。.....	6
圖 2-5 現階段已知之熱電材料與其效率關係圖 [8]。.....	8
圖 2-6 電子能階密度示意圖(a)三維塊材、(b)二維量子井、(c)一維奈米線、 (d)零維奈米點[13]。.....	9
圖 2-7 能帶與晶界能障之示意圖[14]。.....	11
圖 2-8 材料內部晶界和奈米顆粒散射傳熱之聲子和電子傳導示意圖。聲子與 熱載子將會因為晶界與奈米顆粒的效應發生散射造成熱傳導係數降 低[8]。.....	12
圖 2-9 (a)硒化銻之單位晶胞(unic cell)結構，(b)從 C 軸方向看硒化銻(001) 平面，(c)硒化銻能帶結構(能隙為 1.66 eV) [10]。.....	13
圖 2-10 文獻中硒化銻(a)奈米方柱、(b)奈米線、(c)奈米線與奈米管狀形貌之 組圖。.....	15
圖 2-11 硒化銻(a)奈米球狀、(b)微米方柱狀、(c)海膽狀、(d)奈米帶狀、(e) 奈米蛀蟲狀之奈米結構形貌組圖。.....	15
圖 2-12 硒化銻(a)非晶質，(b)多晶之薄膜表面形貌。.....	16
圖 2-13 (a)硒化銻非晶質薄膜之片電阻與溫度關係圖，(b)硒化銻薄膜退火後 不同成分之載子濃度、載子遷移率之圖表。.....	17
圖 2-14 Bi ₂ Te ₃ 之 SEM (a) Ts = 300 °C 零維奈米顆粒剖面圖，(b) Ts = 250 °C 一維奈米棒剖面圖，(c) Ts = 500 °C 二維奈米薄片剖面圖，(d) Ts = 550 °C 三維奈米峽谷剖面圖，(e)、(f)、(g)、(h)分別為(a)、(b)、(c)、(d) 之平面觀察 SEM[35]。.....	18
圖 3-1 實驗流程圖。.....	20
圖 3-2 PLD 沉積設備示意圖。.....	22
圖 3-3 脈衝雷射沉積系統。.....	22
圖 3-4 Ecopia HMS-3000 霍爾量測系統。.....	24
圖 3-5 霍爾量測示意圖。.....	24
圖 3-6 HMS-3000 霍爾測量系統介面與測量值。.....	24
圖 4-1 不同基板溫度下製備所得之硒化銻試片外觀。.....	29
圖 4-2 硒化銻奈米柱狀結構薄膜(100 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。.....	29
圖 4-3 硒化銻奈米齒狀結構薄膜(200 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面	

SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。.....	30
圖 4-4 硒化銻奈米羽翅狀排列結構薄膜(250 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。.....	30
圖 4-5 硒化銻奈米棒狀結構薄膜(400 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。.....	31
圖 4-6 硒化銻奈米甲板狀結構薄膜(450 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。.....	31
圖 4-7 硒化銻奈米鑷狀結構薄膜(550 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。.....	32
圖 4-8 硒化銻奈米管狀結構薄膜(600 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。.....	32
圖 4-9 沉積溫度分別為(a)100 °C、(b)200 °C、(c)250 °C、(d)400 °C、(e)450 °C、(f)550 °C 及(g)600 °C 所製備之硒化銻奈米結構的表面形貌圖及其 EDS 圖譜。.....	34
圖 4-10 (a)不同形貌硒化銻奈米結構之沉積溫度及其所對應之背景壓力。(b)沉積溫度與不同形貌硒化銻奈米結構之組成成分關係圖。.....	33
圖 4-12 沉積溫度為 400 °C(奈米棒狀結構)、450 °C(奈米甲板狀結構)、550 °C(奈米鑷狀結構)及 600 °C(奈米管狀結構)之硒化銻奈米結構薄膜 XRD 圖譜。.....	36
圖 4-13 硒化銻奈米柱狀結構薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及(c)擇區繞射圖譜。.....	40
圖 4-14 硒化銻奈米齒狀結構薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及、(c)HRTEM 影像放大圖及(d)擇區繞射圖譜。.....	40
圖 4-15 硒化銻奈米羽翅狀排列結構薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)高倍率橫截面 TEM 影像、(c) HRTEM 影像及(d)擇區繞射圖譜。.....	41
圖 4-16 硒化銻奈米棒狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b)HRTEM 影像及(c)擇區繞射圖譜。.....	41
圖 4-17 硒化銻奈米甲板狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及(c)擇區繞射圖譜。.....	42
圖 4-18 硒化銻奈米鑷狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b)-(d)分別是奈米鑷子尖端與凹槽之 HRTEM 影像、(e)-(g)為所對應之擇區繞射圖譜。.....	43

圖 4-19 硒化銻奈米管狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及(c)擇區繞射圖譜。.....	44
圖 4-20 硒化銻之(a)層狀結構示意圖，(b)由 c 軸觀察硒化銻之晶格結構 [22][40]。.....	44
圖 4-21 PLD 鍍膜製程之示意圖。.....	47
圖 4-22 低溫成長硒化銻奈米柱狀(100 °C)、奈米齒狀(200 °C)及奈米羽翅狀排列(250 °C)結構薄膜之示意圖。.....	48
圖 4-23 高溫自我觸媒輔助 VLS 成長硒化銻奈米棒狀(400 °C)、奈米甲板狀(450 °C)、奈米鑷子狀(550 °C)及奈米羽翅狀排列(600 °C)結構薄膜之示意圖。.....	48
圖 4-24 不同形貌之硒化銻奈米結構薄膜之表面形貌影像彙整。.....	49
圖 4-25 低溫沉積硒化銻奈米結構薄膜之變溫導電率。.....	51
圖 4-26 高溫沉積硒化銻奈米結構薄膜之變溫導電率。.....	52
圖 4-27 硒化銻奈米結構薄膜沉積溫度及其載子濃度和導電率之關係。.....	53
圖 4-28 硒化銻奈米結構薄膜沉積溫度及常溫導電率之關係。.....	54
圖附錄-1 沉積溫度 200 °C，Ar 流量 50sccm，沉積五小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。.....	62
圖附錄-2 沉積溫度 250 °C，Ar 流量 20 sccm，沉積五小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。.....	63
圖附錄-3 沉積溫度 250 °C，Ar 流量 50 sccm，沉積 5 小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。.....	63
圖附錄-4 沉積溫度 400 °C，Ar 流量 20 sccm，沉積 5 小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。.....	64

表目錄

表 2-1 文獻中硒化銻相關材料之變溫導電率彙整。.....	17
表 2-2 零維到三維之 Bi ₂ Te ₃ 奈米結構薄膜熱電性質。[35].....	19

第一章 前言

熱電材料(Thermoelectric materials)是一種可將熱能與電能直接相互轉換的材料，不僅可吸收各種廢熱並將之直接轉換成電能回收利用，反之亦可透過外加電流達到致冷效果。無論是熱電亦或是致冷元件，由於不具有活動之零組件，故可靠性高，且元件構造相對簡單，符合現今提倡之綠色環保概念，而成為熱門研究主題之一。熱電材料之轉換效率是由材料熱電優值($ZT = \sigma S^2 T / \kappa$)所決定，式中導電率(Electrical conductivity, σ)、西貝係數(Seebeck coefficient, S)及熱傳導係數(Thermal conductivity, κ)，具有相互依存且耦合的關係，藉由調控此三項主要物理參數，將有助於提升 ZT 值至可應用之範圍($ZT \sim 1$)。

近年來由於奈米科技之快速發展，許多研究已明確指出當一熱電材料內部組成單位晶體尺度及維度降低時，大量產生之表面及介面將有效抑制聲子傳輸，達到大幅降低熱傳導係數之目的。另一方面，熱電材料奈米化之後，亦會產生量子侷限(Quantum confinement)效應，造成材料內部能階由連續轉變為不連續態，同時能階密度將會提高，達到提升功率因子的效果。因此奈米化對熱電材料來說，被視為可有效提升熱電性質的方法之一。目前奈米結構熱電材料的研究中，主要是以化學合成為主，雖然化學法極易成長出形貌特殊之奈米晶體，但孤立之奈米晶體之性質量測與應用仍有許多技術上之障壁，故必須將製備所得之奈米晶體自由組裝形成薄膜或塊材，但往往無法精確控制奈米晶體之優選方位(Preferential orientation)及堆疊效率(Packing efficiency)，再加上奈米晶體表面可能殘留各式之化學物質，造成奈米晶體組裝薄膜或塊材之導電性大幅降低。因此，如何在奈米化熱電材料的框架下，有序地組裝各式奈米晶體，以形成具優選方位之高轉換效率奈米熱電材料，是當前熱門的研究課題之一。

在眾多的熱電材料中，由於常溫型 Bi_2Te_3 塊材熱電轉換效率較佳($ZT \sim 1$)，至今已廣為研究。反觀同屬此化合物系統之碲化銻塊材，其 Seebeck 係數(1800

μVK^{-1})大約是 Bi_2Te_3 材料($200 \mu\text{VK}^{-1}$)的九倍，且其熱傳導係數亦約與 Bi_2Te_3 相當 ($\sim 2.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，但由於其多晶薄膜化導電性質(10^{-2} – 10^{-8} Scm^{-1})始終不佳，故在熱電研究的領域中並未受到高度的重視。由此可以清楚理解，硒化銻奈米結構熱電材料之導電性質是提昇硒化銻熱電轉換效率之最主要關鍵因子。

本研究將利用脈衝雷射沉積技術，在不使用觸媒與模板的情況下，於 SiO_2/Si 基板上沉積一系列排列規則之各式硒化銻奈米結構熱電薄膜。為了避免基板效應造成熱電性質量測誤差，Si 基板均先行加熱成長一層厚度約 500 nm 之 SiO_2 薄膜。至目前為止，透過沉積溫度與背景壓力的調控，已可製備出七種不同形貌奈米晶體所規則組裝排列之硒化銻奈米結構薄膜。如所預期，奈米晶體規則排列之硒化銻薄膜具有極佳之導電特性，遠優於目前所有已被報導之本質硒化銻各類型材料。



第二章 文獻回顧

2-1 熱電效應

「熱電效應」[1,2]即是熱電兩種能量相互轉換的一種現象，此種現象是由德國物理學家 Thomas Johann Seebeck 在西元 1812 年時所發現。他將兩種不同之金屬材料接合後，在其中一端的接合處加熱，發現置於旁邊的指南針會發生指針偏轉的現象，而當接合處兩端的溫差越來越大時，指針的偏轉程度也會隨之越大。磁針會發生偏轉是因為接合處兩端的溫度差，使得迴路中產生一直流電流(Direct current)，而此直流電也同時造成一感應磁場，因而造成磁針偏轉，此種因熱能轉換成電能之效應，稱為 Seebeck 效應。

西元 1834 年法國科學家 Jean Charles Peltier 發現當電流通過兩種不同材料所構成的迴路時，一端接點會有熱釋放之現象，而同時另一端會有熱吸收之現象，而熱產生或吸收與電流方向有關，此因電流導致的吸放熱現象稱為 Peltier 現象。

西元 1851 年 William Thomson 發現，當電流通過一具有溫度梯度之均勻導體時，導體會根據電流方向而產生吸熱或是放熱之現象，此稱為 Thomson 效應。此三種效應詳述如下：

2-1-1 Seebeck 效應

當兩種不同材料接合在一起時，在兩接合端間製造一溫度差 ΔT ，隨著溫度差的形成，線路上會產生一個電位差 $\Delta V(=V_{cold}-V_{hot})$ ，此電位差稱為 Seebeck 電位差，而每度溫差所產生的電位差則定義為 Seebeck 係數 S_{AB} (V/K)，其中 $S_{AB} = S_A - S_B = (\Delta V / \Delta T)$ 為 A 材料相對於 B 材料的 Seebeck 係數，如圖 2-1 所示。若已知 AB 兩種材料之 Seebeck 係數，藉由量測 Seebeck 電位就可以得知兩材料接合端的溫度差，此即為熱電偶溫度量測原理。

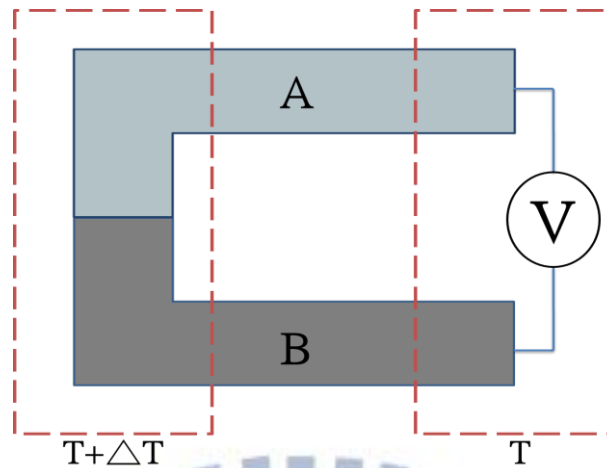


圖 2-1 Seebeck 效應示意圖。

2-1-2 Peltier 效應

把兩種不同之材料串聯，通一電流在此電路上時，在兩個接點會產生放熱或吸熱之現象，稱為 Peltier 效應。

由於在兩種不同的材料接面處，會因為相互能帶結構的差異，而形成一個接觸電位(Contact potential)，當載子通過接合介面時，若從低電位躍遷至高電位時需要吸收能量，反之當從高電位遷至低電位時將放出能量，此一能量將轉換成熱量，便產生了吸、放熱的現象。其中 Peltier 係數的定義為 $\pi_{AB} = J_Q / J_E$ ，其中 J_Q 是介面上吸放熱的熱通量，而 J_E 是通過介面的電流密度。

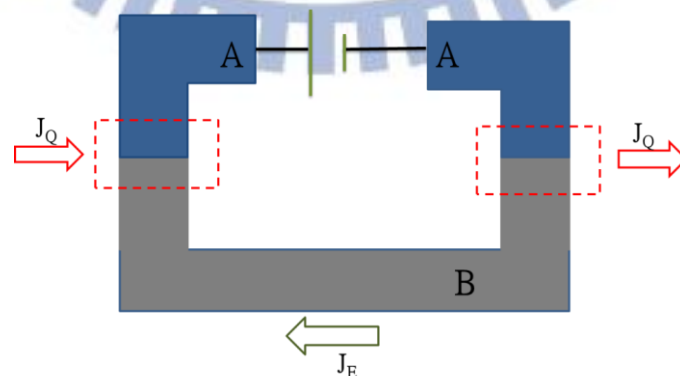


圖 2-2 Peltier 效應示意圖。

2-1-3 Thomson 效應

當電流通過一具有溫度梯度的均勻導體，會使此均勻導體產生吸熱或放熱之現象，當高溫側對應高電位端，低溫側對應低電位端時，材料會從環境吸收熱量 (J_Q)，此歸類為正 Thomson 效應。反之當高溫側對應低電位端，低溫側對應高電位端時，材料則會放出熱量到環境中，此歸類為負 Thomson 效應。如圖 2-3 所示。

Thomson 係數定義為 $\beta = J_Q / (J_E \times \Delta T)$



圖 2-3 Thomson 示意圖。

2-1-4 熱電效率

熱電轉換效率 (Thermoelectric figure of merit, ZT) 之方程式如下所示：

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

其中 σ 、 S 、 κ 分別為材料的導電度，Seebeck 係數，熱傳導係數，而 T 為操作絕對溫度或者是平均溫度 $T = (T_1 + T_2) / 2$ ，其中 T_1 和 T_2 分別為材料的熱端和冷端之溫度。

故為了得到較高的熱電轉換效率，在某一固定溫度下，應儘可能提昇材料的導電度和 Seebeck 係數，同時應儘可能降低熱傳導係數，方可得到最佳之熱電轉換效率。但要達到獨立調控此三個物理量並不容易，主要是因為其彼此間相互關聯，其關係如下節所述。

2-1-5 Seebeck 係數和導電度之關係

為了得到較高之熱電轉換效率，我們希望材料具有較高之 Seebeck 係數，並且同時具有較高之導電度。Seebeck 係數與許多材料性質有關，其中之一為載子濃度，以本質半導體(Intrinsic semiconductor)為例，Seebeck 係數可表示成[1,2]：

$$S = -\frac{k}{e} \left[\ln\left(\frac{N_c}{n}\right) + \frac{5}{2} + r \right]$$

其中 n 為載子濃度， N_c 為常數， r 為散射因子， k 為波茲曼常數， e 為電子電量。

另外材料導電度 σ 則可表示成[1,2]：

$$\sigma = nq\mu$$

其中 μ 為載子遷移率， q 為載子電荷。假設載子遷移率為定值，可計算出導電度隨載子濃度改變之情況。如圖 2-4 所示。當我們藉著摻雜(Doping)來提升載子濃度時，導電度雖然上升，但是 Seebeck 係數亦同時降低，清楚顯示兩者無法同步提升。

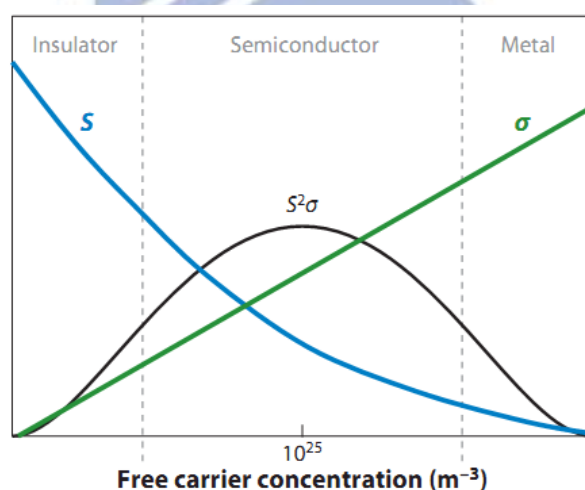


圖 2-4 載子濃度與導電度與 Seebeck 係數之關係圖[3]。

2-1-6 熱傳導係數和導電度

一般而言，熱傳導係數可分成電子熱傳導係數和聲子(Phonon)熱傳導係數，可表示為[1,2]：

$$\kappa_{total} = \kappa_{electron} + \kappa_{phonon}$$

而根據 Widemann-Franz 定律 [1,2]:

$$\frac{\kappa_{electron}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

其中 k_B 為波茲曼常數。

在提升材料導電度時，亦同時提高電子熱傳導係數($\kappa_{electron}$)，而電子熱傳導係數佔材料總熱傳導的比例是相當大的。以 0 °C 的純銅為例，其總熱導 κ_{tot} 為 400 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，其中電子熱導率 $\kappa_{electron}$ 就有 364 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [2]。因此材料導電度佳，其熱傳導係數也一定不低，所以高導電度和低熱傳導係數，往往不可兼得。

2-2 奈米化熱電材料

利用操作溫度對熱電材料進行分類，基本上可將熱電材料分為三種，分別為低溫、中溫、及高溫型熱電材料[4]。

(a) 高溫型熱電材料：操作溫度在 900 K 以上之熱電材料。

例如：Si-Ge [5]、 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [6]、或金屬氧化物[1]等。

(b) 中溫型熱電材料：操作溫度在 500 K 至 900 K 間之熱電材料。

例如：PbTe、GeTe、SnTe [7]。

(c) 低溫型熱電材料：操作溫度在 300 K 至 500 K 間 之熱電材料。

例如： Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Sb_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、Bi-Te-Sb、Bi-Te-Se、高分子等熱電材料。 [1]

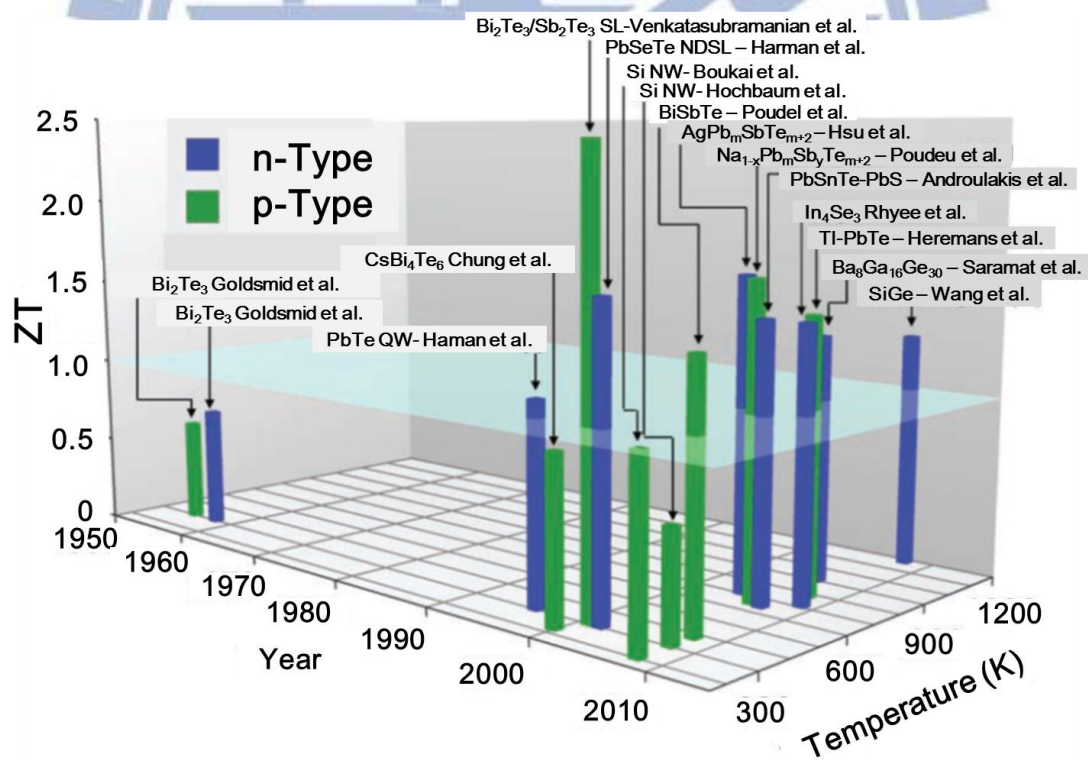


圖 2-5 現階段已知之熱電材料與其熱電轉換效率關係圖 [8]。

2-2-1 奈米化效應

當材料粒子尺寸下降到某一最低值時，材料將會出現量子尺寸效應 (Quantum-size effect)，亦即費米能階(Fermi level) 附近之電子能階將由連續轉變為不連續之離散能階狀態，此時費米能階附近電子能階間之距離將會與材料粒子直徑 d 的三次方成反比，其關係式如下所示：[12]

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \propto d^{-3}$$

其中 N 為一個粒子的總電荷載子 (Charged carriers) 數， E_F 為費米能階， δ 為能階間距。

對於大粒子或巨觀物體包含無限個原子， N 趨近於無限大，由上式就可知能階間距趨近於零，亦即為連續能階，然對奈米微粒子而言，由於所含原子數目有限， N 值相對為小，於是能階間距將會為某一定值，亦即能階分開，如圖 2-6 所示。

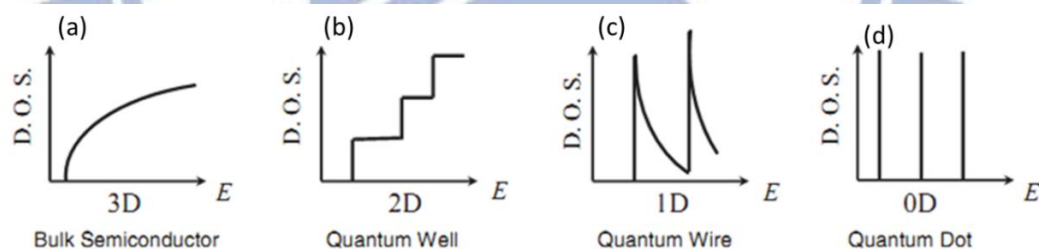


圖 2-6 電子能階密度示意圖(a)三維塊材、(b)二維量子井、(c)一維奈米線、(d)零維奈米點[13]。

2-2-2 熱電性質與奈米化兩者之關係

由文獻中[8]發現當材料尺寸降低到奈米等級時，導致物理性質的改變，進而改變材料的熱電特性。此外，當材料維度從塊材(Bulk)，降低到二維的量子井(Quantum well)，再降低到一維的量子線(Quantum wire)，最後甚至降低到零維的量子點(Quantum dot)時，將會出現在奈米化後才會發生之現象，而且這些現象將會使 Seebeck 係數(S)，熱傳導係數(κ)，導電度(σ)等性質發生改變，進而可能得到更好的熱電效率。例如：利用量子侷限效應，可使 Seebeck 係數增加，同時也可使 Seebeck 係數與導電度兩著之間的耦合現象較為降低，因為 Seebeck 係數，將會隨著能階密度的分布情形而改變，同時因奈米尺寸下其維度發生改變時，材料的能階密度將也隨之發生變化，所以將會進而改變材料的 Seebeck 係數。

此外，也有研究指出因為奈米化後之奈米材料，將會在材料內部導入更多的界面，例如：晶界(grain boundary)或小角度晶界等次晶界(Small angle grain boundary)，亦或者在材料中導入奈米顆粒(Nanoparticle)，這些界面或奈米顆粒所造成的散射效應將可更有效率地散射聲子，造成 Seebeck 係數上升[14]。

假設晶界位能障高度為 ε_b ，當載子要通過晶界時，能量低於 ε_b 的低能量載子將會受到晶界阻擋無法通過，而能量較高之載子將不受晶界影響，這些界面就如同晶界能障，可阻擋些許較低能量之電子，如圖 2-7 所示，其中 ε_c 為導帶(Conduction band)， ε_v 為價帶(Valence band)。受到能障影響的材料於一溫差存在之情況下，熱端載子將會往冷端移動，而當熱端載子之能量低於位能障礙時，自熱端往冷端移動之載子數將會降低，因此使最後累積在熱端的載子數變多，產生較大之電壓差，故受到晶界能障影響的材料，與未受晶界能障影響的材料在相同之溫差(ΔT)下，前者所建立的電壓差(ΔV)較後者大，因此前者的 Seebeck 係數 $S = \Delta V / \Delta T$ 亦較後者來的大。

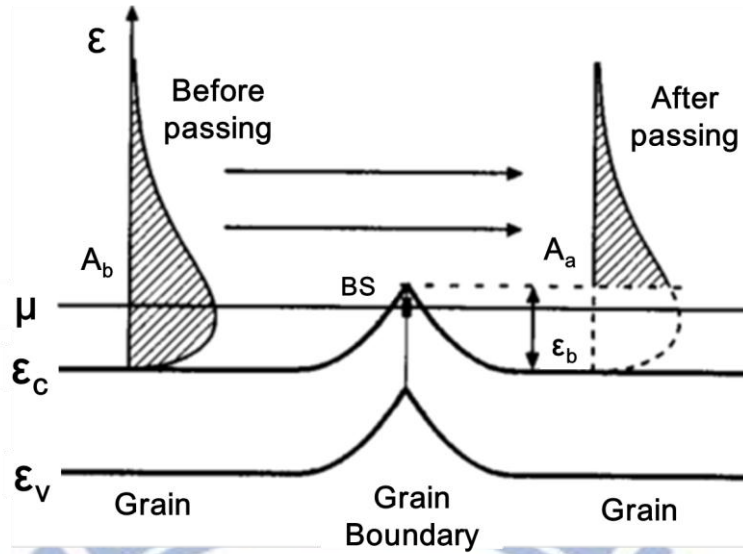


圖 2-7 能帶與晶界能障之示意圖[14]。

晶界散射效應雖然能提高材料 Seebeck 係數，但是載子濃度的減少同時也會造成導電度的降低，藉由理論推導可以定量計算受到晶界散射效應前後的材料各項熱電性質[2,15]。未受到晶界散射影響之 Seebeck 係數(S_0)和受到晶界散射影響之 Seebeck (S_b)係數可表示如下：

$$S_0 = \frac{1}{eT} \left[\eta - \frac{(r+5)/2F_{(r+3)/2}(\varepsilon)}{(r+3)/2F_{(r+1)/2}(\varepsilon)} \right]$$

$$S_b = \frac{1}{eT} \left[\eta - \frac{(r+5)/2F_{(r+3)/2}^*(\varepsilon)}{(r+3)/2F_{(r+1)/2}^*(\varepsilon)} \right]$$

其中 η 為費米能階， r 為散射因子， $F_n(\varepsilon)$ 和 $F_n^*(\varepsilon)$ 為 Fermi-Dirac 積分，分別表示為：

$$F_n(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \varepsilon^n f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$F_n^*(\varepsilon) = \int_{\varepsilon_b}^{\infty} \varepsilon^n f(\varepsilon) d\varepsilon$$

受到晶界散射效應之 Seebeck 係數(S_b)與導電度(σ_b)，與未受到晶界散射效應之 Seebeck 係數(S_0)與導電度(σ_0)，其比值分別為：

$$\frac{S_b}{S_o} = \left[\eta - \frac{(r+5)/2F_{(r+3)/2}(\varepsilon)}{(r+3)/2F_{(r+1)/2}(\varepsilon)} \right] / \left[\eta - \frac{(r+5)/2F^*_{(r+3)/2}(\varepsilon)}{(r+3)/2F^*_{(r+1)/2}(\varepsilon)} \right]$$

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_0} = \frac{F_{(r+1)/2}(\varepsilon)}{F^*_{(r+1)/2}(\varepsilon)}$$

由上式可知，隨著晶界能障的提高，材料 Seebeck 係數提高而導電度降低，但功率因子則隨晶界能障提高呈現先升後降的趨勢，因此具有適當的能障散射，將有助於提升材料之功率因子。故材料奈米化所導入之晶界介面，在最佳化的組合條件之下，將有機會大幅改進熱電轉換效率(ZT 值)。

此外，在奈米化的策略下，奈米結構材料內部之各式體缺陷、介面缺陷、點缺陷等，將可大幅提高聲子的散射效應，如圖 2-8 所示，此將降低材料的熱傳導係數，達到提升熱電轉換效率的目的。

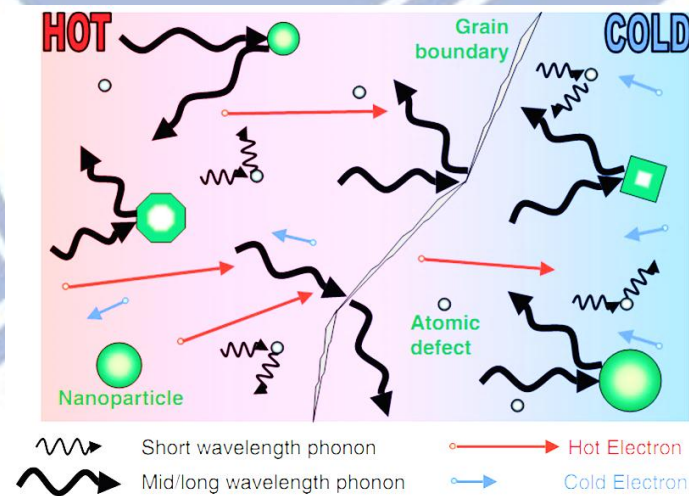


圖 2-8 材料內部晶界和奈米顆粒散射聲子和電子示意圖[8]。

2-3 硒化銻(Sb_2Se_3)奈米材料

硒化銻[9]為 V-VI 族鹵素化合物半導體，純硒化銻一般為 p-type 半導體，但有可能因為化學劑量比微改變導致形成 n-type 半導體。硒化銻結晶構造屬於正交晶結構(Orthorhombic，晶格常數為 $a=11.62 \text{ \AA}$ ， $b=11.77 \text{ \AA}$ ， $c=3.962 \text{ \AA}$)，為一具高異向性(Anisotropic)之材料。硒化銻屬窄直接能隙(Narrow direct energy gap)材料，約 1.1 eV – 1.8 eV ，因此具有相當高之 Seebeck 係數 $\sim 1800 \mu\text{VK}^{-1}$ [9]，此數值約為 Bi_2Te_3 (200 – $300 \mu\text{VK}^{-1}$) 的六到九倍，同時其塊材也具有相當低的熱傳導係數 ($\kappa \sim 2.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [9]，但因其導電率過低約為 10^{-2} – 10^{-8} Sm^{-1} [9]，若可大幅改善其導電性質，即應可得到相當優異之熱電轉換功率。此外，硒化銻也因具有快速的相變化能力，相變化溫度約 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ，故硒化銻在相變化儲存應用上深具潛力。

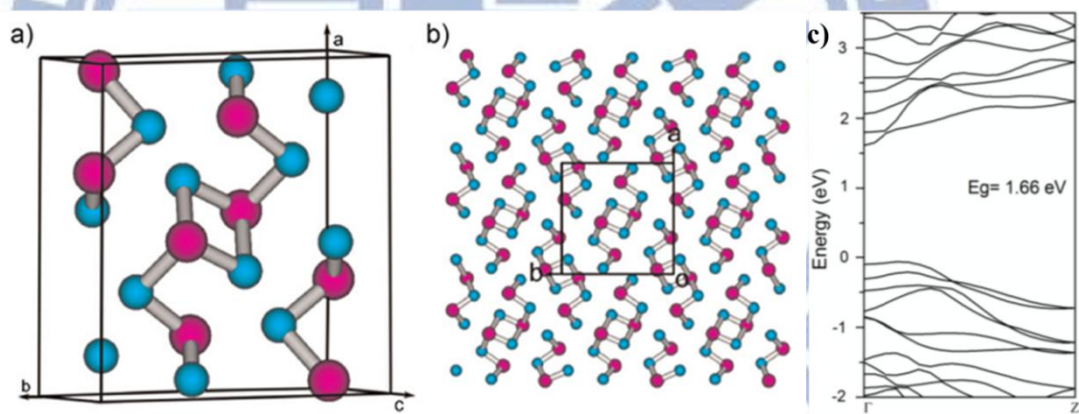


圖 2-9 (a) 硒化銻之單位晶胞結構，(b) 從 C 軸方向看硒化銻(001)平面，(c) 硒化銻能帶結構(能隙為 1.66 eV) [10]。

2-3-1 奈米化硒化銻之熱電應用

由理論與實際研究中指出，奈米化確實可提升熱電性質，許多研究利用不同製程方法，製備各種新穎硒化銻奈米結構，來達到改善熱電性質之目的。以下將彙整至目前為止文獻中多種硒化銻奈米結構，並討論熱電相關性質。

(a) 硒化銻奈米晶體之製備與其熱電相關研究

2002 年 X. Zheng 等人利用 Solvent-relief-self-seeding (SRSS) 法，得到以 [001] 為優選成長方向之單晶硒化銻奈米方柱 (nanotubular) (半徑 50 μm ，長度 200 μm)，其形貌如圖 2-11(a) 所示，其室溫導電率為 $\sigma = 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ [24]。2011 年 X. Wang 等人利用氣相還原法，同樣得到以 [001] 為優選成長方向之單晶硒化銻奈米線和奈米帶 (nanobelt)，其形貌如圖 2-11(b) 所示。沿單根奈米線 (半徑 $\sim 260 \text{ nm}$ ，長度 $\sim 29.6 \mu\text{m}$) 之 [001] 方向測量，其導電率為 $\sigma = 3 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ (300 K) [22]。2010 年 R. J. Mehta 等人利用微波活化水熱合成法 (Microwave activated solvothermal synthesis)，合成得到硒化銻奈米線 (nanowire) 跟奈米管 (nanotube)，其形貌如圖 2-11(c) 所示。測量單根奈米線 (半徑 50 nm，長度 2-3 μm) 和奈米管 (半徑 300 nm，長度 2-3 μm)，其導電率分別為 26 Scm^{-1} ，與 3.5 Scm^{-1} ，其中奈米線 Seebeck 係數約為 $-750 \mu\text{VK}^{-1}$ ， $\kappa \sim 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，ZT 略估為 1.46。但將高導電率之奈米線製成薄膜後，其導電率將會大幅地降低，約僅 10 Sm^{-1} [9]。

除了上述少數與熱電應用直接相關之研究外，目前仍有許多相貌特殊之硒化銻奈米結構被相繼報導，例如：球狀 (sphere-like) [31]、次微米棒 (submicrorod) [27]、奈米線 (nanowire) [30]、奈米帶 (nanoribbons) [26,29]、海膽狀 (urchin-like) [25]、及蛀蟲狀 (carpenterworm-like) [28] 等硒化銻奈米結構，其各種型貌如圖 2-12 所示。

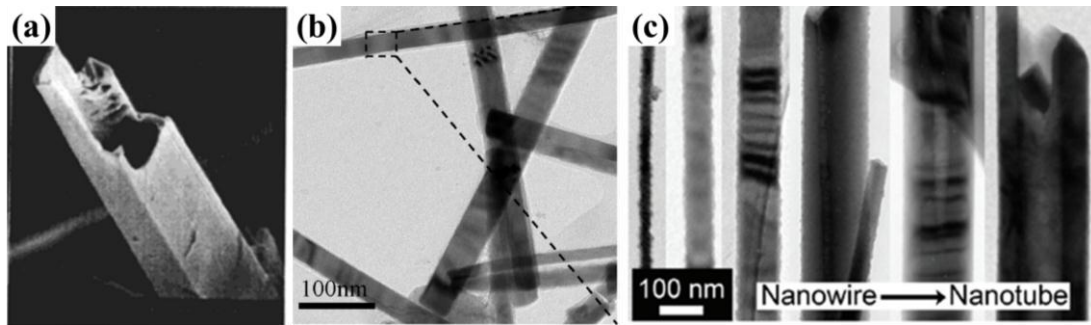


圖 2-10 文獻中硒化銻(a)奈米方柱、(b)奈米線、(c)奈米線與奈米管狀形貌。

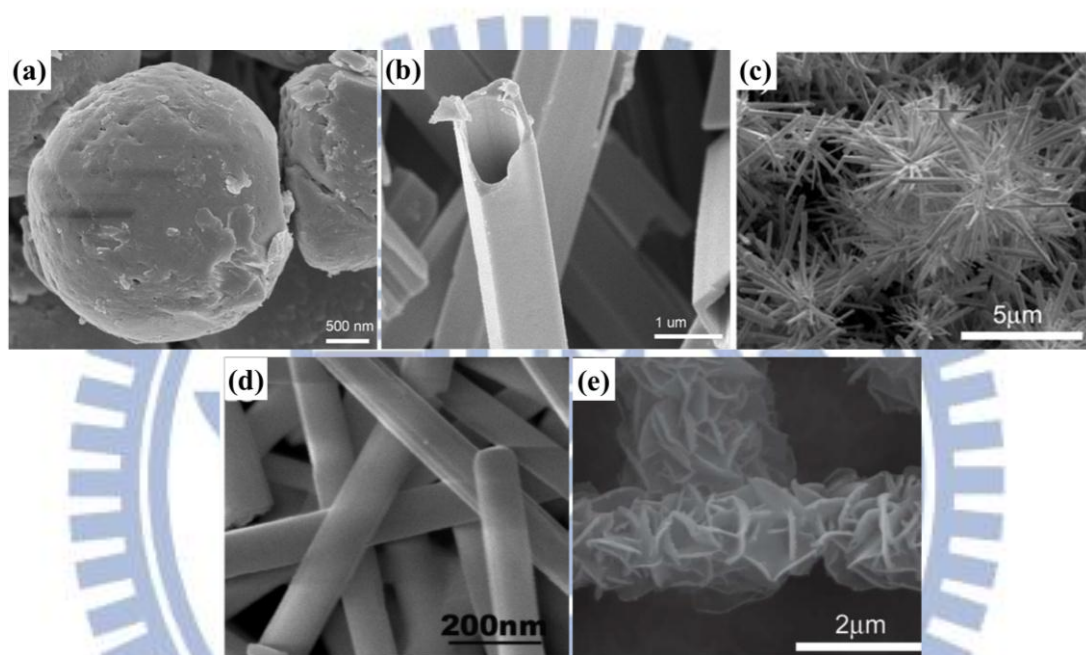


圖 2-11 硒化銻(a)奈米球狀、(b)微米方柱狀、(c)海膽狀、(d)奈米帶狀、(e)奈米蛀蟲狀之奈米結構形貌。

但以上利用化學合成法製作，雖然方法簡單、操作環境容易達成，但是在實際應用上，只能藉由其他方式製備成薄膜或形成塊材，然而此雜亂堆疊(Random packing)卻無法展現奈米結構的特殊形狀及優選方位(Preferential orientation)的優勢，亦會造奈米結構堆疊效率(Packing efficiency)下降，使得導電性大幅度的降低，所以有相當多的研究團隊致力於使用物理製程來製備出多種硒化銻薄膜材料，以下我們將提出有關硒化銻多晶薄膜之製備方式與其熱電性質之文獻以供討論。

(b) 碲化銻多晶薄膜之製備與其熱電相關研究

1998 年 K. Y. Rajpure 以噴濺鍍膜的方式，成功的沉積出多晶跟非晶的碲化銻之 p-type 薄膜，薄膜厚度為 0.5 μm ，其薄膜形貌如圖 2-12(a)與(b)所示，其電阻率分別為 $10^7 \Omega\text{cm}$ 和 $10^5\text{-}10^6 \Omega\text{cm}$ ，並且非晶薄膜 Seebeck 係數為 $45 \mu\text{VK}^{-1}$ ，而多晶薄膜為 $1820 \mu\text{VK}^{-1}$ ，熱電功率因子(P)，非晶薄膜為 $6.4 \times 10^{-10} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，而多晶薄膜為 $3.31 \times 10^{-5} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。[33]

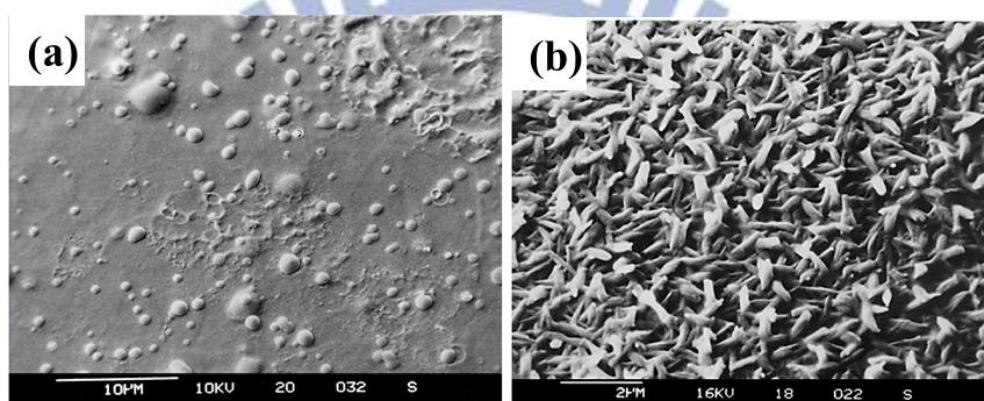


圖 2-12 碲化銻(a)非晶質，(b)多晶之薄膜表面形貌。

2007 年 M. J. Kang 等人利用高真空蒸鍍沉積法，製備 $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ ($60 \leq x \leq 70$) 非晶薄膜，其厚度為 75 nm，並量測薄膜之變溫電阻率，發現當薄膜由非晶相轉換到結晶相時，電阻率將會快速下降，結晶薄膜之導電度較非晶質薄膜高 2-3 個數量級。測量在不同溫度下退火後 $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ 薄膜的導電度、載子濃度和載子遷移率。發現當薄膜成分為 $\text{Sb}_{60}\text{Se}_{40}$ 時，其載子濃度與載子遷移率分別為 $1.16 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 與 $1.91 \text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，其導電率為 3.54Sm^{-1} ，其測量之結果如圖 2-13(a)與(b)所示。文獻中也指出當薄膜材料為 p-type 時，當薄膜化學組成中 Sb 含量上升，其電荷載子濃度與載子遷移率也會隨之升高，故薄膜整體導電度亦隨之提高 [32]。

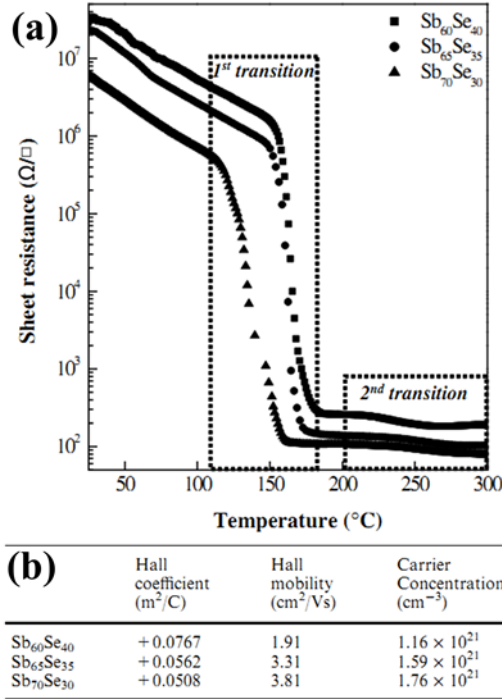


圖 2-13 (a) 碲化銻非晶質薄膜之片電阻與溫度關係圖，(b) 碲化銻薄膜退火後之載子濃度與載子遷移率。

表 2-1 文獻中碲化銻相關材料之變溫導電率彙整。

Materials	Type	Concentration (cm ⁻³)	Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Electrical Conductivity (Sm ⁻¹)	Ref.
Sb ₂ Se ₃	Film (A)	-	-	3×10 ⁻³ –10 ⁻¹ (392-533 K)	[33]
	Film (P)	-	-	2×10 ⁻⁴ –10 ⁻² (370-500 K)	
	Film (P)	-	-	5×10 ⁻⁴ –10 ⁻¹ (384-435 K)	[44]
	Film (P)	-	-	10 ⁻³ (300 K)	[45]
	Film (P)	5.32×10 ¹¹	-	3×10 ⁻⁴ –10 ⁻¹ (355-473 K)	[43]
	Single nanowire	-	-	10 ⁻¹ –10 ⁻² (20-320 K)	[24]
	Single nanowire	-	-	3×10 ⁻² –852 (300-558 K)	[22]
Sb ₆₀ Se ₄₀	Film (P)	1.16×10 ²¹	1.91	3.54 (300 K)	[32]
Sb ₂ Se _{3-x} S _x	Single nanowire	10 ¹⁸	100-150	2600 (300 K)	[9]
	Film (N)	-	-	10 (300 K)	[9]

*P: polycrystalline films, A: amorphous films, and N: nanostructured films. The σ_{\perp} and σ_{\parallel} mean electrical conductivities perpendicular and parallel to the cleavage plane, respectively.

由先前所提到之文獻與表 2-1 可知，量測單根奈米硒化銻材料時，因不需考慮界面之間的散射效應，所以硒化銻奈米單晶之導電度與多晶薄膜材料相比，因內部具有大量之晶界與介面，造成整體導電率大幅降低。

因此，如何在奈米化熱電材料的框架下，保持奈米結構之特殊形貌及其優化取向，獲得高效率奈米結構熱電材料，為本實驗研究之主要目的與動機。在此以脈衝雷射沉積鍍膜之方式，在基材表面沉積硒化銻之單晶薄膜或是具有高效率排列之奈米結構薄膜，以具有面內方向為其優化取向之奈米結構薄膜，期許可大幅提升硒化銻之薄膜導電率。

本實驗室過去利用 PLD 鍍膜製程成功製作出 Bi-Te 材料的奈米薄膜，成功製備零維奈米顆粒，一維奈米棒(Nanorod)，二維奈米薄片(Nanoflake)，及三維奈米峽谷(Nanocanyon)，如圖 2-14 所示此些奈米晶體於 SiO₂/Si 基板上規則組裝成排列良好的奈米結構，其中以奈米顆粒單晶組成之薄膜具有最佳的熱電性質其功率因子為 $1.9 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，如表 2-2 所示。

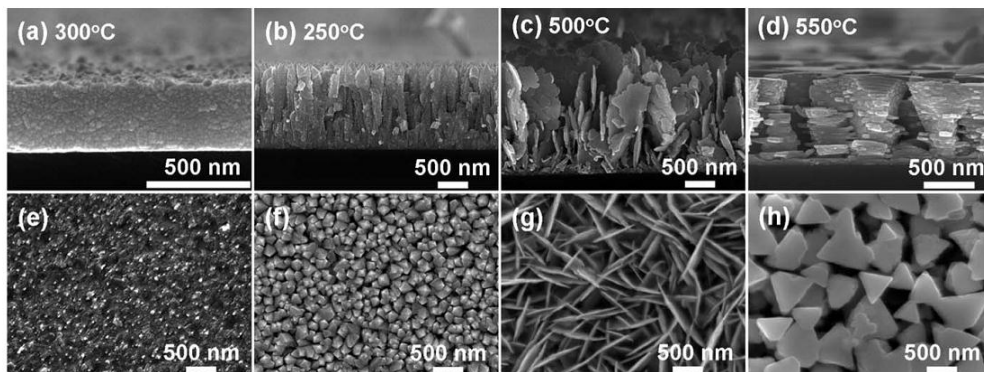


圖 2-14 Bi₂Te₃ 之側視 SEM 影像 (a)零維奈米顆粒、(b)一維奈米棒、(c)二維奈米薄片、(d)三維奈米峽谷，(e)、(f)、(g)、(h)分別為(a)、(b)、(c)、(d)之上視 SEM 影像[35]。

表 2-2 零維到三維 Bi₂Te₃ 奈米結構薄膜之熱電性質[35]。

Thermoelectric properties	0-D Nannoparticles	1-D Nanorods	2-D Nanoflakes	3-D Nanocanyons
Carrier concentration (10 ¹⁹ cm ⁻³)	9.70	9.14	1.52	2.24
Carrier mobility (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	14.8	2.0	31.9	19.5
Electrical conductivity (Scm ⁻¹)	230	29	78	70
Seebeck coefficient (μVK ⁻¹)	-91	-81	-132	-143
Power factor (μWcm ⁻¹ K ⁻²)	1.90	0.19	1.35	1.43

由上述可知，將熱電材料奈米化確實可以大幅提升材料之熱電轉換效率。並由以往實驗室的研究成果可得知，使用具有高度重現性的物理脈衝雷射沉積 (PLD) 方法，在不需使用模板或任何催化劑之下，並搭配不同的實驗參數調控，得到多種不同之奈米單晶，同時奈米單晶會以自組裝之方式在薄膜表面排列形成完好的奈米形貌，利用此種奈米形貌可以得到優異的熱電效率並提高其應用性。

第三章 實驗設計與方法

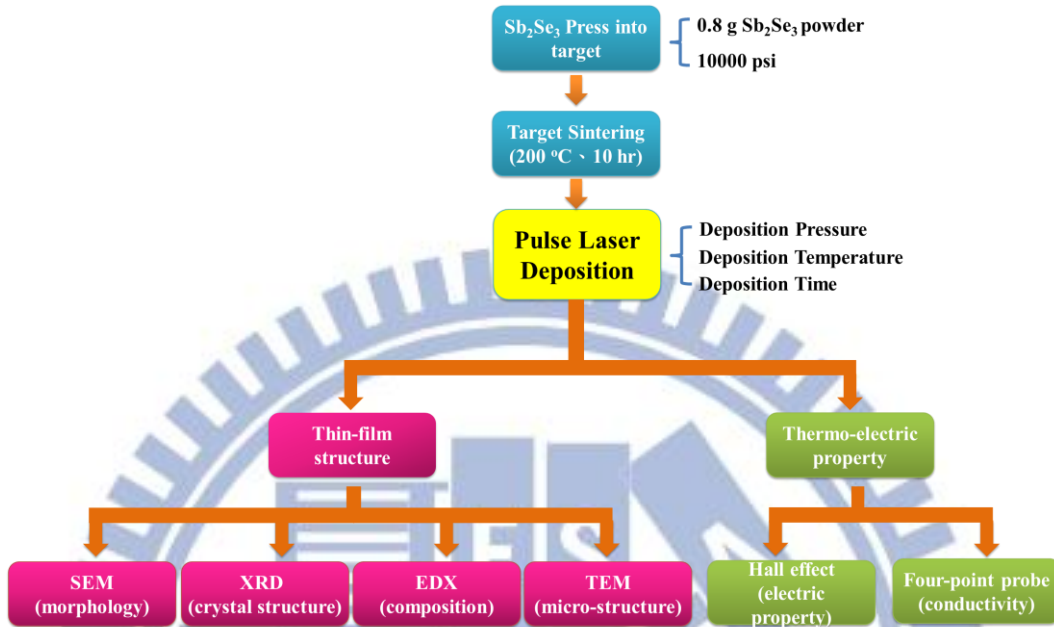


圖 3-1 實驗流程圖。

如圖 3-1 所示，本實驗主要分成三大部分：首先是硒化銻靶材的壓製與燒結處理，其次於具 500 nm SiO₂ 絕緣層之 Si 基板上進行脈衝雷射硒化銻薄膜沉積，最終進行相關結構鑑定及熱電相關特性分析。

3-1 薄膜沉積製程之步驟與製程參數

(1) 靶材製備－壓錠

首先，將 60 mesh 硒化銻粉末 0.8 g，倒入已用酒精清洗過之壓模中，置入油壓機中慢速加壓至 10000 psi 後，靜置一分鐘後洩壓，而後將直徑約 10 mm，厚度 2 mm 之硒化銻圓錠脫模取出，置入管型爐中，通入 N₂ 使爐中壓力維持在 20 Torr，加熱至 200 °C，燒結 10 小時，爐冷後取出。

(2) 試片準備及前處理

Si 基材表面已預先加熱成長厚度 500 nm 之 SiO_2 絕緣層，將之裁切為 1.5 cm \times 1.5 cm，置入丙酮溶液中，進行超音波震盪 10 分鐘，將燒杯取出，將原丙酮倒棄，置入乾淨丙酮，再次進行超音波震盪 10 分鐘，取出，利用空氣吹嘴吹乾試片。

(3) 沉積步驟與參數設定

利用丙酮將清潔腔體，將基板先置於 12 吋晶圓上，再置入腔體試片載台上。調整雷射光束使其聚焦於靶材之上。而後先利用機械幫浦進行粗抽，將腔體內壓力降至約 2.0×10^{-2} Torr，接著利用渦輪幫浦抽氣，待腔體內壓力降至設定值，將基板加熱至設定溫度(25–600 °C)，同時腔體通入保護性氣體。鍍膜環境準備完成後，啟動雷射，雷射波長設定為 355 或 532 nm，使雷射聚焦於靶材上，開始進行沉積，沉積結束後，使腔體降溫，試片在腔體中爐冷後取出。

(4) 試片分析與鑑定

利用霍爾量測 (Hall effect measurement) 分析薄膜試片之片電阻、載子濃度、載子遷移率，並利用四點探針測量其電阻率，再利用 X 光繞射分析技術(X-ray diffractometry, XRD)與穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)分別鑑定薄膜結晶構造與晶體晶格排列，使用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)，搭配能量散佈光譜技術(Energy dispersive spectroscopy, EDS)分析試片表面形貌及元素的種類和組成。

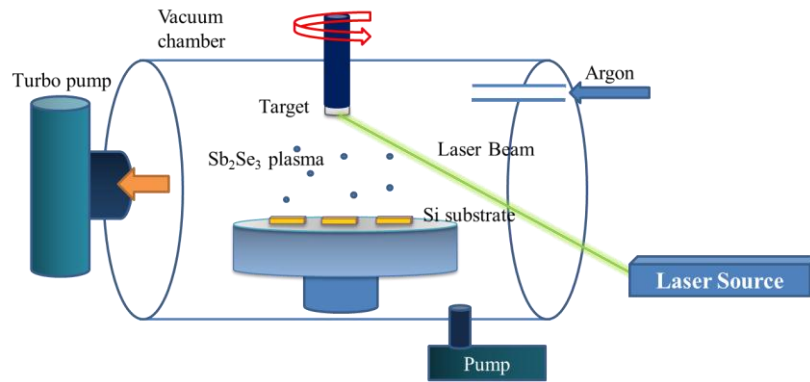


圖 3-2 PLD 沉積設備示意圖。

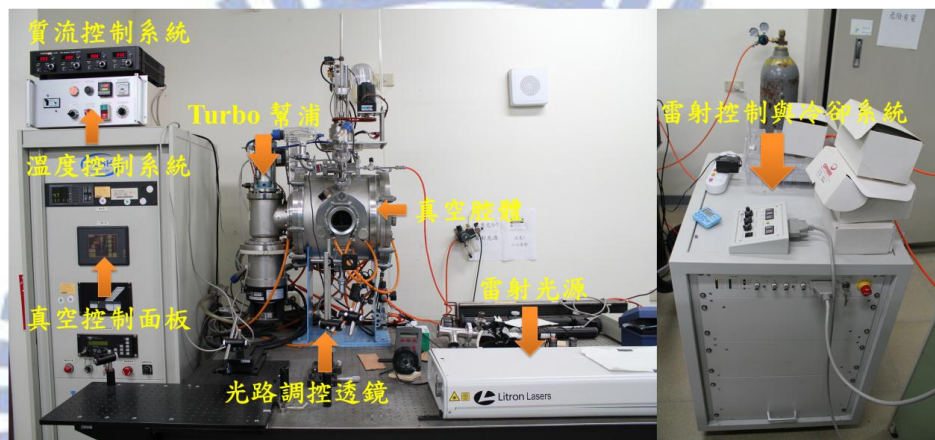


圖 3-3 脈衝雷射沉積系統。

3-2 製程儀器與材料

(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、266 nm 等四種波段；雷射能量最高達 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)硒化銻材料：純度 99.9 wt%，尺寸~60 mesh。

3-3 分析儀器與測量方法

3-4-1 Hall 效應和導電度測量

本實驗使用之霍爾量測系統為 HMS-3000 ECOPIA Korea 如圖 3-4 所示，量測時所使用的磁場為 1 Tesla，電流固定為 20 nA，量測方式如圖 3-5 所示。首先施加一垂直於試片表面之磁場 B，同時將電流 I 由接點 1 通入至接點 3，量測接點 2、4 間電壓差 V_{24p} ；將電流 I 反通由 3 通入至 1，量測 4、2 之間電壓差 V_{42p} ；依序通入 I_{42} 、 I_{24} 測量 V_{13p} 、 V_{31p} 。接著將磁場方向反轉(-B)，通入電流 I_{13} 、 I_{31} 、 I_{24} 、 I_{42} 量測得 V_{24n} 、 V_{42n} 、 V_{31n} 、 V_{13n} 整合以上量測電壓值為：

$$V_C = V_{24p} - V_{24n}, \quad V_D = V_{42p} - V_{42n}$$

$$V_E = V_{13p} - V_{13n}, \quad V_F = V_{31p} - V_{31n}$$

此時試片的極性(n 型或 p 型)與片載子濃度(sheet carrier density, cm^{-2})，可由 $V_C + V_D + V_E + V_F$ 所決定。

$$V_C + V_D + V_E + V_F > 0 \rightarrow p_s = \left| \frac{8 \times 10^{-8} IB}{q(V_C + V_D + V_E + V_F)} \right|$$

$$V_C + V_D + V_E + V_F < 0 \rightarrow n_s = \left| \frac{8 \times 10^{-8} IB}{q(V_C + V_D + V_E + V_F)} \right|$$

接著從試片厚度 d 可換算出載子濃度

$$n = \frac{n_s}{d}, \quad p = \frac{p_s}{d}$$

其中 n_s 為片電子濃度， p_s 為片電洞濃度。

進一步結合電阻率量測結果，即可得薄膜中載子遷移率 μ

$$\mu = \frac{1}{qn\sigma}$$

並且 HMS-3000 此機型同時也可量測試片之電阻率，並同時計算出導電度，測量出之導電度將會符合所測出電荷載子濃度和電荷載子動量之值，其操作介面如圖 3-6 所示。



圖 3-4 Ecopia HMS-3000 霍爾量測系統。

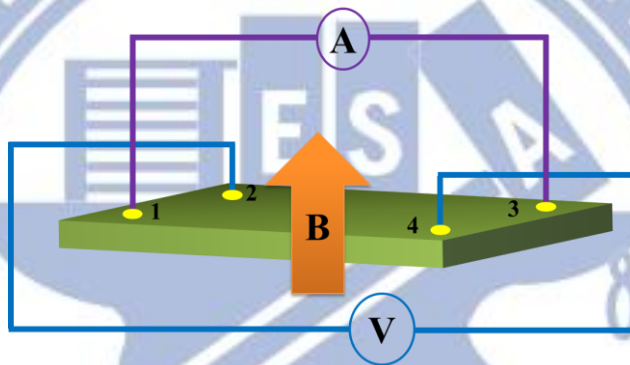


圖 3-5 霍爾量測示意圖。

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE			MEASUREMENT DATA				
DATE	USER NAME		AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
03-21-2012	User_1		-413.272	-297.475	-381.921	-124.506	-353.435
SAMPLE NAME	COM PORT	TEMP	1090.310	-250.881	286.113	327.196	319.692
Sample_1	COM3	300K	CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
I = 10.00 nA	DELAY = 0.100 [S]		-286.044	-2.366	-455.890	-726.813	-933.997
D = 1.000 [um]	B = 1.000 [T]		426.788	4.955	-1008.190	107.755	-21.314
Measurement Number = 1000 [Times]							

RESULT	
Bulk concentration = 3.485E+12 [/ cm ³]	Sheet Concentration = 3.485E+8 [/ cm ²]
Mobility = 1.805E+2 [cm ² / Vs]	Conductivity = 1.008E-4 [1/Ω cm]
Resistivity = 9.925E+3 [Ω cm]	Average Hall Coefficient = 1.791E+6 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = 5.536E+6 [cm ³ / C]	B-D Cross Hall Coefficient = -1.953E+6 [cm ³ / C]
Magneto-Resistance = 4.016E+7 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 1.543E-2

OPERATING DESCRIPTION: **The calculation is completed.** PROGRESS [%]: ████████████████████ [GoTo I/V CURVE](#)

圖 3-6 HMS-3000 霍爾測量系統介面與測量值。

3-4-2 掃描式電子顯微技術(Scanning electron microscopy, SEM)

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 μA ，加速電壓為 15 kV。

3-4-3 X 光能量散佈光譜技術(Energy dispersive spectroscop, EDS)

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 光繞射分析技術(X-ray diffractometry, 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 - 2θ 模式，測得繞射圖型，X-ray 光源使用 Cu $K\alpha$ 射線，其波長為 0.154 nm，掃描速率為每秒 0.04 度， 2θ 掃描範圍從 10 到 90 度。

3-4-5 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)

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。

另外本實驗另使用「滴落塗佈法」製作 TEM 試片：首先將試片置入樣品瓶中，然後加入去離子水，使水面稍稍覆蓋過試片後，蓋上瓶蓋，置於超音波震盪機中震盪約 20-30 分鐘。再以滴管吸取其溶液，滴入鍍碳膜銅網上，然後置於真空烘箱一天，試片即準備完成。

第四章 結果與討論

本研究是利用脈衝雷射沉積技術於沒有模板(Template)與觸媒(Catalyst)輔助的情況下，藉由精確的調控沉積溫度與背景壓力，可在 SiO_2/Si 基板上自組裝(Self-assembly)一系列大面積且具有不同形貌之硒化銻奈米結構薄膜，然後藉由 SEM、EDX、XRD 及 TEM 分析硒化銻奈米結構薄膜之表面形貌(Morphology)、成份(Composition)、優選方位(Preferential orientation)、及微結構(Microstructure)，從中研究不同形貌硒化銻奈米結構薄膜之成長機制，並探討奈米結構形貌的變化對熱電性質(Thermoelectric properties)的影響。其中 Si 基板上厚度約 500 nm 的氧化層，主要是避免基板效應影響後續熱電性質量測的準確度。

4-1 沉積溫度對硒化銻表面形貌之影響

利用 PLD 製程，成功沉積出七種不同形貌之硒化銻薄膜，低溫則有亮面金屬色澤，分別為鐵灰色(100 °C)、銀色(200 °C)及銀白色(300 °C)，高溫則是霧面無金屬色澤，分別為黑色(400 °C)、鐵灰色(450 °C)、灰白色(550 °C)及灰色(600 °C)，如圖 4-1 所示。

低溫成長(100–300 °C)之橫向連續薄膜：當沉積溫度為 100 °C，其表面形貌呈現均勻島狀團聚結構，這些島狀結構則是由許多奈米顆粒組裝而成，如圖 4-2(a)及(b)所示。橫截面影像更可清楚發現，硒化銻薄膜是由整齊排列且垂直基板生長之奈米柱狀結構(Nanocolumns)所組裝而成，如圖 4-2(c)及(d)所示，其厚度約為 485 nm。圖 4-2(c)中發現薄膜表面存在許多較大顆粒，主要是靶材的融熔液滴直接滴落在基板上所成。當沉積溫度提升至 200 °C，島狀結構很明顯相連，如圖 4-3(a)及(b)所示，這是由於沉積溫度提供能量，讓沉積於基板上之奈米團簇(Nanoclusters)得以進行擴散融合，形成交互連結的島狀形貌。由其橫截面圖更可以看出，薄膜是由類齒狀結構垂直排列組裝而成，故將此形貌命名為奈米齒狀結構

(Nanoteeth)，如圖 4-3(c)及(d)所示，此薄膜的厚度約為 200 nm。當沉積溫度進一步提升至 250 °C，其表面形貌則可區分為許多區塊，區塊內部之奈米棒狀結構(Nanorods)具有統一之方向性，而不同區塊間奈米棒狀結構方向各異，如圖 4-4(a)及(b)所示，此種特殊排列之形貌就如同鳥類翅膀上羽毛的排列方式，故將此形貌命名為奈米羽翅狀排列結構(Nanowing)。從橫截面圖可發現，薄膜呈橫向連續，且其奈米棒狀結構排列方式在沉積初期就已決定，如圖 4-4(c)及(d)所示，薄膜厚度約 150 nm。

高溫成長(400 °C-600 °C)之橫向不連續薄膜：當沉積溫度提升至高溫(400-600 °C)時，由於極為接近硒化銻塊材熔點(617 °C)，硒化銻原子擴散及晶體異向性生長(Anisotropic growth)特性越顯強烈。當沉積溫度達 400 °C 時，可以發現薄膜形貌是由均勻的棒狀結構組裝而成，此奈米形貌命名為奈米棒狀結構。奈米棒直徑約 300 nm，如圖 4-5(a)及(b)所示。另外，從橫截面可看出奈米棒狀結構幾乎垂直排列於基板之上，其長度約 2.25 μm，如圖 4-5(c)及(d)所示。當沉積溫度提升至 450 °C 時，薄膜形貌是由甲板狀結構(Nanodeck)所組裝而成，其寬度與厚度約分別為 260 nm 及 55 nm，如圖 4-6(a)及(b)所示，從橫截面圖亦可看出奈米甲板狀結構幾乎垂直基板，其長度約 2 μm，如圖 4-6(c)及(d)所示。更進一步提升沉積溫度至 550 °C 時，值得注意的是奈米棒狀結構頂端出現明顯開叉，如鑷子一般，故命名為奈米鑷狀結構(Nanotweezers)，其寬度與厚度分別為 650 nm 與 285 nm，如 4-7(a)及(b)所示，由橫截面圖不難發現，其排列較為鬆散，大部分奈米鑷狀結構直立於基板，少部分則平行於基板方向，而奈米鑷狀結構之長度約 1400 nm，如 4-7(c)及(d)所示。當沉積溫度提升至 600 °C 時，薄膜孔隙率(Porosity)變大，且是由奈米管狀結構(Nanotubes)所組裝而成，其排列方式幾乎完全平行於基板，其管壁厚度約 600 nm，長度 5 μm，如圖 4-8 所示。

由上述 SEM 之形貌觀察可總結如下，本研究透過 PLD 沉積技術，在無模板與觸媒的狀況下，可成功製備出大面積的硒化銻奈米組裝薄膜，藉由沉積溫度與背景壓力的調控，其形貌由低溫至高溫分別呈現奈米柱狀(100 °C)、奈米齒狀(200

°C)、奈米羽翅狀排列(250 °C)、奈米棒狀(400 °C)、奈米甲板狀(450 °C)、奈米鏟狀(550 °C)及奈米管狀(600 °C)結構。另外，當沉積溫度由低至高，奈米結構薄膜將由橫向連續變為不連續，使得孔隙率大幅上升。

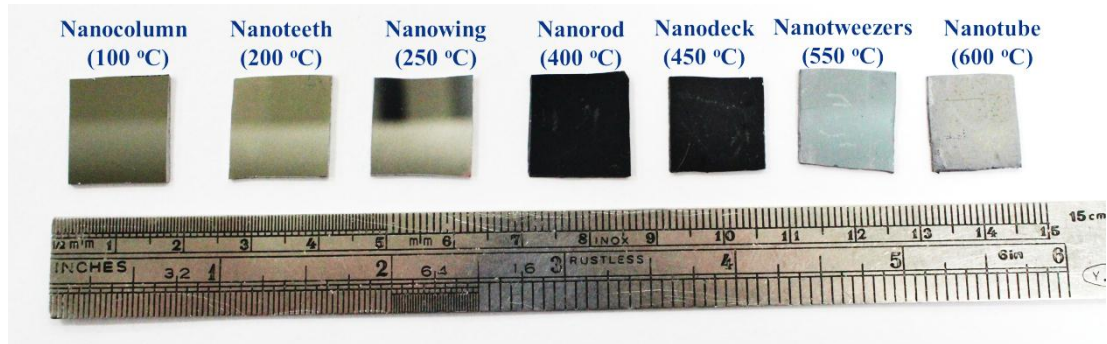


圖 4-1 不同基板溫度下製備所得之硒化銻試片外觀。

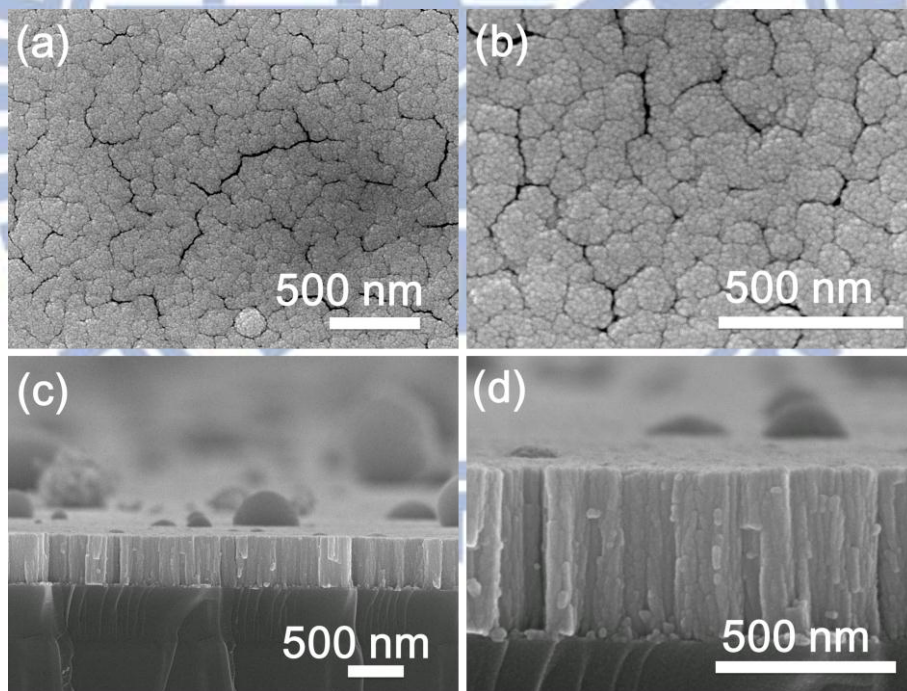


圖 4-2 硒化銻奈米柱狀結構薄膜(100 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。

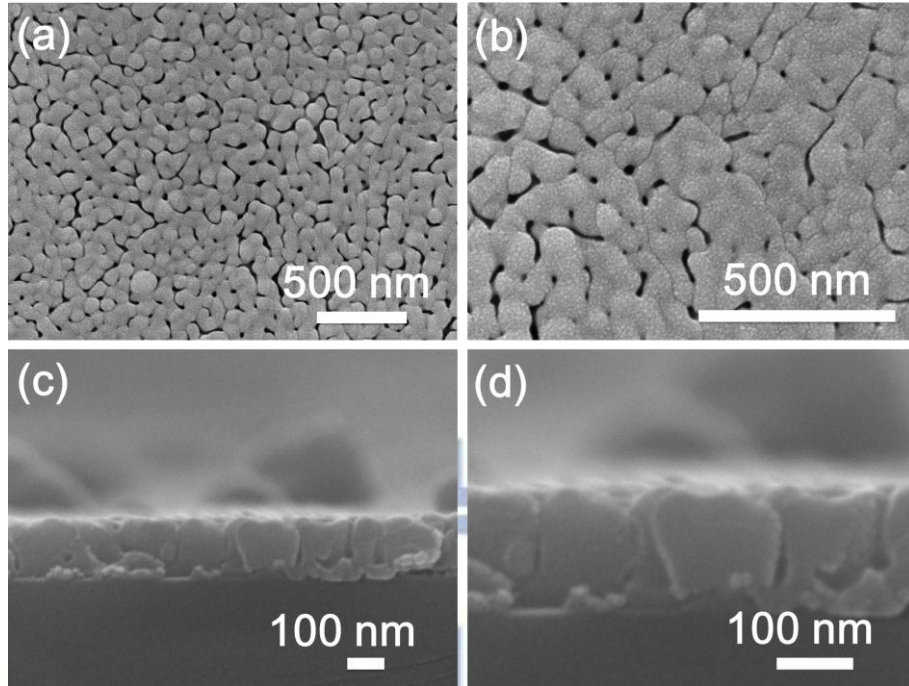


圖 4-3 硒化錫奈米齒狀結構薄膜(200 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。

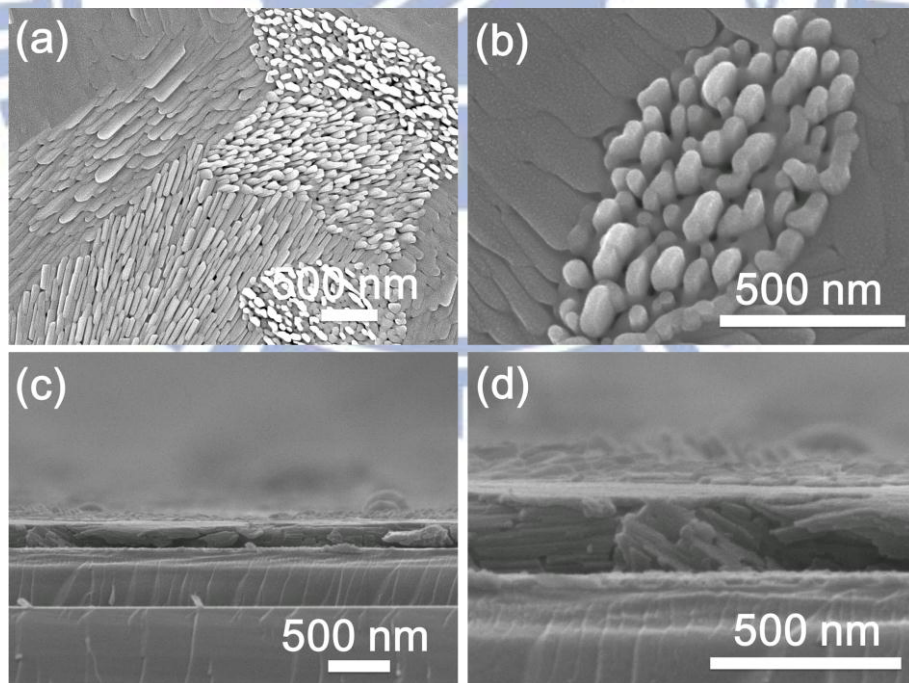


圖 4-4 硒化錫奈米羽翅狀排列結構薄膜(250 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。

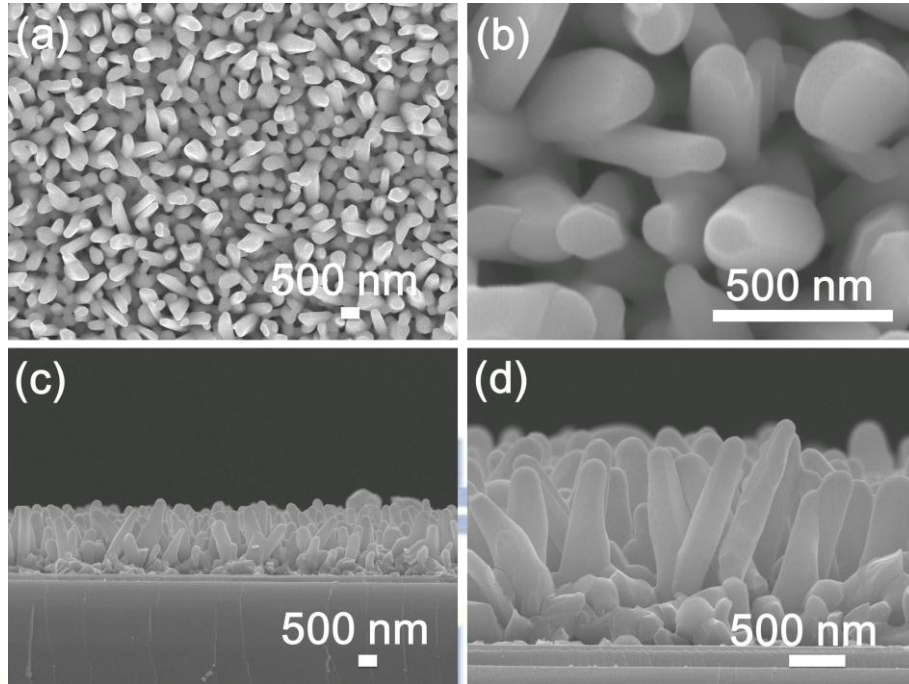


圖 4-5 硒化錫奈米棒狀結構薄膜(400 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。

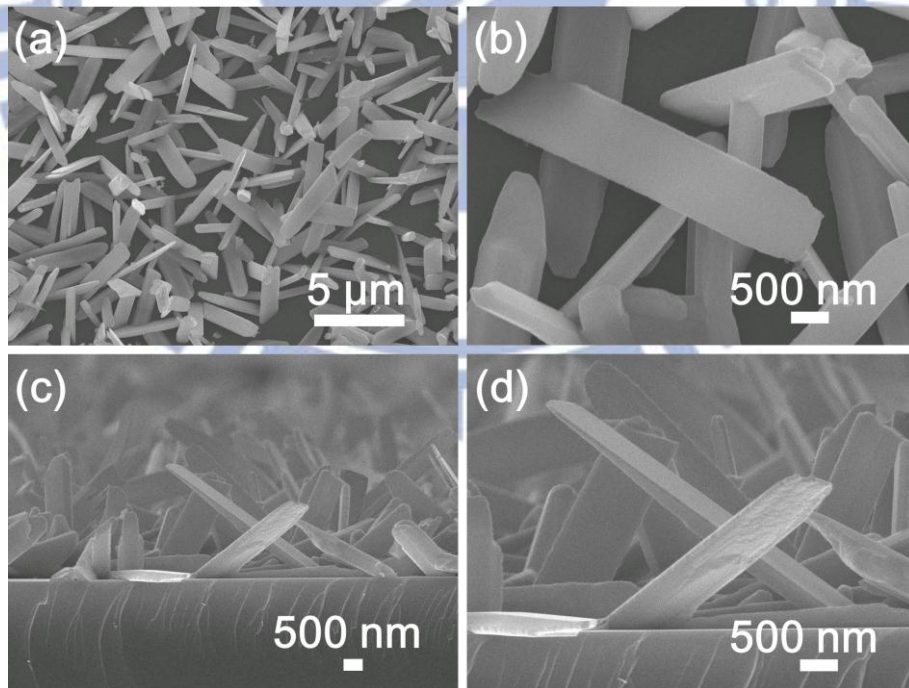


圖 4-6 硒化錫奈米甲板狀結構薄膜(450 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。

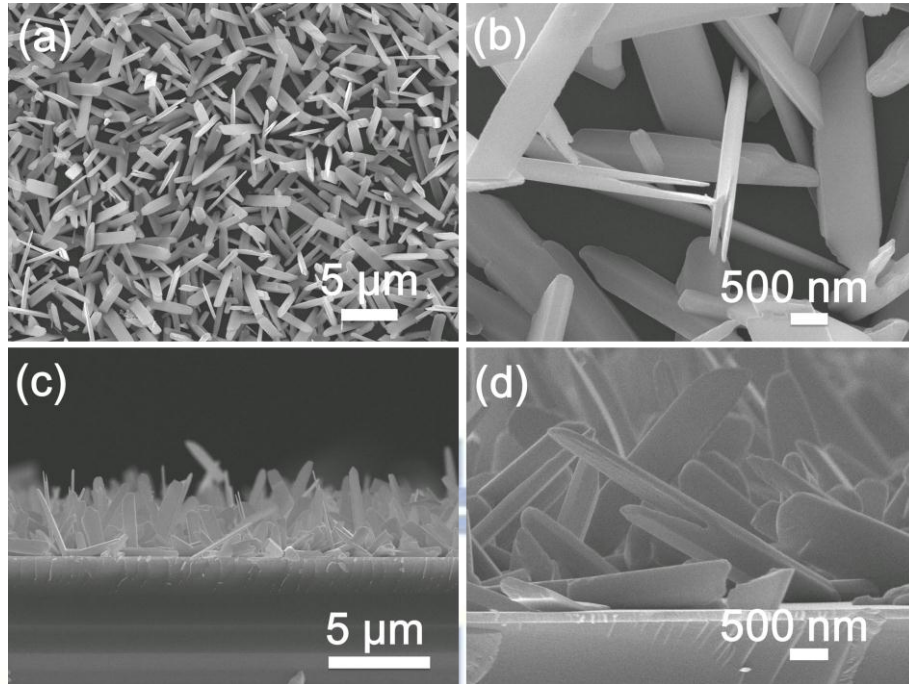


圖 4-7 硒化銻奈米鑷狀結構薄膜(550 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。

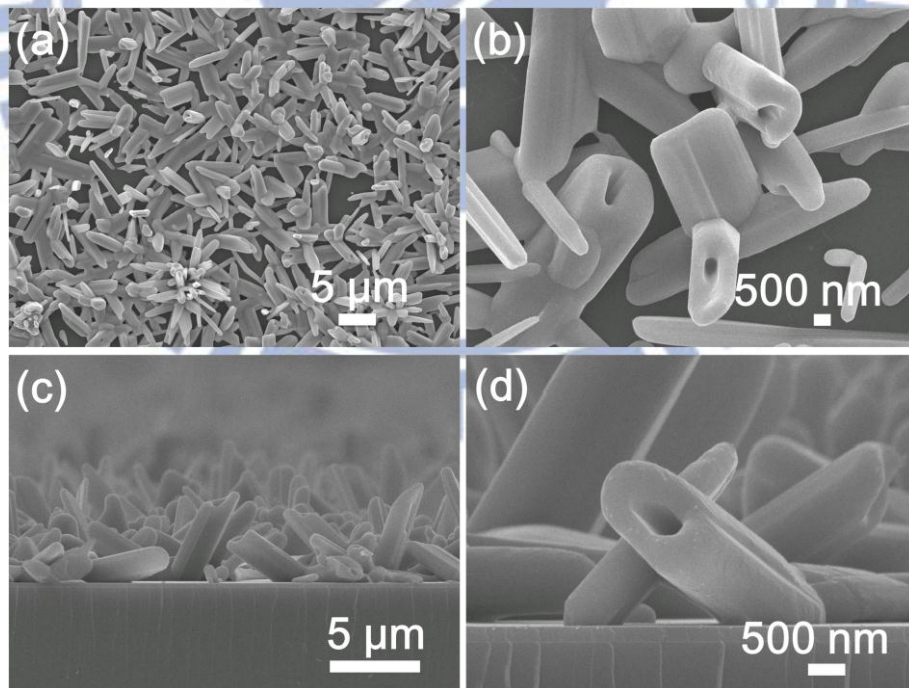


圖 4-8 硒化銻奈米管狀結構薄膜(600 °C)之低倍率(a)表面形貌及(c)橫截面 SEM 影像。(b)與(d)分別為所對應之高倍率表面形貌及橫截面 SEM 影像。

4-2 沉積溫度對薄膜組成成份之影響

於 PLD 製程中，沉積溫度可以控制奈米結構之形貌，但同時亦會影響組成成份，而組成變化也會直接影響奈米結構之電子傳輸表現。圖 4-9 為不同形貌之硒化銻奈米結構薄膜之 EDS 圖譜，可看出，以銻、硒、矽及氧訊號為主。圖 4-10(a) 為不同形貌之硒化銻奈米結構薄膜之沉積溫度與背景壓力。如圖 4-10(b) 所示，硒化銻奈米結構薄膜之硒成份隨著沉積溫度上升而些微下降，當沉積溫度為 600 °C，偏離更加顯著，可知是由於沉積溫度極度接近硒化銻熔點(~617 °C)，造成硒元素加速逸散。

因此，如要抑制高溫硒逸散時，原則上可藉由調控背景壓力來改變奈米結構之劑量比(Stoichiometric ratio)，當沉積溫度越高時，其背景壓力必須相對提升，這是因為硒元素熔點(~221 °C)較銻元素熔點(~633.75 °C)為低，在相同氣壓下，揮發性較高，容易在薄膜成長過程中逸散。因此，藉由微調背景壓力應可以有效降低硒化銻成份的偏離。

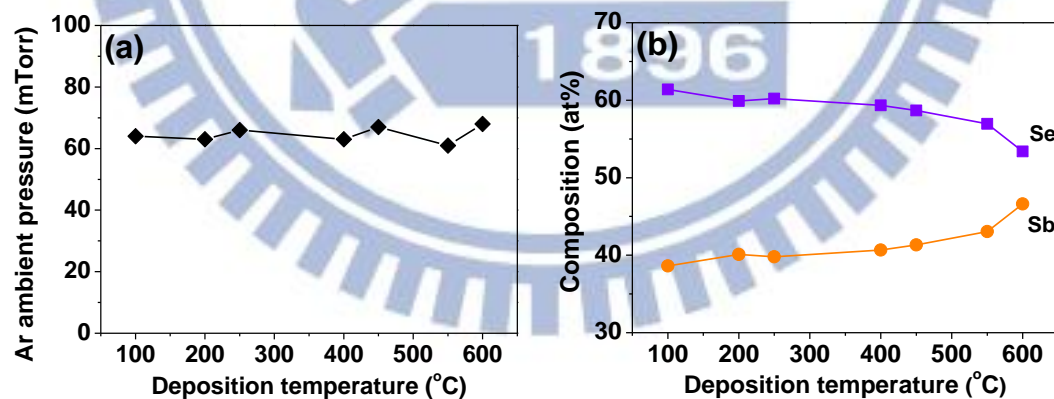


圖 4-10 (a)不同形貌硒化銻奈米結構之沉積溫度及其所對應之背景壓力。(b)沉積溫度與不同形貌硒化銻奈米結構之組成成分關係圖。

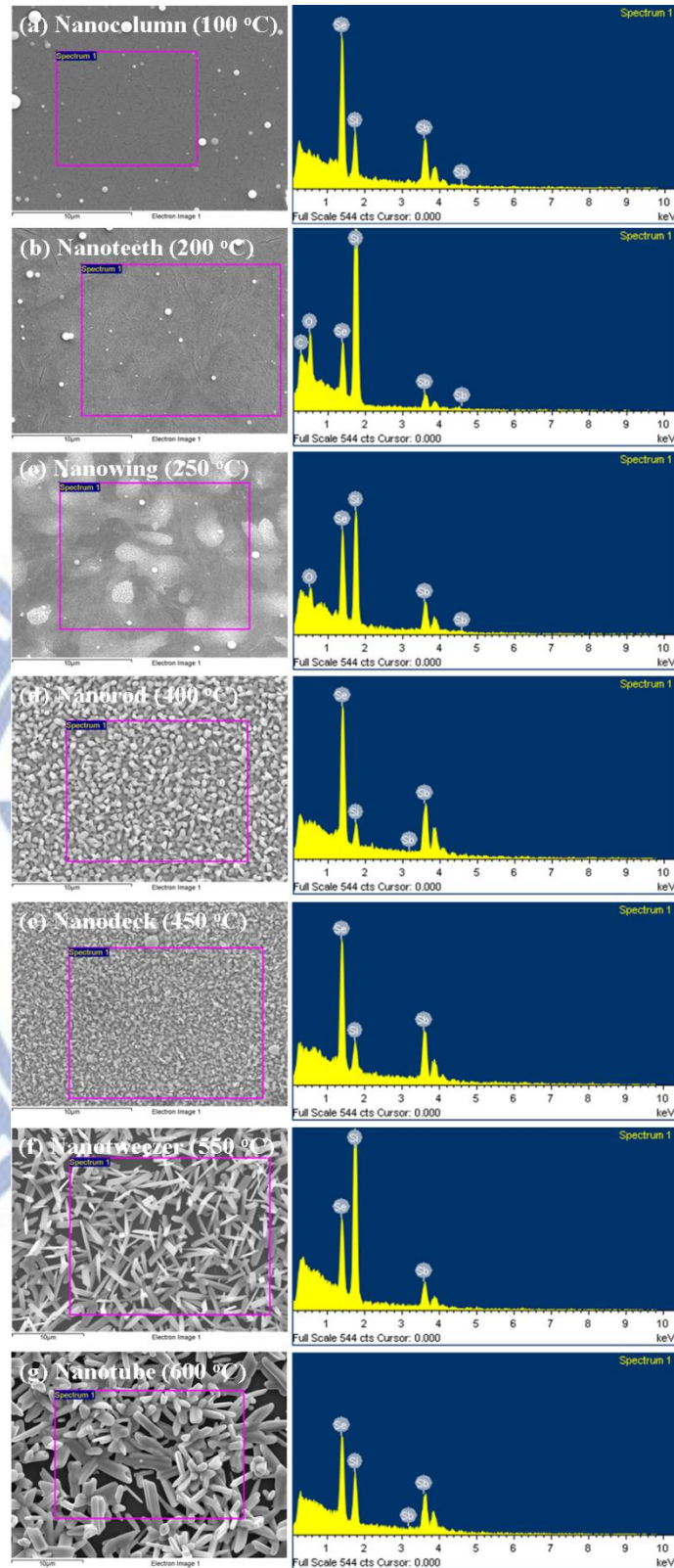


圖 4-9 沉積溫度分別為(a)100 °C、(b)200 °C、(c)250 °C、(d)400 °C、(e)450 °C、(f)550 °C 及(g)600 °C 所製備之硒化錫奈米結構的表面形貌圖及其 EDS 圖譜。

4-3 沉積溫度對薄膜優選方位之影響

沉積溫度的變化不僅會改變硒化銻奈米結構薄膜形貌，亦會影響奈米結構薄膜之結晶程度及優選方位。從 XRD 分析可以發現所製備之奈米結構薄膜繞射峰位置與資料庫中硒化銻(JCPDS 15-0861)一致，如圖 4-11 及圖 4-12 所示，且無他相之繞射峰存在。另一方面，經由繞射峰積分面積及其強度比對，發現不同沉積溫度所製備之硒化銻奈米結構優選方位並不相同。

沉積溫度越高，XRD 繞射峰半高寬亦越小，顯示奈米結構薄膜之結晶性隨著沉積溫度增加。而沉積溫度為 100 °C 之奈米結構薄膜並無明顯繞射峰，顯示奈米柱狀薄膜為非晶質結構(Amorphous)，圖譜中比較明顯的繞射峰是來自於基板的 SiO₂。當沉積溫度提升至 200 °C 及 250 °C 時，如圖 4-11 所示，奈米齒狀及奈米羽翅狀排列薄膜(200)相對強度較強，顯示可能具有(200)之優選方位。當沉積溫度提升至 400 °C，奈米棒狀結構薄膜呈現(211)之優選方位。當沉積溫度為 450 °C 時，奈米甲板狀結構薄膜並無優選方位。當沉積溫度進一步提高至 550 及 600 °C，則呈現(200)的優選方位。

由上述結果可知，除了沉積溫度 100 °C 呈現非晶與沉積溫度 450 °C 無特定方向性之外，其他沉積溫度所製備之薄膜於垂直(out-of-plane)方向皆具有優選方位。

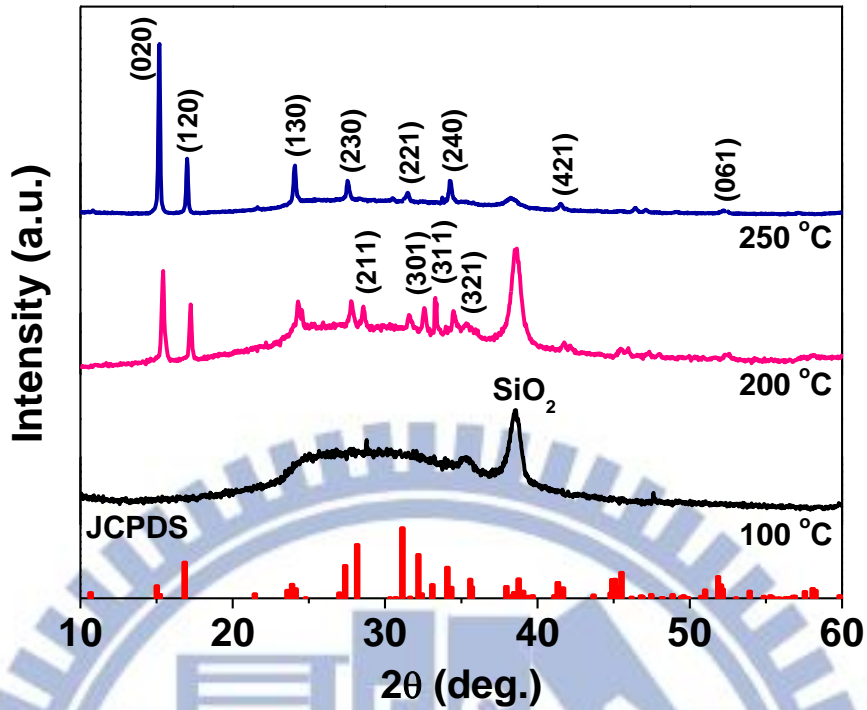


圖 4-11 沉積溫度為 100 °C(奈米柱狀結構)、200 °C(奈米齒狀結構)及 250 °C(奈米羽翅狀排列結構)之硒化錫奈米結構薄膜 XRD 圖譜。

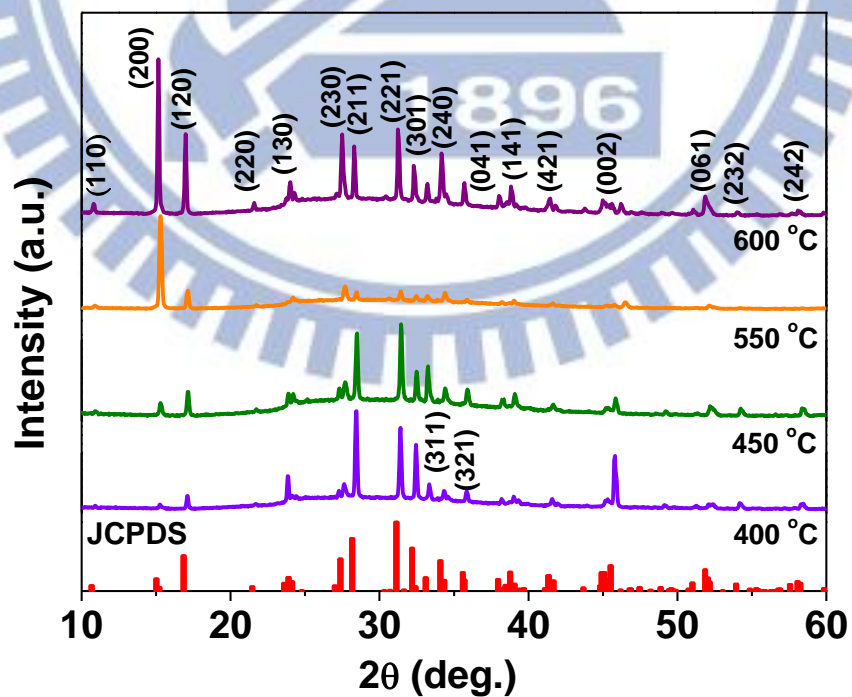


圖 4-12 沉積溫度為 400 °C(奈米棒狀結構)、450 °C(奈米甲板狀結構)、550 °C(奈米鏟狀結構)及 600 °C(奈米管狀結構)之硒化錫奈米結構薄膜 XRD 圖譜。

4-4 沉積溫度對薄膜微結構之影響

利用 TEM 鑑定，深入分析不同形貌之硒化銻奈米結構局部微結構、結晶度及其成長方向，並與 XRD 結果相互比對。依據前述 SEM 分析，低溫沉積之奈米結構薄膜橫向呈連續性，而高溫則呈不連續狀，故在此分別依薄膜之連續狀態，分別採用 FIB 切割製作與超音波振盪來取得 TEM 觀察所需試片。

硒化銻奈米柱狀結構薄膜之 TEM 分析結果，如圖 4-13 所示。此條件之橫截面 TEM 試片是由 FIB 製作，在製作 TEM 試片前，需先批覆一層白金層(Pt layer)，增加其 SEM 影像之清晰度，以利後續薄膜之橫截面切割，圖 4-13(a)由上而下分別為 SiO₂/硒化銻/白金層，奈米結構薄膜中間並無任何孔隙，且具有明顯柱狀結構，由圖 4-13(b)區塊進行擇區繞射，並無明顯繞射點與繞射環，如圖 4-13(c)所示，證實為非晶之薄膜，與 XRD 結果一致。

硒化銻奈米齒狀結構薄膜之 TEM 分析結果，如圖 4-14 所示。此試片亦是透過 FIB 製備，圖 4-14(a)由左而右分別為白金層/硒化銻/ SiO₂，且薄膜亦呈現連續性，由圖 4-14(b) HRTEM (High-resolution TEM)影像可明顯發現硒化銻(10 $\bar{1}$)平面大致平行基板，另外，zone axis 為[101]之擇區繞射圖，其繞射點十分清晰，顯示奈米齒狀結構為良好單晶結構。

硒化銻奈米羽翅狀排列結構薄膜之 TEM 分析結果，如圖 4-15 所示。此試片亦是透過 FIB 所製備，圖 4-15(a)由左而右分別為硒化銻/白金層，薄膜底部呈現連續性，薄膜頂端之凸起結構皆朝同一方向傾斜，如圖 4-15(b)所示。搭配 HRTEM 圖及 zone axis 為 $[\bar{1}24]$ 之擇區繞射圖譜，(2 $\bar{1}1$)、($\bar{2}31$)及($\bar{4}20$)繞射點清楚顯現，其所對應之平面間距分別為 0.316、0.251、及 0.260 nm，說明奈米齒狀結構薄膜為結晶性極高。

硒化銻奈米棒狀結構薄膜之 TEM 分析結果，如圖 4-16 所示。由低倍率之 TEM 影像可以看出，奈米棒狀結構長度與直徑分別是 1430 及 330 nm，如圖 4-16(a)所示。根據圖 4-16(b) HRTEM 影像可以明顯得到原子平面間距為 0.828、0.35 及

0.198 nm，分別對應 (110)、(111)及(002)平面，因此可得知奈米棒狀結構是沿著 [001]方向成長。搭配 zone axis 為 $[1\bar{1}0]$ 之擇區繞射圖進行分析，可以清晰的看到 (110)及(001)之繞射點，如圖 4-16(c)所示，證實奈米棒狀結構是單晶結構。

硒化銻奈米甲板狀結構薄膜之 TEM 分析結果，如圖 4-17 所示，其 TEM 試片是採用超音波振盪方式製備。有別於沉積溫度為 400 °C 之奈米棒狀結構，由圖 4-17(a)低倍率之 TEM 影像可看出奈米甲板狀結構之寬度為 3 μm ，另外，其影像對比清晰且邊緣有些微彎曲(Bending)，皆顯示奈米甲板狀結構厚度比上述之奈米棒狀結構薄，且頂端較為方正。根據 HRTEM 影像可以很清楚看到(200)、 $(10\bar{1})$ 及(002)原子平面，所對應之平面間距分別為 0.582、0.376 及 0.198 nm，由此可知奈米甲板狀結構亦是沿著[001]方向成長，且其 zone axis 為[010]之擇區繞射圖顯示清晰的(200)、 $(10\bar{1})$ 及(002)繞射點，如圖 4-17(c)所示，證實此奈米甲板狀結構為單晶結構。

硒化銻奈米鑷狀結構薄膜之 TEM 分析結果，如圖 4-18 所示，其 TEM 試片亦是採用超音波振盪方式製備。由低倍率之 HRTEM 影像可看出此結構兩側邊尖銳，而中間向內凹入，形成類似鑷子形狀，且中間有明顯條紋，顯示奈米鑷子厚度薄而有彎曲現象，如圖 4-18(a)所示。由其兩端及中間之 HRTEM 影像可看出(200)、(101)及(002)原子平面，所對應之平面間距分別為 0.582、0.376 及 0.198 nm，如圖 4-18(b)、(c)及(d)所示。因此得知奈米鑷狀結構是沿著[001]方向成長，且 zone axis 為[010]之擇區繞射圖亦清晰顯示(200)、 $(10\bar{1})$ 及(002)繞射點，如圖 4-18(e)、(f)及(g)所示，證實奈米鑷狀結構為單晶結構。

硒化銻奈米管狀結構薄膜之 TEM 分析結果，如圖 4-19 所示，其 TEM 試片亦是採用超音波振盪方式製備。由低倍率之 TEM 影像可以明顯看出中空管狀結構，如圖 4-19(a)所示。根據 HRTEM 影像亦可以觀察到原子平面間距為 0.582、0.376 及 0.198 nm，所對應之原子平面分別為(200)、 $(10\bar{1})$ 及(002)，如圖 4-19(b)

所示，由此可知奈米管狀結構亦是沿著[001]方向成長，而 zone axis 為[010]之擇區繞射圖亦清晰顯示(200)、 $(10\bar{1})$ 及(002)繞射點，如圖 4-19(c)所示，證實奈米管狀結構為單晶結構。

由上述一系列 TEM 分析得知，除了沉積溫度為 100 °C 所製備之奈米結構為非晶結構之外，其他皆是單晶結構，証實本研究之 PLD 製程確實可製備出高品質單晶奈米結構所組裝而成之薄膜，且奈米棒狀、甲板狀、鑷狀及管狀結構皆沿著[001]方向生長，這是因為硒化銻晶體結構具備強烈異向性(Anisotropic)生長的特性。硒化銻為一層狀結構化合物，其晶體結構將會由大量與 c 軸平行的鏈狀結構組成，此大量的鏈狀結構將會以兩個為單位，於 2_1 之方向連接形成一個較大的鏈狀組織，而此種較大的鏈狀組織將會繼續以幾乎垂直 b 軸的方向相互連結，形成長鏈，而長鏈與長鏈之間將會由較弱之鏈結連接，形成一層狀組織，如圖 4-20(a)所示。所以硒化銻的結構可以想像成由多層層狀組織沿著 c 軸持續的堆疊組成，如圖 4-20(b)所示。此層狀與鏈狀組織將有助於硒化銻棒狀、甲板狀、鑷子狀及管狀結構等一維之奈米結構之形成[40,41]。

目前有許多研究致力於一維硒化銻奈米結構之開發，但是多以化學合成為主，例如：Xin Wang[23]利用氣體還原法，製備出半徑為 200 nm 及長度為 3 μm 之硒化銻奈米線，其成長方向亦是沿著[001]方向成長。另外，Juan Lu[42]利用水熱法，合成出以[001]方向成長之硒化銻奈米緞帶結構(Nanoribbon)，其寬度為 20 nm。

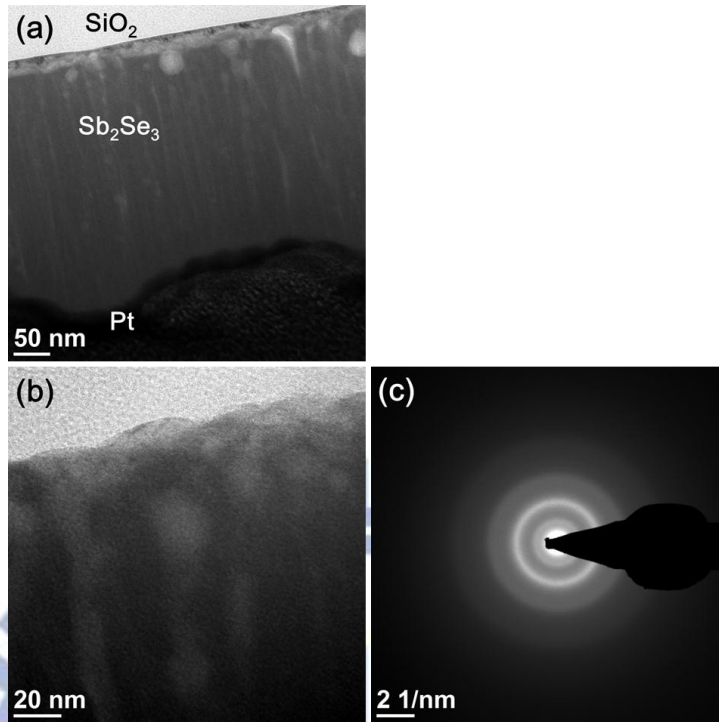


圖 4-13 硒化銻奈米柱狀結構薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及(c)擇區繞射圖譜。

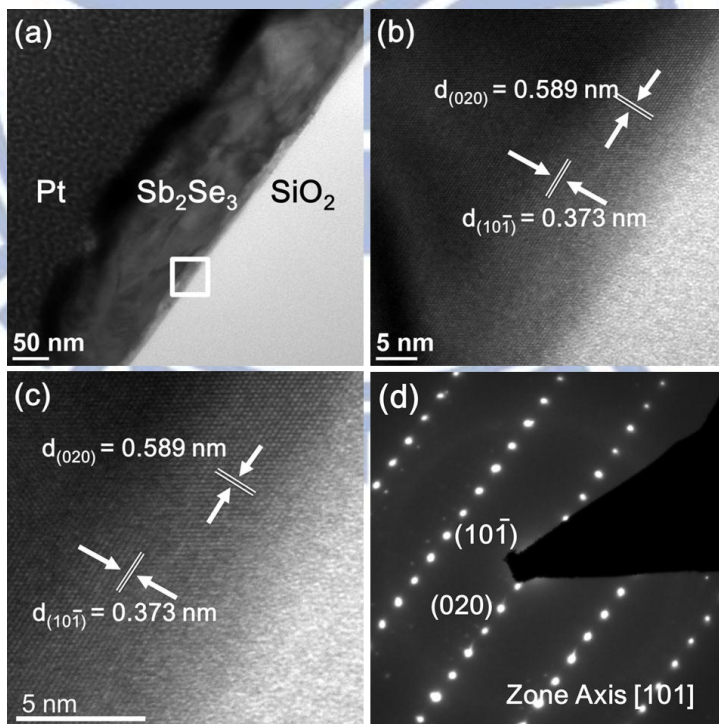


圖 4-14 硒化銻奈米齒狀結構薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及、(c)HRTEM 影像放大圖及(d)擇區繞射圖譜。

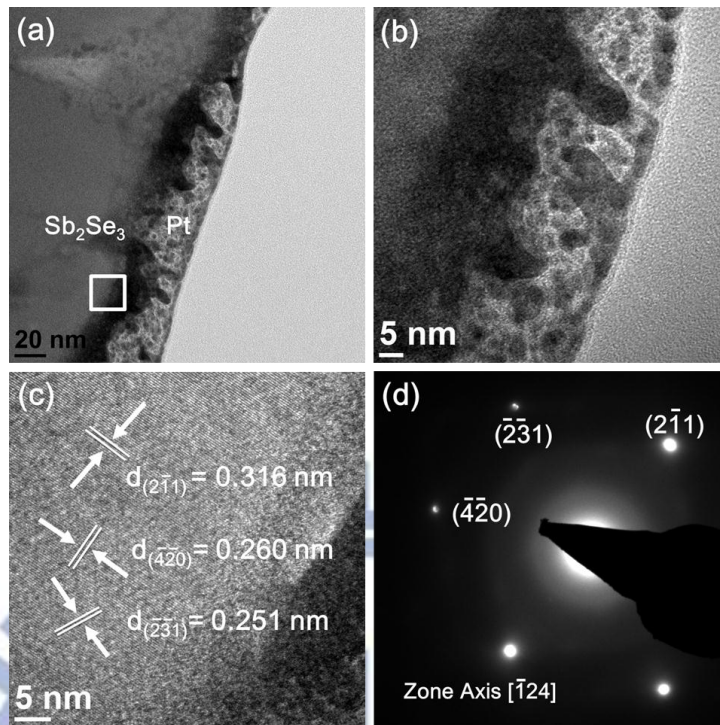


圖 4-15 硒化銻奈米羽翅狀排列結構薄膜之(a)低倍率橫截面 TEM 影像、(b)高倍率橫截面 TEM 影像、(c) HRTEM 影像及(d)擇區繞射圖譜。

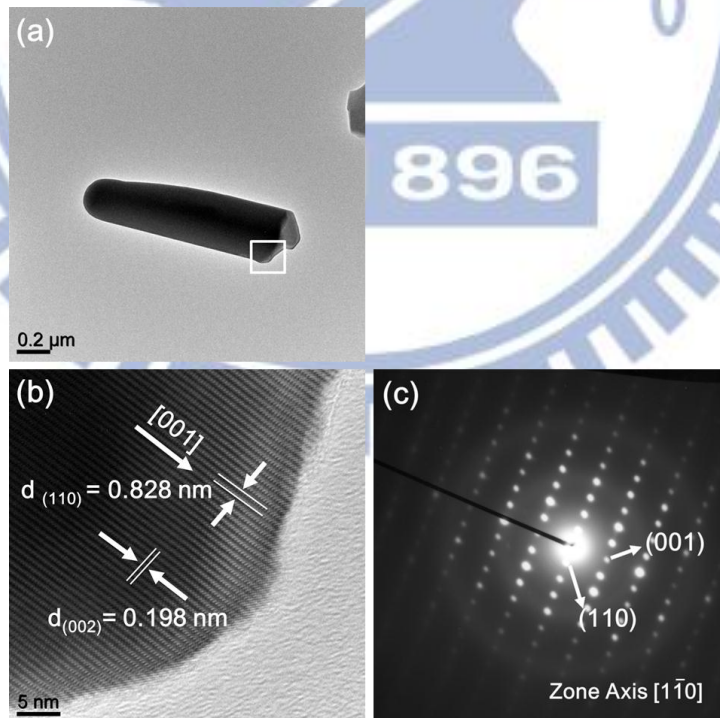


圖 4-16 硒化銻奈米棒狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b)HRTEM 影像及(c)擇區繞射圖譜。

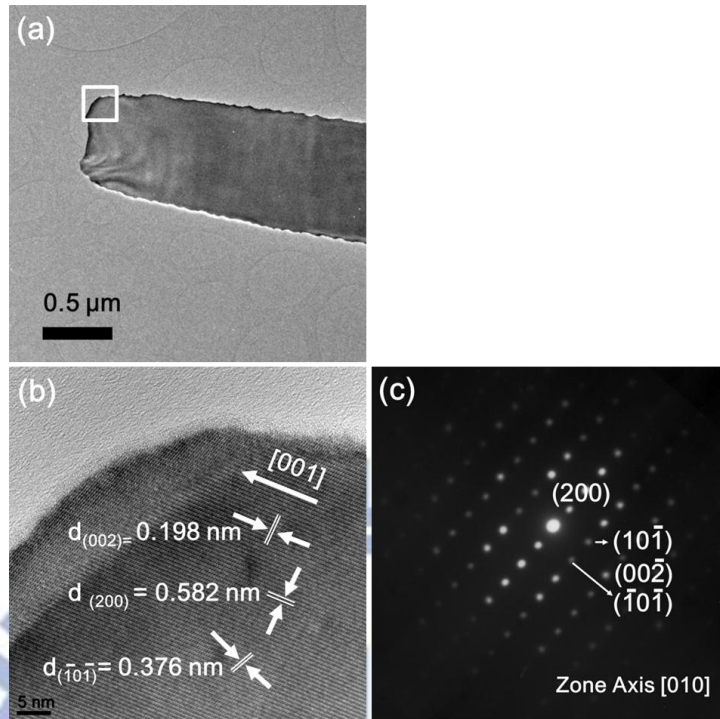


圖 4-17 硒化銻奈米甲板狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及(c) 擇區繞射圖譜。

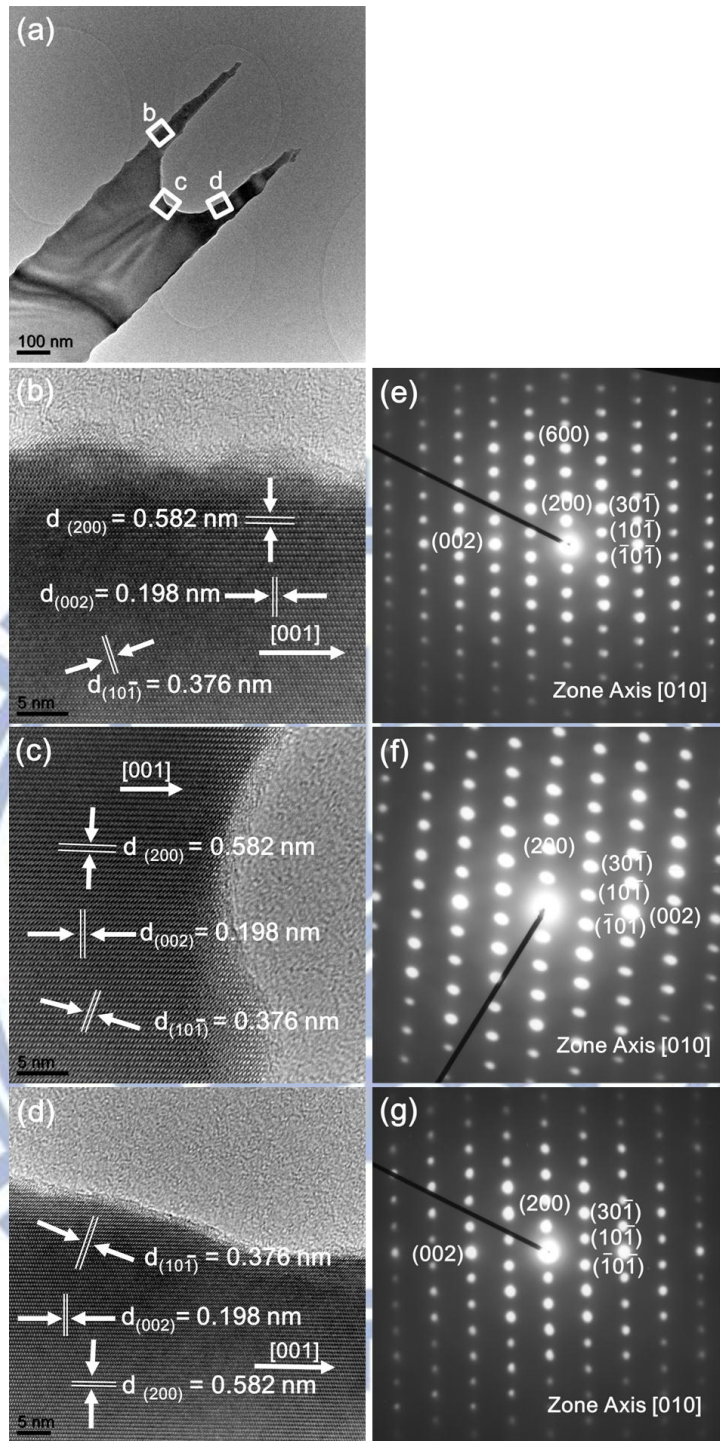


圖 4-18 硒化銻奈米鐮狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b)-(d)分別是奈米鐮子尖端與凹槽之 HRTEM 影像、(e)-(g)為所對應之擇區繞射圖譜。

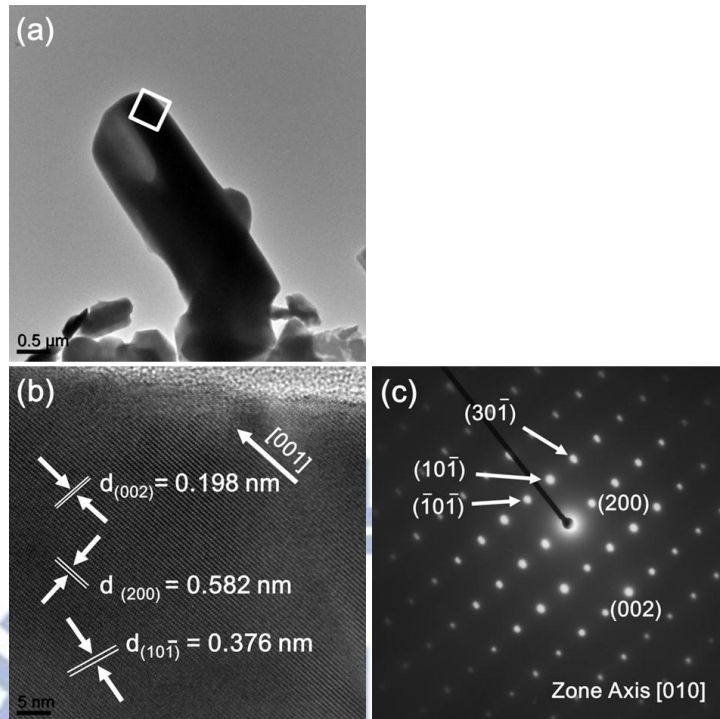


圖 4-19 硒化銻奈米管狀結構薄膜之(a)低倍率 TEM 影像、(b) HRTEM 影像及(c) 擇區繞射圖譜。

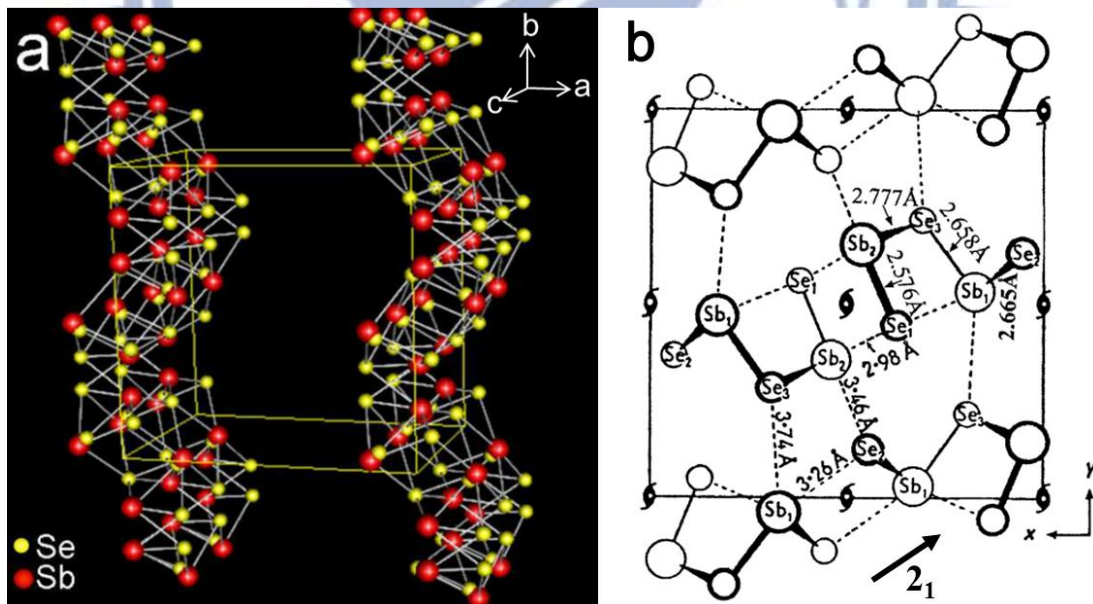


圖 4-20 硒化銻之(a)層狀結構示意圖，(b)由 c 軸觀察硒化銻之晶格結構[22,40]。

4-5 硒化銻奈米結構薄膜成長機制

PLD 沉積示意圖，如圖 4-21 所示，是利用脈衝雷射光源聚焦於硒化銻靶材，因此硒化銻靶材表面會吸收大量能量，導致其表面發生快速融化、汽化及挖蝕作用，形成垂直於基板之羽毛狀電漿(Plasma plume)，電漿內部充滿硒和銻離子，當硒和銻離子通過低溫之氬氣時，低溫的氬氣會導致硒和銻離子團聚而凝結形成尺寸極小之奈米團簇(Nanoclusters)，然後奈米團簇降落於基板之上，爾後落於基板上的硒化銻奈米團簇，將視基板溫度進行不同程度之擴散與異向性成長，最後組裝成各式奈米形貌。

因此本研究提出兩種可能的成長機制：結構區帶模型(Structure zone model, SZM) [37] 和自催化(Self-catalytic)氣-液-固(Vapor-liquid-solid, VLS)成長機制，來解釋硒化銻奈米結構之低溫及高溫成長。

低溫硒化銻奈米結構之成長機制：

沉積溫度 300 °C 以下所製備之奈米組裝薄膜(奈米柱狀、奈米齒狀及奈米羽翅狀排列結構薄膜)之示意圖，此系列薄膜較具連續性，如圖 4-22 所示，推測具有相似之成長機制。SZM 成長機制指出，薄膜形貌將直接受到沉積基板溫度(T)與材料熔點(T_m)之比值所影響，在此硒化銻材料熔點為 617 °C。

當基板溫度為 100 °C 時，由於溫度相對為低，所以尺寸極小之硒化銻奈米團簇直接降落於基板後，無法獲得足夠能量進行大規模擴散融合與晶體成長，故奈米團簇僅向上堆疊，同時進行極有限之表面擴散彼此緻密接合。而關於最終形成之緻密奈米柱狀組裝結構，圖 4-1 與圖 4-22 所示，則可以被 SZM 模型進行描述。SZM 模型指出，當 $T/T_m < 0.3$ 時，薄膜形貌傾向形成柱狀結構。目前結果與之吻合。

而當基板溫度上升至 200 °C 時，此時 T/T_m 為 0.32，SZM 模型指出，當 $0.3 < T/T_m < 0.5$ 時，原子之間會進行表面擴散而形成較大晶粒。所以當硒化銻奈米團

簇降落於基板時，可獲得足夠能量進行擴散，使奈米團簇原子能重新排列成長為有序結晶結構，且為了降低表面能，小晶粒間彼此融合成長，形成較大晶粒，如圖 4-3(b)所示，最終形成類似齒形排列之形貌。

隨著基板溫度提升至 250 °C 時，其 T/T_m 比例已接近 0.5，此時降落於基板上之奈米團簇得到更多能量，擴散越顯強烈，晶粒合併與成長快速，當大晶粒吞噬小晶粒的成長行為達到平衡或薄膜側向生長達到飽和時，將會形成許多區塊 (domain)，隨著厚度的增加，區塊表面溫度將略低於基板表面溫度，此時降低其上之硒化銻奈米團簇，將不致迅速擴散融合至各區塊晶粒，反而形成一同質晶種層，促使其產生異向性棒狀生長。隨著各區塊晶粒之不同，晶種層亦呈區塊分佈，同一區塊內部會生長出方向相同之奈米棒，而區塊之間奈米棒狀結構生長方向將不盡相同，如圖 4-3(a)SEM 影像所示，其表面將會呈現類似羽翅之區塊性排列。

高溫硒化銻奈米結構之成長機制：

當基板溫度超過 400 °C 時，薄膜內部奈米結構將明顯改變，且為不連續狀，SZM 模型已無法正確描述本研究結果。鑑於高溫所得之奈米結構，包括奈米棒狀(400 °C)、奈米甲板狀(450 °C)、奈米鑷子狀(550 °C)及奈米管狀(600 °C)結構，均為成長良好之一維晶體，符合自催化 VLS 成長機制之描述，其成長機制示意圖，如圖 4-23 所示。

前述當羽毛狀電漿內部之硒與銻離子接觸到較低溫之氫氣，會迅速凝結而成尺寸極小之奈米團簇，故可合理考量此時奈米團簇之熔點將遠低於塊材熔點，再加上基板溫度超過 300 °C，所以降落於如此高溫基板的硒化銻奈米團簇有機會形成熔融態的液滴(Droplet)，由於液滴尺寸較小，具有催化活性，故促使了一系列一維奈米晶體之成長，此種成長模型被稱為自催化 VLS 成長機制，意即同質材料自我催化一維成長之意，有別於典型之異質催化一維成長。此自催化 VLS 成長機制已被許多文獻所報導[38, 39]。

此外，由於硒化銻材料本身之強烈異向性，因此沉積溫度不同會造成側向和

向上生長的速率不一，在沉積溫度為 400、450、550 及 600°C，分別形成棒狀、甲板狀、鑷狀及管狀結構之初始形貌。根據 TEM 分析結果，硒化銻奈米柱狀、奈米甲板狀、奈米鑷子狀及奈米管狀結構皆是沿著[001]方向生長。

本研究所生長之一系列硒化銻奈米結構彙整於圖 4-24。由上述結果可知，在 PLD 製程中，背景壓力及沉積溫度對於硒化銻奈米結構之成長扮演極為關鍵的角色，其中背景壓力主要是控制奈米團簇之大小及奈米結構薄膜之組成成分，而沉積溫度則是控制奈米結構薄膜之形貌及優選方位。另外，沉積溫度太高亦會導致奈米結構薄膜之組成成分偏離其劑量比，因此，沉積溫度及背景壓力之最佳化搭配相當重要。

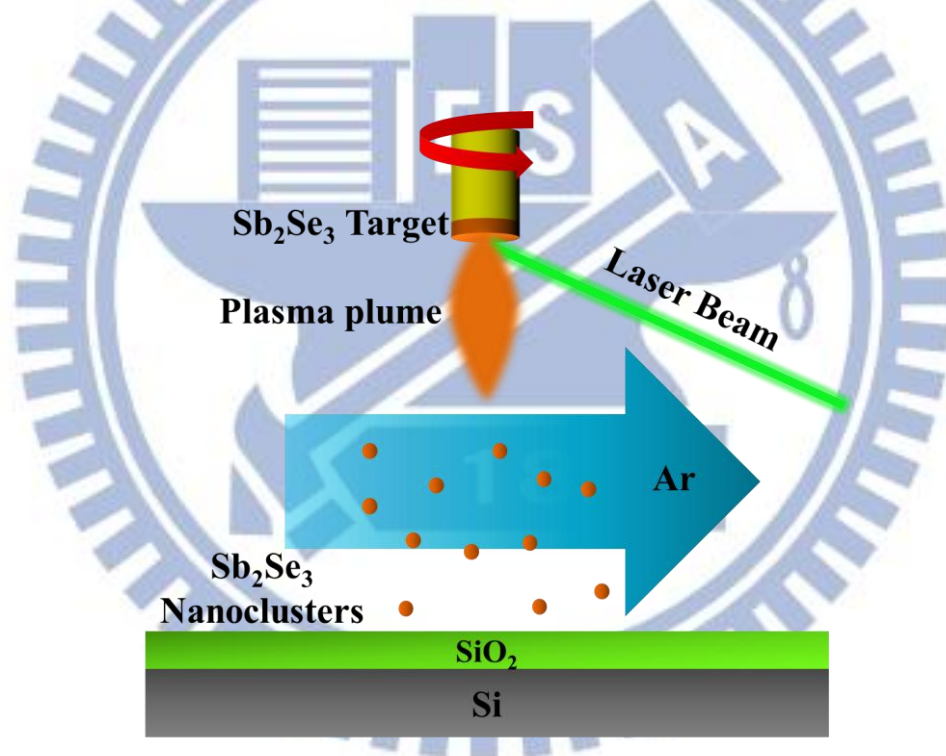


圖 4-21 PLD 鍍膜製程之示意圖。

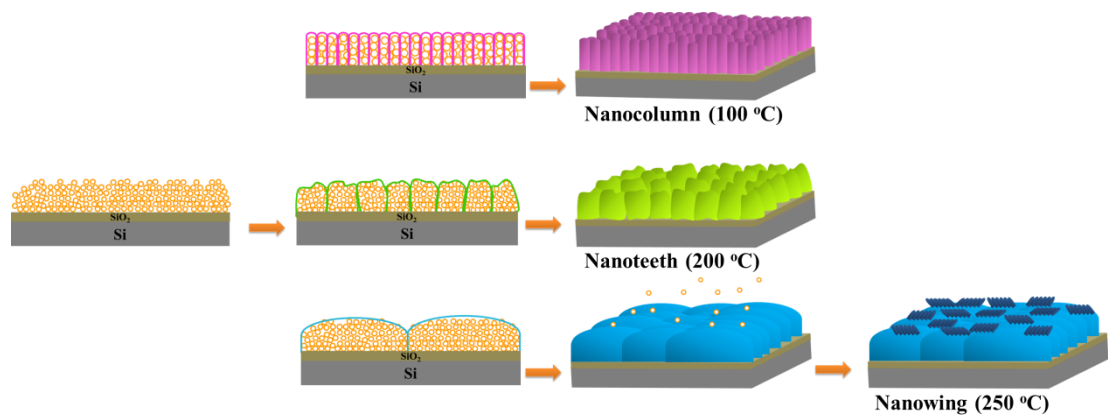


圖 4-22 低溫成長硒化錫奈米柱狀(100 °C)、奈米齒狀(200 °C)及奈米羽翅狀排列(250 °C)結構薄膜之示意圖。

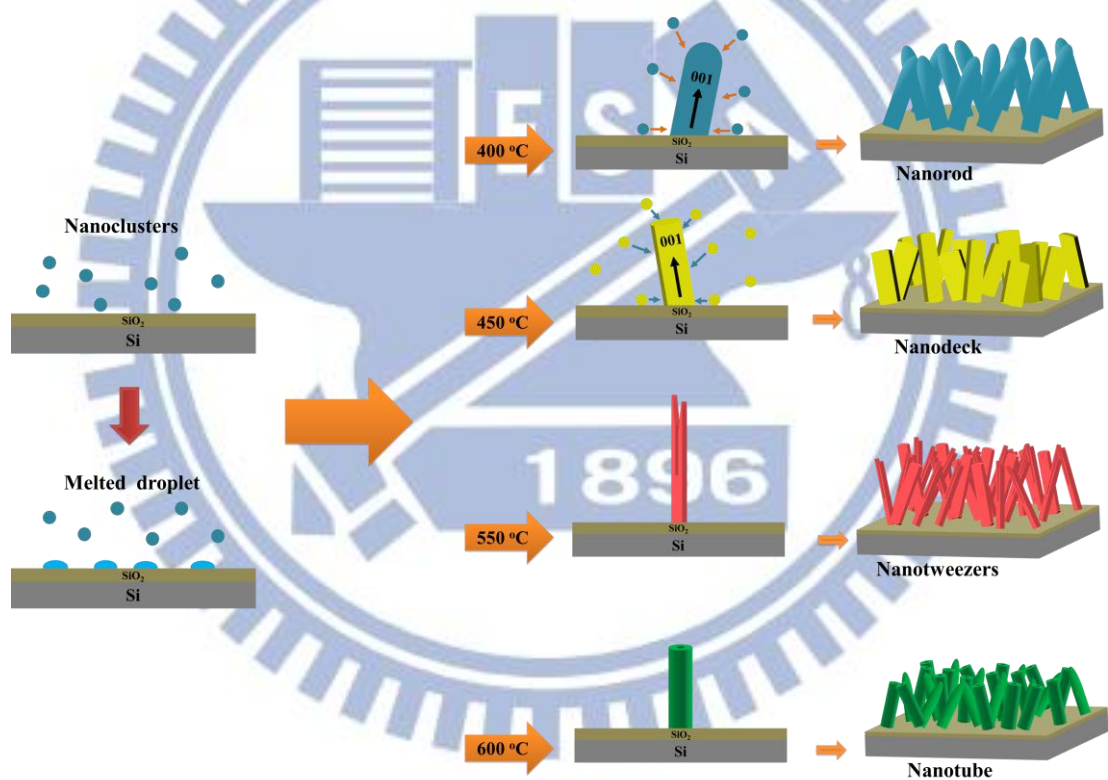


圖 4-23 高溫自我觸媒輔助 VLS 成長硒化錫奈米棒狀(400 °C)、奈米甲板狀(450 °C)、奈米鑷子狀(550 °C)及奈米羽翅狀排列(600 °C)結構薄膜之示意圖。

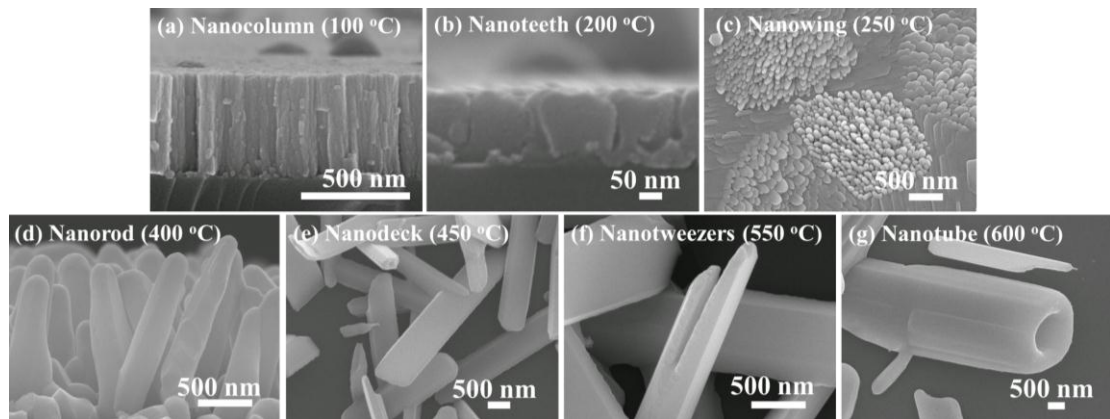
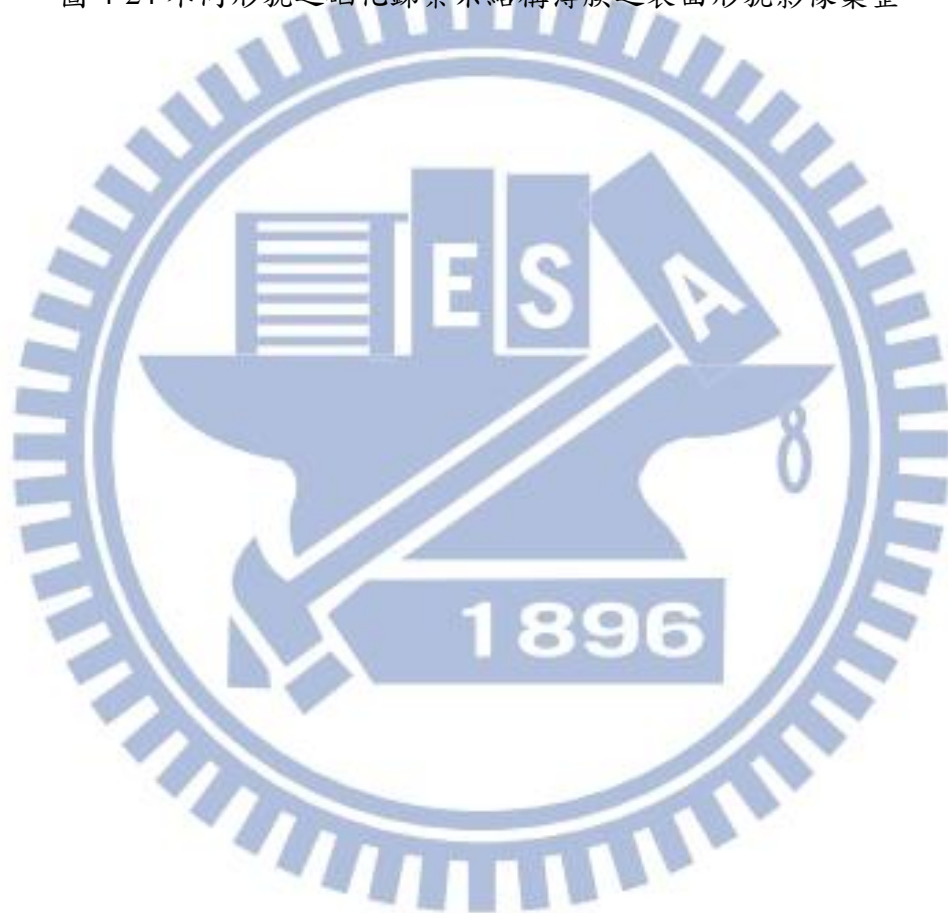


圖 4-24 不同形貌之硒化錫奈米結構薄膜之表面形貌影像彙整。



4-6 變溫導電率分析

硒化銻雖然具備高 Seebeck 係數，具有極高之熱電應用潛力，但回顧文獻可以發現，儘管單根奈米晶體表現出極佳之導電率，例如直徑及長度分別為 260 nm 及 29.6 μm 之單根奈米線於量測溫度 285 $^{\circ}\text{C}$ 下，具有極優異的導電率(852 Sm^{-1})[22]，但單根奈米晶體在現階段並不適合作為熱電元件之應用，而適合熱電應用之多晶薄膜或塊材，其導電率卻往往偏低(10^{-6} - 10^{-2} Sm^{-1})，如表 2-1 所示，推論其原因主要是由於多晶薄膜之晶界造成介面阻抗大增。因此，如能藉由將薄膜中晶粒進行高規則性排列，使其有如磊晶薄膜，相信能大幅改善多晶薄膜晶界介面阻抗問題，提昇硒化銻材料之導電率。在此，對所製備七種不同形貌之奈米結構薄膜進行變溫導電率之量測，以了解此研究中，硒化銻奈米結構薄膜於不同量測溫度下的導電率變化。

隨著量測溫度從常溫上升至 400 $^{\circ}\text{C}$ ，低沉積溫度所製備之硒化銻奈米結構薄膜的導電率變化，如圖 4-25 所示。所有硒化銻奈米結構薄膜之導電率皆隨量測溫度提高而上升。

沉積溫度為 100 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 所製備之硒化銻奈米柱狀及奈米齒狀薄膜之變溫導電率曲線幾乎相當接近，但必須注意的是 100 $^{\circ}\text{C}$ 之薄膜為非晶質結構，而 200 $^{\circ}\text{C}$ 則為奈米晶體結構。沉積溫度為 250 $^{\circ}\text{C}$ 之硒化銻奈米羽翅狀排列薄膜，其導電率大幅提升，主要歸因於沉積溫度提高有助於薄膜結晶度提升。觀察其 400 $^{\circ}\text{C}$ 之導電率(750 Sm^{-1})，幾乎媲美文獻所提之單根硫摻雜硒化銻奈米線之導電率($\sim 852 \text{ Sm}^{-1}$) [9]，此結果證實將硒化銻奈米單晶結構規則組裝成連續薄膜之策略，可以有效提升硒化銻薄膜之導電率。

高沉積溫度製備所得之硒化銻奈米結構薄膜的變溫導電率曲線，如圖 4-26 所示。同樣地，所有高溫沉積薄膜之導電率亦皆隨量測溫度提高而升高。沉積溫度為 400、450 及 550 $^{\circ}\text{C}$ 所製備之硒化銻奈米棒狀、奈米甲板狀及奈米鑷狀結構薄膜三者之變溫導電率曲線幾乎一致，其導電率從常溫至 400 $^{\circ}\text{C}$ ，約上升一個數

量級。而沉積溫度 600 °C 之硒化銻奈米管狀結構薄膜的變溫導電率，介於 10^{-4} - 0.43 Sm^{-1} 之間，較其他沉積溫度，低了 2-6 個數量級，這是由於奈米管狀結構之中空結構導致薄膜內部產生較多孔隙，以及硒元素於高溫度沉積中流失所致。另外，高沉積溫度幾乎比低沉積溫度之變溫導電率低了 2-4 個數量級，推測是因高沉積溫度之硒化銻奈米結構薄膜橫向不連續所致。

目前文獻中硒化銻相關材料之變溫導電率彙整於表 2-1，可以明顯發現本研究之硒化銻奈米羽翅狀排列結構薄膜展現極為優異之變溫導電率特性，介於 20 - 750 Sm^{-1} 之間，較文獻所報導之非晶或多晶硒化銻薄膜高出 4-6 個等級，且高溫所製備之硒化銻奈米結構雖然導電率略有降低，但仍比文獻高出 1-2 個數量級，顯示將奈米單晶結構組裝成薄膜之策略，確實是有助於大幅度提升硒化銻材料之導電率。

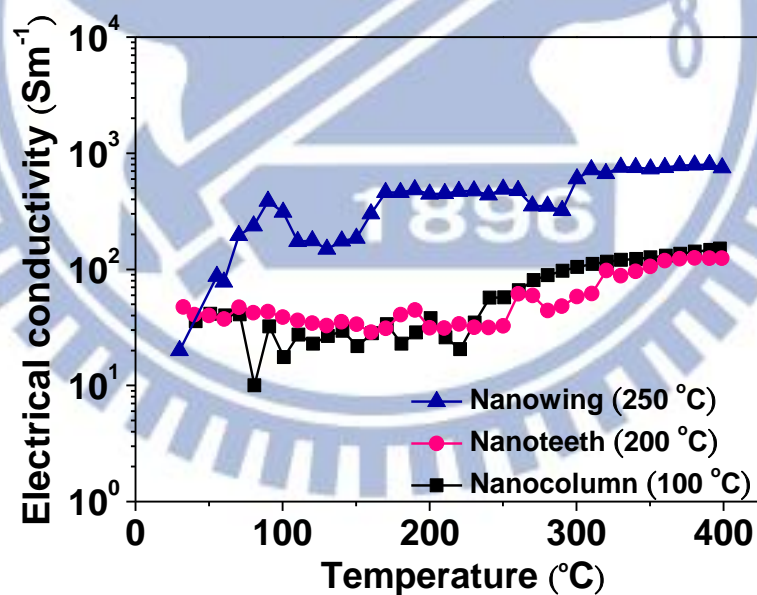


圖 4-25 低溫沉積硒化銻奈米結構薄膜之變溫導電率。

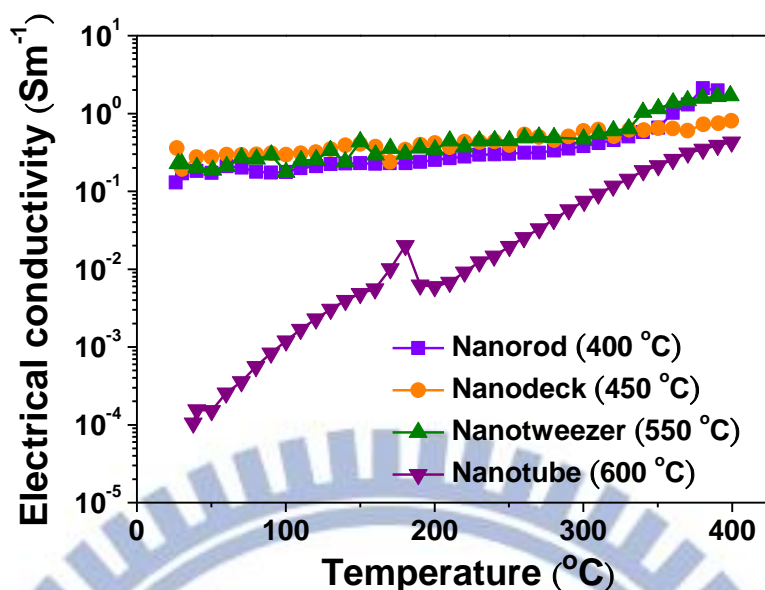


圖 4-26 高溫沉積硒化錒奈米結構薄膜之變溫導電率。

4-7 硒化錒奈米結構薄膜之霍爾量測

硒化錒奈米結構薄膜之載子濃度(Carrier concentration)及遷移率(Mobility)，可藉由霍爾量測(Hall measurement)得到。從硒化錒奈米結構薄膜之霍爾係數(Hall coefficient)皆為負訊號可知，硒化錒奈米結構薄膜均為 n 型半導體。硒在 n 型硒化錒材料中扮演載子之提供者，故錒/硒原子比例將會直接影響硒化錒奈米結構薄膜之載子濃度。由上述 EDS 成分分析與沉積溫度之關係(圖 4-9(b))可知，沉積溫度 100、200 及 250 °C 之奈米結構薄膜其錒/硒原子比例接近 2:3 之劑量比，亦具有較高之載子濃度，分別為 4.46×10^{15} 、 7.09×10^{16} 及 $9.295 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，如圖 4-26 所示。而當沉積溫度上升至高溫區(400-600 °C)時，其載子濃度有略為下降的趨勢，如圖 4-27 所示。沉積溫度 400、450、550 及 600 °C 之奈米結構薄膜的載子濃度分別為 4.13×10^{14} 、 6.86×10^{15} 、 4.48×10^{15} 及 $1.18 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ，可以發現沉積溫度較高造成錒/硒原子比例偏離劑量比，進而影響奈米結構薄膜的載子濃度。

在硒化錒奈米結構薄膜之遷移率方面，由圖 4-27 中可以發現，低沉積溫度之硒化錒奈米結構薄膜具有較高之遷移率，分別為 32.8、136 及 810.13 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，在低沉積溫度下，奈米結構之間排列相當緻密，薄膜形貌呈現較連續的狀態，使

得載子在傳輸過程減少缺陷及介面散射，故其載子遷移率明顯較高。反之，高沉積溫度之硒化銻奈米結構薄膜其遷移率偏低，分別為 4.84、3.28、3.11 及 0.56 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，這是由於奈米結構排列較為鬆散，使得載子不易在奈米結構之間傳遞，因此導致載子遷移率大幅下降。從目前量測所得載子遷移率顯示，硒化銻羽翅狀排列結構之遷移率，較文獻報導之多晶硒化銻薄膜遷移率($1\text{-}5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [32]，提高了 2 個數量級。

由於本研究所製備之硒化銻奈米結構薄膜具有較高的常溫載子遷移率，因此亦具有極佳的常溫導電率，分別為 2.34 (100°C)、154 (200°C)、12.04 (250°C)、0.13 (400°C)、0.36 (450°C)、0.227 (550°C)及 1.06×10^{-4} (600°C) S m^{-1} ，如圖 4-28 所示。與文獻中多晶硒化銻薄膜相比，沉積溫度為 200°C 之硒化銻奈米羽翅狀排列結構薄膜的導電率提升了大約 2-6 個數量級[32,46]，與化學合成方式製備硫摻雜硒化銻奈米線，並塗佈形成厚度約 $10 \mu\text{m}$ 之薄膜相比[9]，硒化銻奈米羽翅狀排列薄膜之導電率高約 15 倍，如表 2-1 所示。顯示規則排列之硒化銻奈米結構薄膜確實較多晶薄膜及雜亂排列之奈米結構薄膜具備較高之導電率。

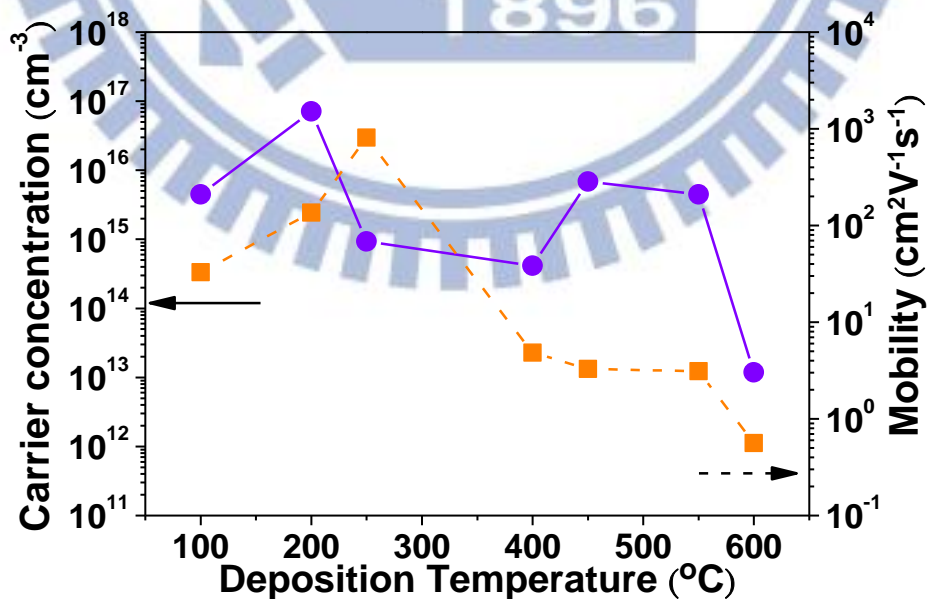


圖 4-27 硒化銻奈米結構薄膜沉積溫度及其載子濃度和導電率之關係。

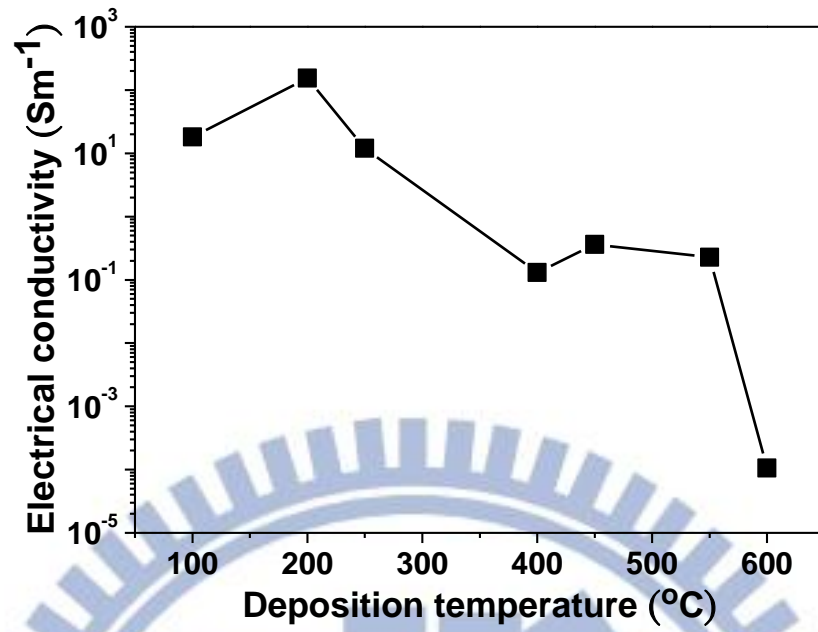
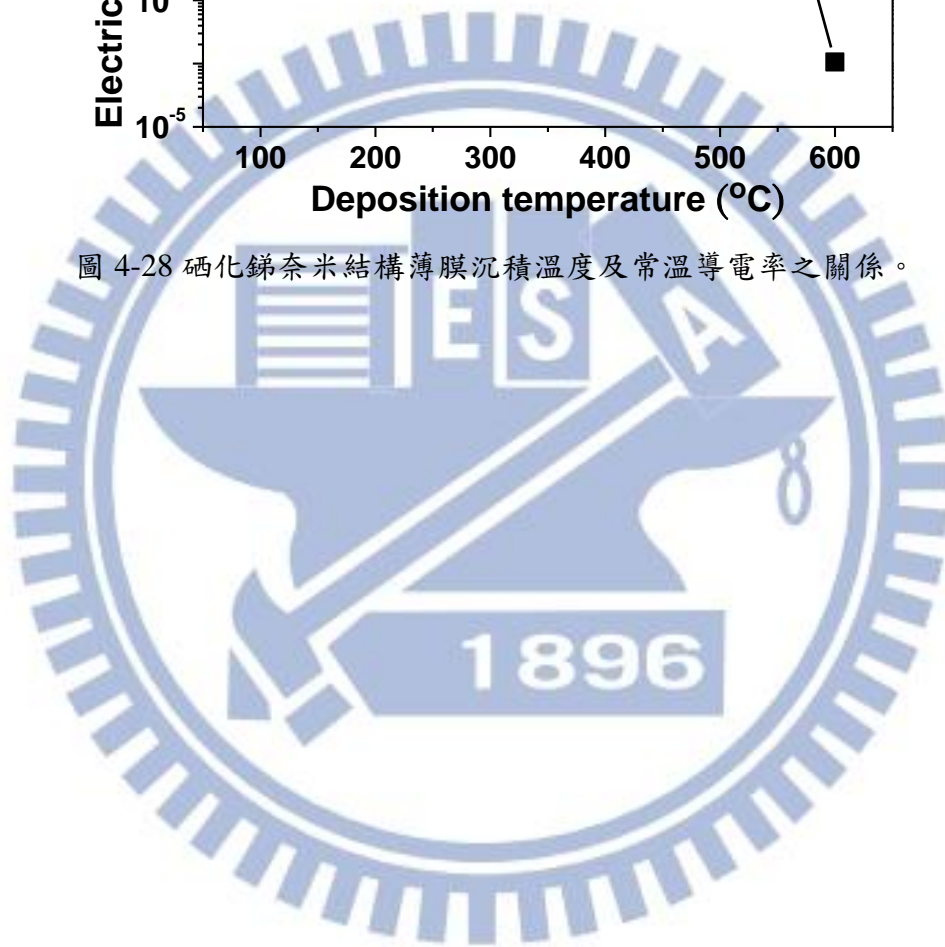


圖 4-28 碲化銻奈米結構薄膜沉積溫度及常溫導電率之關係。



第五章 結論

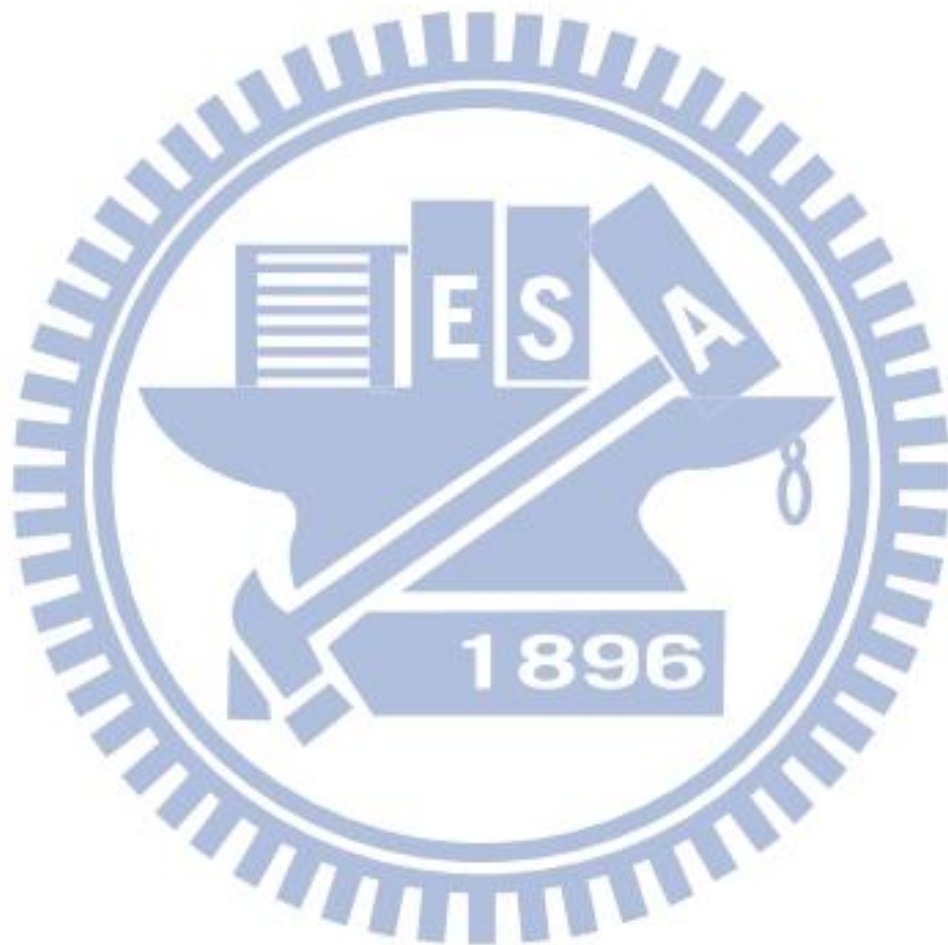
本研究利用脈衝雷射沉積製程，製備各式新穎奈米單晶結構組裝之硒化銻薄膜，用以探討高度規則排列之硒化銻奈米組裝結構薄膜，對改善薄膜導電率之成效，結論如下：

在奈米結構形貌方面，從 SEM 之形貌觀察證實，脈衝雷射沉積技術，可藉由調控 SiO_2/Si 基板溫度，有效改變硒化銻奈米組裝薄膜之形貌，包括奈米柱狀(100°C)、奈米齒狀(200°C)、奈米羽翅狀排列(250°C)、奈米棒狀(400°C)、奈米甲板狀(450°C)、奈米鑷子狀(550°C)及奈米管狀(600°C)結構。此外，當沉積溫度由低至高，奈米結構薄膜將由連續變為不連續，使得孔隙率大幅上升。在薄膜組成方面，根據 EDS 分析，硒化銻奈米結構薄膜之成份隨著沉積溫度上升，硒元素百分比將些微下降，當沉積溫度為 600°C ，出現顯著的成份偏離，這是由於在極靠近硒化銻熔點之高溫下，硒元素大量逸散所造成。在薄膜結晶性與優選方位方面，除了沉積溫度為 100°C 之奈米結構薄膜為非晶質結構外，其它沉積溫度皆為結晶相。另外，值得一提的是，根據 HRTEM 影像可知，四種一維奈米單晶，包括奈米棒狀結構、奈米甲板狀結構、奈米鑷狀結構、以及中空的管狀結構均是沿著 $[001]$ 方向成長。在成長機制方面，低溫奈米結構薄膜(奈米柱狀、奈米齒狀、奈米翅狀)之成長可被 SZM 模型所預測，而高溫奈米結構薄膜(奈米棒狀、奈米甲板狀、奈米鑷狀、奈米管狀)推測是存在自催化 VLS 之成長機制。

霍爾量測導電方面，在不同之奈米形貌中，硒化銻奈米齒狀結構(200°C)，因具有極高的載子濃度，且同時具有優異的載子遷移率，因此薄膜性質最佳，常溫下導電度可達到 154 Sm^{-1} 。而在變溫導電率量測方面，硒化銻奈米羽翅狀排列薄膜由量測溫度 20 至 400°C 擁有極佳之導電率($20\text{-}750 \text{ Sm}^{-1}$)，幾乎可媲美文獻所提到的單根奈米線。在硒化銻熱電材料中有相當大之突破，同時中低溫區之奈米結構薄膜，其導電率都將有明顯之提升($10\text{-}10^2 \text{ Scm}^{-1}$)，而在高溫區形成之奈米結構薄膜與塊材相比也稍有改善，但仍因本身緻密度較低，使導電率約只有 10^{-2}

-10^{-4}Sm^{-1} 。

綜合以上所述，本實驗中利用脈衝雷射沉積所得到之硒化銻熱電奈米結構薄膜，在導電度明顯的提升之下，所得到之熱電性質將大幅的提升，相信可以明顯提高硒化銻熱電薄膜材料在後續的應用發展上之價值。



參考文獻

1. D. M. Rowe, (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano, CRC, Boca Raton, 2005.
2. 王亞帆 Y. F. Wang, "A study of grain boundary scattering effect on thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films", 國立清華大學材料所碩士論文 (2007)
3. A. Shakouri, "Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials", *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 399.
4. G. J. Snyder, E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials", *Nature Materials* 7 (2008) 105.
5. X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren, "Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy", *Appl. Phys. Lett.* 93(2008) 193121.
6. S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, and G. Jeffrey Snyder, " $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation", *Chem. Mater.* 18 (2006) 1873.
7. C Wood, "Materials for thermoelectric energy conversion", *Rep. Prog. Phys.* 51 (1988) 459.
8. C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, "Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features", *Adv. Mater.* 22 (2010) 3970.
9. R. J. Mehta, C. Karthik, W. Jiang, B. Singh, Y. Shi, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, and G. Ramanath, "High Electrical Conductivity Antimony Selenide Nanocrystals

- and Assemblies”, *Nano Lett.* 10 (2010) 4417.
10. R. Vadapoo, S. Krishnan, H. Yilmaz, and C. Marin, “Electronic structure of antimony selenide (Sb_2Se_3) from GW calculations”, *Phys. Status Solidi B* 248 3 (2011) 700.
 11. S. Jayakumar, C. Balasubramanian, S. K. Narayandass Y, D. Mangalaraj, C.P. Vallabhan, “Optical recording characteristics of Sb,Se, thin films using a CW-Ar+ laser”, *Thin Solid Films* 266 (1995) 62.
 12. 尹邦躍, ”Nanotechnology 奈米時代”, 五男圖書出版。
 13. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials”, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1043.
 14. K. Kishimoto, M. Tsukamoto, and T. Koyanagi, “Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by RF sputtering”, *J. Appl. Phys.* 92 9 (2002) 1.
 15. K. Wang, H. W. Liang, W. T. Yao and S. H. Yu, “Templating synthesis of uniform Bi_2Te_3 nanowires with high aspect ratio in triethylene glycol (TEG) and their thermoelectric performance”, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15057
 16. G. Tai, W. Guo, and Z. Zhang, “Hydrothermal Synthesis and Thermoelectric Transport Properties of Uniform Single-Crystalline Pearl-Necklace-Shaped PbTe Nanowires”, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2907.
 17. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires”, *Nature* 451 10 (2008) 163.
 18. R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O’Quinn, S. Liu, N. El-Masry, “Low-temperature organometallic epitaxy and its application to superlattice

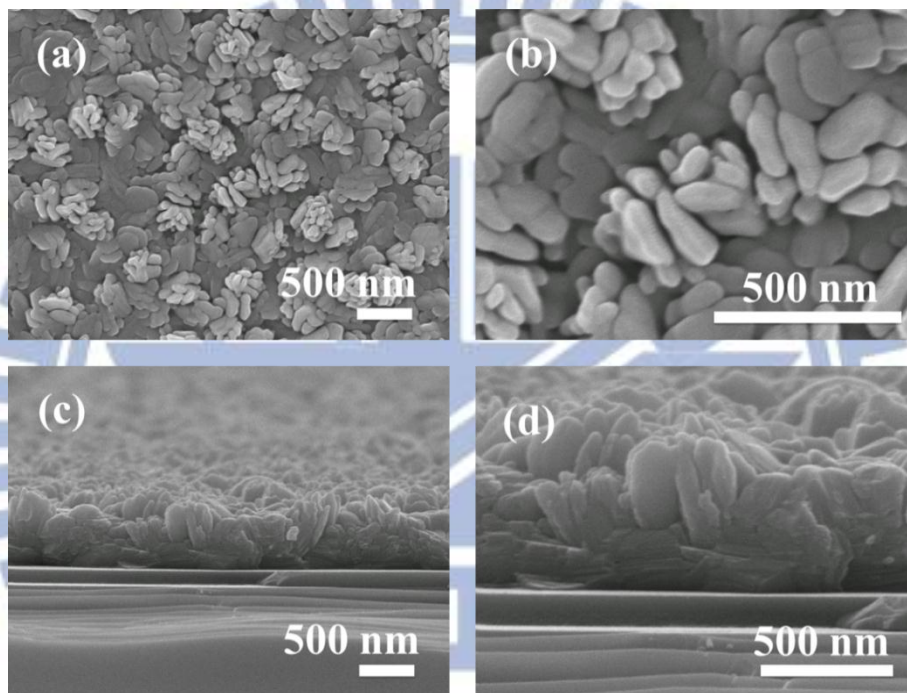
- structures in thermoelectrics”, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1104.
19. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”, *Nature* 413 11 October (2001) 120.
20. T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears, and M. P. Walsh, “Thermoelectric Quantum-Dot Superlattices with High ZT”, *J. Electron. Mater.* 29 1 (2000) L1.
21. N. Peranioa, M. Winkler, D. Bessas, Z. Aabdina, J. Königb, H. Böttner, R.P. Hermann, O. Eibl, “Room-temperature MBE deposition, thermoelectric properties, and advanced structural characterization of binary Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films”, *J. Alloys Compd.* 521 (2012) 163.
22. X. Wang, K. Cai, and H. Liu, “Novel Gas-Induced-Reduction Route to Chalcogenide Nanostructures Taking Sb_2Se_3 as an Example”, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4759.
23. Z. Deng, M. Mansuripur, and A. J. Muscat, “Simple Colloidal Synthesis of Single-Crystal Sb-Se-S Nanotubes with Composition Dependent Band-Gap Energy in the Near-Infrared”, *Nano Lett.* 9 5 (2009) 2015.
24. X. Zheng, Y. Xie, L. Zhu, X. Jiang, Y. Jia, W. Song, and Y. Sun, “Growth of Sb_2E_3 (E = S, Se) Polygonal Tubular Crystals via a Novel Solvent-Relief-Self-Seeding Process”, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 455.
25. R. Jin, G. Chen, J. Pei, J. Sun and Y. Wang, “Controllable synthesis and electrochemical hydrogen storage properties of Sb_2Se_3 ultralong nanobelts with urchin-like structures”, *Nanoscale* 3 (2011) 3893.
26. Y. Yu, R. H. Wang, Q. Chen, and L.M. Peng, “High-Quality Ultralong Sb_2Se_3 and Sb_2S_3 Nanoribbons on a Large Scale via a Simple Chemical Route”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13415.
27. B. Zhou, and J. J. Zhu, “Microwave-assisted synthesis of Sb_2Se_3 submicron rods,

- compared with those of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 ”, *Nanotechnology* 20 (2009) 85604.
28. R. Jin, G. Chen, Q. Wang, J. Sun and Y. Wang, “A facile solvothermal synthesis of hierarchical Sb_2Se_3 nanostructures with high electrochemical hydrogen storage ability”, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6628.
29. J. Lu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, “Preparation of ultra-long Sb_2Se_3 nanoribbons via a short-time solvothermal process”, *Mater Lett.* 62 (2008) 2418.
30. T. Y. Zhai, M. Ye, L. Li, X. S. Fang, M. Y. Liao, Y. F. Li, Y. S. Koide, Y. Bando, and D. Golberg, “Single-Crystalline Sb_2Se_3 Nanowires for High-Performance Field Emitters and Photo detectors”, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4530.
31. L. Guo, G. Ji, X. F. Chang, M. Zheng, Y. Shi and Y. Zheng, “Microwave-assisted synthesis of Sb_2Se_3 submicron tetragonal tubular and spherical crystals”, *Nanotechnology* 21 (2010) 606.
32. M. J. Kang T. J. Park D. Wamwangi, K. Wang, C. Steimer, S. Y. Choi, M. Wuttig, “Electrical properties and crystallization behavior of $\text{Sb}_x\text{-Se}_{100-x}$ thin films”, *Microsyst Technol.* 13 (2007) 153.
33. K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, “Effect of Se source on properties of spray deposited Sb_2Se_3 thin films”, *Mater. Chem. Phys.* 62 (2000) 169.
34. A.P. Torane, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, “Preparation and characterization of electrodeposited Sb_2Se_3 thin films”, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 219.
35. H.-C. Chang and C.-H. Chen, “Self-assembled bismuth telluride films with well-aligned zero- to three-dimensional nanoblocks for thermoelectric applications”, *CrystEngComm* 13 (2011) 5956.
36. S.M. Metev and V.P. Veiko, “Laser-Assisted Microtechnology, 2nd Edition”, Springer Verlag (Berlin, New York). (1998).
37. J. A. Thornton, “High rate thick film growth”, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239.
38. Y. Su, X. Liang, S. Li, Y. Chen, Q. Zhou, S. Yin, X. Meng, M. Kong,

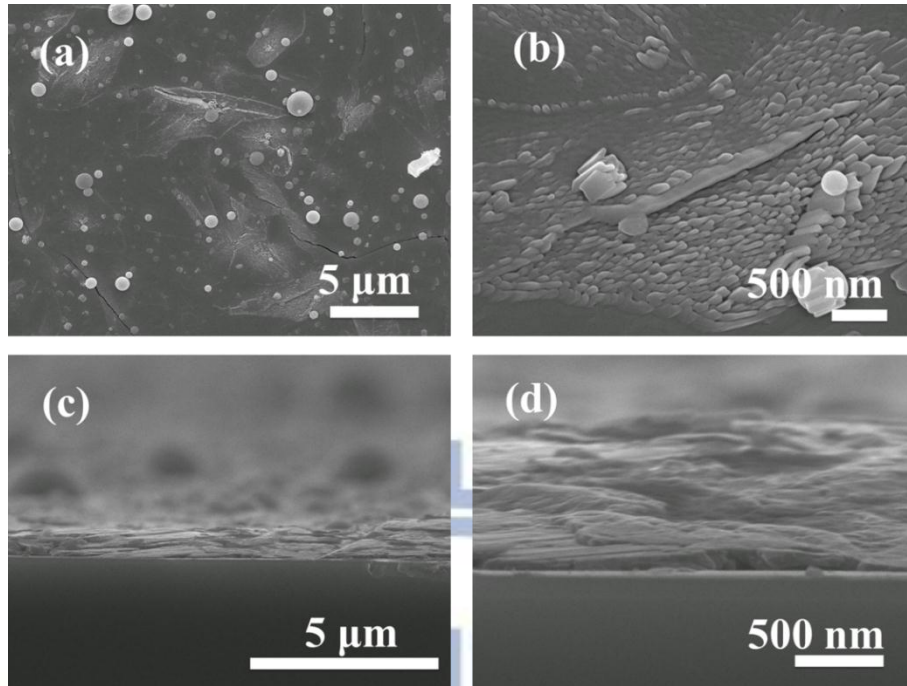
- “Self-catalytic VLS growth and optical properties of single-crystalline GeO₂ nanowire arrays”, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1010.
39. K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, N. A. Sanford, “Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3154.
40. D. Wang, D. Yu, M. Shao, J. Xing, Y. Qian, “Growth of Sb₂Se₃ whiskers via a hydrothermal method”, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 546.
41. H. W. Chang, B. Sarkar, and C. W. Liu, “Synthesis of Sb₂Se₃ Nanowires via a Solvothermal Route from the Single Source Precursor Sb[Se₂P(OiPr)₂]₃”, *Cryst. Growth Des.* 7 12 (2007) 2691.
42. J. Lu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, “Preparation of ultra-long Sb₂Se₃ nanoribbons via a short-time solvothermal process”, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2415
43. F. El-Salam, M. A. Afifi, E. El-Wahabb, “Electrical resistivity of crystalline Sb₂Se₃”, *Vacuum* 44 2 (1993) 111.
44. K.Y. Rajpure, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, “Effect of the substrate temperature on the properties of spray deposited Sb–Se thin films from non-aqueous medium”, *Thin Solid Films* 311 (1997) 114.
45. C.D. Lokhande, "A novel method for the deposition of nanocrystalline Bi₂Se₃, Sb₂Se₃ and Bi₂Se₃-Sb₂Se₃ thin films-SILAR", *Appl. Surf. S* 182 (2001) 413.

附錄

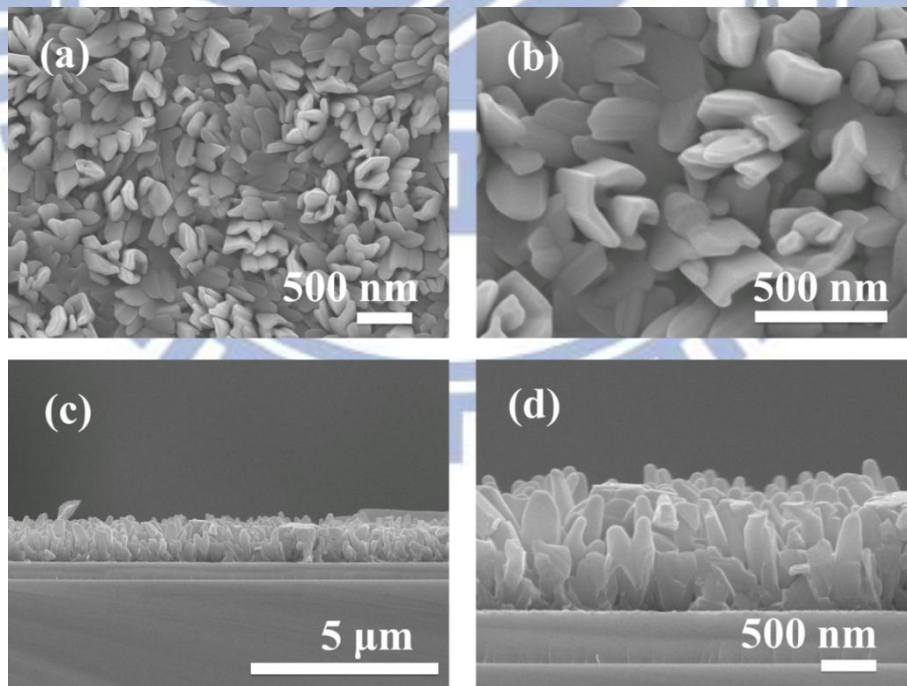
此外我們也將利用在雷射波長 355 nm 之下，不同之沉積參數製備薄膜，嘗試改變薄膜之奈米形貌與成分，進而改善其熱電性質，而其表面形貌與剖面形貌如以下所示。



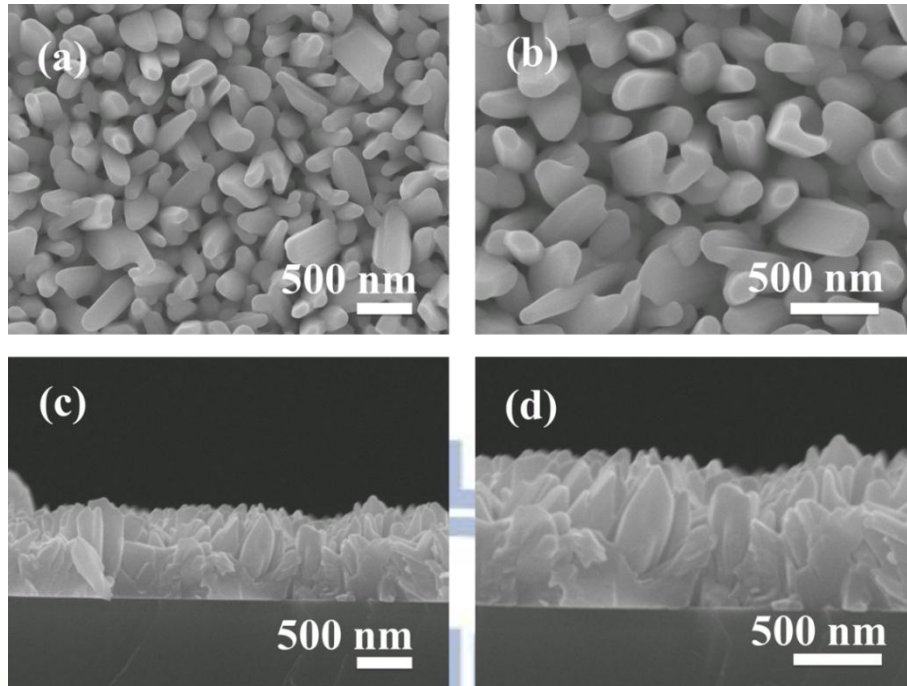
圖附錄-1 沉積溫度 200 °C，Ar 流量 50sccm，沉積五小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。



圖附錄-2 沉積溫度 250 °C，Ar 流量 20 sccm，沉積五小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。



圖附錄-3 沉積溫度 250 °C，Ar 流量 50 sccm，沉積 5 小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。



圖附錄-4 沉積溫度 400 °C，Ar 流量 20 sccm，沉積 5 小時之 SEM 圖(a)低倍率表面形貌、(b)高倍率表面形貌、(c)低倍率剖面圖、(d)高倍率剖面圖。

為沉積溫度 200 °C 下，改變氣體流量使其達到 50 sccm，並且沉積五個小時後之 SEM 圖，由圖附錄-1(b)可以觀察到在改變參數後，其薄膜的表面形貌已經發生改變，呈現類似一利用片板狀聚集排列而成一較大顆粒的形貌，已和原本 200 °C 參數下沉積的 Nanoteeth 連續型薄膜有相當大的不同，並且薄膜的厚度大概已達到約 500 nm。

圖附錄-2 為沉積溫度 250 °C，未改變氣體流量(20 sccm)，沉積時間達到 5 個小時之薄膜形貌，由圖附錄-2(a)中可以看出其表面形貌改變不大，仍是以 Nanowiring 為主的奈米薄膜形貌，但是薄膜的表面卻出現大量的裂縫，而薄膜的厚度約是 850 nm。

圖附錄-3 為沉積溫度 250 °C，氣體流量改變為 50 sccm，沉積時間 5 小時後之 SEM，可以由圖附錄-3(b)所示，薄膜的表面形貌已經發生改變，薄膜將會由片板狀為主體隨機堆積排列而成，和原本 250 °C 參數下的 Nanowiring 連續性薄膜已有所不同，而其薄膜的厚度約已達到 1250 nm，比原本參數下的 150 nm 相對

厚了很多。

圖附錄-4 為沉積溫度 400 °C、未改變氣體流量(20 sccm)下、沉積 5 個小時，沉積薄膜之 SEM，可以由圖附錄-4 (d)觀察到其表面形貌由原本 400 °C 參數下鍍膜時由偏向圓柱狀的 Nanorod 組成的薄膜，改變為以片板狀為主體排列推積而成的奈米薄膜，其厚度只有約 940 nm，並沒有因為沉積時間較久而達到較厚的厚度，且此種參數下的薄膜形貌顯得較為連續。

