

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

奈米尺度晶粒之碲化鉛薄膜的超低熱傳導率

Ultralow Thermal Conductivity of PbTe Thin Films with
Nano-scale Grain Size

研究生：簡東甫

指導教授：呂明璋 博士

中華民國一百零二年七月

奈米尺度晶粒之碲化鉛薄膜的超低熱傳導率

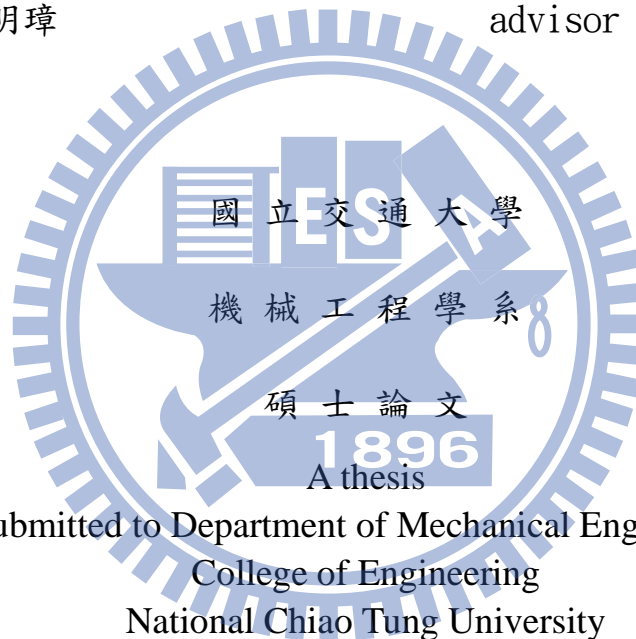
Ultralow Thermal Conductivity of PbTe Thin Films with
Nano-scale Grain Size

研究生：簡東甫

student : Tung-Fu Chien

指導教授：呂明璋

advisor : Ming-Chang Lu



Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of
Master of Science
In
Mechanical Engineering
July 2013
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

奈米尺度晶粒之碲化鉛薄膜的超低熱傳導率

學生：簡東甫

指導教授：呂明璋

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

本論文主要在研究碲化鉛薄膜的熱傳導率，之前的研究顯示當材料大小接近於奈米尺度時，聲子會受到邊界散射導致材料的熱傳導率隨著尺寸降低而下降。在此研究中，我們沉積三種不同厚度的奈米尺度晶粒之碲化鉛薄膜，並以 3ω 方法量測其熱傳導率。結果顯示在室溫下厚度為 280 nm 之薄膜的熱傳導率為 0.29 W/m-K。此值僅是塊材尺度之碲化鉛之熱傳導率 ($k=2.4$ W/m-K) 的 0.13 倍，且碲化鉛薄膜之熱傳導率隨著晶粒尺寸下降而下降。其原因乃由於奈米尺度的晶粒限制聲子平均自由徑而造成熱傳導率隨著晶粒尺寸下降。另外，熱傳導率在 300 K 至 500 K 時，幾乎維持一定值，其原因可能是聲子的平均自由徑已接近原子之間間距而不再改變，故限制熱傳導率為定值。

Ultralow Thermal Conductivity of PbTe Thin Films with Nano-scale Grain Size

Student : Tung-Fu Chien

Advisor : Dr. Ming-Chang Lu

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

This study aims to investigate thermal conductivity of PbTe thin films with nano-scale grain size. Previous studies have shown that the effect of boundary scattering is more significant in nano-scale than in bulk, resulting in the decrease of thermal conductivity with decreasing system size. In this study, three omega method was adopted to measure the thermal conductivity of PbTe thin films with varying film thickness. The thermal conductivity of PbTe thin films decrease with decreasing grain size as a result of increased grain boundary scattering. A thermal conductivity of 0.29W/m-K was obtained for the 280 nm thick film at 300K, which is about 0.13 times of that of bulk PbTe. Furthermore, the thermal conductivity is temperature independent at high temperature, which may be due to that the phonon mean free path is already close to the spacing between atoms.

致謝

本論文能夠順利完成，首先要感謝我的指導教授呂明璋老師，不僅能解除我在研究上的疑惑，另外，我更從老師身上學習到面對難題時，應有的態度與精神，我想這對我往後的人生應該有很大的幫助；也感謝我的口試委員陳玉彬教授及饒達仁教授給予寶貴的意見。

接著要感謝我的家人，在這兩年來，對我的包容，作為我最強大的後盾。再來要感謝實驗室的成員，景文、政佑、恆佑、沛修、文樑、種得、還有已畢業的黃建勳、劉岳儒、黃志弘學長，陪伴了我度過兩年的研究生生活；在我遇到困難時給予幫助及鼓勵。另外要特別感謝景文、政佑、恆佑陪伴我大聲嘶吼抒發壓力，如果不是有你們的了解，人生一定很寂寞，希望我們友誼長存。

另外還要感謝交大奈米中心以及清大奈材中心提供共用實驗室，使我量測元件製程順利進行；還要感謝工研院的陳光耀博士、徐曉萱小姐幫忙量測薄膜的熱電性質以及沉積碲化鉛薄膜，並且提供我寶貴的意見。

最後，要感謝我的女友婷婷能諒解我常常因為趕實驗進度而無法陪伴妳，使我能專心完成實驗，對你的感謝不是言語能形容的；接著在人生的下一個階段，我會帶著這兩年所學習到的一切繼續向前，尋找自我生命的存在價值。

目錄

摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 利用奈米結構提升熱電優值.....	3
1.3 研究目的.....	6
第二章 基礎理論介紹.....	8
2.1 熱電效應及其元件之效率.....	8
2.1.1 熱電效應及元件之簡介.....	8
2.1.2 熱電發電機效率.....	10
2.2 聲子熱傳模型.....	12
2.3 摘要.....	14
第三章 3 omega 量測原理及微元件製作.....	15
3.1 3 omega 量測原理.....	15

3.1.1 3 omega 方法量測塊材之熱傳導率.....	15
3.1.2 以 3 omega 方法量測薄膜之熱傳導率.....	22
3.2 微元件製作方式.....	23
3.3 實驗量測方法與系統.....	25
3.3.1 實驗量測方法.....	25
3.3.2 實驗量測系統.....	26
3.4 摘要.....	29
第四章 結果與討論.....	30
4.1 實驗數據分析技巧.....	30
4.2 碲化鉛薄膜之熱傳導率量測.....	40
第五章 總結與未來工作.....	46
5.1 總結.....	46
5.2 未來工作.....	46
5.2.1 固定厚度或固定晶粒大小之碲化鉛薄膜熱傳導率.....	46
5.2.2 以 3 omega 方法量測薄膜之賽貝克因子.....	48
參考文獻.....	50
附錄 A：誤差分析.....	54
附錄 B：量測數據.....	57

圖目錄

圖 1.1 (a)賽貝克因子與電導率對載子濃度關係圖.....	3
(b)熱傳導率對載子濃度關係圖.....	3
圖 1.2 電子的狀態密度隨尺度變化之示意圖.....	4
圖 1.3 (a)Schottky 障礙；(b)能量過濾效應.....	6
圖 2.1 熱電元件發電方式示意圖.....	9
圖 2.2 熱電致冷器原理.....	10
圖 2.3 晶格示意圖.....	13
圖 3.1 以一線熱源量測基材熱傳導率之示意圖.....	15
圖 3.2 應用 3ω 量測基材熱傳導率之示意圖.....	20
圖 3.3 微元件製程流程圖.....	24
圖 3.4 熱傳導率量測方法示意圖.....	26
圖 3.5 實驗量測電路圖.....	27
圖 3.6 實驗量測系統.....	29
圖 4.1 加熱器電阻對溫度之關係圖(a)待測元件(b)參考元件.....	31
圖 4.2 不同環境溫度下 $V_{3\omega}$ 訊號對頻率之關係圖.....	32
圖 4.3 表面溫度震盪對頻率之關係圖.....	35
圖 4.4 $(\Delta T/P)_{\text{total}} - (\Delta T/P)_{\text{sub}}$ 對頻率之作圖.....	36

圖 4.5 經過數據分析求得之熱傳導率.....	37
圖 4.6 (a)氧化矽薄膜熱傳導率隨溫度變化圖.....	39
(b)氮化矽薄膜熱傳導率隨溫度變化圖.....	39
圖 4.7 碲化鉛薄膜之電子顯微鏡影像.....	41
圖 4.8 碲化鉛薄膜之 X 光繞射儀分析圖.....	42
圖 4.9 碲化鉛薄膜熱傳導率隨溫度變化圖.....	43
圖 5.1 碲化鉛薄膜熱傳導率趨勢預測圖.....	47
圖 5.2 量測賽貝克因子之系統示意圖.....	49
圖 B.1 厚度 280 nm 之碲化鉛薄膜 sample1 量測數據.....	57-59
圖 B.2 厚度 280 nm 之碲化鉛薄膜 sample2 量測數據.....	60-62
圖 B.3 厚度 280 nm 之碲化鉛薄膜 sample3 量測數據.....	63-65
圖 B.4 厚度 460 nm 之碲化鉛薄膜 sample1 量測數據.....	66-68
圖 B.5 厚度 460 nm 之碲化鉛薄膜 sample2 量測數據.....	69-71
圖 B.6 厚度 460 nm 之碲化鉛薄膜 sample3 量測數據.....	72-74
圖 B.7 厚度 680 nm 之碲化鉛薄膜 sample2 量測數據.....	75-77
圖 B.8 厚度 680 nm 之碲化鉛薄膜 sample3 量測數據.....	78-80

表目錄

表 4.1 氧化矽(SiO_2)及氮化矽(SiN_x)薄膜沉積條件.....	38
表 4.2 碲化鉛薄膜製程參數.....	40
表 4.3 碲化鉛薄膜之熱電性質.....	45
表 A.1 厚度 680 nm 之碲化鉛薄膜熱傳導率量測不準度分析參數表.....	56



第一章、緒論

1.1 前言

全世界超過 90 % 的電力是由熱機所產生。假設熱機的平均效率為 40 %，則全世界總功率的很大一部分(~54 %)最終是以廢熱浪費掉。在 2004 年全世界每天產生的廢熱大約為 8 TW，而隨著世界人口不斷增加，每天所產生的廢熱將更大增 [1]。同時，石化燃料並非是取之不盡用之不竭的，且應用熱機發電所產生的大量廢熱，會對環境會造成嚴重的熱汙染(如溫室效應)，所以若能將廢熱再度回收利用，便能減緩石油燃料的消耗，也可降低其所造成之熱汙染。在眾多回收廢熱的方法中，有機朗肯循環(Organic Rankine Cycle, ORC)以及熱電轉換為目前最熱門的兩種方式。有機朗肯循環是目前工業上最常見的廢熱回收方式，其可以依據工作溫度範圍，選用適合的有機工作流體，也是目前廢熱發電效率最高的一項方式。但是由於有機物的裂解溫度低，因此使得有機朗肯循環無法應用於高溫範圍的廢熱回收。然而熱電轉換因其直接將熱能轉換為電能，而不須經過化學反應或採用任何工作流體，因此採用熱電轉換回收廢熱在發電時不會有介質洩漏以及受到溫度限制。同時應用熱電轉換回收廢熱還有體積小，重量輕與移動方便等優點，故熱電轉換為目前相當有吸引力的廢熱回收方案。因此，現今有許

多科學家致力於發展熱電元件以用來回收廢熱，節約能源與改善環境。所以如何提升熱電材料之效率，為目前熱電元件發展的主要課題 [2, 3]。

熱電元件的效率與一熱電優化值 $ZT = S^2 \sigma T / k$ 有密切的關係，其中 S 為賽貝克因子、 σ 為電導率、 k 為熱傳導率及 T 為溫度。當 $ZT = 1$ 時，熱電元件的轉換效率大略為 10 %。因此，若想將熱電元件用來發電或致冷， ZT 值至少要大於 3，才能夠與傳統的發電機與致冷機競爭。然而自西元 1950 至 2000 年來， ZT 值並未有明顯的突破。在這五十年間，研究所得熱電材料之 ZT 值皆小於 1 [4, 5]。其主要原因在於，影響 ZT 值的三種參數：賽貝克因子、熱傳導率以及電導率並非互相獨立的關係(見圖 1)。舉例來說，金屬有良好的熱傳導率，同時也是電的良導體。若是藉由增加材料的載子濃度，雖然能夠提升材料的電導率，但是其賽貝克因子卻會隨著載子濃度的增加而減少(見圖 1(a))。再者，材料的熱傳導率分別由電子(electron)及晶格(lattice)震動所貢獻(如 $k = k_{\text{lattice}} + k_{\text{electron}}$)，因此在提升載子濃度的同時，熱傳導率也會提高(見圖 1(b))。由於賽貝克因子、電導率及熱傳導率相互影響的關係，使 $ZT > 1$ 變得非常困難。

為了解決這難題，科學家採用分子量較高的半導體如碲化鉍(Bi_2Te_3)以及碲化鉛(PbTe)等作為熱電材料。由於此材料中之元素(如碲、鉍及鉛等)擁有高分子量，故可以降低材料中聲子傳遞的速度，因此可以降低熱傳導率因而增加 ZT 值。其中，碲化鉛之 ZT 值在攝氏 500 度時，可達到 1.4，故

常被用於高溫段之廢熱回收[6]。同時，由於其優秀的熱電性質，使得碲化鉛早在冷戰時期(西元 1957 至 1975 年間)，就被美國與蘇聯廣泛做為熱電發電機，以供給太空任務中所需的能量 [7]。

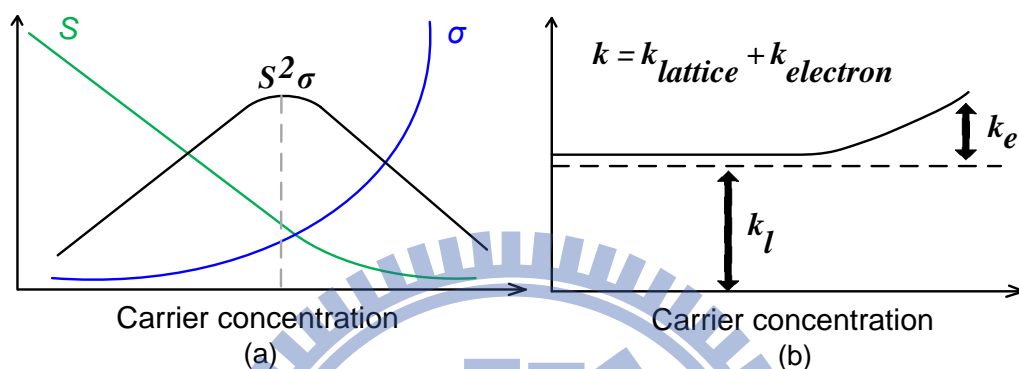


圖 1.1 (a)賽貝克因子與電導率對載子濃度關係圖；(b)熱傳導率對載子濃度關係圖

1.2 利用奈米結構提升熱電優值(ZT)

近年來有許多研究指出奈米結構能有效地提升 ZT 值 [8-31]。如 Hsu 等人於 2003 年 [8]發現在碲化鉛合金中摻雜銀與銻的奈米粒子可在溫度為 800 K 時提升此材料之 ZT 值至 2，他們推測此增加原因乃由於奈米結構產生之量子侷限效應(Quantum-confinement Effects)之影響。量子侷限效應是指由於其可容許的狀態數目隨著材料尺寸減小而減小，而造成原本連續的能帶(energy band)會形成許多子能帶(sub band)，如圖 1.2(a-d)為三維、二維、一維與零維結構之能階狀態密度示意圖。此在奈米尺度下之不連續能階使

得電子的狀態密度比起塊材尺寸更趨近於一 delta 函數(如圖 1.2 (b-d)), 而當材料的電子狀態密度越趨近於一 delta 函數時, 賽貝克因子越大[9], 故奈米結構可用以增加 ZT 值。由於 Hsu 等人的研究結果, 興起了科學家致力於利用奈米結構增強熱電材料轉換效率的研究[9-30]。

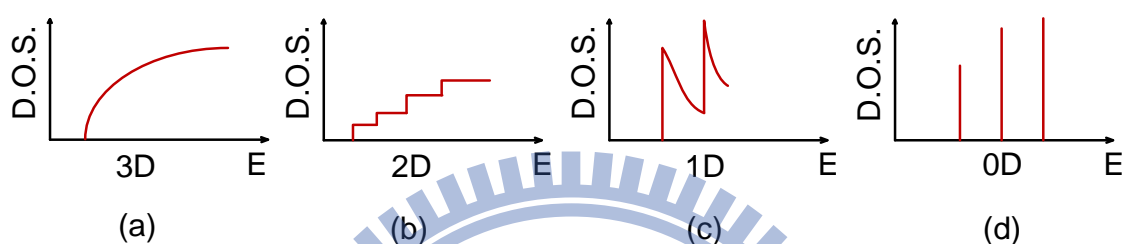


圖 1.2 電子的狀態密度隨尺度變化之示意圖:(a)三維(b)二維(c)一維(d)零維

Mahan 及 Sofo [9]的研究更指出電子的態密度(density of state)若以 delta 函數近似時, 賽貝克因子會得到一最佳值, 進而得到 ZT 的最佳值。此外, Hicks 及 Dresselhaus 於 1993 年 [10, 11]亦指出奈米結構之材料之量子侷限效應可提升賽貝克因子, 因此其相較於塊材容易有較大的 ZT 值。

後來, Heremans 等人[12]在 2008 年便利用該想法, 在碲化鉛(PbTe)中參雜 2% 鉍(Tl), 此參雜的鉍會在碲化鉛的能帶中產生共振, 因而在電子的態密度產生一局部的峰值, 進而將 ZT 值提升至 1.5。

此外, 目前許多利用研究顯示造成 ZT 提升的主因是由於奈米結構增加了聲子在介面散射的機率, 因而降低了熱傳導率而提高 ZT [13-23]。如學者利用奈米線結構[13-15]、薄膜超晶格結構[16, 17]、改變材料晶粒大小[18-21]

或是在材料中加入奈米粒子[22, 23]等以減少材料熱傳導率而增加ZT值。

另外，也有研究利用不同物質之功函數差進行電子過濾(electron filtering)，進而提升材料的賽貝克因子[24-30]。如Nishio等人[24]與Vashaee等人[25]及Yang等人[26]提出了應用金屬半導體介面之Schottky障礙(Schottky barrier)(如圖1.3(a)所示)過濾能量較低的載子(如圖1.3(b)所示)，以增加賽貝克因子。Zide等人在2006年 [27]便利用砷化銦鎵($\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$)與砷化鋁銦鎵($\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$)的超晶格結構，產生電子過濾效應，使得此結構之賽貝克因子與塊材下相比提升了2至3倍。Martin等人[28]與Paul等人[29]分別的研究發現，碲化鉛(PbTe)與銀(Ag)的奈米複合材料與單純的碲化鉛相比，在室溫下可將賽貝克因子由 $280\ (\mu\text{V}/\text{K})$ 提升至 $325\ (\mu\text{V}/\text{K})$ 。Ko等人[30]在2011年也做了碲化銻(Sb_2Te_3)與白金(Pt)的奈米複合材料之賽貝克因子的研究，他們發現奈米複合材料之賽貝克因子在室溫下由 $123.9\ (\mu\text{V}/\text{K})$ 提升至 $166.5\ (\mu\text{V}/\text{K})$ 。

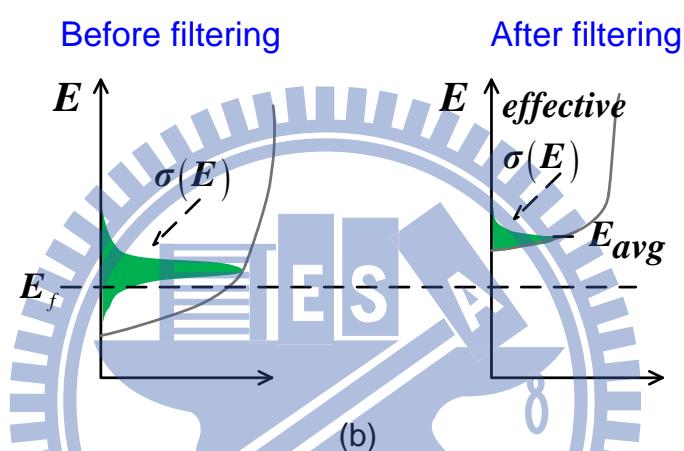
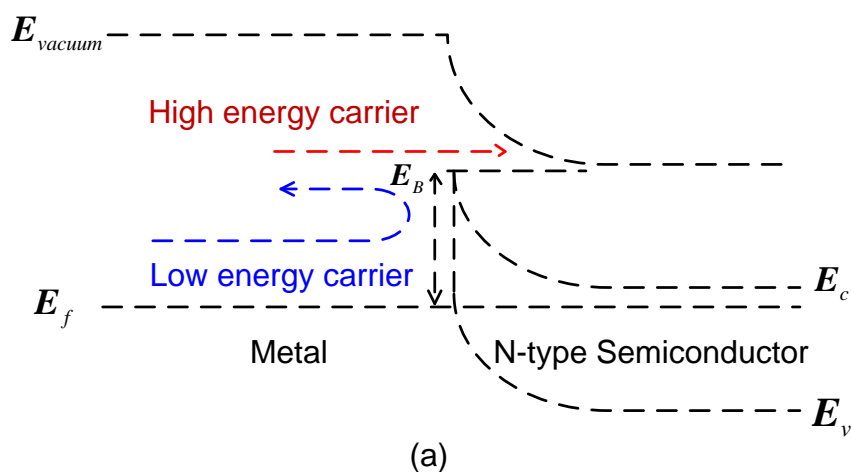


圖 1.3 (a) Schottky 障礙；(b) 能量過濾效應

1.3 研究目的

由前面討論可以知道應用奈米結構可以降低材料熱傳導率進而提升ZT值。同時，碲化鉛為高效率之熱電材料且常被用於高溫段之廢熱回收。因此，本研究預計以奈米晶粒來減少碲化鉛熱傳導率而增加ZT，本研究並將完整探討碲化鉛材料內之奈米晶粒大小對其熱傳導的影響。本研究採用3 omega方法量測碲化鉛奈米薄膜之熱傳導率。接下來的章節當中，我們將依序介紹以下幾點：第二章、熱電效應之基礎理論；第三章、3 omega量測原

理與微元件製作；第四章、結果與討論；第五章、總結與未來工作。



第二章、基礎理論介紹

在本章中將會簡介熱電轉換所需之基礎理論，首先在 2.1 節將先介紹熱電效應及熱電元件之工作原理與並對其效率做一分析；在 2.2 節將對聲子作一介紹，並簡介熱傳導率與尺寸效應之關係。

2.1 熱電效應及其元件之效率

2.1.1 熱電效應及元件簡介

科學家 Seebeck 於 1821 年 [32]，將兩種導體連接形成一個迴路。他發現當給其中一端提供溫度時，兩端所造成之溫度差可產生電流。後人稱此效應為 Seebeck 效應(Seebeck effect)。而熱電材料所產生的電位差(ΔV)與溫度差(ΔT)的比值，便稱為賽貝克因子(S):

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

熱電元件，便是利用賽貝克效應，將溫度差轉換成電位差進而產生電流。相反的，當給此元件一外加電流也可產生溫度差。以熱電元件發電之示意圖如圖 2.1 所示。我們以一個 n 型與 p 型半導體組成一熱電元件。在 n 型與 p 型半導體的上方同時以金屬連接，下方則是分別鍍上金屬後連結負載(R_{load})。我們將上方金屬接觸熱源，使得上方金屬的溫度提升。此時，上

方金屬被稱作熱端(hot end)而下方金屬稱為冷端(cold end)。熱端的高溫，分別使得 n 型半導體內多數電子與 p 型半導體內多數電洞獲得動能而往冷端移動，而形成一個迴路電流(I_{out})，當此電流流經負載時(R_{load})即可發電。

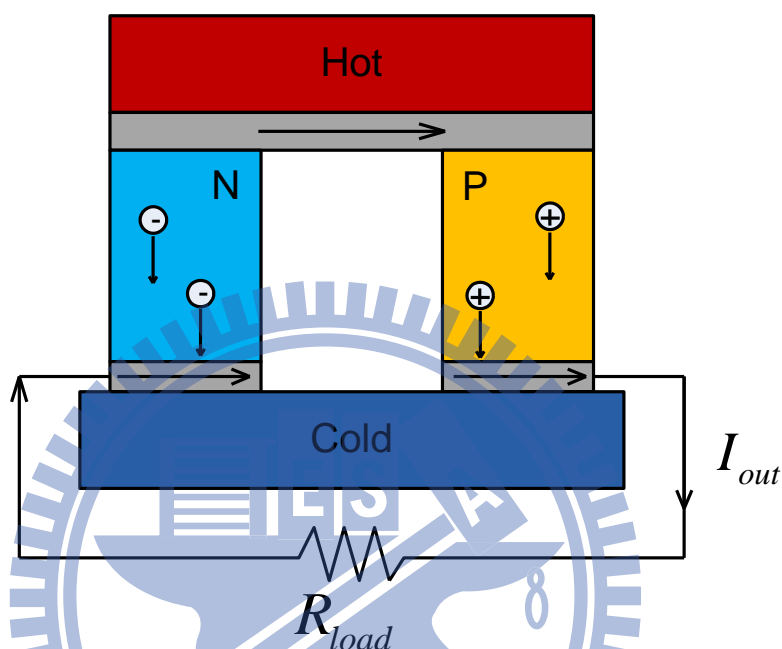


圖 2.1 熱電元件發電方式示意圖

而熱電致冷器之示意圖如圖 2.2 所示。在 n 型與 p 型半導體的上方同時以金屬連接，下方則是分別鍍上金屬後並施加一電壓。當下方電極通入電流後，電流在流經上方電極時，會吸收外界的熱能，使周圍變冷，此端電極稱為冷端(cold end)。而當電流流經下方電極時，會釋放熱能，使外界溫度上升，此端稱為熱端(hot end)。因此熱電元件亦可用來作為冷卻器使用。

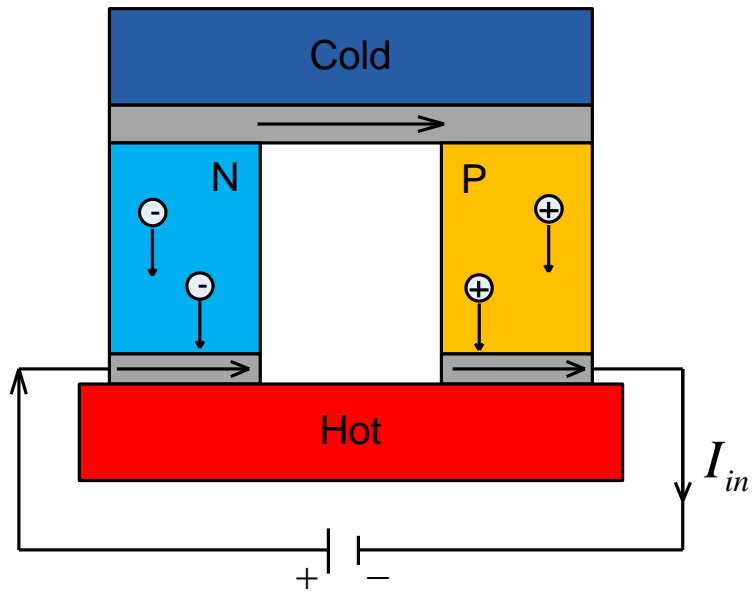


圖 2.2 熱電致冷器原理

2.1.2 熱電發電機效率

熱電元件的效率計算如下所述。此節之分析是參考 Rowe 之著作 [33]。以圖 2.1 之熱電元件為例，假設供給此熱電元件熱端的熱源為 Q_H ，此 Q_H 可由下式求得：

$$Q_H = (S_p - S_n)I_{out}T_H + K_{dev}(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I_{out}^2 R_{dev} \quad (2.2)$$

其中， S_p 與 S_n 分別為 p-type 與 n-type 熱電材料的賽貝克因子， I_{out} 為產生的電流， T_H 與 T_C 分別為熱端與冷端的溫度， K_{dev} 為熱電元件的並聯熱傳導係數：

$$K_{dev} = \frac{k_p A_p}{H_p} + \frac{k_n A_n}{H_n} \quad (2.3)$$

而 R_{dev} 為熱電元件的串聯電阻:

$$R_{dev} = \frac{H_p}{A_p \sigma_p} + \frac{H_n}{A_n \sigma_n} \quad (2.4)$$

其中 H 、 A 、 k 及 σ 分別為熱電材料的高度、截面積、熱傳導率及電導率。

在式(2.2)之中，第一項為熱電元件之電流由熱端所帶走的熱、第二項則是熱電元件經由熱傳導的方式由熱端往冷端傳遞的熱、第三項為元件產生的焦耳熱回流至熱端的部分，而該項前面的常數 $1/2$ 是因為有一半的焦耳熱回流至熱端。另外，熱電元件所作之功 P 為：

$$P = I_{out}^2 R_{load} \quad (2.5)$$

其中熱電元件所產生的電流為：

$$I_{out} = \frac{V_{device}}{R_{total}} = \left[\frac{(S_p - S_n)(T_H - T_C)}{R_{dev} + R_{load}} \right] \quad (2.6)$$

因此熱電元件所作之功 P 可表示為：

$$P = \left[\frac{(S_p - S_n)(T_H - T_C)}{R_{dev} + R_{load}} \right]^2 R_{load} \quad (2.7)$$

故熱電元件之發電效率可由下式求得：

$$\eta = \frac{P}{Q_H} = \frac{\left[\frac{(S_p - S_n)(T_H - T_C)}{R_{dev} + R_{load}} \right]^2 R_{load}}{(S_p - S_n)I_{out}T_H + K_{dev}(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I_{out}^2 R_{dev}} \quad (2.8)$$

令 $d\eta/dR_{load}=0$ ，可得到最大的效率值 η_{max} 如下：

$$\eta_{max} = \frac{(\sqrt{1+ZT_M} - 1)}{(\sqrt{1+ZT_M} + T_C/T_H)} \frac{T_H - T_C}{T_H} = \frac{(\sqrt{1+ZT_M} - 1)}{(\sqrt{1+ZT_M} + T_C/T_H)} \eta_{carnot} \quad (2.9)$$

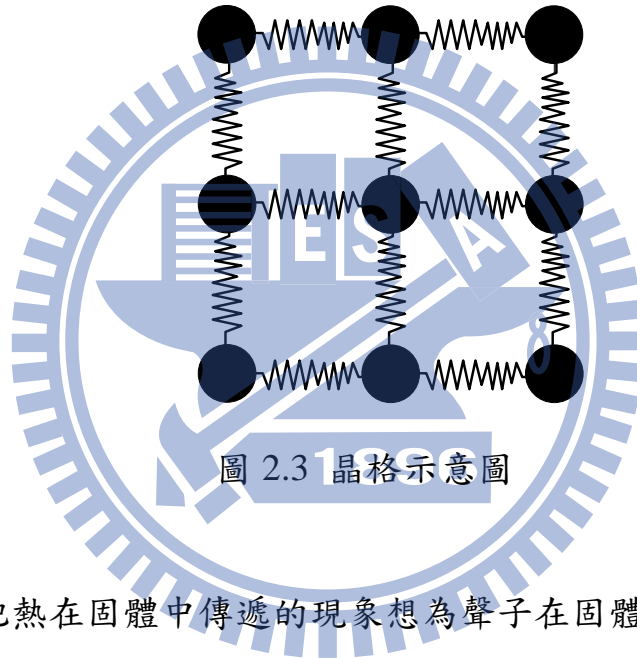
其中 $T_M=(T_H+T_C)/2$ 而 $Z=(S_p-S_n)^2/(K_{dev}R_{dev})$ ，此 Z 值正比於兩材料賽貝克因子之差之平方而與電導率及熱傳導率成反比。此外，由式(2.9)可以發現，當 Z 值趨近於無窮大，熱電元件的效率會趨近於卡諾循環的效率。因此科學家定義一無因次之熱電優化值 $ZT (\equiv S^2 \sigma T/k)$ 。此 ZT 值越大，熱電元件的效率就越高。因此如何提升 ZT 值，便成為科學家研究之目標。

2.2 聲子熱傳模型

固體是由原子所組成的，而原子之間之相互作用力把原子維持在固體內之平衡晶格位置，把原子以圓球表示且把原子與原子之間之作用力以彈簧示意，則可以得到如圖 2.3 之固體示意圖。然而原子並非靜止不動的，當溫度大於絕對零度時，原子會在其晶格位置做振盪，由於原子間的相互作用力，此振盪會在固體內形成波的傳遞。此外，量子力學告訴我們此彈簧振子的能量是不連續的，由求解薛丁格方程式可得到彈簧振子的能量為：

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (2.10)$$

其中 n 為能階數、 \hbar 為普朗克常數除以 2π 而 ω 為頻率。式(2.10)告訴我們彈簧振子有一最小能量單位，其值為 $\hbar\omega$ ，且彈簧振子之能量為不連續的，故學者將 $\hbar\omega$ 取為聲子的能量，而式(2.10)中之 n 則代表彈簧振子內有多少顆聲子。



所以可以把熱在固體中傳遞的現象想為聲子在固體中傳遞。而波茲曼傳輸方程式則是微觀下描述粒子運動之方程式，以波茲曼傳輸方程式可推導出聲子之熱傳導率(k)為 [34]：

$$k = \frac{1}{3} \int \tau v^2 \frac{df}{dT} \hbar\omega D(\omega) d\omega \quad (2.11)$$

其中 τ 為鬆弛時間、 v 為聲子傳遞的速度、 f 為玻色-愛因斯坦分布函數 (Bose-Einstein distribution function)， $D(\omega)$ 為狀態密度(density of state)而 T 為

溫度。當鬆弛時間 τ 、聲子傳遞的速度 v 與頻率無關時，式(2.12)可簡化如下：

$$k = \frac{1}{3} \tau v^2 \int \frac{df}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega = \frac{1}{3} C \tau v^2 = \frac{1}{3} C v l \quad (2.12)$$

上式中 C 為比熱容， l 為平均自由徑(mean free path)。由式(2.12)可以得知，熱傳導率會受到聲子的平均自由徑影響。因此，本研究將利用奈米晶粒來限制聲子的平均自由徑，進而降低其熱傳導率，以提升薄膜材料的 ZT 值。

2.3 摘要

本章節中，講述了熱電元件的操作原理及元件效率與 ZT 值的關係。ZT 值與熱傳導率有密切的關係。而固體中的熱傳遞現象則是由於聲子在晶體中傳遞所造成的，因此固體的熱傳導率與聲子的平均自由徑息息相關。本研究以奈米結構限制材料之聲子的平均自由徑，使其熱傳導率降低，提高 ZT 值。

第三章、3 Omega 量測原理與微元件製作

3.1 3 Omega 量測原理

本研究預計以 3 omega 方法量測垂直於薄膜方向的薄膜熱傳導率，首先針對 3 omega 方法量測熱傳導率之原理做一簡單之介紹。

3.1.1 3 omega 方法量測塊材之熱傳導率：

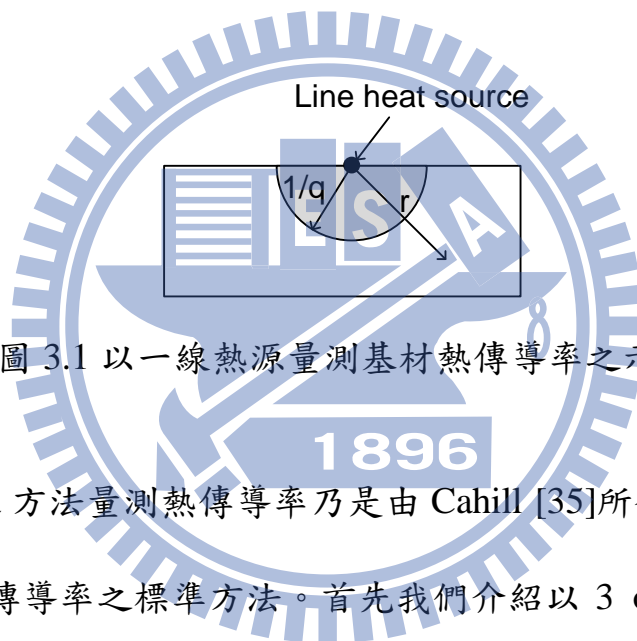


圖 3.1 以一線熱源量測基材熱傳導率之示意圖

以 3 omega 方法量測熱傳導率乃是由 Cahill [35]所發明，目前已被視為一量測薄膜熱傳導率之標準方法。首先我們介紹以 3 omega 量測塊材熱傳導率之基本原理。此量測原理乃基於在一半無限大之固體之熱擴散。考慮如圖 3.1 之系統，一線熱源置於欲量測熱傳導率之固體上，在此線熱源施以一正弦波之電流用以加熱此線熱源。受此線熱源熱影響之區域如圖 3.1 中之灰色區域，其範圍受正弦波之頻率所決定。此灰色半圓之半徑($1/q$)為熱穿透深度(thermal penetration depth)。在 3 omega 方法中，將選定一頻率使熱穿

透深度小於欲量測之固體，如此其統御方程式可以以半無限大之圓柱座標熱傳導方程式表示：

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) \quad (3.1)$$

其中 α 為熱擴散率。當熱源為正弦波時，此方程式之解有下式之形式：

$$T(r,t) = T_0 + \Delta T(r) \exp(i2\omega t) \quad (3.2)$$

其中 ω 為角頻率， T_0 為給一直流電所造成之溫度偏移， $\Delta T(r)$ 為給一交流電所造成之溫度振盪的大小。將式(3.2)帶入式(3.1)中可以得到下式：

$$\frac{1}{(i2\omega/\alpha)} \frac{d^2 \Delta T(r)}{dr^2} + \frac{1}{(i2\omega/\alpha)} \frac{1}{r} \frac{d \Delta T(r)}{dr} - \Delta T = 0 \quad (3.3)$$

如果將熱穿透深度 $1/q$ 定義為：

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{\alpha}{i2\omega} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

則式(3.3)可以表示成：

$$\frac{d^2 \Delta T}{dr'^2} + \frac{1}{r'} \frac{d \Delta T}{dr'} - \Delta T = 0 \quad (3.5)$$

其中

$$r' = \left(\frac{i2\omega}{\alpha} \right)^{1/2} r \quad (3.6)$$

式(3.5)之解可由修正 Bessel 函數導出：

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{dy}{dz} - \left(1 + \frac{\nu^2}{z^2}\right) y = 0 \quad (3.7)$$

比較式(3.7)與式(3.5)，可得式(3.5)之解為：

$$\Delta T(r') = C_1 I_0(r') + C_2 K_0(r') \quad (3.8)$$

其中 I_0 與 K_0 分別為 0 次修正 Bessel 函數之第一類與第二類。此方程式之邊界條件為：

$$\Delta T \rightarrow 0 \text{ as } r \rightarrow \infty \quad (3.9a)$$

$$P = \lim_{r \rightarrow 0} \left[-kA \frac{d\Delta T}{dr} \right] = \lim_{r \rightarrow 0} \left[-k(\pi r l) \frac{d\Delta T}{dr} \right] \quad (3.9b)$$

其中 P 為施加於線熱源之功率大小， k 為基材之熱傳導率， l 為線熱源之長度。由式(3.9a)可以得到 C_1 為 0，因為 I_0 在 r' 為無限大時趨近於無限大。式(3.9b)為熱源之邊界條件。在此會用到一些修正 Bessel 函數的特性：

$$\frac{d}{dz} [K_0(\beta z)] = -\beta K_1(\beta z) \quad (3.10a)$$

$$K_\nu(z) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{2}{z}\right)^\nu \Gamma(\nu) \quad (3.10b)$$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (3.10c)$$

應用上式，式(3.9b)可以寫成：

$$\begin{aligned}
 P &= \lim_{r \rightarrow 0} \left[-k(\pi r l) C_2 (-q K_1(qr)) \right] \\
 &= \lim_{r \rightarrow 0} \left[-k(\pi r l) C_2 \cdot q \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2}{qr} \right) \Gamma(1) \right] \\
 &= C_2 \cdot k \pi l
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

由上式可求得 C_2 ，將其代入式(3.8)可得到溫度振盪大小為：

$$\Delta T(r) = \frac{P}{\pi l k} K_0(qr) \tag{3.12}$$

上式為在 r 位置的溫度振盪。在實驗上我們欲知在表面上的溫度振盪 ($\Delta T(0)$)。

式(3.12)可以被近似為：

$$\Delta T(r) = \frac{P}{\pi l k} \left[- \left\{ \ln \left(\frac{1}{2} qr \right) + \gamma \right\} I_0(qr) + \left(\frac{1}{2} qr \right)^2 + \left(1 + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\left(\frac{1}{2} qr \right)^4}{(2!)^2} + \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{\left(\frac{1}{2} qr \right)^6}{(3!)^2} + \dots \right] \tag{3.13}$$

其中 γ 為尤拉常數 ($\gamma=0.5772$)。另一個 Bessel 函數的重要特性為：

$$I_\nu(z) \approx \left(\frac{z}{2} \right)^\nu \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \text{ as } z \rightarrow 0 \tag{3.14}$$

其中 $I_0(0)=1$ 。由式(3.13)與式(3.14)可得到在表面上的溫度振盪為：

$$\begin{aligned}\Delta T(0) &= \frac{P}{\pi l k} \left[- \left\{ \ln \left(\frac{1}{2} q r \right) + \gamma \right\} \right] \\ &= \frac{P}{\pi l k} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\alpha}{r^2} + \ln 2 - \gamma - \frac{1}{2} \ln 2 \omega - \frac{i\pi}{4} \right]\end{aligned}\quad (3.15)$$

此溫度震盪是由實數部分(同相)與虛數部分(90°反相)所構成。實數部分會受頻率影響，然而虛數部分不受頻率所影響。理論上熱傳導率可由量測虛數部分的值而直接得到，但實驗上 Cahill [35]指出，基於實數部分(同相)所得之熱傳導率較準確，故我們將由式(3.15)之實數部分推導出熱傳導率，熱傳導率可以由兩個頻率所造成之溫度震盪得出：

$$\Delta T(0)_{\omega=\omega_1} - \Delta T(0)_{\omega=\omega_2} = \frac{P}{\pi l k} \left[-\frac{1}{2} \ln \frac{\omega_1}{\omega_2} \right] \quad (3.16)$$

因此熱傳導率可由上式推出：

$$k = \frac{P}{2\pi l} \frac{\ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\left(\Delta T(0)_{\omega=\omega_1} - \Delta T(0)_{\omega=\omega_2} \right)} \quad (3.17)$$

此方程式指出可以藉由不同頻率下之表面溫度振盪而得到基材之熱傳導率。

實際應用 3 omega 量測基材熱傳導率之示意圖如圖 3.2 所示：

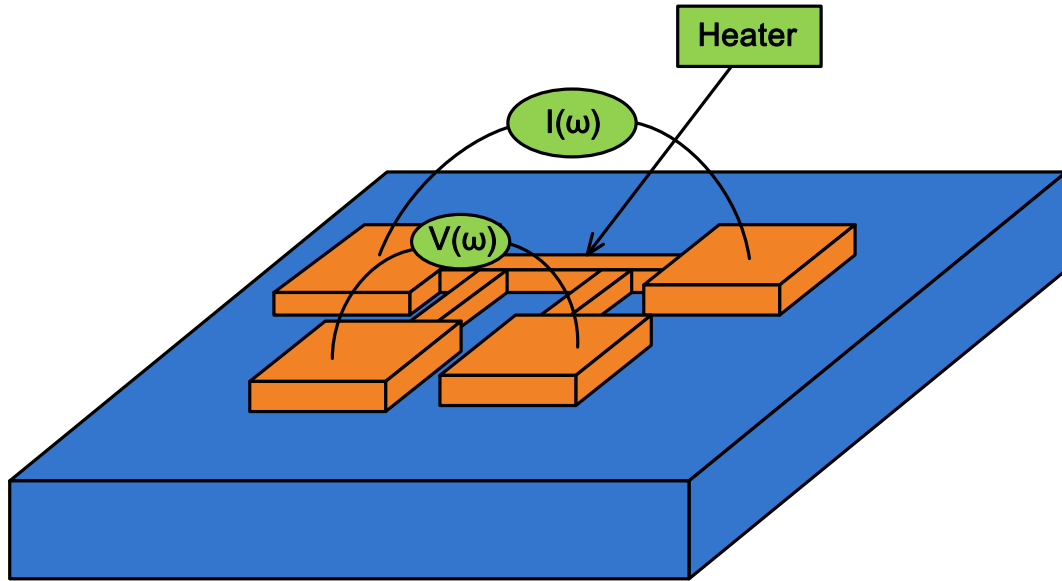


圖 3.2 應用 3 omega 量測基材熱傳導率之示意圖

在基材表面之金屬線需要很細以滿足線熱源式(3.11)及圓柱座標熱傳導方程式(3.1)之假設。此金屬線之作用同時為加熱器(見式(3.9))與溫度計(見式(3.15))。實際量測熱傳導率之方法如下所述:首先當通過一角頻率為 ω 的交流電 $I(\omega)$ 於此金屬線，由於焦耳生熱(I^2R)會造成一角頻率為 2ω 之熱流，此 2ω 之熱會造成一 2ω 之溫度振盪。對此金屬線，此 2ω 之溫度振盪會造成一 2ω 之電阻振盪，因此電流與電阻分別為

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (3.18a)$$

$$R = R_0 (1 + TCR \cdot \Delta T(0) \cos(2\omega t)) \quad (3.18b)$$

其中 TCR 為 temperature coefficient of resistance，其定義為 $TCR = (1/R) \cdot (dR/dT)$ 。則此金屬線之電壓降可由下式得到

$$\begin{aligned}
V &= IR \\
&= I_0 \cos(\omega t) \cdot R_0 (1 + TCR \cdot \Delta T(0) \cos(2\omega t)) \\
&= I_0 R_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} I_0 R_0 \cdot TCR \cdot \Delta T(0) (\cos(3\omega t) + \cos(\omega t))
\end{aligned} \tag{3.19}$$

由上式可看出在表面之溫度振盪 $\Delta T(0)$ 與 3ω 與 1ω 的電壓信號相關。由上式可以得到 $\Delta T(0)$ 與 3ω 電壓之關係：

$$V_{3\omega} = \frac{1}{2} I_0 R_0 \cdot \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \cdot \Delta T(0) \tag{3.20}$$

量測角頻率為 3ω 的電壓訊號則可以推出表面溫度振盪 $\Delta T(0)$ ：

$$\Delta T(0) = 2 \frac{dT}{dR} \frac{R_0}{V_0} V_{3\omega} \tag{3.21}$$

將上式帶入(式 3.17)可得到基材之熱傳導率：

$$k = \frac{P}{2\pi l} \frac{\ln \frac{\omega_2}{\omega_1}}{2 \frac{dT}{dR} \frac{R_0}{V_0} \left(V_{3\omega} \Big|_{\omega=\omega_1} - V_{3\omega} \Big|_{\omega=\omega_2} \right)} \tag{3.22}$$

應用此式求基材之熱傳導率須滿足下述幾個條件：(1)所施加之熱源頻率需夠小，因此熱穿透長度比線熱源大上許多，如此我們才可使用線熱源之假設；(2)熱源頻率不可太小，如此熱傳透長度才可小於基材尺寸，因此才可使用式(1)之半無限圓柱座標熱傳導方程式。雖然式(3.22)只需兩個頻率即可推出熱傳導率，在實際量測上採用頻率與 $V_{3\omega}$ 作圖所得之斜率推出之熱傳

導率較準確。

3.1.2 以 3 omega 方法量測薄膜之熱傳導率:

此 3 omega 方法已推廣為可用以量測薄膜之熱傳導率 [36]。在以 3 omega 方法量測薄膜之熱傳導率時，我們假設熱經由薄膜之熱傳遞為一維熱傳。要滿足這一條件，首先，線熱源之寬度需大於薄膜之厚度，此外薄膜之厚度需小於熱穿透長度，而且薄膜需為主要熱阻，亦即薄膜之熱傳導率需小於基材之熱傳導率。在以 3 omega 方法量測薄膜之熱傳導率時，我們需要兩個元件來推出薄膜之熱傳導率，其中一個元件包含欲量測之薄膜與基材，另一個元件則只有基材做為參考元件。以 3 omega 方法量測第一個元件所得之溫度振盪為 ΔT_{total} ，而量測第二個元件所得之溫度振盪為 ΔT_{sub} ，則薄膜之溫度降為：

$$\Delta T_{film} = \Delta T_{total} - \Delta T_{sub} \quad (3.23)$$

故薄膜之熱傳導率可由下式推出：

$$k_{film} = \frac{P_{film} \cdot d_{film}}{w \cdot l \cdot \Delta T_{film}} \quad (3.24a)$$

$$k_{film} = \frac{d_{film}}{w \cdot l} \frac{1}{\left(\left[\frac{\Delta T}{P} \right]_{total} - \left[\frac{\Delta T}{P} \right]_{sub} \right)} \quad (3.24b)$$

$$k_{film} = \frac{d_{film}}{w \cdot l} \frac{1}{\left(\left[2 \frac{dT}{dR} \frac{R_0^2}{V_0^3} V_{3\omega} \right]_{total} - \left[2 \frac{dT}{dR} \frac{R_0^2}{V_0^3} V_{3\omega} \right]_{sub} \right)} \quad (3.24c)$$

同時實驗上發現，上式中之 dT/dR 會受實驗雜訊影響，故在計算時以兩元件之平均值代替，可以減少雜訊之影響，所以上式可以改寫為：

$$k_{film} = \frac{d_{film}}{w \cdot l} \frac{1}{\left(\frac{dT}{dR} \right)_{avg} \left(\left[2 \frac{R_0^2}{V_0^3} V_{3\omega} \right]_{total} - \left[2 \frac{R_0^2}{V_0^3} V_{3\omega} \right]_{sub} \right)} \quad (3.25)$$

其中 $(dT/dR)_{avg}$ 代表 $(dT/dR)_{total}$ 與 $(dT/dR)_{sub}$ 之平均值。由式(3.25)可以得到薄膜之熱傳導率。

3.2 微元件製作方式

微元件製作步驟如圖 3.3 所示，其製程步驟詳述如下：(a)以矽晶圓當作基板;(b)先在矽晶圓上以真空濺鍍系統沉積一層熱電材料碲化鉛(PbTe);(c)由於所量測之碲化鉛薄膜並非絕緣體，因此需沉積一層厚約 200nm 的氧化矽薄膜(SiO₂)作為絕緣用途;(d)塗佈一層光阻(PR)，為了定義白金加熱線的圖案;(e)曝光顯影，定義白金加熱線的圖案;(f)利用電子槍蒸鍍系統(E-Gun)蒸鍍一層厚度為 250nm 白金薄膜;(g)利用掀離製程，做出白金加熱線，完成樣品。

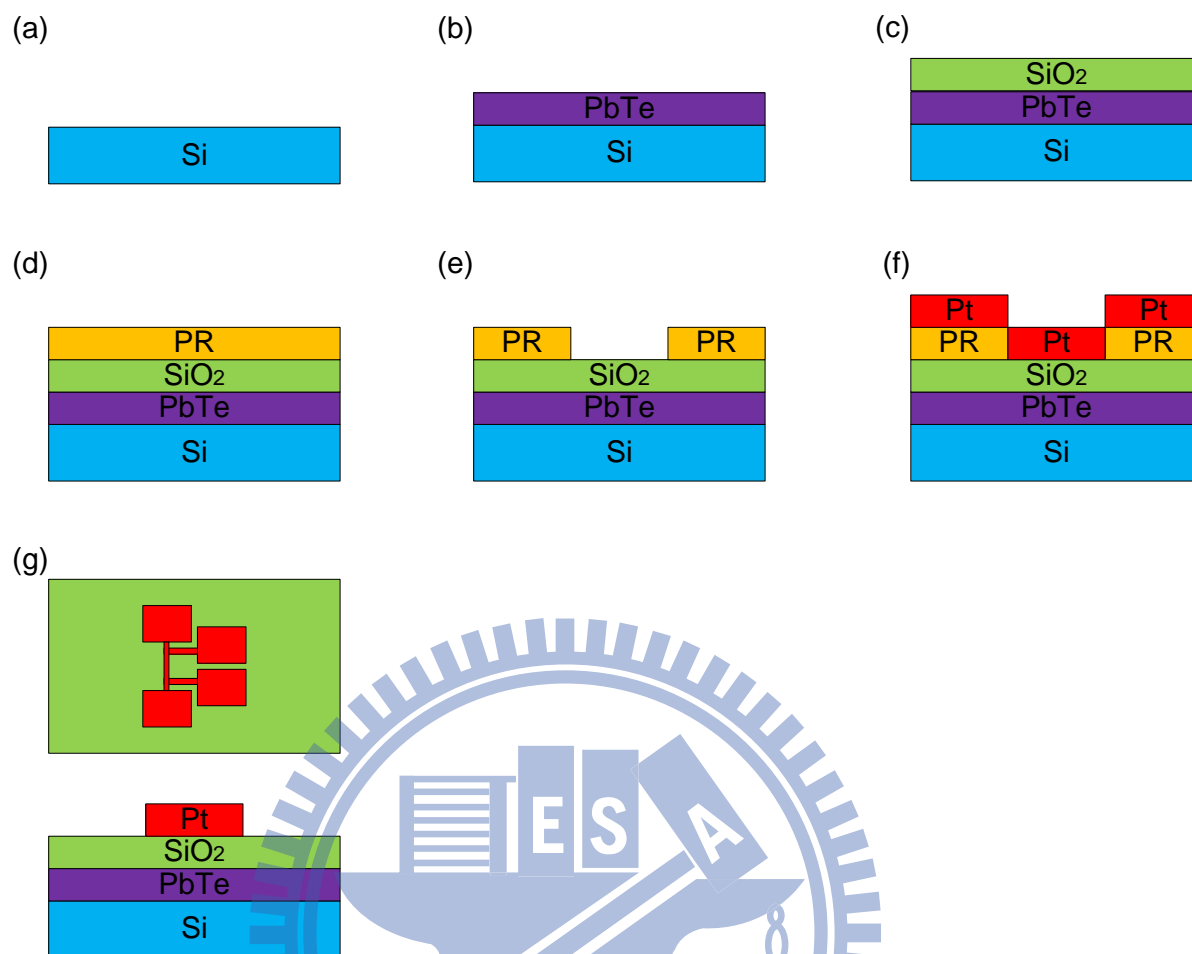


圖 3.3 微元件製作流程圖:(a)以矽晶圓當作基板;(b)矽晶圓上以真空濺鍍系統沉積碲化鉛(PbTe);(c)沉積一層厚約 200nm 的氧化矽薄膜(SiO₂)作為絕緣用途;(d)塗佈一層光阻(PR);(e)曝光顯影，定義白金加熱線的圖案;(f)利用電子槍蒸鍍系統(E-Gun)蒸鍍一層厚度為 250nm 白金薄膜;(g)利用掀離製程，做出白金加熱線，完成樣品。

3.3 實驗量測方法與系統

3.3.1 實驗量測方法

以 3ω 量測熱傳導率之方法示意圖如圖 3.4 所示，首先由式(3.25)可以知道，若要得到熱傳導率，需要知道 TCR、加熱線的尺寸、加熱線本身的電阻值(R_0)與電壓值(V_0)以及在 3ω 頻率下的電壓值 $V_{3\omega}$ 。

其中 TCR 量測可以直接利用在低溫恆溫器中的溫度感測器得到溫度並量測加熱線的電阻得到；而加熱線的尺寸是由黃光製程所定義的，因此加熱線尺寸為已知。加熱線本身的電阻(R_0)可以藉由通入一微小的交流電流且量測電壓得到。由於加熱線本身與外加電阻串聯，所以藉由量測圖 3.5 中之 V_A 及 V_B 的值，即可得知加熱線本身的電阻(R_0)，而所量測到的 V_A 即為加熱線本身的電壓值(V_0)。

此外，當輸入頻率為 ω 的交流電流時，外加電阻會產生隨著 ω 頻率振盪的交流電壓，而在待測樣本上則會產生 ω 以及 3ω 振盪的交流電壓。因此，為了要使鎖相放大器僅擷取到的 3ω 電壓訊號，必須刪去 ω 頻率之電壓，所以利用訊號消去電路將外加電阻與待測樣本輸出的訊號中 ω 頻率的電壓刪除，僅留下 3ω 訊號輸出至鎖相放大器，即可得到 $V_{3\omega}$ 。將待測樣品與參考樣品所量測得到的資料代入式(3.25)，即可得到薄膜之熱傳導率(k_{film})。

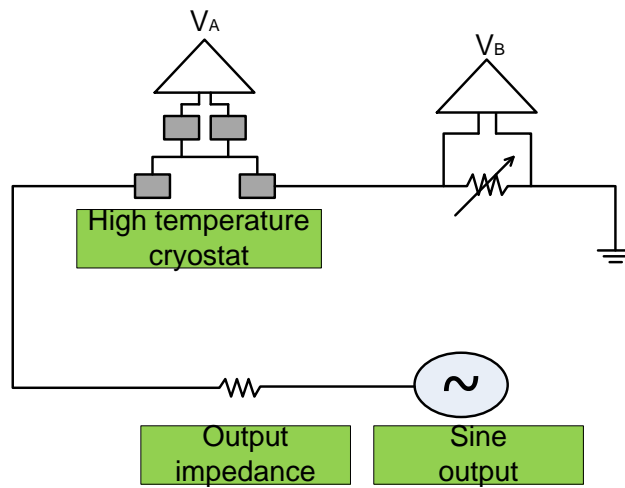


圖 3.4 熱傳導率量測方法示意圖

3.3.2 實驗量測系統

圖 3.5 為 3 omega 實驗量測電路圖，整個量測電路由四大部分所構成，此四部份分別是鎖相放大器(lock-in amplifier)、電腦監控系統(labview program)、訊號消去電路(圖 3.5 中藍色框內部分)以及樣本(sample)，最後再透過連接線將整個量測電路建立起來。

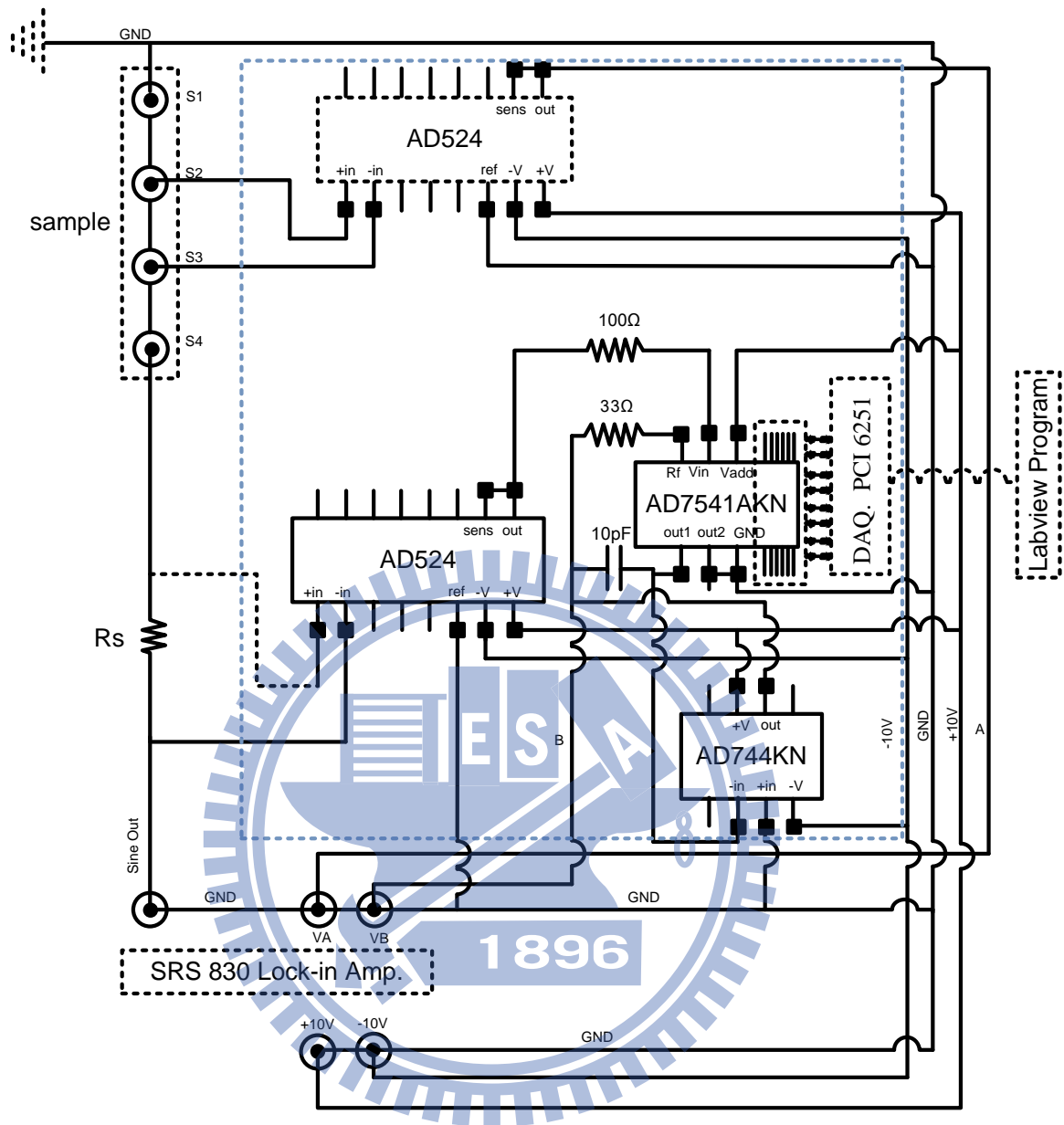


圖3.5 實驗量測電路圖

訊號消去電路包含兩個差動放大器(differential amplifier)AD524、數位轉類比轉換器(digital to analog converter) AD7541AKN、運算放大器(operational amplifier) AD744KN、以及一些電容和電阻所構成。另外，數位轉類比轉換器 AD7541AKN 必須與資料擷取卡 PCI 6251 做連接，以便將所

量測之訊號類型轉換並輸出給電腦處理。在實際量測時，將外加電阻以及待測樣品的訊號，分別接到差動放大器 AD524 上。再透過 Labview 程式將 AD7541 搭配 AD744 輸出的電壓值進行調整，使得外加電阻所得到的電壓訊號與待測樣品所得到的電壓訊號相等，以進行 ω 頻率電壓訊號的消除，僅留下 3ω 訊號輸出至鎖相放大器。之後透過資料擷取卡，將擷取的訊號，透過 GPIB 傳輸線，將資料回傳至電腦紀錄，並做後續分析。

實際量測系統如圖 3.6 所示。在量測系統中，所使用的鎖相放大器為 Stanford Research SR830 的鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，其主要功能就是能夠將某一特定頻率的電壓值擷取出來。而訊號消除電路(Signal eliminate circuit)即是用來將輸入訊號中 ω 頻率的電壓刪除。另外，待測樣本是放置在低溫恆溫器(Cryostat)之腔體中，經由溫度控制器(Temp. Controller)設定溫度控制氦氣壓縮機(Helium Compressor)將低溫恆溫器(Cryostat)之腔體降溫，並以冷卻水循環機(Chiller)冷卻氦氣壓縮機，使其不致因過熱而斷電。同時以一真空幫浦(Turbo Pump)將腔體抽真空，以便能量測在不同環境溫度與真空下的熱電效應。在電腦監控系統方面，我們使用 Labview 去編寫人機控制介面及串連各個儀器執行該做的工作。

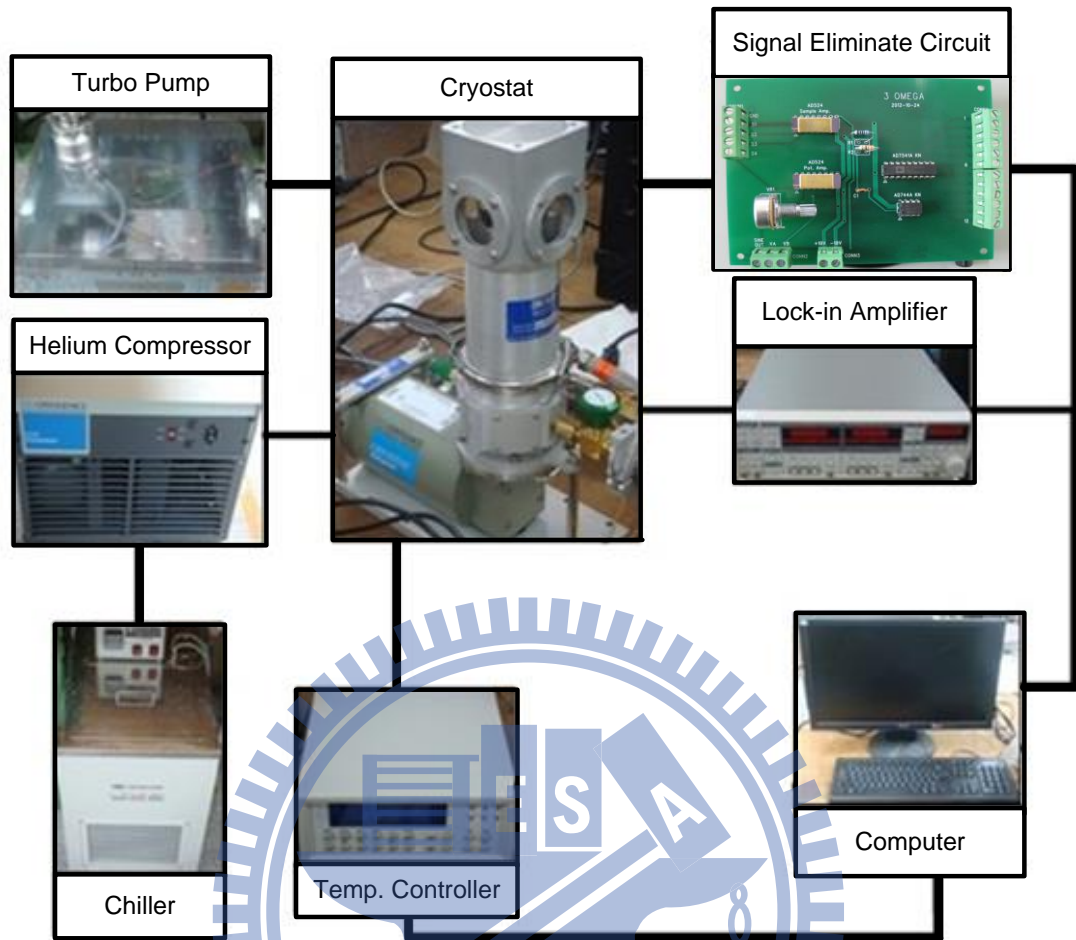


圖 3.6 實際量測系統

3.4 摘要

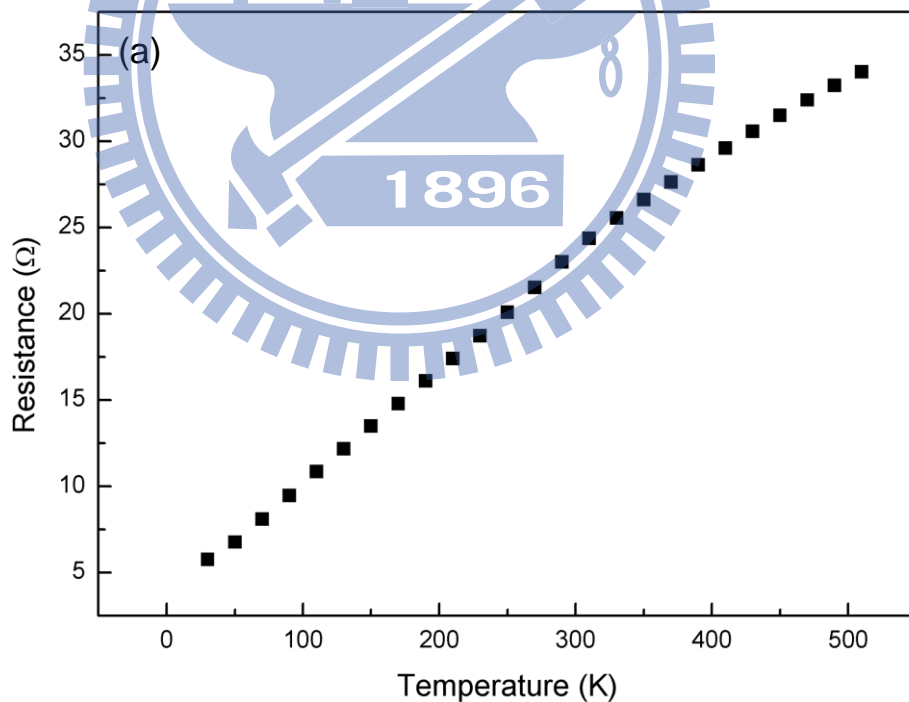
本章節中，我們介紹了使用3 omega法量測奈米薄膜熱傳導率的量測原理以及量測方法；並且根據量測方法，建立了實驗量測電路包含量測樣本、訊號消去電路、鎖相放大器、Labview控制程式；其中訊號消去電路是用來消去量測樣本所產生的 ω 頻率訊號(V_{ω})，幫助鎖相放大器擷取正確 3ω 頻率訊號($V_{3\omega}$)，藉著Labview控制程式控制量測系統進行實驗，收集量測數據並整理，即可得到碲化鉛薄膜的熱傳導率。

第四章、結果與討論

4.1 實驗數據分析技巧

利用鎖相放大器可以擷取出 $V_{3\omega}$ 訊號，如何使用擷取出的 $V_{3\omega}$ 訊號推算薄膜的熱傳導率，在此以厚度為 680 nm 之碲化鉛薄膜，所量測到的數據做一詳細說明及分析步驟如下：

1. 首先將量測得到的加熱器電阻對溫度作圖，如圖 4.1 所示，分別求得待測元件及參考元件加熱器的 $TCR=(1/R)*(dR/dT)$ 。



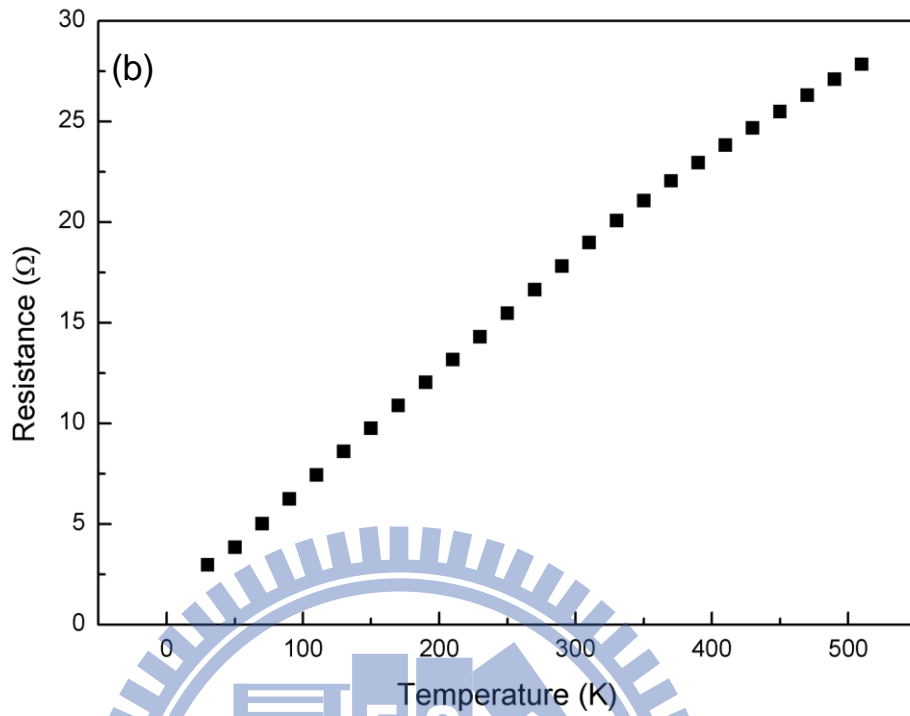
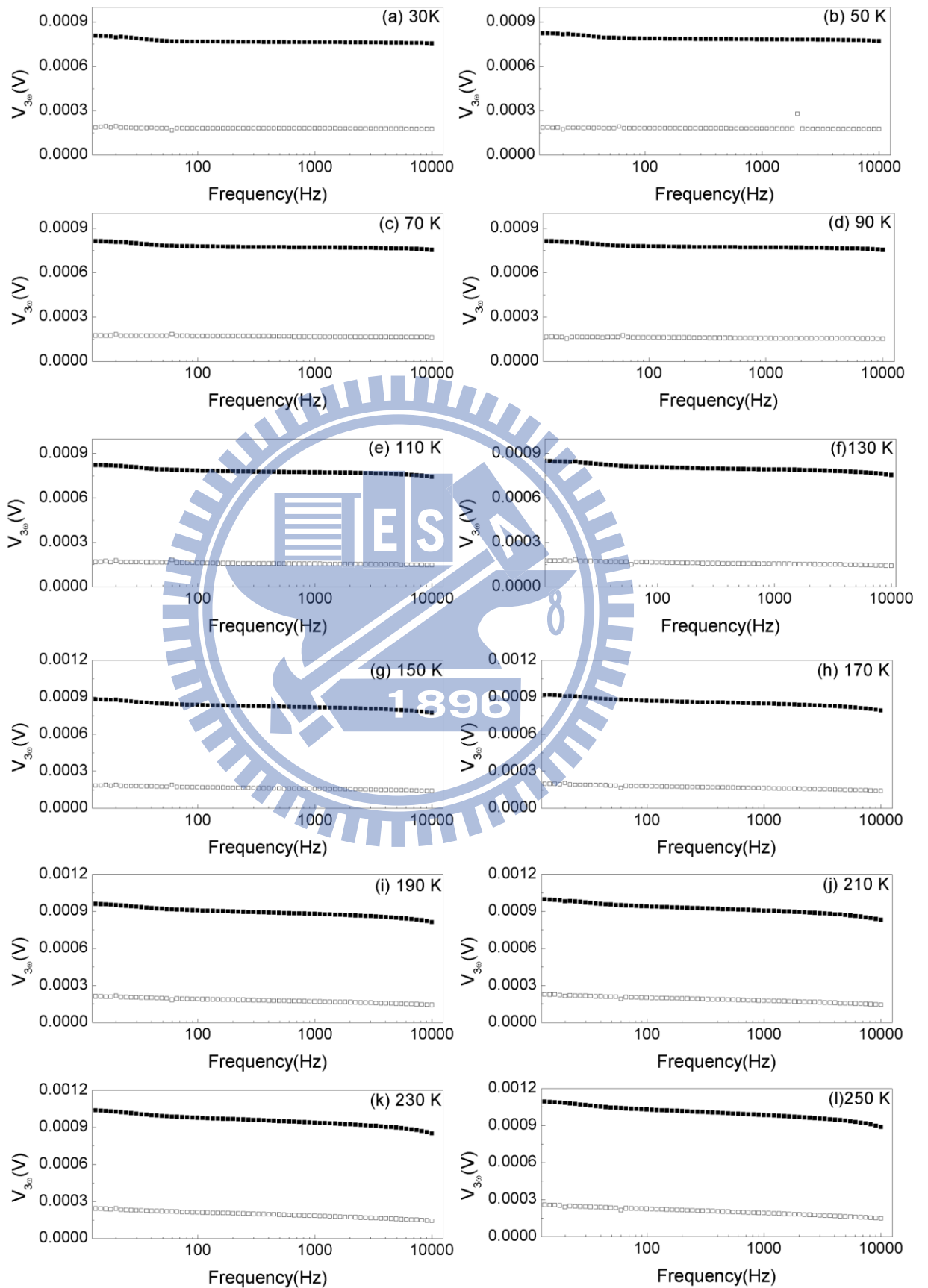
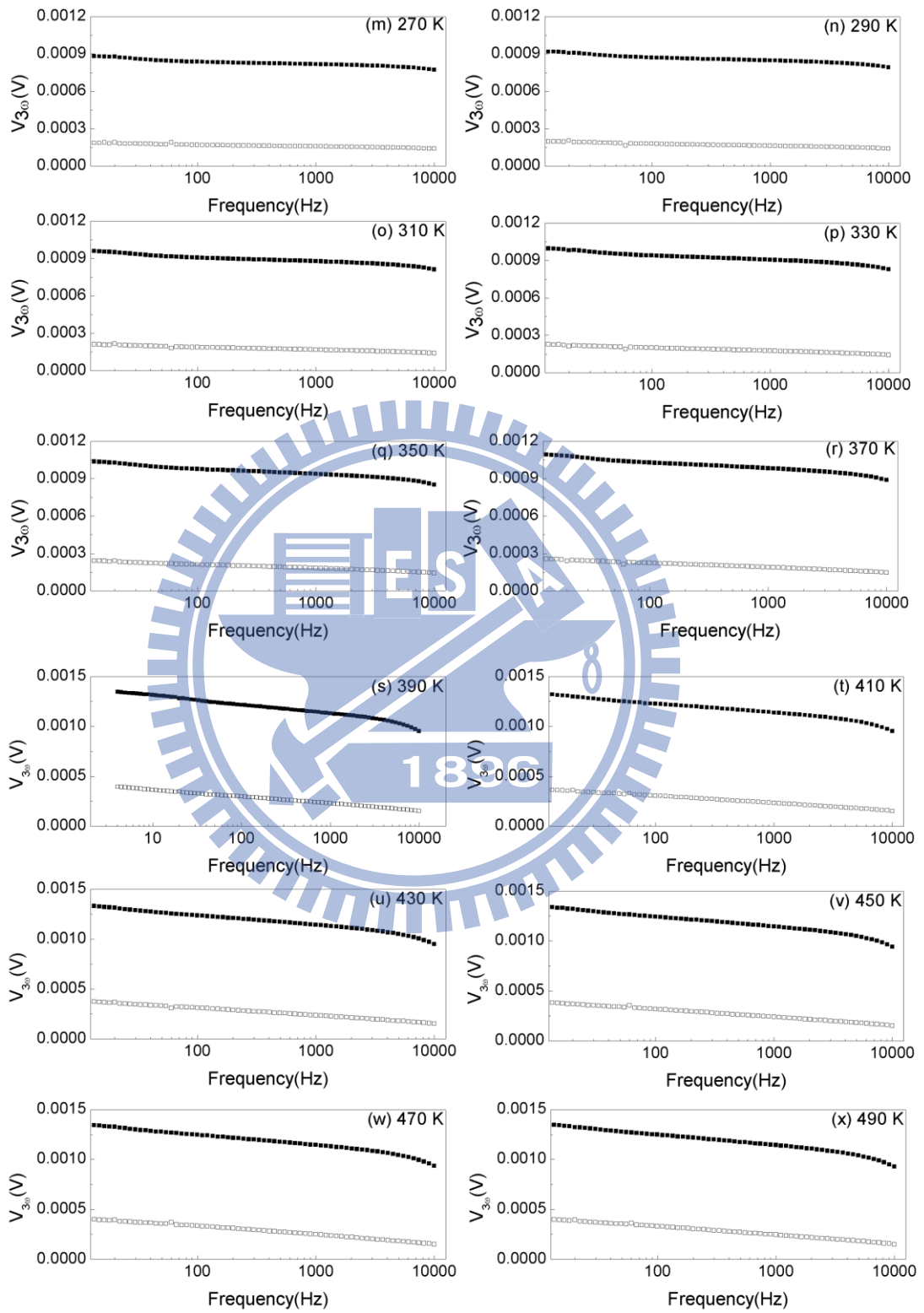


圖 4.1 加熱器電阻對溫度之關係圖(a)待測元件(b)參考元件

- 將鎖相放大器擷取到的待測元件及參考元件之 $V_{3\omega, total}$ 及 $V_{3\omega, sub}$ 訊號，分別對頻率取對數 $\log_{10}(\omega)$ 後並作圖，可以得到 $V_{3\omega}$ 對 $\log_{10}(\omega)$ 的關係圖，如圖 4.2 為所有量測溫度之 $V_{3\omega}$ 對 $\log_{10}(\omega)$ 的關係圖，圖中實心方塊為 $V_{3\omega, total}$ 訊號，空心方塊為 $V_{3\omega, sub}$ 訊號。





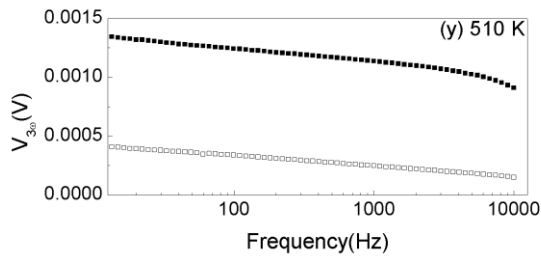


圖 4.2 不同環境溫度下 $V_{3\omega}$ 訊號對頻率之關係圖：實心方塊為 $V_{3\omega,total}$ 訊號，空心方塊為 $V_{3\omega,sub}$ 訊號(a)30 K；(b)50 K；(c)70 K；(d)90 K；(e)110 K；(f)130 K；(g)150 K；(h)170 K；(i)190 K；(j)210 K；(k)230 K；(l)250 K；(m)270 K；(n)290 K；(o)310 K；(p)330 K；(q)350 K；(r)370 K；(s)390 K；(t)410 K；(u)430 K；(v)450 K；(w)470 K；(x)490 K；(y)510 K

3. 利用量測得到的 TCR 值，透過式(3.21)搭配鎖相放大器擷取到的 $V_{3\omega}$ 訊號及 V_{ω} 訊號(在式(3.21)中為 V_0 ，由於加熱線的電壓 V_0 是由 $V_{3\omega}$ 訊號及 V_{ω} 訊號所貢獻；在實驗量測時， V_{ω} 訊號大小約為 $V_{3\omega}$ 訊號的 1000 倍，故在計算實驗數據時， V_0 皆以 V_{ω} 取代)，即可求得待測元件及參考元件的表面溫度震盪 ΔT_{total} 及 ΔT_{sub} ，在此以溫度為 310K 的實驗數據計算， $V_{3\omega}$ 訊號如圖 4.2(o)所示，待測元件與參考元件之 V_{ω} 訊號大小分別為 0.73V、0.65V，計算結果如圖 4.3 所示。其中， ΔT_{film} 為將兩元件之溫度震盪相減得出之待測薄膜所造成的溫度震盪。

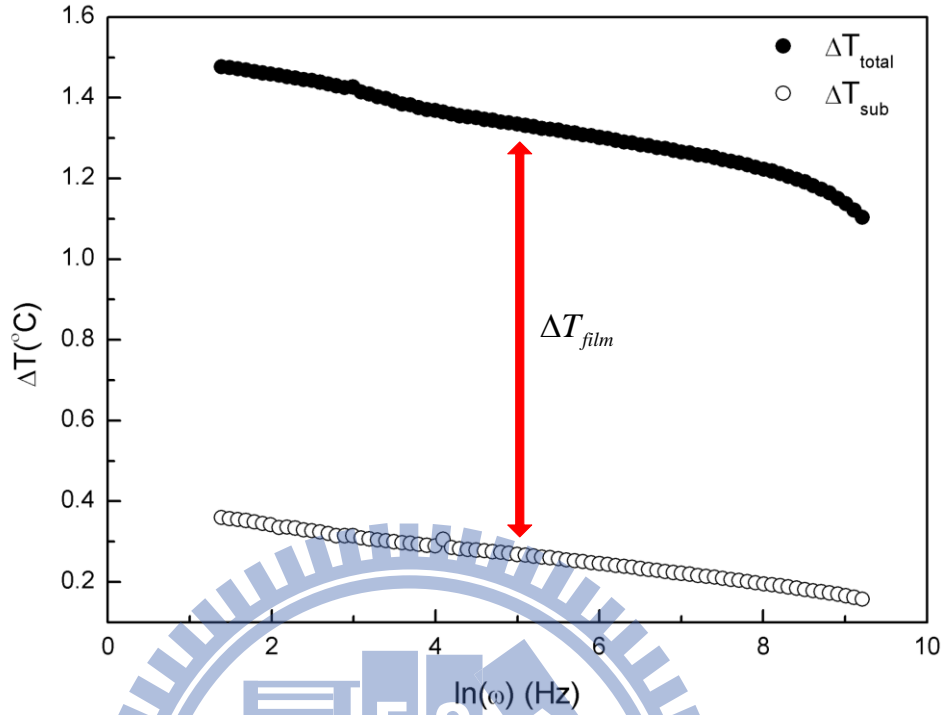


圖 4.3 表面溫度震盪對頻率之關係圖

4. 利用圖 4.3 選取兩元件斜率相近的頻率區間，由圖 4.3 中，我們選取之頻率範圍為 100Hz 至 1000Hz 的數據進行計算。由式(3.24b-c)及(3.25)得知，需求得兩元件熱阻之差值 $(\Delta T/P)_{total} - (\Delta T/P)_{sub}$ ，其中供給於加熱器的熱源之功率 $P=V_{\omega}^2/R_0$ ，故 $(\Delta T/P)_{total} - (\Delta T/P)_{sub}$ 如式(4.1)所示：

$$\left(\frac{\Delta T}{P}\right)_{total} - \left(\frac{\Delta T}{P}\right)_{sub} = \left(2 \frac{dT}{dR} \frac{R_0^2}{V_{\omega}^3} V_{3\omega}\right)_{total} - \left(2 \frac{dT}{dR} \frac{R_0^2}{V_{\omega}^3} V_{3\omega}\right)_{sub} \quad (4.1)$$

因此，將兩元件之表面溫度震盪 ΔT_{total} 及 ΔT_{sub} 分別除以供給於加熱器的熱源之功率 P ；另外，由於實驗上發現，加熱器之 dT/dR 會受實

驗雜訊影響，故在計算 $(\Delta T/P)$ 時， dT/dR 改以兩元件之平均值代替，如此可減少雜訊之影響，因此式(4.1)變為：

$$\left(\frac{\Delta T}{P}\right)_{total} - \left(\frac{\Delta T}{P}\right)_{sub} = \left(\frac{dT}{dR}\right)_{avg} \left[\left(2\frac{R_0^2}{V_\omega^3} V_{3\omega}\right)_{total} - \left(2\frac{R_0^2}{V_\omega^3} V_{3\omega}\right)_{sub} \right] \quad (4.2)$$

所以我們將由圖 4.1 得之兩元件加熱器 dT/dR 相加並取平均值得到 $(dT/dR)_{avg}$ ，代入式(4.2)分別求得 $(\Delta T/P)_{total}$ 與 $(\Delta T/P)_{sub}$ ，推得 $(\Delta T/P)_{total}$ 與 $(\Delta T/P)_{sub}$ 的差值隨著頻率變化，如圖 4.4，其平均值約為 46.8(K/W)，標準差約為 0.27。

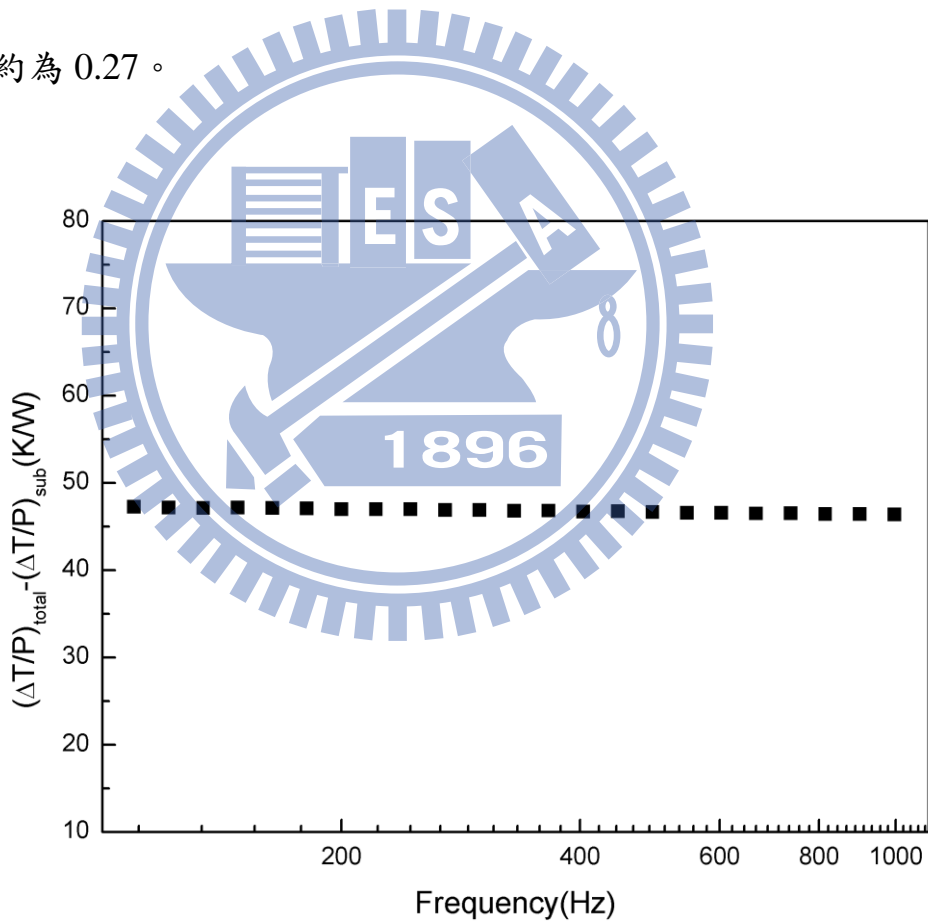


圖 4.4 $(\Delta T/P)_{total} - (\Delta T/P)_{sub}$ 對頻率之作圖

5. 利用式(3.25)，將利用式(A.2)所求得 $(\Delta T/P)_{total}$ 與 $(\Delta T/P)_{sub}$ 差值、加熱器尺寸及薄膜厚度代入，即可求出薄膜熱傳導率 k_{film} ，如圖 4.5 所示；將各頻率點所推算得到的熱傳導率取其平均值算得熱傳導率為 0.49W/m-K。

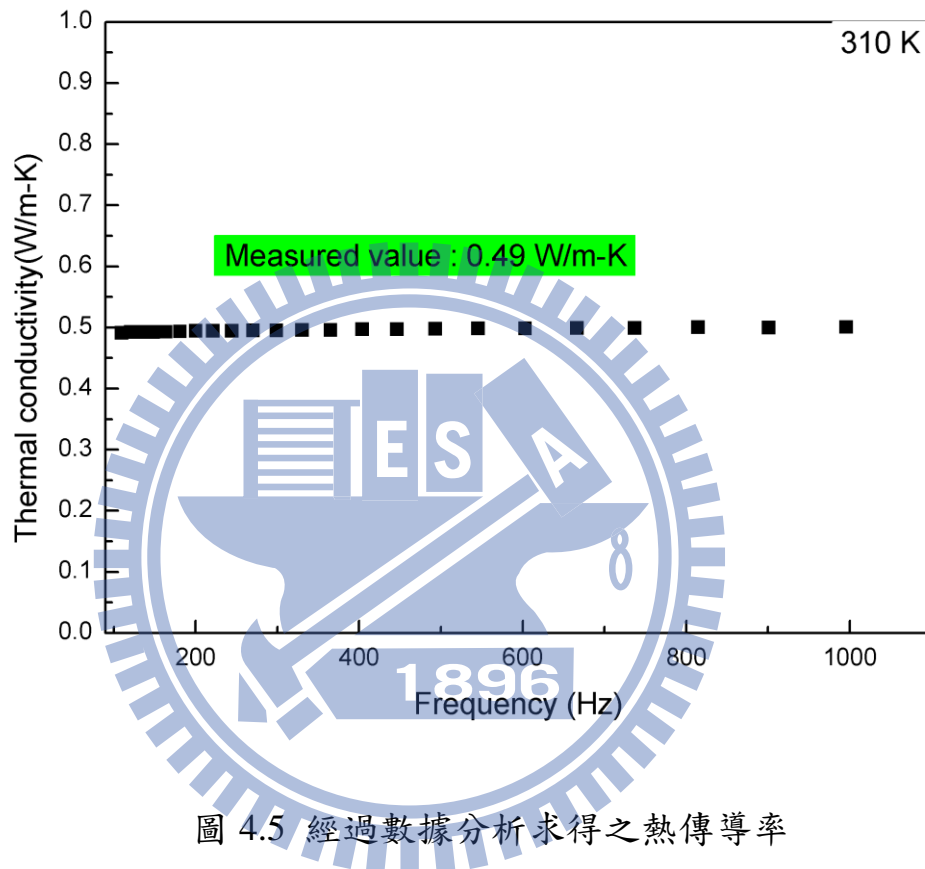


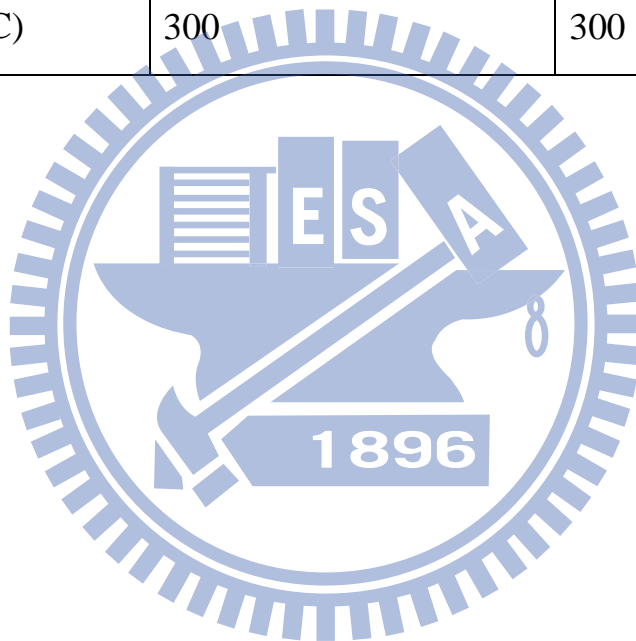
圖 4.5 經過數據分析求得之熱傳導率

為了確認量測系統以及量測方式是否正確，我們首先量測氧化矽以及氮化矽薄膜的熱傳導率，並且與 Cahill 等人[37]的實驗數據做比較。氧化矽 (SiO_2) 及氮化矽 (SiN_x) 薄膜乃利用電漿輔助化學氣相沉積系統 (Plasma-Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD) 沉積，其沉積條件如表 4.1 所示。圖 4.6(a-b) 為所得之氧化矽 (SiO_2) 及氮化矽 (SiN_x) 薄膜之熱傳導率隨溫度變化之情形。圖中並顯示 Cahill 等人[37]量測數據。由此圖可以發現

所得結果皆與 Cahill 等人的量測之值與趨勢相符，因此可以確定本實驗使用的量測方式正確無誤。

表 4.1 氧化矽(SiO₂)及氮化矽(SiN_x)薄膜沉積條件

	SiO ₂	SiN _x
sources	5.3% SiH ₄ /N ₂ 30.9 sccm N ₂ O 120 sccm	5.3% SiH ₄ /N ₂ 60 sccm N ₂ O 1.5 sccm
total gas pressure (Torr)	1	1
RF power (W)	17.0	16.0
Temperature (°C)	300	300



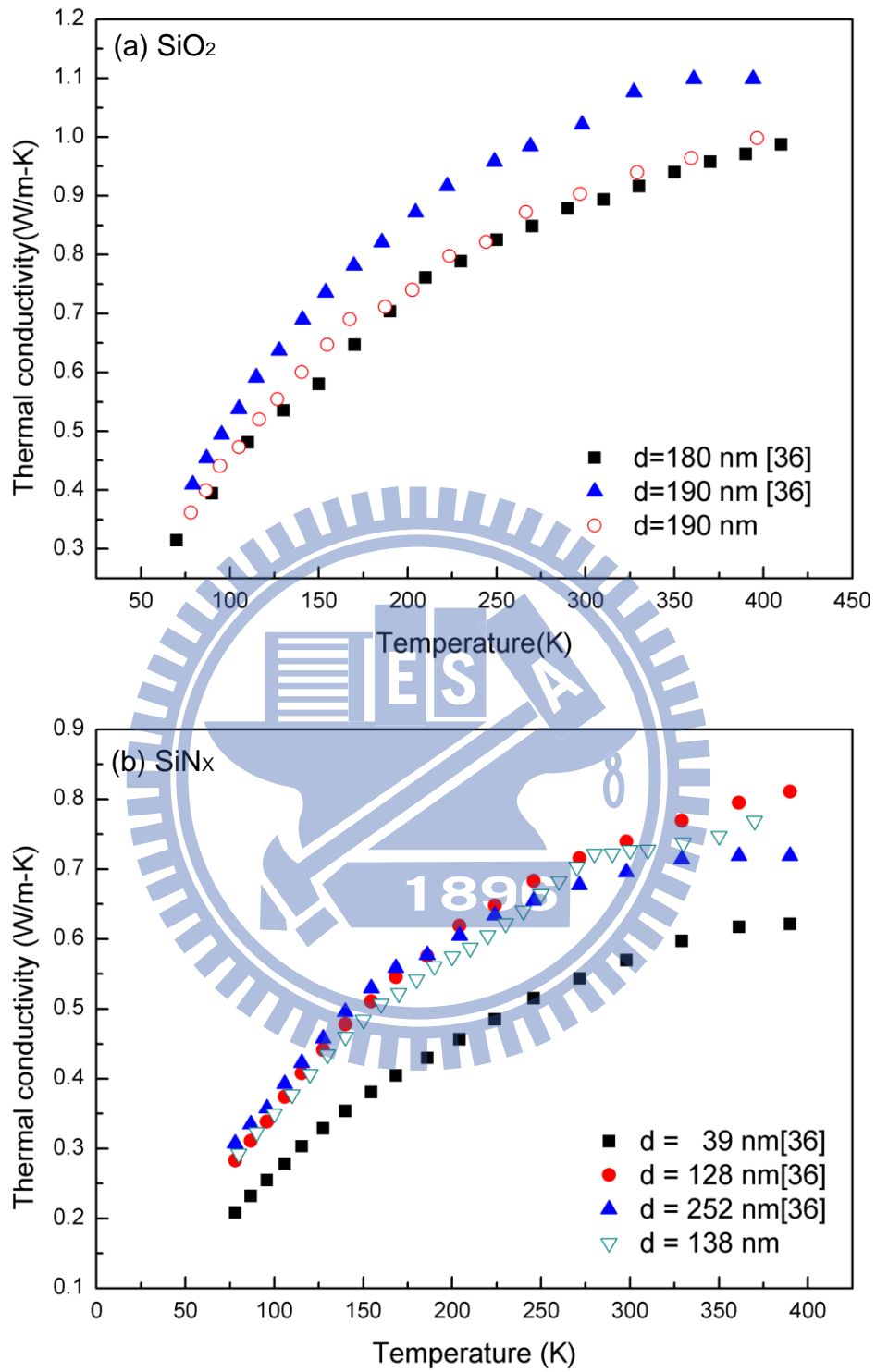


圖 4.6 (a)氧化矽薄膜熱傳導率隨溫度變化圖；(b)氮化矽薄膜熱傳導率隨溫度變化圖

4.2 碲化鉛薄膜之熱傳導率量測

確認量測方法正確無誤後，即展開碲化鉛薄膜熱傳導率的量測。本研究首先成長厚度分別為 280 nm、460 nm 及 680 nm 之碲化鉛薄膜(其製程參數如表 4.2 所示)，並研究薄膜厚度對熱傳導率之影響。

表4.2、碲化鉛薄膜製程參數

Substrate temperature(°C)	Annealing temperature(°C)	Time (min)
130	250	30

所得之碲化鉛薄膜之電子掃描影像如圖 4.7 所示。圖 4.7(a-c)為厚度為 280 nm、460 nm 與 680 nm 碲化鉛薄膜之 SEM 影像側視圖，而圖 4.7(d-f)為相對應之上視圖。由圖 4.7(d-f)可以分別估算出其碲化鉛晶粒大小在薄膜厚度為分別為 280 nm、460 nm 與 680 nm 分別為 46 nm、78 nm 與 65 nm。

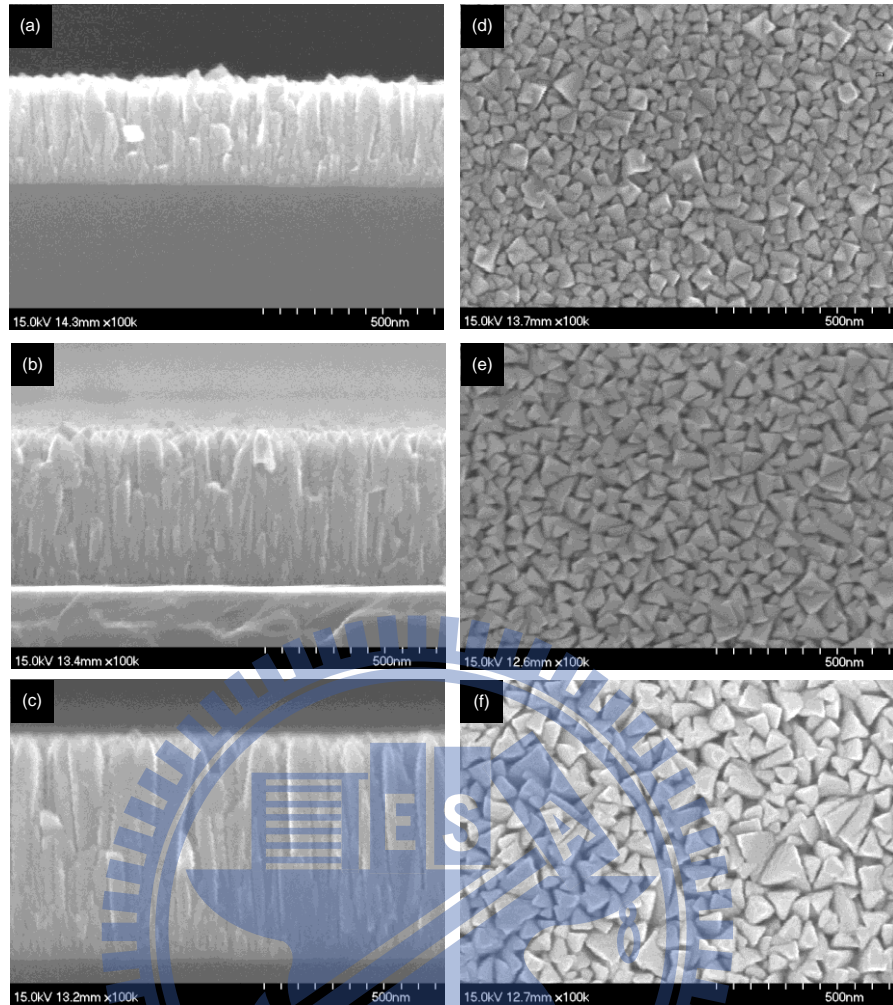


圖4.7 碲化鉛薄膜之電子顯微鏡影像。(a)(b)(c)分別為280 nm、460 nm、680 nm之側剖面影像，(d)(e)(f)分別為280 nm、460 nm、680 nm薄膜之表面影像

我們亦用X光繞射儀(XRD)分析所得之碲化鉛薄膜，其結果如圖4.8所示。

由圖4.8可得知碲化鉛薄膜包含八個晶面(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(420)、(422)，而(220)晶面的接收峰值最高，由此可知所成長的碲化鉛薄膜主要沿著該晶面成長。並且這八個晶面的米勒指標(Miller indices)(hkl)不是全為奇數，便是全為偶數，因此可得知碲化鉛為一面心立方體(FCC)排列的多晶結構。

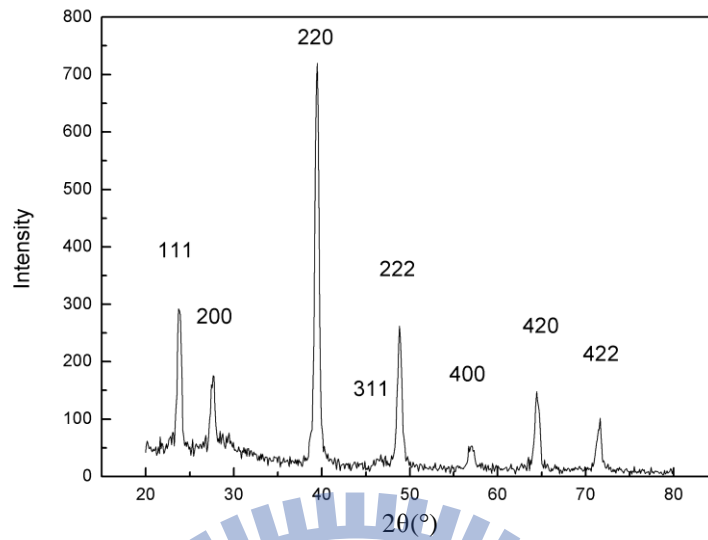


圖4.8 碲化鉛薄膜之X光繞射儀分析圖

熱傳導率量測結果如圖4.9所示，此圖中之紅色、青綠色、藍色分別為薄膜厚度460 nm、680 nm、280 nm之碲化鉛薄膜熱傳導率。室溫下所得之厚度為280 nm、460 nm與680 nm之薄膜之熱傳導率分別為0.29 W/m-K、0.65W/m-K與0.55W/m-K。此值分別為塊材尺度之碲化鉛之熱傳導率($k=2.4$ W/m-K [38])的0.13、0.27、0.22倍。此外，亦同時發現熱傳導率隨著晶粒尺寸下降而下降。推測其原因乃由於奈米尺度的晶粒限制聲子平均自由徑而造成熱傳導率下降。

由圖4.9亦發現碲化鉛薄膜之熱傳導率隨著溫度提高而上升，直到到達一峰值，而後隨著溫度上升而降低。所量測厚度為460 nm及680 nm之碲化鉛薄膜，其熱傳導率之峰值發生點介於溫度在150 K至170 K之間，而厚度

為280 nm之薄膜之峰值發生於溫度約為210 K，而塊材尺度下之碲化鉛之峰值發生的溫度約為10 K [39]。此熱傳導率峰值之溫度隨著晶粒變小而延後之現象，乃是由於聲子與晶粒邊界散射效應影響所造成，此與Li等人所量測之矽奈米線熱傳導率隨直徑變化之趨勢有類似的結果 [13]。

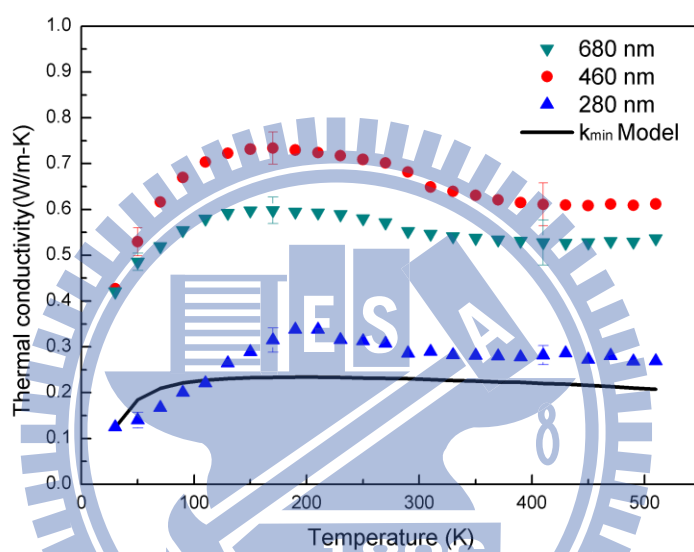


圖4.9 碲化鉛薄膜熱傳導率隨溫度變化圖

另外，如圖 4.9 所示，當溫度由 300K 提升至 500K 時，熱傳導率並沒有太大的改變，幾乎維持在一定值，此現象顯示聲子間相互散射的效應不明顯。該現象與 Cahill 所提出的熱傳導率下限模型(k_{min} model)相似[40]:

$$k_{min} = k_B \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \eta^{2/3} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{T}{\theta_{D,\alpha}} \right)^2 c_{\alpha} \int_0^{\theta_{D,\alpha}/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.3)$$

其中 k_B 為波茲曼常數、 η 為原子的數量密度(number density of atoms)、 c_{α} 為

聲子群速(group velocity)而 α 代表不同頻支的聲子、 $\theta_{D,\alpha}$ 為德拜溫度(Debye temperature, $\theta_{D,\alpha} = c_{\alpha}(\hbar/k_B)(6\pi\eta)^{1/3}$, \hbar 為普朗克常數), T 為溫度、 $x = \hbar\omega/k_B T$ 。此模型是利用德拜模型(Debye model), 並假設聲子的鬆弛時間為原本週期的一半($\tau = \pi/\omega$), 所得出之熱傳導率之下限。

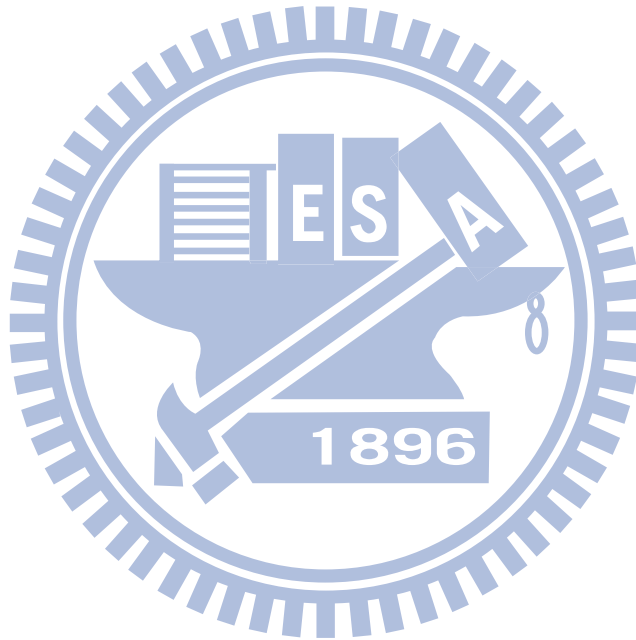
為了將所量測的實驗數據與 k_{\min} model 預測結果做比較, 我們根據 Maksimenko [41] 所計算之碲化鉛薄膜的聲子色散關係(dispersion relation), 得出橫向聲頻支的聲子群速($c_{T1,T2}$)為 1283 m/s、縱向聲頻支的聲子群速(c_L)為 1955 m/s, 並利用式(4.3)得出碲化鉛薄膜之 k_{\min} , 其結果如圖 4.9 的黑色實線所示。發現其趨勢與實驗結果相符。此外, 由實驗結果發現熱傳導率在高溫時與溫度無關。針對此現象, Cahill [40] 與 Pohl [42] 所提出之解釋則是由於在高溫時, 聲子的平均自由徑的大小已經接近原子之間距, 此時聲子之平均自由徑並不會再繼續減小, 因而導致熱傳導率呈現一定值。另外, 我們同時在室溫下, 量測厚度為 460 nm 之碲化鉛薄膜的之電導率與賽貝克因子, 由此可得到此薄膜之熱電性質, 其結果如表 4.3 所示, 由表 4.3, 發現本研究所成長的碲化鉛薄膜, 雖然其賽貝克因子與塊材尺度(110 $\mu\text{V}/\text{K}$, 載子濃度 10^{19} cm^{-3})相比[43]提升非常多。但是電導率卻異常地低, 因而導致 ZT 值僅有 0.05。我們猜測導致賽貝克因子大幅提升而電導率大幅降低的原因可能相似於 Kishimoto 等人[43]所提出的理論, 他們認為在晶粒邊界(grain boundary)也會產生類似 Schottky 障礙的情況, 造成電子過濾的現象,

因而導致賽貝克因子提升、電導率下降；另外，我們也利用 Wiedemann-Franz law 如式(4.4)計算了電子所貢獻的熱傳導率 k_e ，其中， L 為 Lorenz number， σ 為電導率， T 為溫度；計算結果 k_e 約為 0.0053 W/mK。

$$k_e = L\sigma T \quad (4.4)$$

表4.3 碲化鉛薄膜(460 nm)之熱電性質

σ (S/m)	S (μ V/K)	k (W/mK)	k_e (W/mK)	ZT
695	413	0.65	0.0053	0.05



第五章、總結與未來工作

5.1 總結

目前，我們已經初步量測出碲化鉛薄膜之熱傳導率，並且發現其隨著薄膜的晶粒大小減小而下降。在室溫下，量測到最低的熱傳導率為 0.29 W/m-K(膜厚 280 nm)，此值是塊材尺度下的 0.13 倍。使熱傳導率大幅下降的原因主要是奈米等級的晶粒增加了聲子邊界散射效應。另外我們在高溫時，熱傳導率幾乎不變的原因為高溫時，聲子的平均自由徑大小在高溫時接近於兩原子之間的距離，導致平均自由徑不再變化。但是本研究所成長的碲化鉛薄膜 ZT 值僅約 0.05，目前推測可能是晶粒與晶粒之間的邊界所產生的電子過濾效應，雖使得賽貝克因子提升，但電導率卻大幅下降所致。

5.2 未來工作

5.2.1 固定厚度或固定晶粒大小之碲化鉛薄膜熱傳導率

由於所量測之薄膜不僅晶粒大小，薄膜厚度也不相同。因此，未來我們將進行相同厚度但不同晶粒大小的碲化鉛薄膜及相同晶粒大小不同薄膜厚度的碲化鉛薄膜量測，以分別探討碲化鉛薄膜與晶粒大小及膜厚的關係。我們預期能得到如圖 5.1(a-b)之結果，其中圖 5.1(a)探討熱傳導率隨著晶粒大小之影響，而圖 5.1(b) 探討熱傳導率會隨著膜厚之影響。

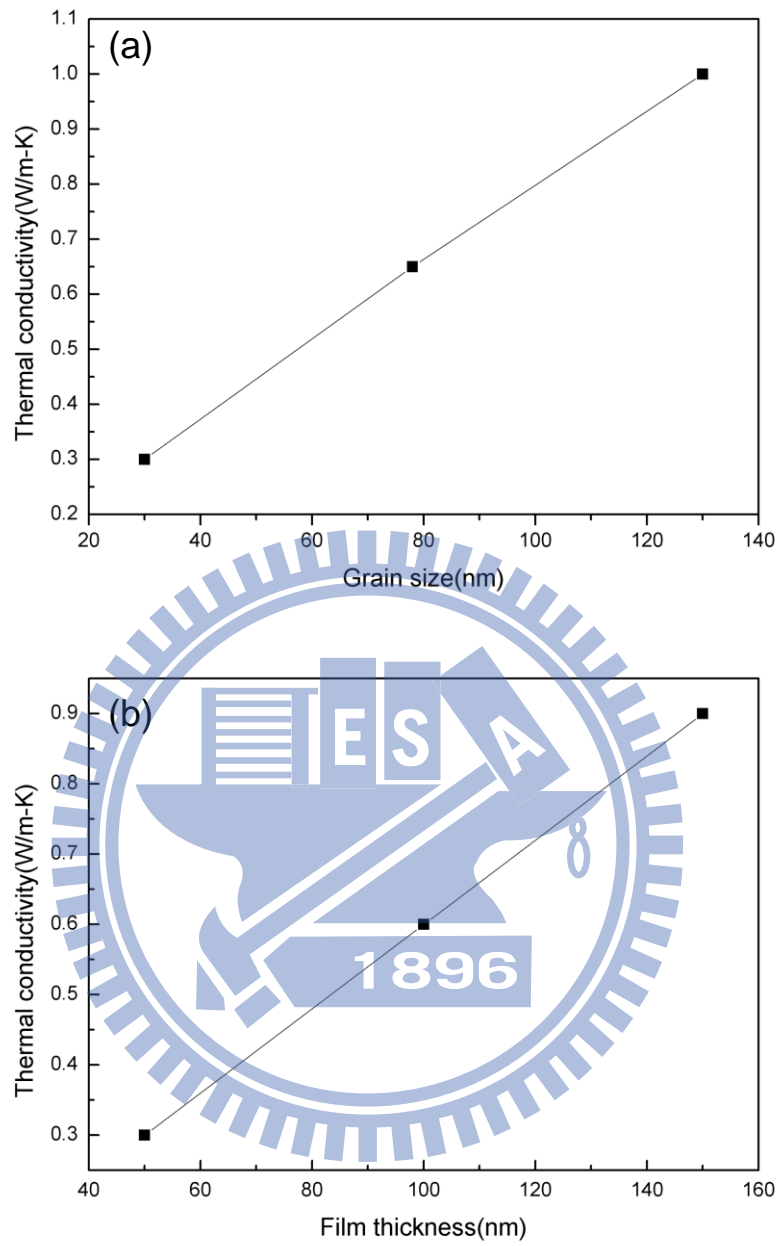


圖 5.1 碲化鉛薄膜熱傳導率趨勢預測圖:(a)相同膜厚，不同晶粒大小(b)相同晶粒，不同膜厚

5.2.2 以 3 omega 方法量測薄膜之賽貝克因子:

由於本研究所量測的熱傳導率為垂直平面方向，但是所量測的賽貝克因子卻是平行平面方向。因此，若想準確地算出碲化鉛薄膜的 ZT 值，也需要量測垂直平面方向的賽貝克因子。在 2002 年 Yang 等人[44]將此 3 omega 方法推廣並用以量測垂直方向穿過超晶格(supperlattices)薄膜之賽貝克因子，其系統示意圖如圖 5.2 所示。在最上層之金屬層(圖 5.2 中之橘色部分)之作用與 3 omega 方法相同，乃用以加熱與溫度量測。另外有一個 voltage probe(圖 5.2 中紅色部分，圖中之黃色為 contact pad)介於此超晶格薄膜與金屬層間，其與另一個於基材底部之 voltage probe 一起用以量測垂直方向穿過薄膜之賽貝克因子。其量測原理為:當通以頻率為 ω 之交流電時，由於焦耳生熱會產生一頻率為 2ω 之熱波，此熱波造成一 2ω 之溫度振盪，由於賽貝克效應，此 2ω 之溫度振盪會造成一垂直薄膜之 2ω 電壓振盪 $V_{2\omega}$ 。同時薄膜之溫度降 ΔT_{film} 可以藉由如(式 3.23)之兩元件之溫度差推出。同理，薄膜所造成的電位差 $V_{2\omega, film}$ ，也可藉由兩元件之電位差得知，故此薄膜之賽貝克因子可以由下式求出:

$$S_{film} = \left| \frac{(V_{2\omega, total} - V_{2\omega, sub})}{(\Delta T_{total} - \Delta T_{sub})} \right| \quad (5.1)$$

利用該量測方法，我們希望能量測出垂直平面的賽貝克因子，以其能

準確得知熱電材料垂直平面方向的ZT值。

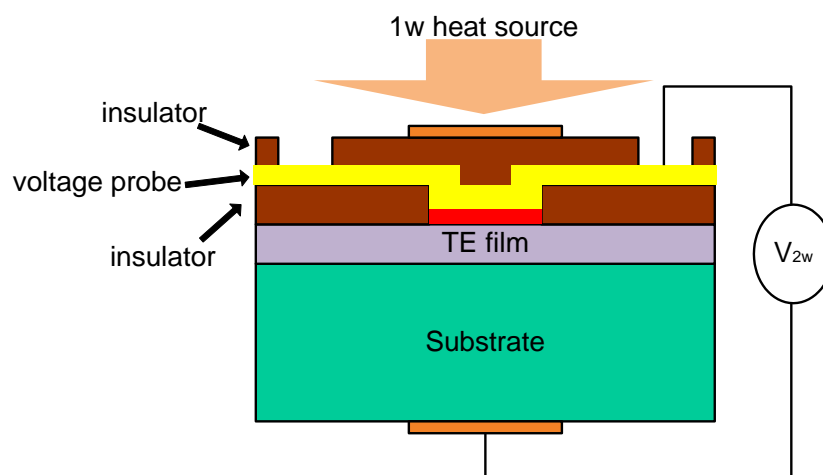


圖 5.2 量測賽貝克因子之系統示意圖[44]



參考文獻

- [1] R. E. Smalley, Future global energy prosperity: The terawatt challenge, *MRS BULLETIN*, 30 (2005) 412-417.
- [2] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, T. Caillat, Recent developments in thermoelectric materials, *International Materials Reviews*, 48(1) (2003) 45-66.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Advanced Materials*, 19(8) (2007) 1043-1053.
- [4] A. Majumdar, Materials science. Thermoelectricity in semiconductor nanostructures, *Science*, 303(5659) (2004) 777-778.
- [5] T. M. Tritt, Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications, *Annual Review of Materials Research*, 41(1) (2011) 433-448.
- [6] Z. H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, *Physica B: Condensed Matter*, 322(1-2) (2002) 205-223.
- [7] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G. Jeffrey Snyder, Lead telluride alloy thermoelectrics, *Materials Today*, 14(11) (2011) 526-532.
- [8] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, Cubic $\text{AgPb}(m)\text{SbTe}(2+m)$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science*, 303(5659) (2004) 818-821.
- [9] J. O. S. G. D. Mahan The best thermoelectric, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 93 (1996) 7436.
- [10] L. Hicks, M. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, 47(19) (1993) 12727-12731.
- [11] L. Hicks, M. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Physical Review B*, 47(24) (1993) 16631-16634.
- [12] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states, *Science*, 321(5888) (2008) 554-557.
- [13] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar, Thermal conductivity of individual silicon nanowires, *Applied Physics Letters*, 83(14) (2003) 2934.
- [14] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, *Nature*, 451(7175) (2008) 163-167.
- [15] J. W. Roh, S. Y. Jang, J. Kang, S. Lee, J. -S. Noh, W. Kim, J. Park, W. Lee,

- Size-dependent thermal conductivity of individual single-crystalline PbTe nanowires, *Applied Physics Letters*, 96(10) (2010) 103101.
- [16] E. S. Rama Venkatasubramanian, Thomas Colpitts & Brooks O' Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, 413 (2001) 597.
- [17] S. T. Huxtable, A. R. Abramson, C.-L. Tien, A. Majumdar, C. LaBounty, X. Fan, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri, E. T. Croke, Thermal conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe superlattices, *Applied Physics Letters*, 80(10) (2002) 1737.
- [18] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science*, 320(5876) (2008) 634-638.
- [19] J. R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J. J. D' Angelo, C. I. Wu, T. P. Hogan, T. Caillat, M. G. Kanatzidis, Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature by synergistic nanostructuring, *Angewandte Chemie*, 47(45) (2008) 8618-8622.
- [20] Y. Q. Cao, T. J. Zhu, X. B. Zhao, Low thermal conductivity and improved figure of merit in fine-grained binary PbTe thermoelectric alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1) (2009) 015406.
- [21] K. Kishimoto, T. Koyanagi, Preparation of sintered degenerate n-type PbTe with a small grain size and its thermoelectric properties, *Journal of Applied Physics*, 92(5) (2002) 2544.
- [22] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices, *Science*, 297(5590) (2002) 2229-2232.
- [23] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors, *Physical Review Letters*, 96(4) (2006).
- [24] T. H. Y Nishio, Improvement of the efficiency of thermoelectric energy conversion by utilizing potential barriers, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 (1997) 170-174.
- [25] D. Vashaee, A. Shakouri, Improved Thermoelectric Power Factor in Metal-Based Superlattices, *Physical Review Letters*, 92(10) (2004).
- [26] X. H. Yang, X. Y. Qin, Giant scattering parameter and enhanced thermoelectric properties originating from synergetic scattering of electrons in semiconductors with metal nanoinclusions, *Applied Physics Letters*, 97(19) (2010) 192101.
- [27] J. Zide, D. Vashaee, Z. Bian, G. Zeng, J. Bowers, A. Shakouri, A. Gossard,

- Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As} / \text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$ superlattices, *Physical Review B*, 74(20) (2006).
- [28] J. Martin, L. Wang, L. Chen, G. Nolas, Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites, *Physical Review B*, 79(11) (2009).
- [29] B. Paul, A.K. V, P. Banerji, Embedded Ag-rich nanodots in PbTe: Enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers, *Journal of Applied Physics*, 108(6) (2010) 064322.
- [30] D.K. Ko, Y. Kang, C.B. Murray, Enhanced thermopower via carrier energy filtering in solution-processable Pt-Sb₂Te₃ nanocomposites, *Nano letters*, 11(7) (2011) 2841-2844.
- [31] M.S.D. Joseph P. Heremans, Lon E. Bell and Donald T. Morelli, When thermoelectrics reached the nanoscale, *NATURE NANOTECHNOLOGY*, 8 (2013) 471-473.
- [32] T.J. Seebeck, Magnetische polarization der metalle und erzedurch temperature-differenze. Abhand deut, Akad. Wiss. Berlin, (1821) 265-373.
- [33] D.M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano*, Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2006.
- [34] G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion*, Oxford: New York, 2005.
- [35] D.G. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method, *Review of Scientific Instruments*, 61(2) (1990) 802.
- [36] D. Cahill, M. Katiyar, J. Abelson, Thermal conductivity of a-Si:H thin films, *Physical Review B*, 50(9) (1994) 6077-6081.
- [37] S.M. Lee, D.G. Cahill, Heat transport in thin dielectric films, *Journal of Applied Physics*, 81(6) (1997) 2590.
- [38] R.J.P. Joseph R. Sootsman, Huijun Kong, a.M.G.K. Ctirad Uher, Strong Reduction of Thermal Conductivity in Nanostructured PbTe Prepared by Matrix Encapsulation, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 4993-4995.
- [39] D. Greig, Thermoelectricity and Thermal Conductivity in the Lead Sulfide Group of Semiconductors, *Physical Review*, 120(2) (1960) 358-365.
- [40] D. Cahill, S. Watson, R. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B*, 46(10) (1992) 6131-6140.
- [41] A.S.M. O B Maksimenko, The nature of the phonon dispersion relation anomalies of IV - VI compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter* 9(1997) 5561-5574.
- [42] R.C. Zeller, R.O. Pohl, Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids, *Physical Review B*, 4(6) (1971) 2029-2041.

- [43] K. Kishimoto, M. Tsukamoto, 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, *Journal of Applied Physics*, 92(9) (2002) 5331.
- [44] B. Yang, J.L. Liu, K.L. Wang, G. Chen, Simultaneous measurements of Seebeck coefficient and thermal conductivity across superlattice, *Applied Physics Letters*, 80(10) (2002) 1758.
- [45] W. G. S. H. W. Coleman, *Experimentation and uncertainty analysis for engineers*, Wiley, Wiley, New York, 1989.



附錄 A：誤差分析

本論文誤差之計算式參考 H.W. Coleman 和 W.G. Steele 的著作[45]。若

某一參數 F 與 A ， B ， C 相依，則關係式如下所示：

$$F = F(A, B, C) \quad (\text{A.1})$$

因此參數 F 之誤差 δF 與 $\delta A/A$ ， $\delta B/B$ ， $\delta C/C$ 的關係式如下：

$$\delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial A} \delta A\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial B} \delta B\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial C} \delta C\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

若將參數 F 與 A ， B ， C 之關係假設為一冪次現象(Power Law)如式(A.3)所

示：

$$F = AB^2 / C^m \quad (\text{A.3})$$

則誤差(relative uncertainty) $\delta F / F$ 如(A.4)所示

$$\frac{\delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{2\delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{m\delta C}{C}\right)^2} \quad (\text{A.4})$$

由上式即可求得實驗所造成之誤差。

薄膜熱傳導率量測之誤差分析

本論文是以式(3.25)計算薄膜熱傳導率，因此便以該式進行誤差分析，

推得薄膜熱傳導率之誤差公式如下：

$$\frac{\delta k_{film}}{k_{film}} = \sqrt{\left(\frac{\delta d_{film}}{d_{film}}\right)^2 + \left(\frac{\delta w}{w}\right)^2 + \left(\frac{\delta l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\delta(dT/dR)_{avg}}{(dT/dR)_{avg}}\right)^2} + \sqrt{\left[\left(\frac{2\delta R_0}{R_0}\right)^2 + \left(\frac{3\delta V_\omega}{V_\omega}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{3\omega}}{V_{3\omega}}\right)^2\right]_{total} + \left[\left(\frac{2\delta R_0}{R_0}\right)^2 + \left(\frac{3\delta V_\omega}{V_\omega}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{3\omega}}{V_{3\omega}}\right)^2\right]_{ref}} \quad (\text{A.5})$$

在此，我們以厚度為 680 nm 之碲化鉛薄膜，在環境溫度為 310 K，並且取

頻率為 995.5Hz 之 $V_{3\omega}$ 值來進行分析，各參數如表 A.1 所示。

其中，加熱線的面積 ($A = w \times l$) 是經由黃光微影製程的方式製作，所使用的曝光機誤差約為 1%，而薄膜厚度 d_{film} 是以電子顯微鏡之影像做量測，假設量測誤差為 1%，而 $(dT/dR)_{avg}$ 之誤差則是取待測樣品 $(dT/dR)_{total}$ 以及參考樣品 $(dT/dR)_{ref}$ 的標準差為 1.65，其誤差為 9.26%；加熱線之電壓訊號 V_ω 及 $V_{3\omega}$ 則是由鎖相放大器 (SR 830 DSP LOCK-IN AMPLIFIER) 分別在靈敏度為 1V 及 2mV 時，所擷取之訊號其精準度分別為 $0.1\% \pm 0.005V$ 及 $0.1\% \pm 5\mu V$ ，而加熱線電阻 R_0 則是由與加熱線串聯之外接電阻 R_{out} 及其電位差 V_{out} 並根據式 (A.6) 之關係所得知：

$$R_0 = \frac{V_\omega}{V_{out}} R_{out} \quad (A.6)$$

因此 R_0 之誤差 $\frac{\delta R_0}{R_0}$ 如式 (A.7) 所示：

$$\frac{\delta R_0}{R_0} = \sqrt{\left(\frac{\delta V_\omega}{V_\omega}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{out}}{V_{out}}\right)^2 + \left(\frac{\delta R_{out}}{R_{out}}\right)^2} \quad (A.7)$$

其中 V_ω 及 V_{out} 是由鎖相放大器 (SR 830 DSP LOCK-IN AMPLIFIER) 分別在靈敏度為 1V 時，所擷取之訊號其精準度為 $0.1\% \pm 0.005V$ ，其參數如表 (A.1)、而外接電阻 R_{out} 之誤差包含室內溫度變化以及使用儀器 (Instek GDM-8261 Digital Multimeter) 量測阻值之量測誤差 (該儀器之精準度為 0.01%，測得外接電阻值為 34.0942Ω) 所造成；所使用的電阻其溫度係數為 20ppm/K，假設量測過程中室內溫度變化為 0.5K，則室內溫度變化所造成之誤差為 0.001%，因此 $\frac{\delta R_{out}}{R_{out}}$ 約為 0.01%，因此將上述資料搭配表 A.1 代入式 (A.7) 分別求得

待測樣品與參考樣品之加熱線電阻的誤差 $\left(\frac{\delta R_0}{R_0}\right)_{total}$ 、 $\left(\frac{\delta R_0}{R_0}\right)_{sub}$ 分別為 0.8%、0.9%。

最後，將表(A.1)之參數代入式(A.5)即可求得薄膜熱傳導率之誤差約為 10.46%。

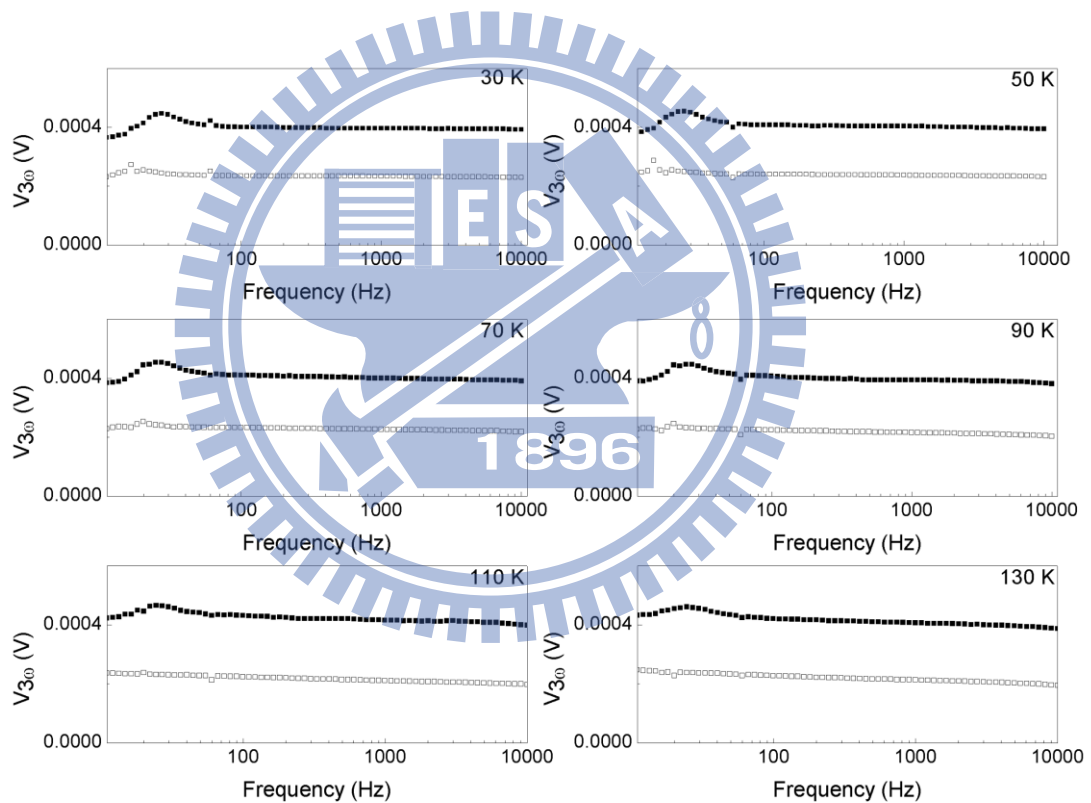
表 A.1 厚度 680 nm 之碲化鉛薄膜熱傳導率量測不準度分析參數表

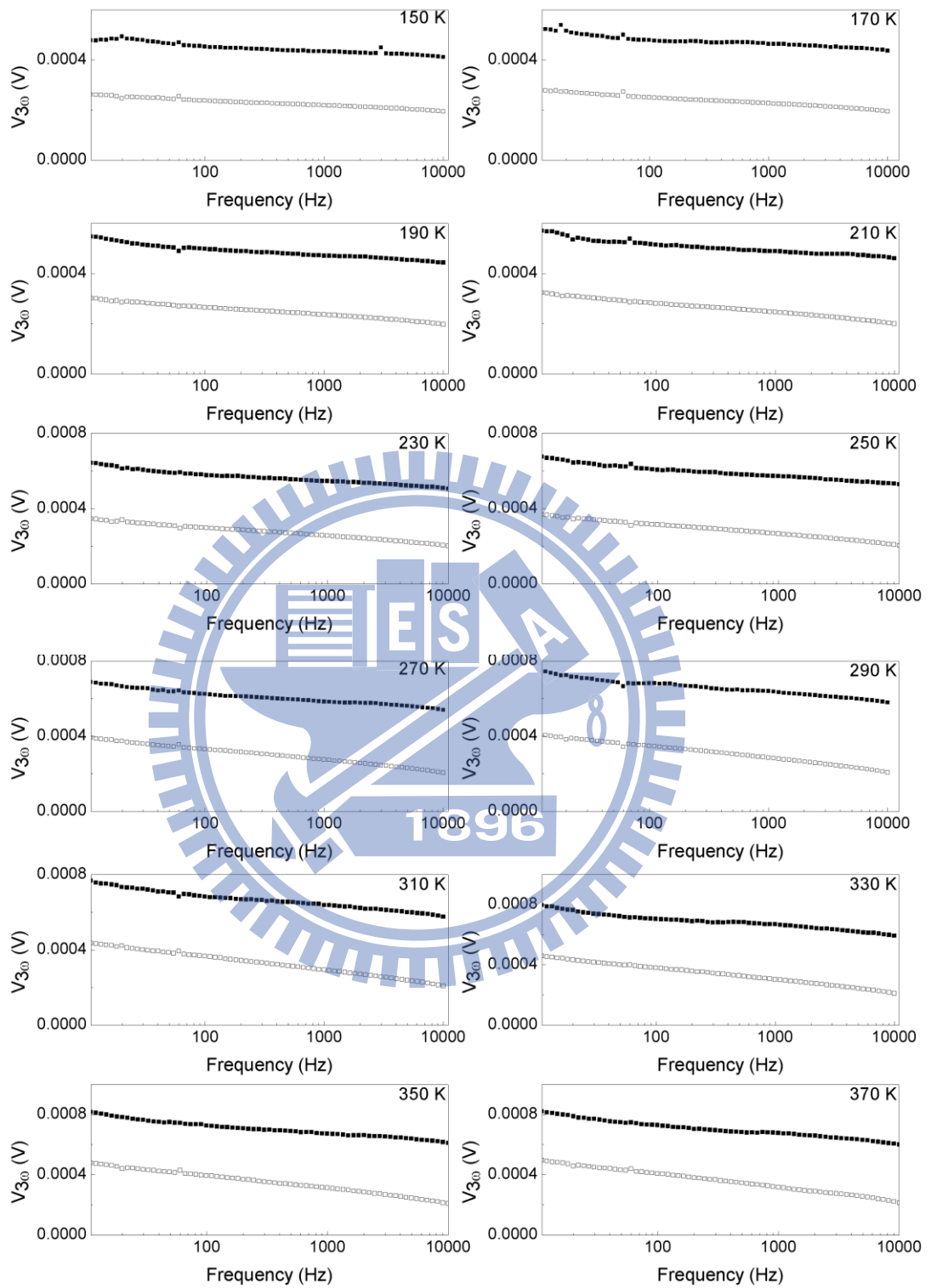
參數	待測樣品		參考樣品	
	標準值	不準度	標準值	不準度
w(μm)	30	0.3	30	3
l(μm)	1000	10	1000	10
R ₀ (Ω)	24.5264	0.2	19.0554	0.17
V _ω (V)	0.73993	0.005	0.63605	0.005
V _{out} (V)	1.0355	0.005	1.0952	0.005
V _{3ω} (μV)	1078	5	209	5
	標準值	1896	不準度	
d _t (nm)	680		6.8	
dT/dR	17.7753		1.64	
	標準值		誤差	
k _{film} (W/m-K)	0.49		10.46%	

附錄 B：量測數據

在 4.1 節實驗數據分析技巧當中，已附上厚度為 680nm sample1(圖 4.2)之實驗量測數據之 $V_{3\omega}$ 對頻率作圖，以下為其餘八組實驗數據之 $V_{3\omega}$ 訊號對頻率作圖，其中實心的方塊為待測元件的 $V_{3\omega, \text{total}}$ 訊號，空心方塊為參考元件的 $V_{3\omega, \text{sub}}$ 訊號。量測溫度標於圖的右上角。

厚度 280 nm sample1(計算時，所取頻率範圍為 100-1000Hz)：





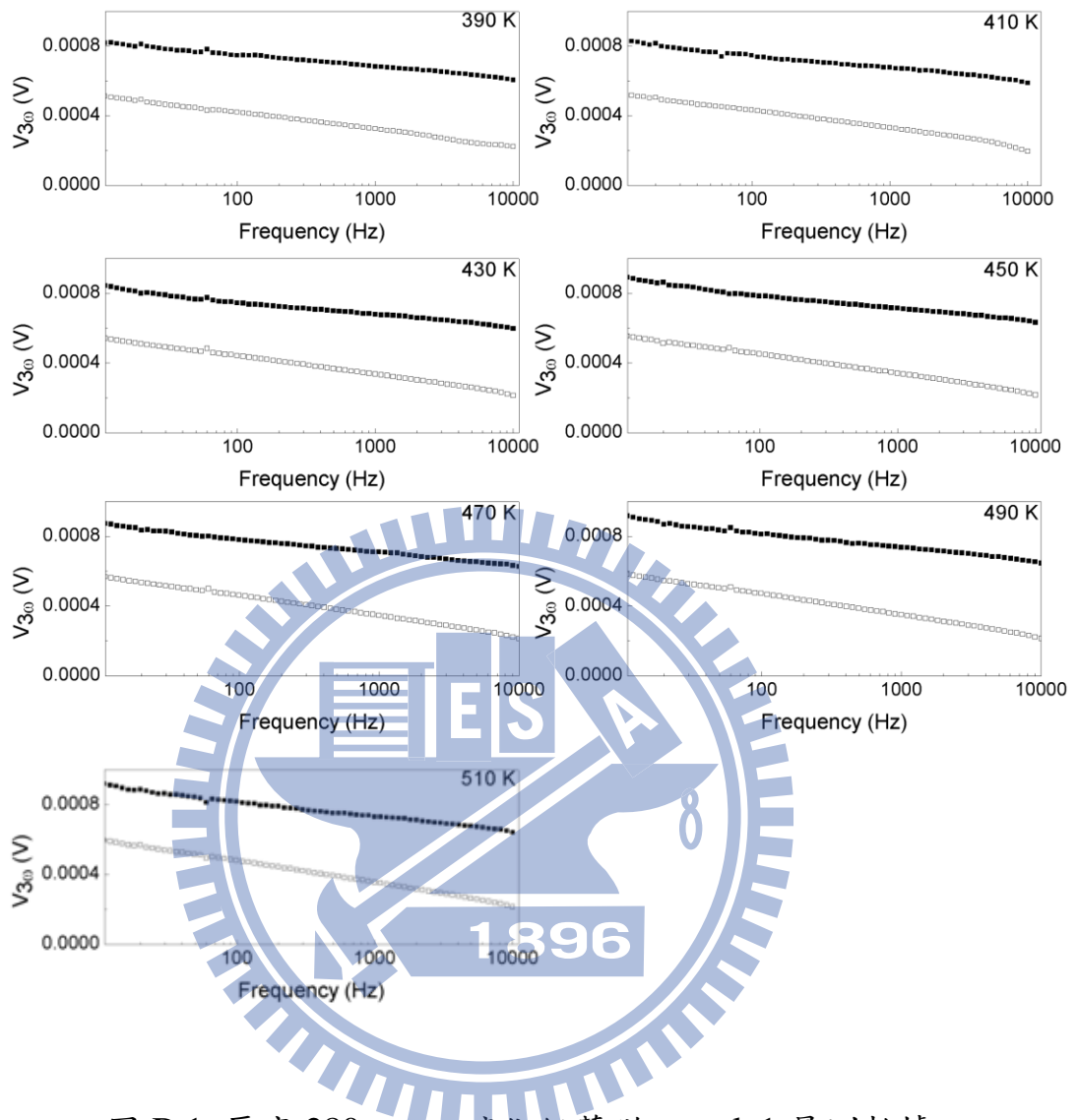
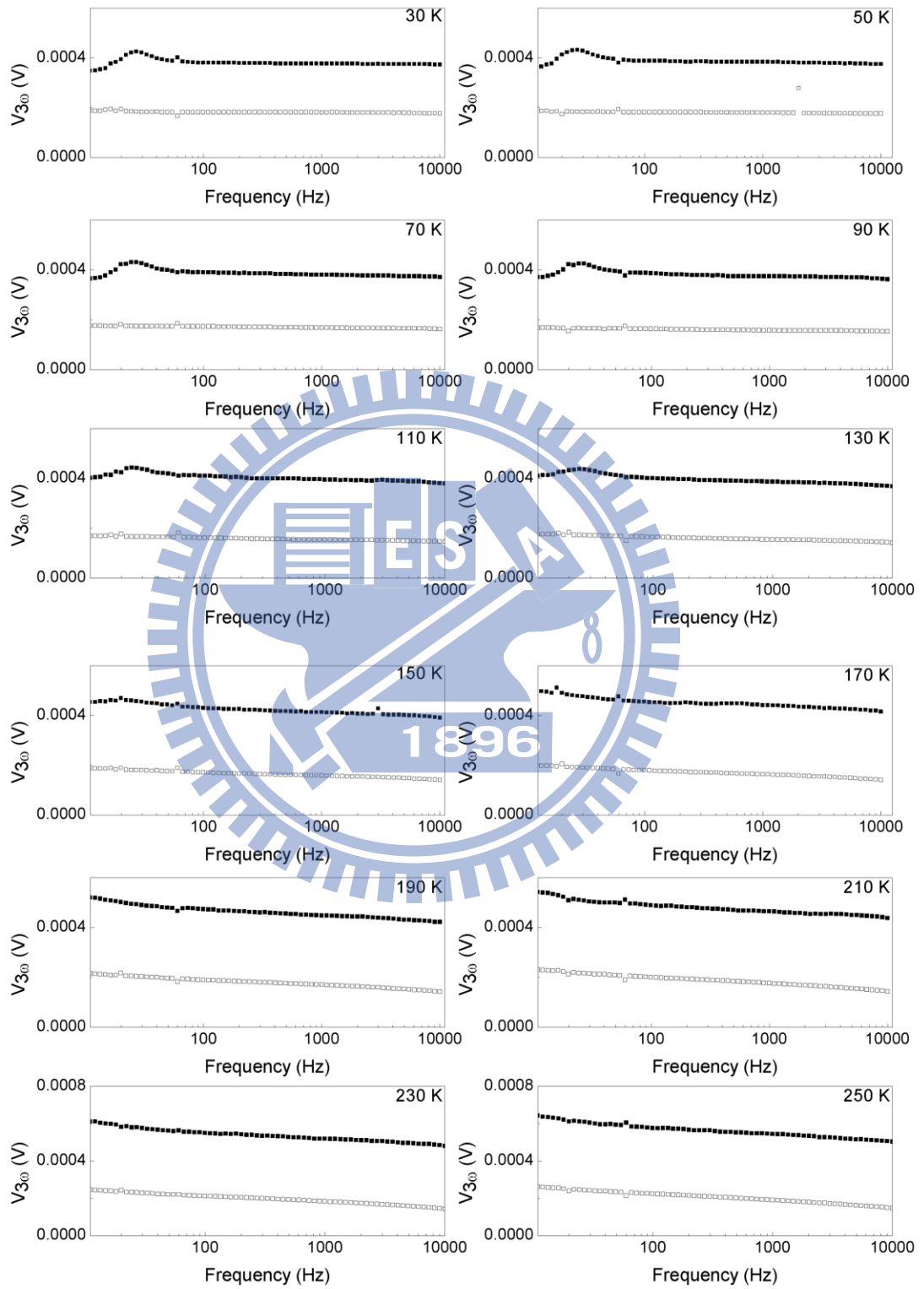
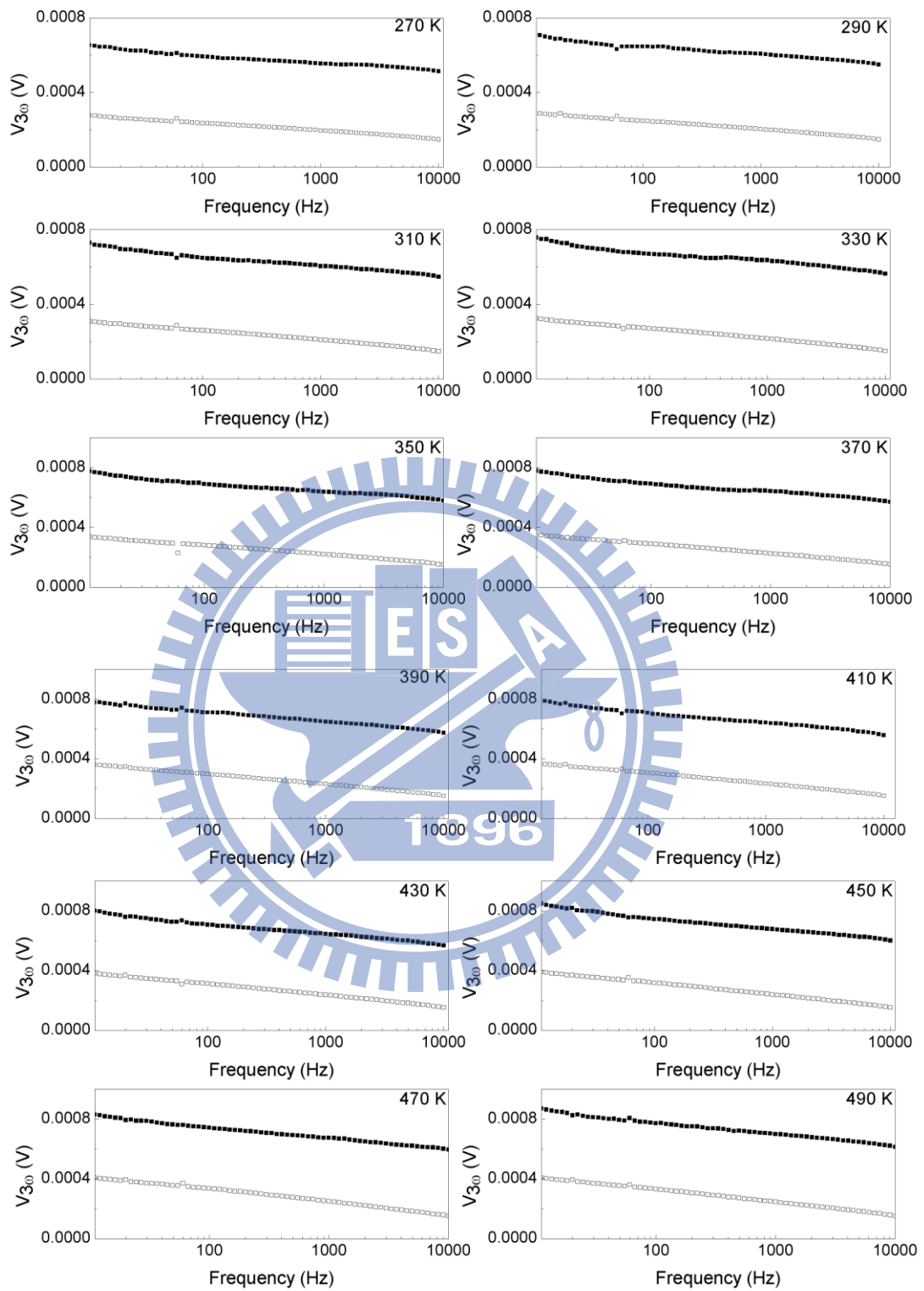


圖 B.1 厚度 280 nm 之碲化鉛薄膜 sample1 量測數據

厚度 280 nm sample2(計算時，所取頻率範圍為 100-2000Hz)：





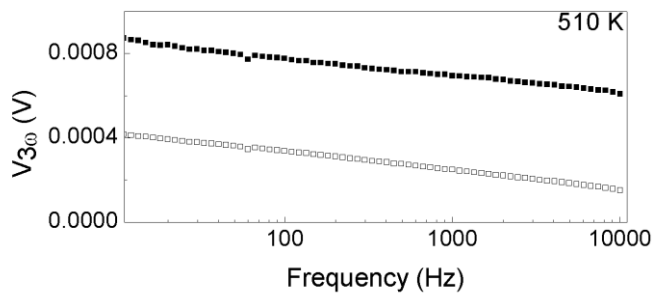
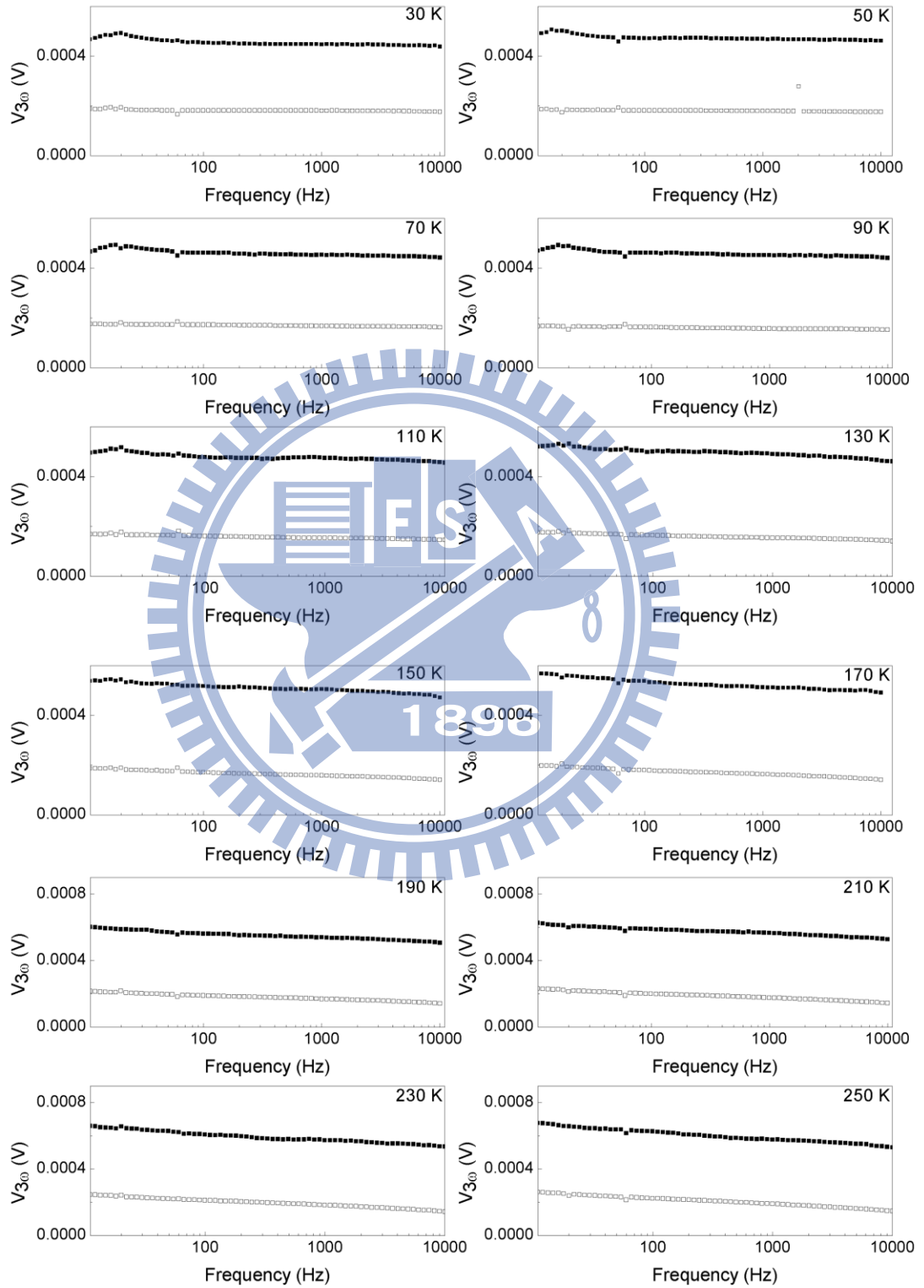
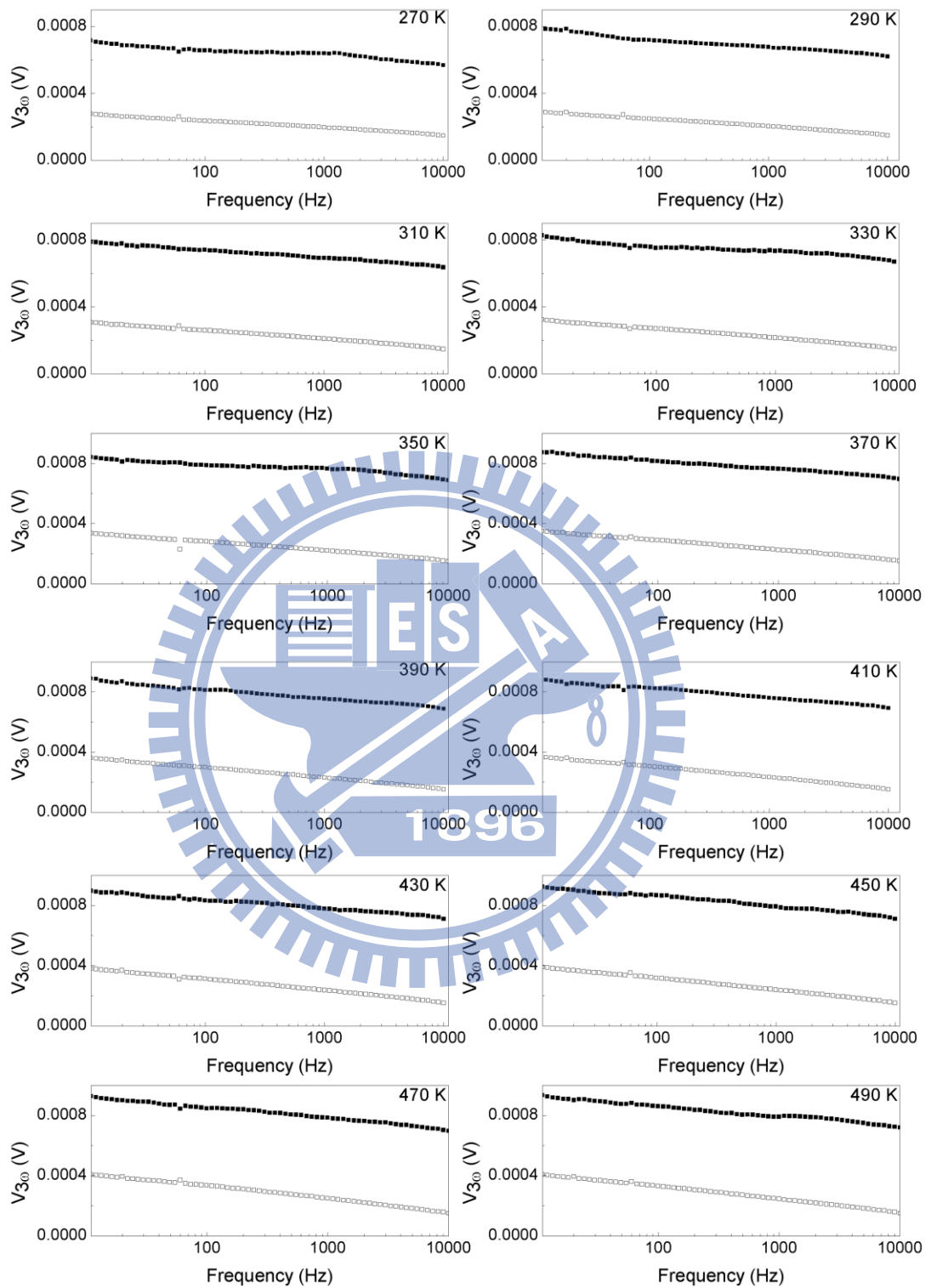


圖 B.2 厚度 280 nm 之碲化鉛薄膜 sample2 量測數據



厚度 280 nm sample3(計算時，所取頻率範圍為 100-2000Hz)：





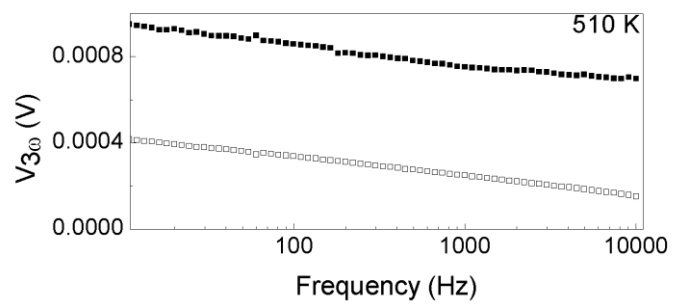
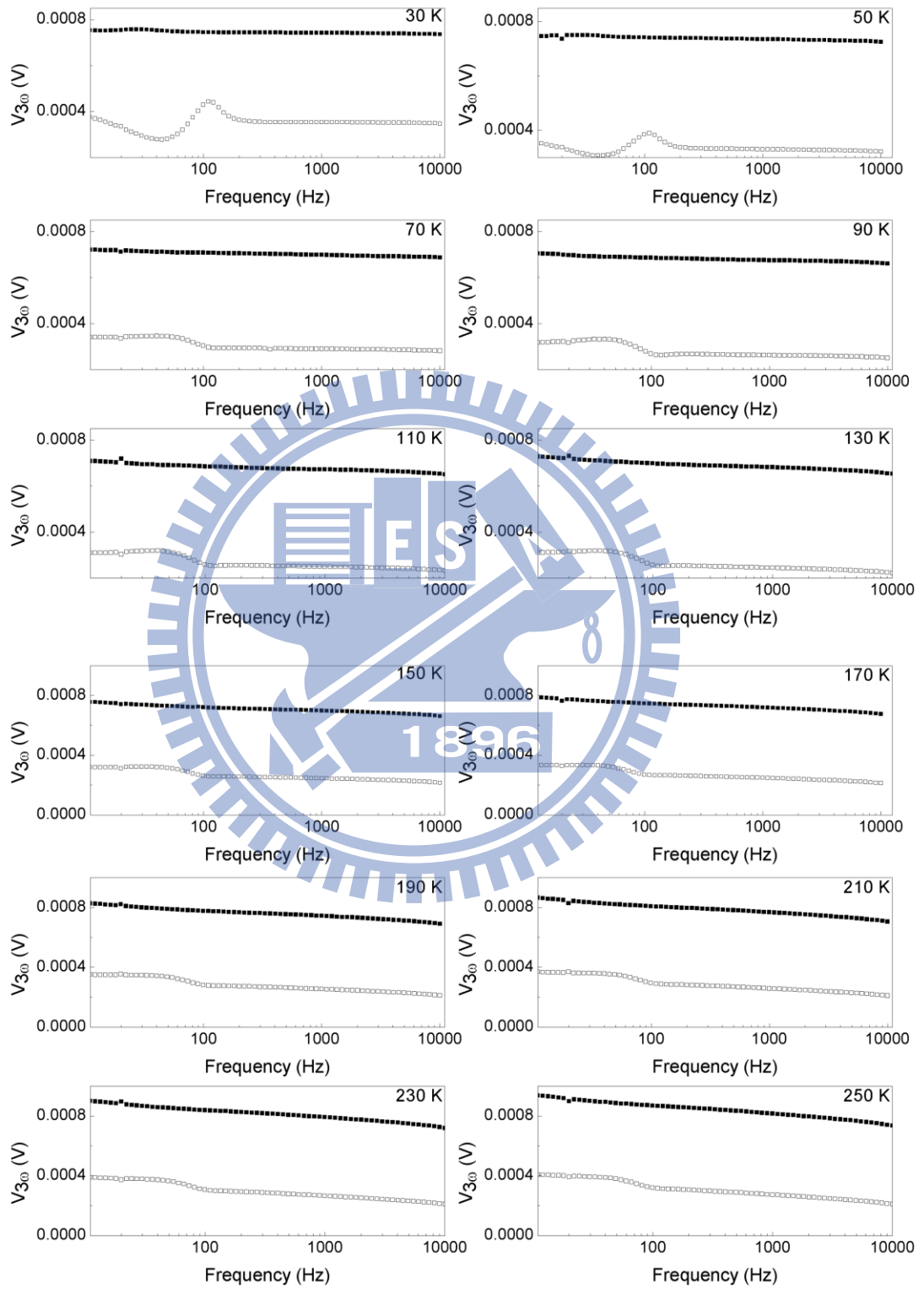
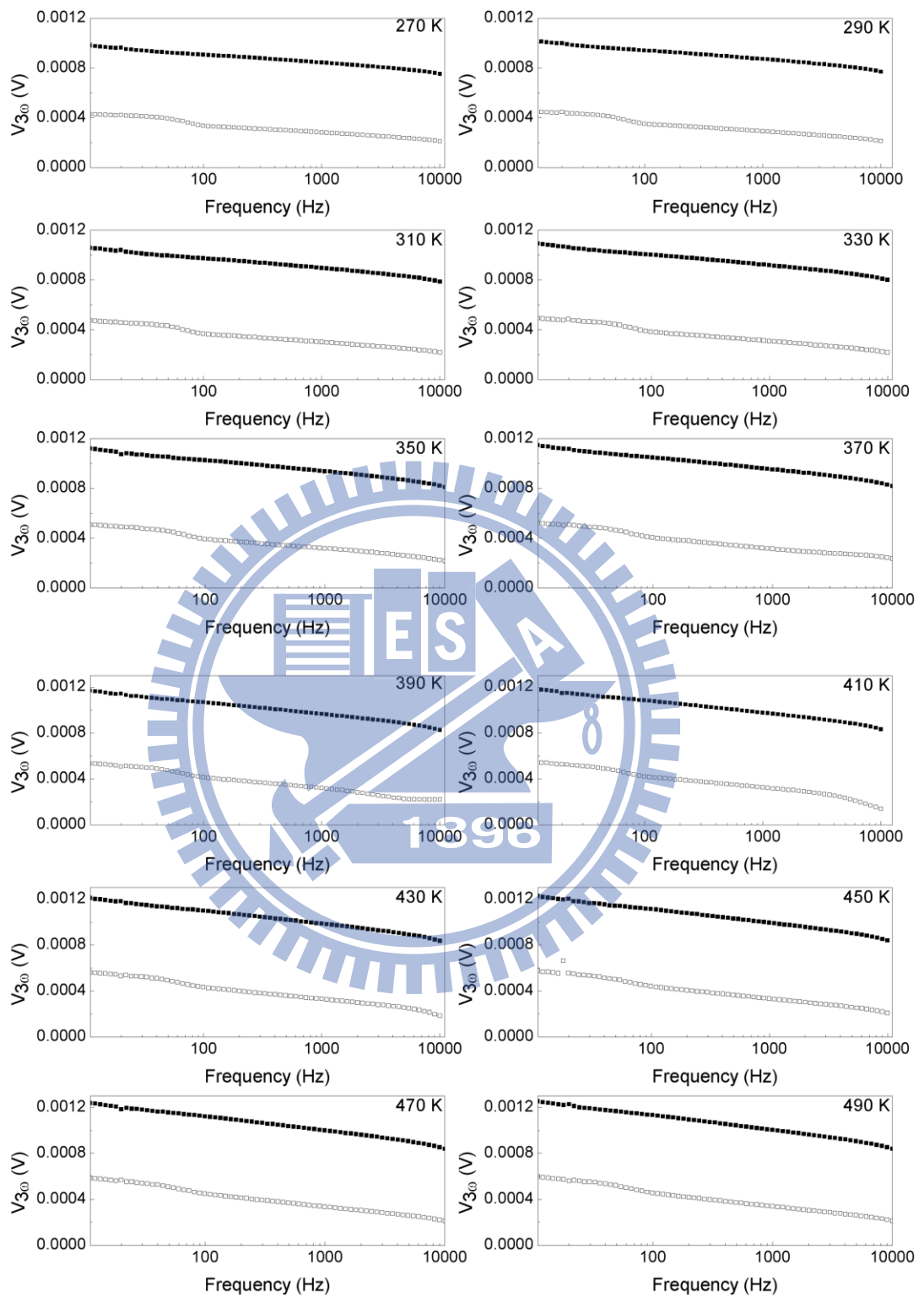


圖 B.3 厚度 280 nm 之碲化鉛薄膜 sample3 量測數據



厚度 460 nm sample1(計算時，所取頻率範圍為 200-2000Hz)：





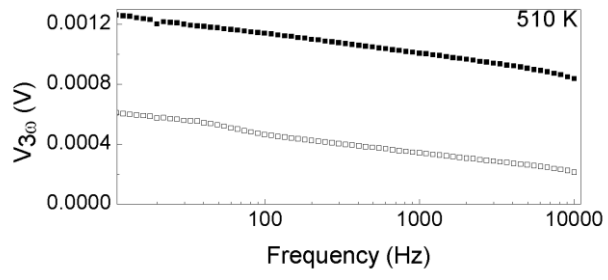
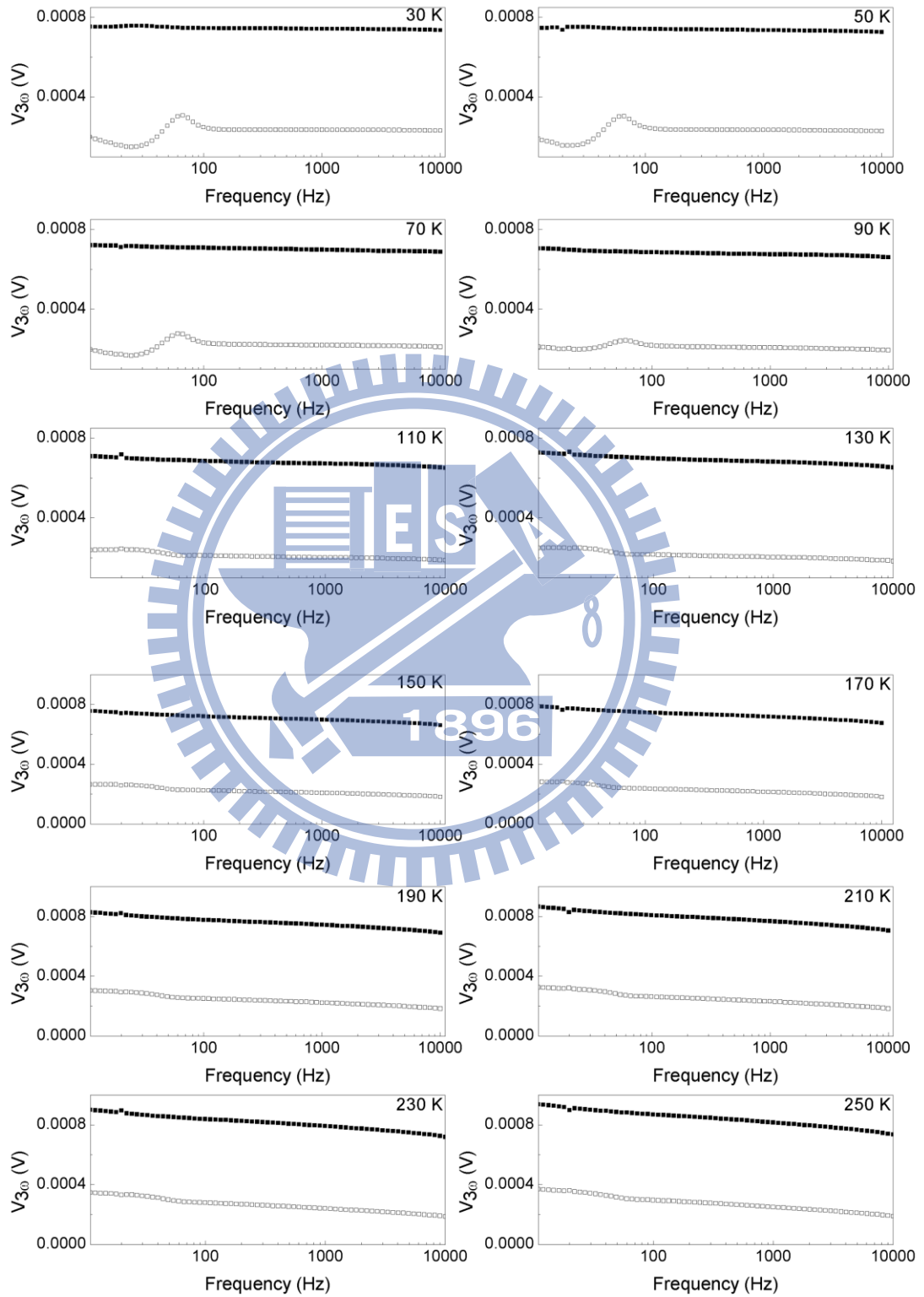
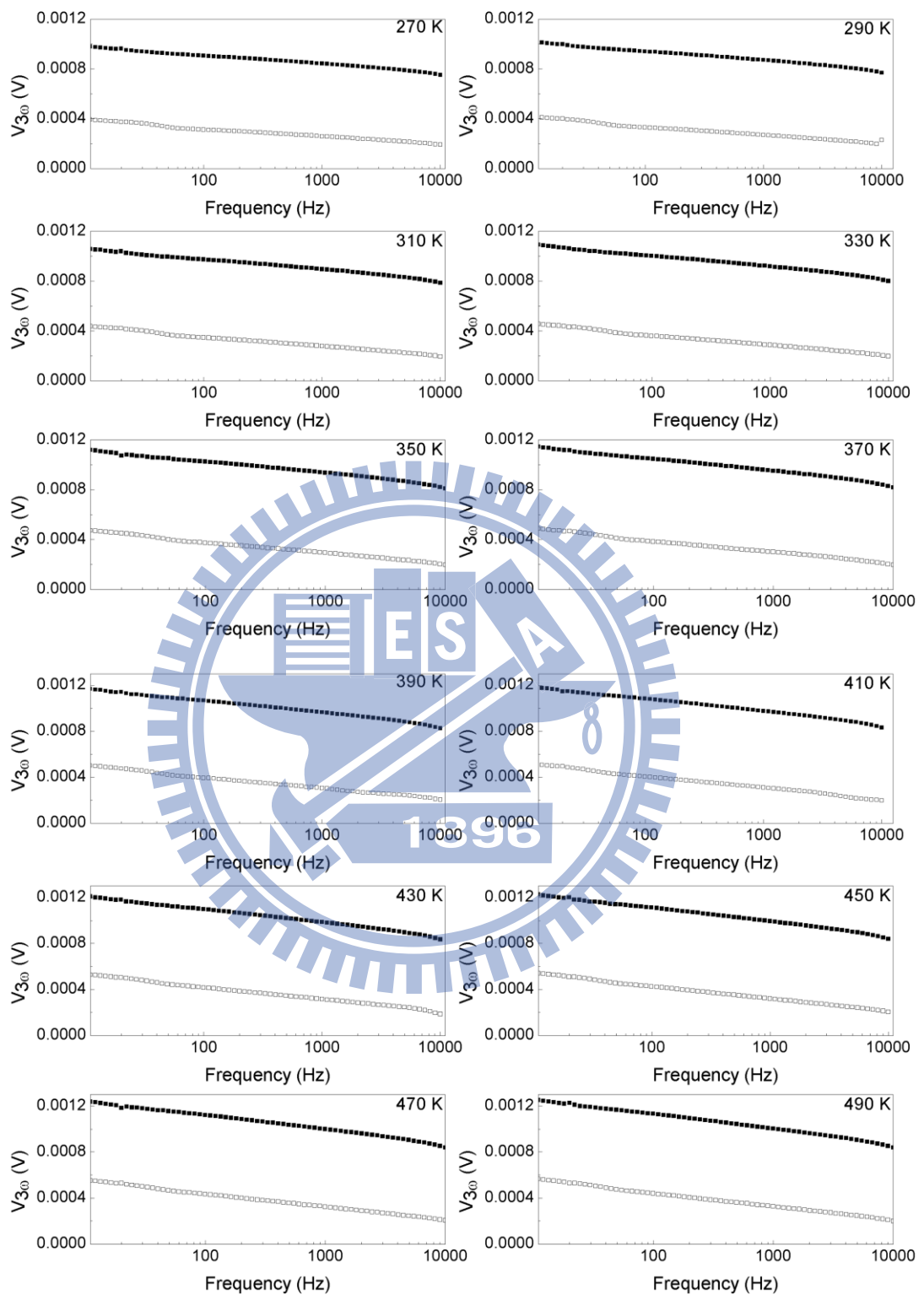


圖 B.4 厚度 460 nm 之碲化鉛薄膜 sample1 量測數據



厚度 460 nm sample2(計算時，所取頻率範圍為 200-2000Hz)：





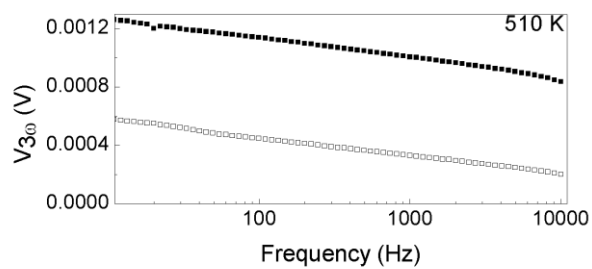
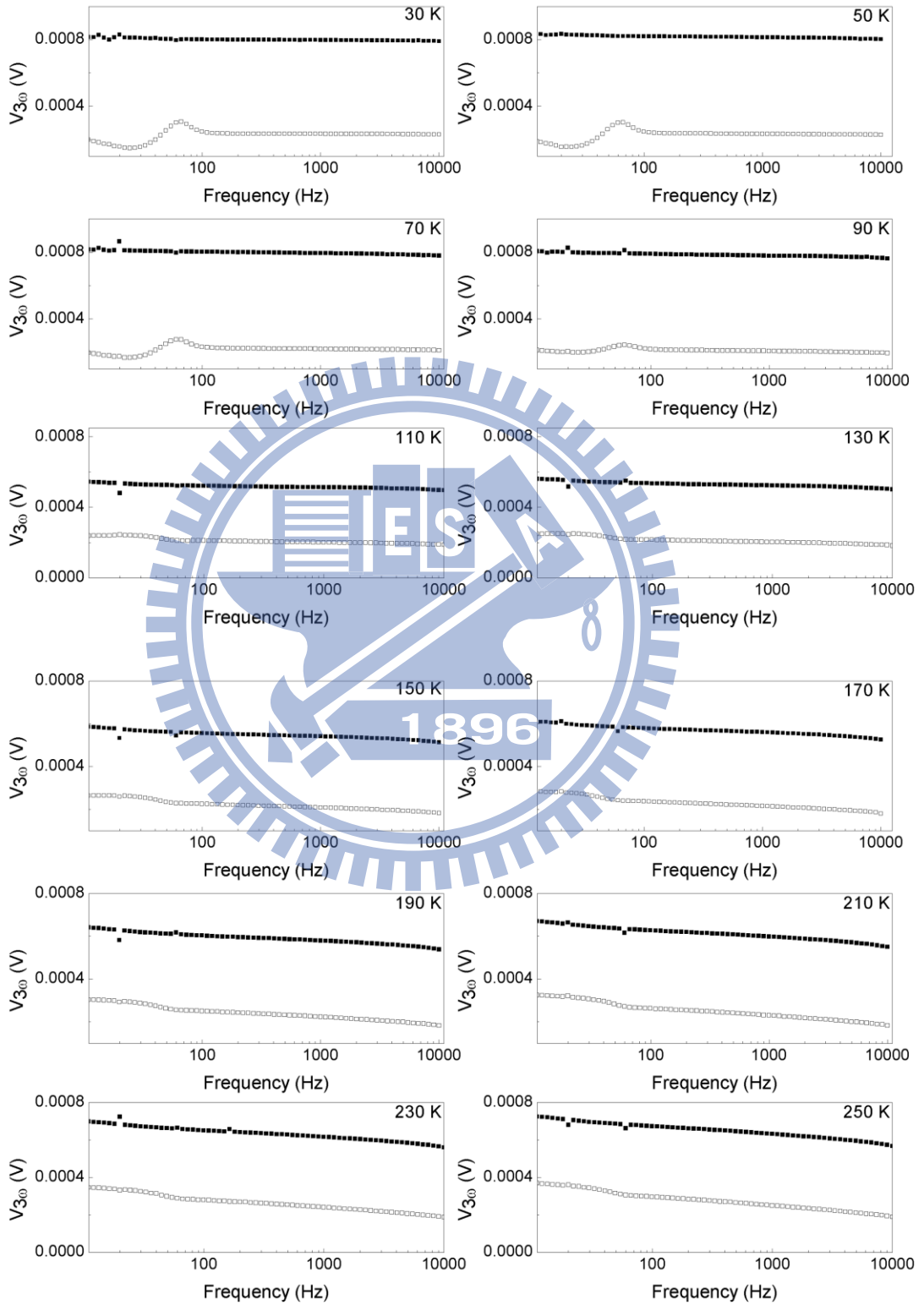
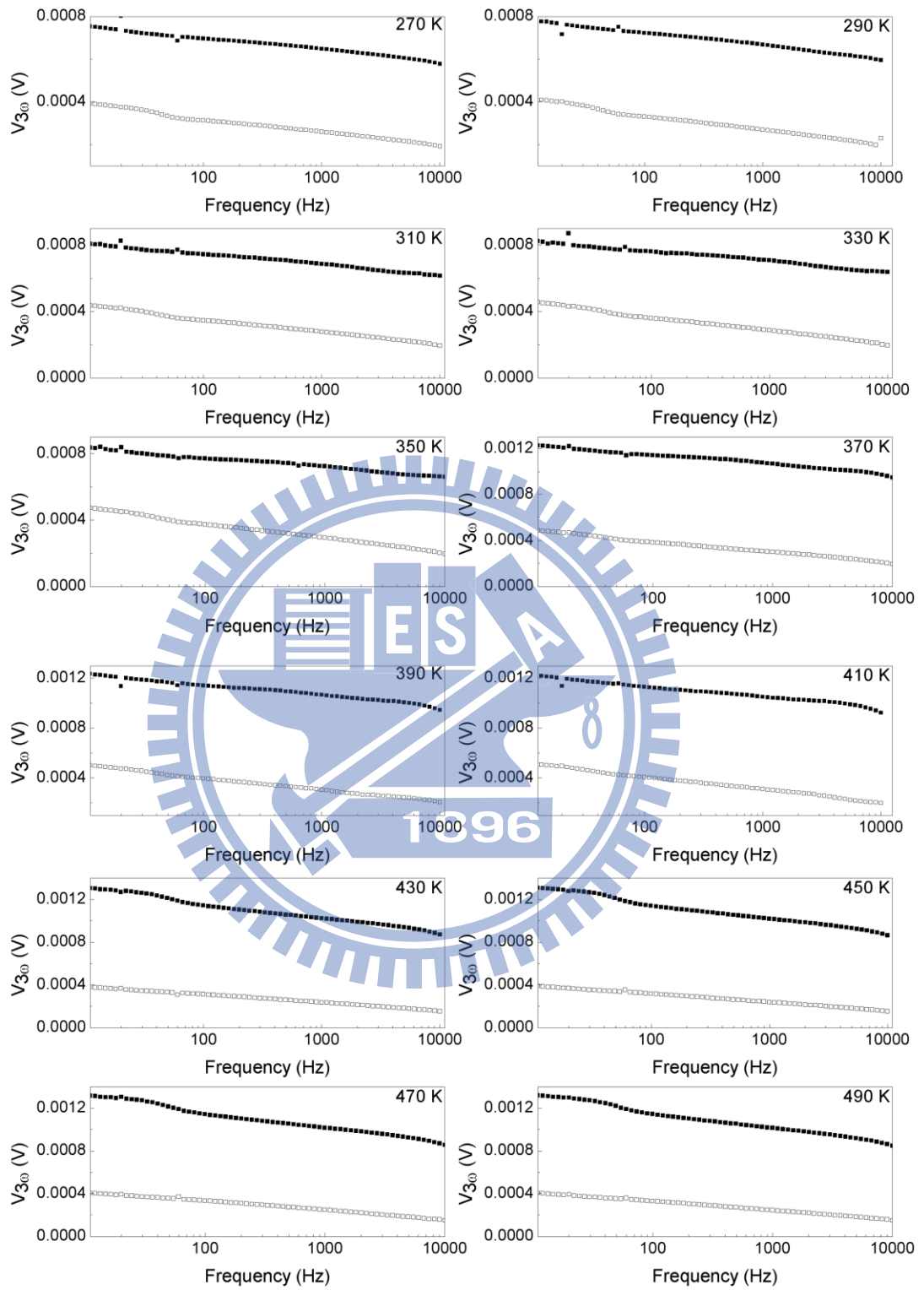


圖 B.5 厚度 460 nm 之碲化鉛薄膜 sample2 量測數據



厚度 460 nm sample3(計算時，所取頻率範圍為 200-2000Hz)：





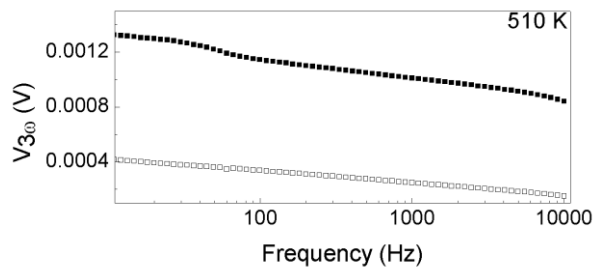
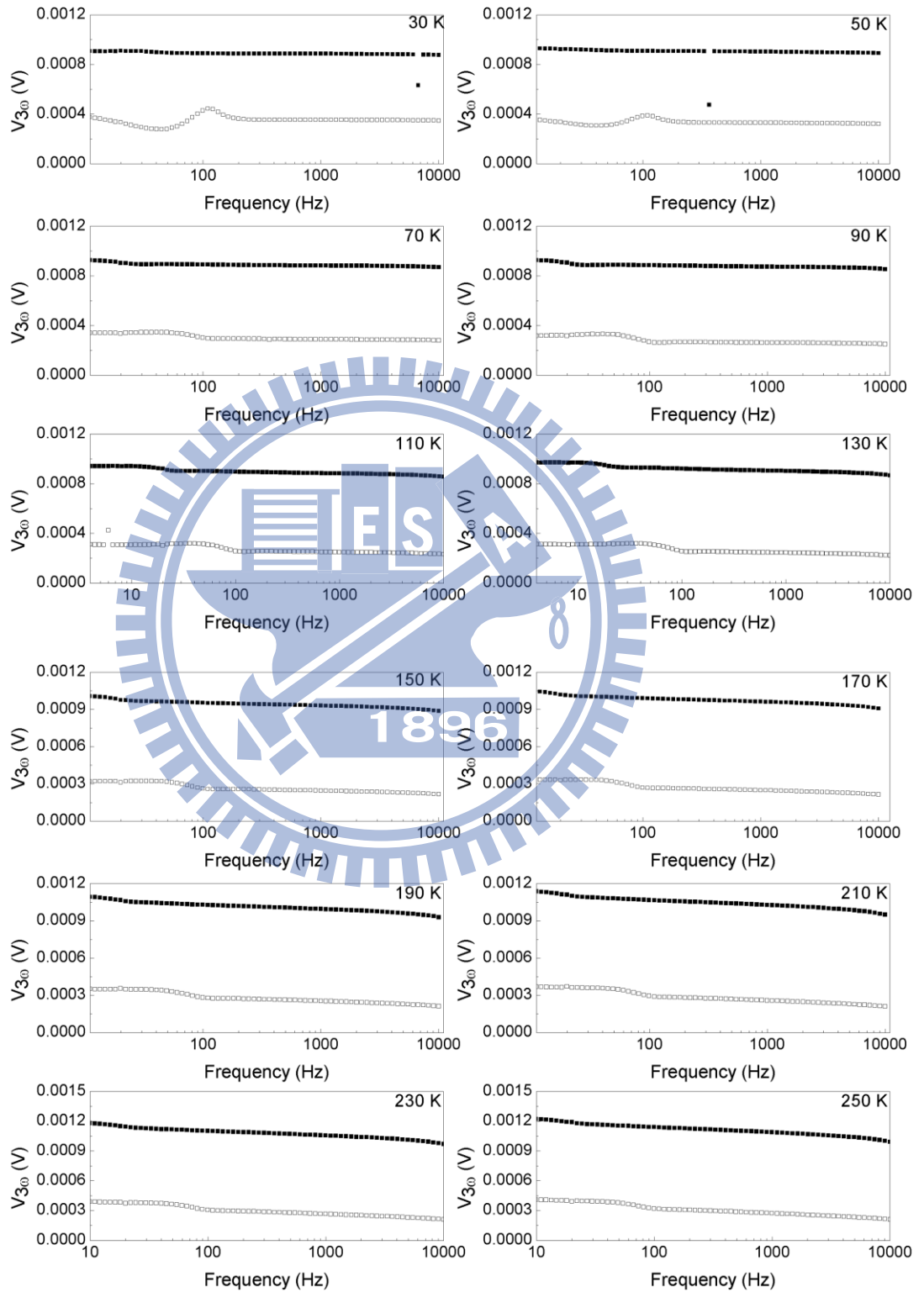
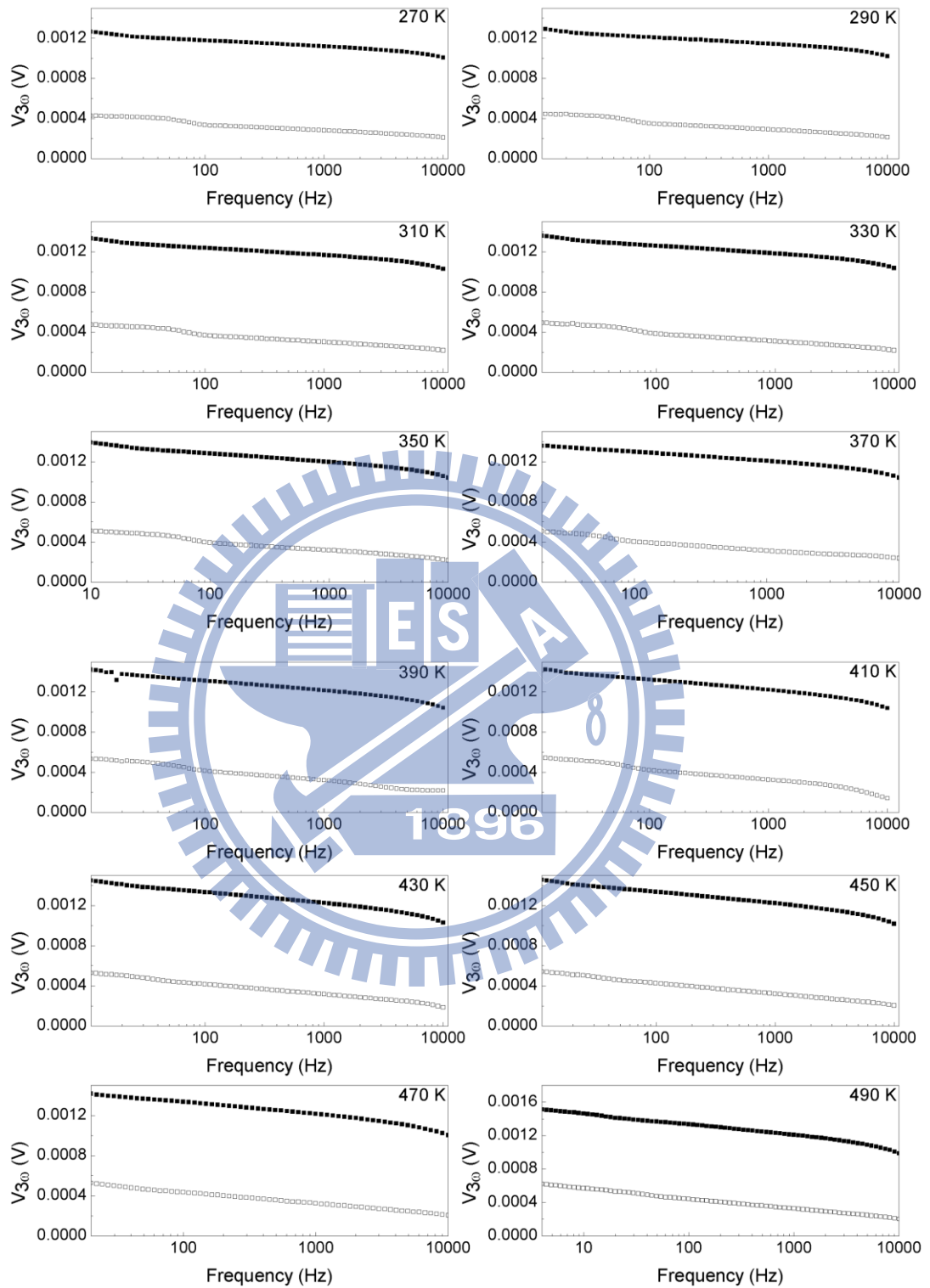


圖 B.6 厚度 460 nm 之碲化鉛薄膜 sample3 量測數據



厚度 680 nm sample2(計算時，所取頻率範圍為 100-1000Hz)：





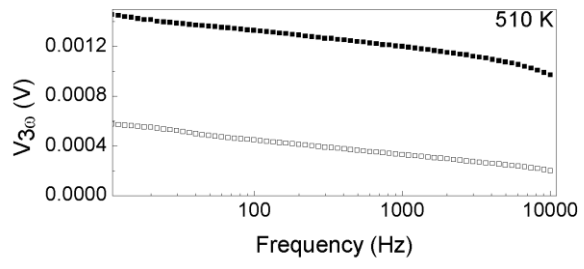
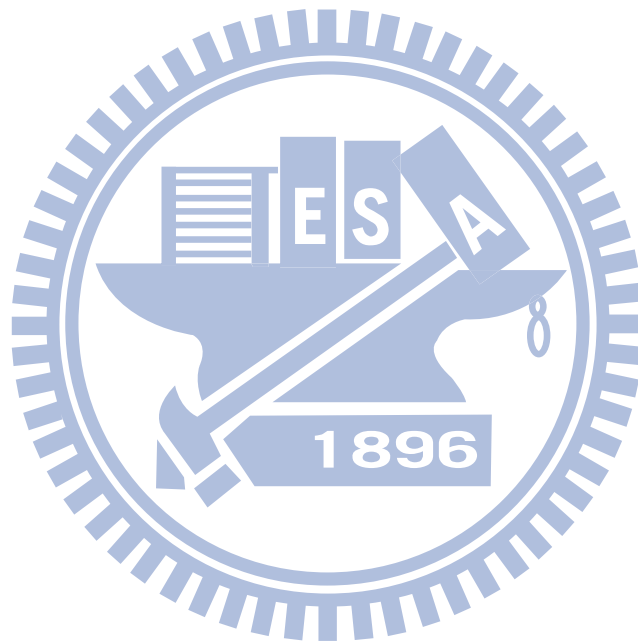
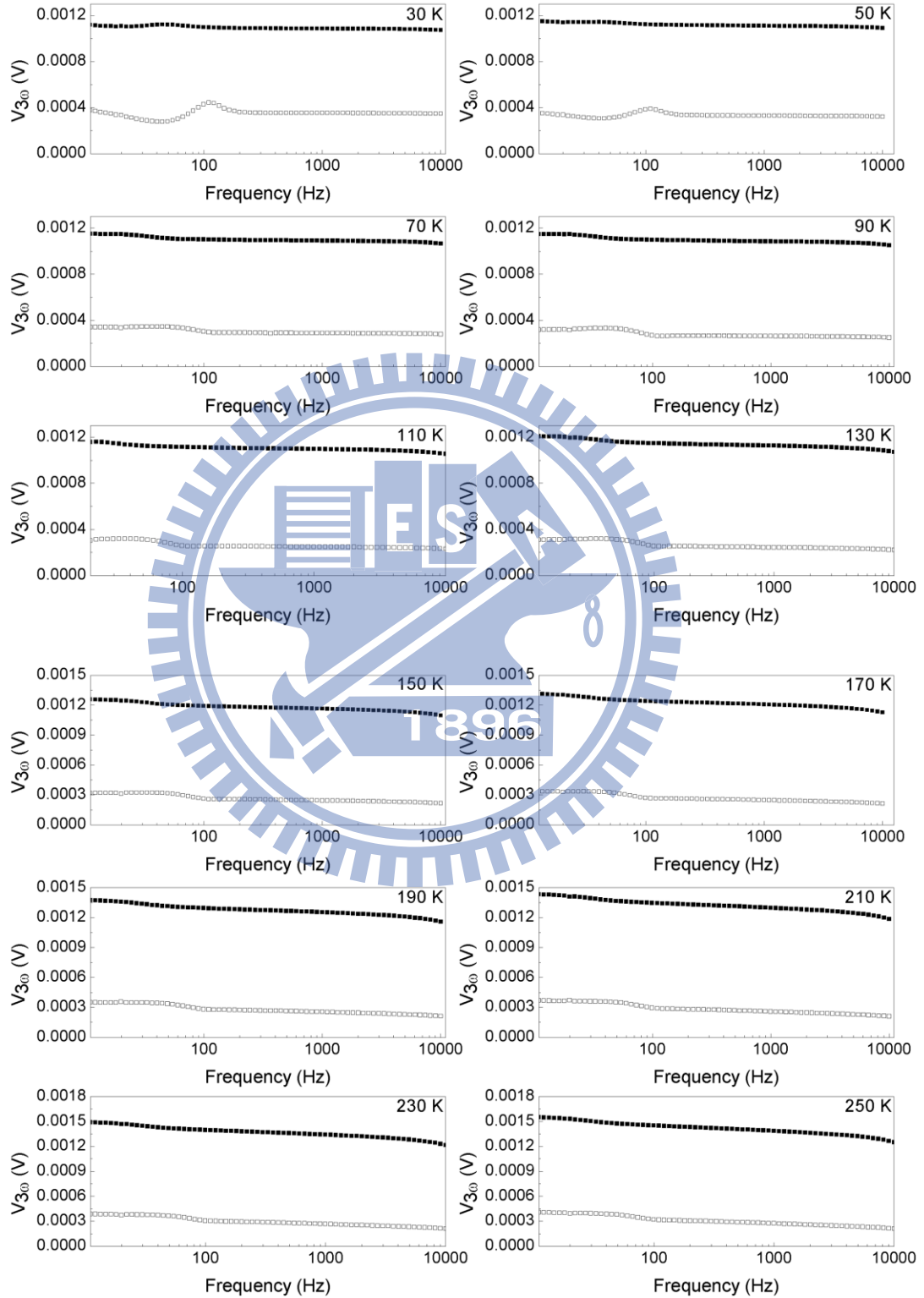
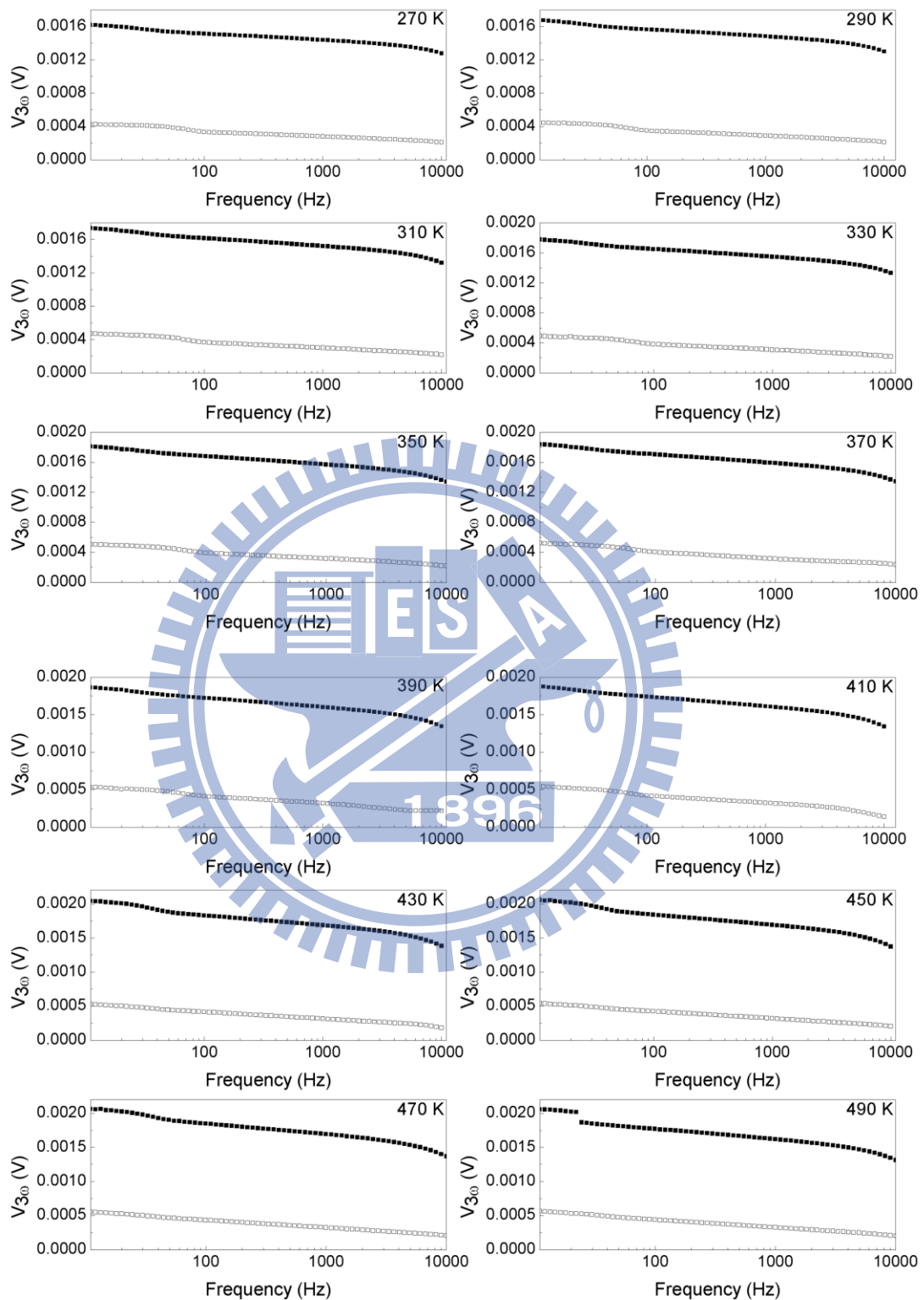


圖 B.7 厚度 680 nm 之碲化鉛薄膜 sample2 量測數據



厚度 680 nm sample3(計算時，所取頻率範圍為 100-1000Hz)：





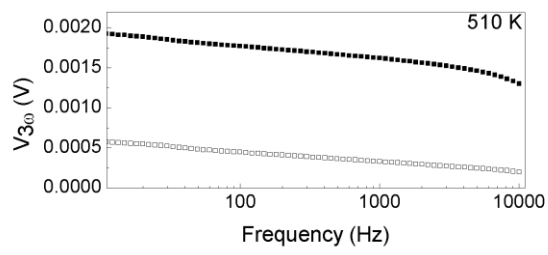


圖 B.8 厚度 680 nm 之碲化鉛薄膜 sample3 量測數據

