

國 立 交 通 大 學

應用化學系博士班

博 士 論 文

介觀下熱物理之單根高電阻三硒化二銻

奈米線之量測方法與探討

Mesoscopic thermophysical Measurment of single Sb₂Se₃ nanowire
with high resistivity



研 究 生：柯廷育

指導教授：孫建文 教授

中 華 民 國 一 百 零 二 年 十 一 月

介觀下熱物理之單根高電阻三硒化二銻

奈米線之量測方法與探討

Mesoscopic thermophysical Measurment of single Sb₂Se₃ nanowire
with high resistivity

研究 生：柯廷育

Student : Ting-Yu Ko.

指導 教授：孫建文

Advisor : Kien-Wen Sun

國 立 交 通 大 學
應 用 化 學 系 博 士 班
博 士 論 文

A Thesis Submitted to Ph.D Program, Department of Applied Chemistry
College of Science National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Doctor of Philosophy
In

Applied Chemistry
November 2013
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 一 百 零 二 年 十 一 月

摘要

本論文研究為各別對單根三硒化二銻奈米線(Sb_2Se_3 nanowire)做三種物性量測。其分別為：(1) 光與電的量測部份(Optic-Electric)、(2) 熱與電的部份(Thermal-Electric)：求取席貝克系數(Seebeck coefficient)及最後 (3) 單根熱導率(Thermo-conductivity) 量測部份。

(1) 光與電的量測部份(Optic-Electric)：利用顯微之動態掃描光電流技術(Dynamic Scanning Photocurrent Microscopy – SPCM)；實驗上照光後，發現單根奈米線光電流的反應表現出暫態(transient)的電流峰值(current spike)特性，我們解釋其為單根三硒化二銻之熱釋電新現象(Pyroelectric effect)。透過 Chynoweth 方法，成功求出單根 Sb_2Se_3 奈米線熱釋電係數為 $\alpha = 60.09 \mu\text{c}/m^2\text{k}$ 。由於 Sb_2Se_3 奈米線屬於非鐵電物質(Non-Ferroelectric)，但卻表現出高的熱釋電係數。推論因為照光缺陷(defect)的產生，造成材料空間電荷(space charge)，進而產生熱釋電效應。

(2) 透過半導體技術，我們製作量測單根奈米線席貝克之熱電量測元件(TEP)。並對 Sb_2Se_3 奈米線量取三組配適(fitting)後之關係式做處理後，求得單根席貝克係數(Seebeck coefficient)，其值約為 $661.1(\mu\text{V}/\text{k})$ ；並為正型(positive)席貝克係數。在觀察席貝克係數與偏壓關係的實驗裡，由於奈米線擁有電性上高阻值的特性，我們相信在偏壓下的席貝克係數不適用 Mott Formula，推測聲子拖曳效應(phonon drag effect)是影響其值主要的關鍵。

(3) 成功製做好懸空之量測熱導率的元件。並由懸空之感測薄膜與加熱薄膜上溫度上的變化對通入焦耳熱瓦數之關係，我們推出單根 Sb_2Se_3 奈米線熱導率，求得之單根 Sb_2Se_3 奈米線熱導 $G_s = 1.522 \times 10^{-9} \text{W/K}$; $k_s = G_b L / A = 0.0172 \text{W/m}\cdot\text{K}$

關鍵字：熱釋電效應、席貝克係數、熱導率、懸空熱導量測元件、奈米線、三硒化二銻

Abstract

The works presented in this thesis focus on measurements on three kinds of physical properties from single antimony triselenide(Sb_2Se_3) nanowires. The content is divided into three parts :(1)optoelectrical measurements, (2)thermal-electric :Seebeck coefficient measurements, and (3)thermoconductivity measurements.

Part one :

A dynamic scanning photocurrent microscopy (SPCM) technique was applied to Sb_2Se_3 single nanowires. In this experiment, an electrical transient was observed for the first time when the single nanowires were illuminated laser pulses. It was considered as a new phenomenon from the pyroelectric effect uncovered in single Sb_2Se_3 nanowires. By using the Chynoweth method, we were able to successfully retrieve the pyroelectric coefficient $\alpha = 60.09 \mu C/m^2k$ of a single nanowire. Although the Sb_2Se_3 nanowire is classified as non-ferroelectric materials, but it exhibit a high pyroelectric coefficient. Therefore, we believe that the pyroelectric transient observed in the single nanowires is due to the defects produced under optical excitation which result to space charges generated in nanowires.

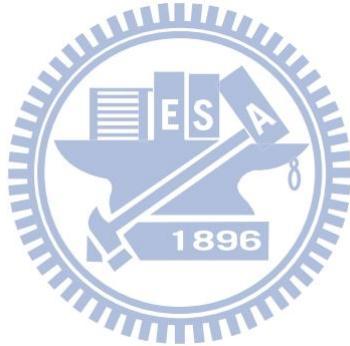
Part two :

Through the semiconductor manufacturing processes, a micro-device was fabricated to measure the Seebeck coefficient of single Sb_2Se_3 nanowires. A Seebeck coefficient of $661.1(\mu V/k)$ was obtained by data fitting and processing. The measured thermopower with a positive value indicates that the thermal transport is dominated by holes. In addition, we also observed increase in Seebeck coefficients when the bias voltage was increased. Due to the high resistivity of the Sb_2Se_3 nanowires, we believe that this phenomenon can only be interpreted by the phonon drag effect, but not by the Mott formula.

Part three :

In order to measure the thermal conductivity of single nanowires, micro-devices consisted of two adjacent suspended silicon nitride membranes were fabricated. A single Sb_2Se_3 nanowire was carefully placed on the device to bridge the two membranes. By accurately determining the relationship of temperature difference on each heating/sensing suspension membranes with the joule heating, we successfully deduced a thermal conductivity value of

$$G_s = 1.522 \times 10^{-9} W / K \text{ or } k_s = G_b L / A = 0.0172 W / m \cdot K$$



Key Word : Pyroelectric effect · Seebeck coefficient · Thermoconductivity · Suspension thermal MEMS device · nanowire · Sb_2Se_3

誌謝

時間匆匆不知不覺過的真快，回想一路實驗過去的我，在研究的路途中更是成長了不少、學到不少，更受到許多人的照顧、幫助。不管是在儀器的架設，課業的學習上，心中真是五味雜陳，點滴在心頭。

最重要的，要先好好感謝我的指導教授：孫建文老師。從一路碩班跟老師到博班。學習上總是給了我很多的自由度與發揮性，並適時會給予正確方向的指導，我很喜歡這樣的學習方式，讓我能朝自己想達到的實驗目標前進；有時常覺得自己實驗緩慢或沒特別進展交出很好的成績單，是我特別對老師感到不好意思的，但老師總能給予方向與包容，幫助學生，是我永遠感恩的。成為老師的學生，我相信自己成長不少。誠心祝福老師：健康、快樂、工作順心成功 !!

感謝孫允武、呂明璋、廖建能、林國瑞教授們，百忙抽空前來擔任口試委員，提供許多新的思維，讓論文更驅完美與完整。

感謝奈米科技中心的同仁，一起打拼為實驗機台能保持最佳狀態。翊筑就像大姐一般的照顧我們實驗室，幫忙許多行政的問題。豐富的生活經驗或出國分享，讓實驗室多了很多精彩。特別最重要的，要感謝良箴學姐教導許多儀器量測上的指導。沒有學姐耐心與熱誠的教導，我相信我論文是難已達到目標的；真的感謝學姐許多，謝謝 !!，相信妳一定能夠成為未來學術界的好老師。也謝謝武達、怡娟、良一、仁芳，一起創造工作上的快樂生活。

感謝實驗室上的一起的伙伴：昭凱，積極認真都是我們佩服的！也非常照顧學弟妹，很有學長的風範，擔當。相信博班有你的加入，實驗室會更加完善。感謝昱麟，讓我感覺就是甚麼都能懂，非常的利害。不管是課業上或生活上的小東西都能把玩於鼓掌之間或說出其一番道理，也教我很多重要的東西。感謝政元，有你博班的加入，讓實驗室實驗的方向多了很多有趣與活絡，你的認真與專業，讓我覺得非常利害與學習的。感謝過去畢業的許多學弟妹們：子漢、建宏、柏帆、晟嘉、依純、痞子、文駿、靜宜、宇涵、孟勳、詩翔、新欽、俊暉、志昇、允中、

學亨，豐富了我的博士生涯。也要感謝近期與我要一起畢業的學弟妹們：沛叡，一個充滿活力的小子，樂於助人及提供意見，讓我非常佩服，也讓實驗室充滿歡樂。志恆，讓你跟我在熱電受苦兩年，雖然常抱怨，但能感到你對題目上的認真，讓我非常開心。銘弘，淡江的學弟，特感到親切，也滿喜歡與你討論物理，找到知音。感謝新進的學弟妹們：哲偉、佩儒、依蓉、琬瑜。雖然認識不深，但感覺實驗室有你們熱鬧了起來，希望未來你們研究順利。

還有，我真的要好好謝謝我的阿姨；明麗阿姨，一直感覺我是個很幸運的人，一路有人大大的幫助，讓我在研究上能順利的完成。

最後，最大的感謝，要給我的家人。辛苦的老媽，最支持我的，總是以我做最大的驕傲。妳也常常說：“我和妹妹是你一生最後才真實擁有的”。雖然生活上，我常常不善表達自己的感覺和想法，很多的感謝也不是三言兩語能所倒盡。但真的希望往後日子，妳要開開心心、注意健康。不用再操心生活瑣事！媽媽謝謝妳。還有老爸，你的堅強、你的教導觀念，每天都深深印在我的腦中，真的謝謝!!，希望我能成為你的驕傲。特別在此，我也要感謝我的女朋友：佩怡。博三能遇到妳是我最開心的幸福，許多事一起成長與幫助，讓我真實認真地過每一天。希望就如博班一個階段的完成，未來還有很多需要一起去長大的，謝謝妳。也祝福我遇到，幫助我的

永遠

健康 / 快樂

廷育

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VII
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XII
第一章 序論	1
1.1 簡介及熱電效應	1
1.2 热電效應.....	2
1.2.1 席貝克效應(Seebeck effect)	2
1.2.2 帕爾帖效應(Peltier effect)	4
1.2.3 湯姆森效應(Thomson effect)	5
1.2.4 热電優值(Thermoelectric Figure-of-Merit)	6
1.2.5 热導率及韋得曼-法朗茲定律(Wiedemann-Franz law).....	7
1.3.1 現今增強热電優值 ZT 之方法 - 降低热導.....	8
1.3.2 現今增強热電優值 ZT 之方法 - 改善热电动力.....	10
1.4 热释电效應(PYROELECTRIC EFFECT)	12
1.4.1 量測热释电係數(Pyroelectric coefficient)之方法	15
第二章 低維度之聲子傳輸理論及量測材料	18
2.1.1 热傳導的經典(CLASSICAL)理論	18
2.1.1 聲子热傳導之量子傳輸物理(29).....	19
2.2 相關 Sb ₂ Se ₃ 特性與奈米線結構.....	20

2.3 使用材料製作簡介.....	22
-------------------	----

第三章 製程懸空之微加熱元件量測平台與各實驗原理架設 26

3.1 主題(一) Sb ₂ Se ₃ 光-電效應之熱釋電量測架設	26
3.2 主題(二) Sb ₂ Se ₃ 熱電效應之席貝克系數(SEEBECK COEFFICIENT)量測架設.....	27
3.2.1 鎖相放大器(Lock-in-Amplifier)的原理及其四點量測量電阻.....	27
3.2.2 對高電阻 Sb ₂ Se ₃ 奈米線席貝克量測架設.....	29
3.3 主題(三)：Sb ₂ Se ₃ 熱導率量測之懸空微元件量測平台製作	33
3.3.1 設計與微元件之半導體製程	33
3.3.2 奈米線之放置	39

第四章 結果與討論 43

4.1 主題(一)單根奈米線光與電的量測部份(OPTIC-ELECTRIC)	43
4.1.1 單根奈米線之光電流與光譜響應度(Spectrum responsitivity).....	43
4.1.2 單根奈米線熱釋電之發現(Pyroelectric effect)	47
4.1.3 單根奈米線熱釋電系數(Pyroelectric coefficient)之推估(58)	50
4.1.4 造成熱釋電之可能原因.....	52
4.2 主題(二)單根奈米線熱與電的量測部份(THERMAL-ELECTRIC)	54
4.2.1 求取席貝克係數方法技巧.....	54
4.2.2 量測席貝克係數(Seebeck coefficient)之($\frac{W}{\Omega} \times \frac{\Omega}{K}$) 部份	57
4.2.3 量測高阻席貝克係數(Seebeck coefficient)之($\frac{V}{W}$) 部份.....	61
4.2.4 最後單根奈米線席貝克係數的結果與偏壓下之特性.....	65
4.3 主題(三)單根奈米線熱導率量測部份(THERMO-CONDUCTIVITY).....	69
4.3.1 奈米線熱導率量測技術說明(64).....	69
4.3.2 單根奈米線熱導率量測與三種樣品特性比較	73

第五章 總結 85

5.1 各研究主題結論整理	85
5.1.1 主題(一)單根奈米線光與電的量測部份(Optic-Electric)	85
5.1.2 主題(二)單根奈米線熱與電的量測部份(Thermal-Electric).....	86
5.1.3 主題(三)單根奈米線熱導率量測部份(Thermo-conductivity)	86
5.2 未來展望	87
參考文獻.....	90



圖目錄

圖 1-1 溫差下載子傳遞示意圖	3
圖 1-2 熱電偶結構圖	4
圖 1-3 帕爾帖效應表示圖	5
圖 1-4 S 、 σ ， K 在絕緣體，金屬與半導體間的關係圖	7
圖 1-5 違反委韋得曼-法朗茲定律定律說明圖	8
圖 1-6 不同尺寸矽奈米線溫度對熱導率之關係圖	10
圖 1-7 聲子拖曳效應熱電動力理論計算印證圖	11
圖 1-8 費米能階接近能態密度峰值時，可預期增強的席貝克係數表示圖	12
圖 1-9 热釋電效應現象解說圖	14
圖 1-10 热釋電之物理關係示意圖	14
圖 1-11 靜態熱釋電係數量測法	17
圖 1-12 動態熱釋電係數量測法	17
圖 2-1 Sb_2Se_3 鏈狀構造圖(a)在(0 1 0)面和(b)在(0 0 1)面	21
圖 2-2 Sb_2Se_3 奈米柱資訊	22
圖 2-3 $Sb[Se_2P(OR)_3]$ 的結構圖	24
圖 2-4 热裂解合成之 Sb_2Se_3	24
圖 2-5 Sb_2Se_3 奈米柱的 FE-SEM 圖	25
圖 3-1 動態掃描光電流(SPCM)平台架設	27
圖 3-2 鎮相放大器運作說明	29
圖 3-3 四點鎮相放大器量測電阻率的設置方式	29
圖 3-4 量測席貝克 TEP 元件示意圖	31
圖 3-5 特殊放大器用於量測高電阻電壓之電路圖	32
圖 3-6 量測高阻抗之儀器架設示意圖	32
圖 3-7 製作懸空元件之 SEM 傾角照	35

圖 3-8 热導率量測之懸空元件製作流程	36
圖 3-9 不同製程方式下之懸空元件傾角照	37
圖 3-10 元件加熱線圈(heater coils)設計圖型	38
圖 3-11 AUTOCAD 設計之光罩圖.....	38
圖 3-12 OM 下挑移奈米線圖	40
圖 3-13 量測平台之構設概念與外觀圖.....	41
圖 3-14 热導率量測儀器連接圖	42
圖 3-15 陶瓷(Ceramic)基板打線，架設於機台示意圖	42
圖 4-1 488nm 雷射照射下電壓-電流圖	46
圖 4-2 不受光與受光雷射線性曲線配適(Linear curve fitting)圖	46
圖 4-3 奈米線光電流反應圖	47
圖 4-4 光學顯微鏡下雷射照射奈米線圖	47
圖 4-5 零偏壓下熱釋電流產生圖	49
圖 4-6 偏壓 0.3V 下之熱釋電流與光電流.....	49
圖 4-7 文獻 Chynoweth 對熱釋電觀察圖	50
圖 4-8 热釋電電流指數函數配適(fitting)圖.....	52
圖 4-9 I-V 遲滯(Hysteresis)量測圖	53
圖 4-10 有/無熱釋電時之電流光譜響應比較圖	54
圖 4-11 OM 下之 TEP 元件圖.....	56
圖 4-12 單根 Sb_2Se_3 奈米線於 TEP 元件之 SEM 圖	57
圖 4-13 內端(Inner)與外端(Outer)鎖相訊號對溫度圖	59
圖 4-14 內端(Inner)與外端(Outer)電阻變化量對溫度圖	60
圖 4-15 當焦耳熱下內端(Inner)與外端(Outer)訊號對溫度圖.....	61
圖 4-16 單根 Sb_2Se_3 奈米線的電壓-電流量測圖.....	63
圖 4-17 (a)SR570 電流前置放大器下 Sb_2Se_3 奈米線因熱產生之熱訊號 (b)鎖相放大	

器訊號對輸入瓦數做圖	64
圖 4-18 (a)大氣空氣熱電壓訊號與在真空下的比較 (b)改變加熱交流電正負 V_{pp} 下的熱電壓反應	65
圖 4-19 配適(fitting)後求得之單根席貝克係數(Seebeck coefficient)	68
圖 4-20 (a)導電度隨偏壓下變化 (b)席貝克熱電壓訊號在偏壓下有增強之反應圖	69
圖 4-21 懸空元件量測說明圖(64)	72
圖 4-22 懸空量測元件下之三種樣品 SEM 圖	75
圖 4-23 Sample-2 感測薄膜之 TCR 量測與配適圖	76
圖 4-24 Sample-2 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖	77
圖 4-25 Sample-2 加熱薄膜之 TCR 量測與配適圖	78
圖 4-26 感測薄膜與加熱薄膜上溫度上的變化對通入焦耳熱瓦數之做圖	79
圖 4-27 Sample-1 感測薄膜之 TCR 量測與配適圖	80
圖 4-28 Sample-1 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖	81
圖 4-29 Sample-3 感測薄膜之 TCR 量測與配適圖	82
圖 4-30 Sample-3 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖	83
圖 4-31 三種 Sample 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數比較圖	84
圖 5-1 各種材料於不同溫度下不同結構下的優值(69)	88
圖 5-2 STEG 外觀	89
圖 5-3 自行設計之太陽選擇吸收膜熱電微元件	89

表目錄

表 1-1 各熱釋電材料說明表.....	15
表 3-1 多種反應氣體對氮化矽的蝕刻率選擇比.....	38



第一章 序論

1.1 簡介及熱電效應

能源與環境在現今社會裡已成為當今最重要的話題與課題。而石化能源自工業革命以來，成為人類最重要的能源來源。全球約 90% 热機能源產出來自於石油，而其中效率作用約在 30-40% 之間，使其每年約有 15 兆瓦(TW)能源在全球能源轉換過程中流失⁽¹⁾。在近十幾年來，日異精進之新興能源技術陸續開發，如風力、水力、太陽能、地熱等等。紛紛貢獻於世界能源需求。然而，這些技術並不全然能滿足應用於日常總總需求，如在小型機械上之供電或能穩定常時能源供給的電池。此時，微米尺度之能源捕獲技術成為目前發展的答案。隨著可持式能源在微小元件成長的需求下，促使新型的能源研究被開發或改善其效率提升。也因此，在新興能源技術領域裡，毫瓦(milliwatts)級能量擷取從光能、振動、熱、或生物上，種種新型式正被發展中，並應用於微米尺度工作元件上。

而在近期所有各種能源轉換型式中，直接上的熱轉電能型式(thermoelectric energy conversion)，被寄予研究上的日亦關⁽²⁻⁷⁾。熱電應用也早已用於致冷的電冰箱(refrigerators)或熱泵(heat pump)中，由於沒有過多的組裝零件或有害環境的有毒液體，使其成為非常可靠、簡單化之元件。延伸在許多應用如太空探勘器或火星探測車上之電源供應，藉由太空中之各種電磁波在熱電材料上產生之熱消退溫差，提供穩定的能量供給。或在致冷的應用上，可以溫控冷卻工業型半導體雷射之高溫、高階汽車裡座椅的溫控功能、更至日常生活裡可攜式固態型冷熱用小冰箱等等…。

然而，對今日更廣的材料應用可能性上，最重要的，是希望能做出高效率熱電能源發電器(thermoelectric power generator)。我們知道熱電特性需要溫度上的差異來生成電力，材料能輕易的轉換出能源從我們不需要的廢熱蒸氣裡或低發熱源中。其中幾個比較有趣的實例如從汽車排放之廢熱氣裡擷取電力⁽⁸⁾，提高汽車更

高的行駛里程。或是用在一些開發中國家靠燃煤或炭煮食或取暖的火爐，能加強火爐燃燒效率，並降低廢氣、溫室氣體的排放。更或熱電能也同樣可以藉由太陽產生，由陽光照射材料兩端產生之溫差，成為另一種發電型式之太陽能熱電轉換發電機(solar thermoelectric power generator-STEG)([9-12](#))。

在本章節裡，我將對熱電，熱導的基本特性、效應，材料性質做簡單的介紹。以及對當今之主流熱電材料，元件效率與低維度之熱傳導物理現象做近一步的說明。

1.2 热電效應

如同許多科學上重要的發現一般，熱電現象的了解是經過許多個別上的好奇，探索所得到的。在這些早期先驅者試圖瞭解熱能與電流之間是否有互相的關係。一開始最先窺探這些熱電問題的是湯姆森席貝克(Thomas Seebeck)於十九世紀初，描述熱電材料能把熱能轉換成電壓。而大約其後十年的西元 1834 年，法國物理學家，帕爾帖(Jean Charles Peltier)發現熱電的制冷現象(refrigeration)，一種從基本上完全相反於席貝克效應的物理現象。最後在十九世紀中期，愛爾蘭的威廉 - 湯姆森(William Thomson)試著統整完整熱電理論，藉由結合席貝克、帕爾帖觀察上的現象，湯姆森發現從各別席貝克系數、帕爾帖系數和自己的系數裡找出互相的數學關係。其後幾個小節，將介紹說明這些效應對熱電上的作用與貢獻，並影響著熱電優質係數(thermoelectric figure-of-merit ZT)。

1.2.1 席貝克效應(Seebeck effect)

考慮一有限柱狀傳導性的材料線，一端被加熱。溫度梯度恆跨整根線材，至使電荷載子(charge carriers)驅動從熱端移往冷端。在許多材料中，除了超導體低於臨界溫度 T_c 外，熵值(entropy)會藉由電荷載子在此傳遞與變化，載子會連續移

動至冷端，直至平衡態到達(圖 1-1)。隨著加大溫度梯度，越多的載子移向冷區，建立更大的電位能，也因此最大電動勢將取決於此材料的溶點(13)。

如果一溫度梯度存在於兩不同導體之接面間，兩導體互相串接，但其溫度為平行上的分佈時，將其會有一電位差的產生。這種電位差降即為 1821 年由湯姆森席貝克第一次發現的致電現象，而這種經由熱電偶(thermocouple)產生電的特性則稱為席貝克效應(Seebeck coefficient)。

$$S = \frac{V}{\Delta T} , \text{ (Equ:1-1)}$$

這種產生電壓大小相關於熱電偶兩邊溫差的能力，就是席貝克係數。而席貝克係數可為一種藉由單位電荷載子傳遞熵值的描述(14)。

一正常工作之熱電偶需要兩不同材料 A 與 B(圖 1-2)，形成成對 p 型/n 型(施體/受體)。p 型/n 型模組允許電子和電洞間或電洞與電子間的交換在接面 J1 及 J2 間，達成生電或制冷的效果，而正負號之席貝克係數決定於生成電流方向。如果 T_2 大於 T_1 溫度，而電流是順時針方向流動，則定義為正型(positive)席貝克係數，反之電流反向逆時為負型(negative)。經由實驗可以馬上決定出席貝克係數，當量取完橫跨 C 與 D 間電壓，與各接面處的溫度。

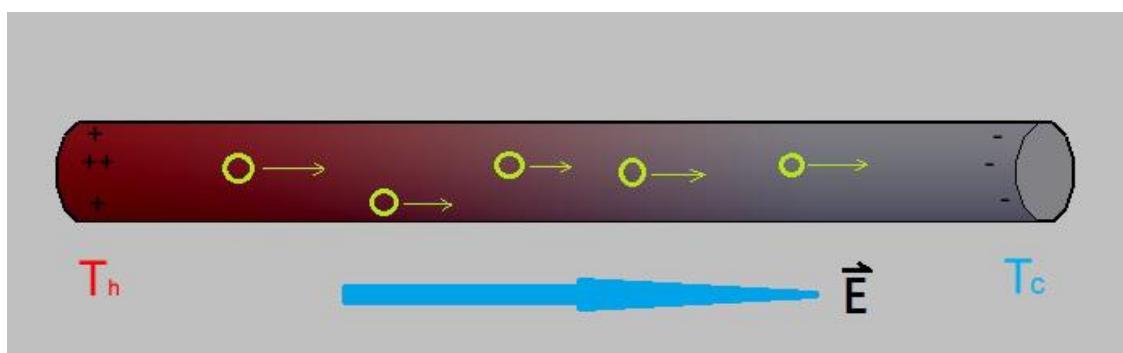


圖 1-1 溫差下載子傳遞示意圖

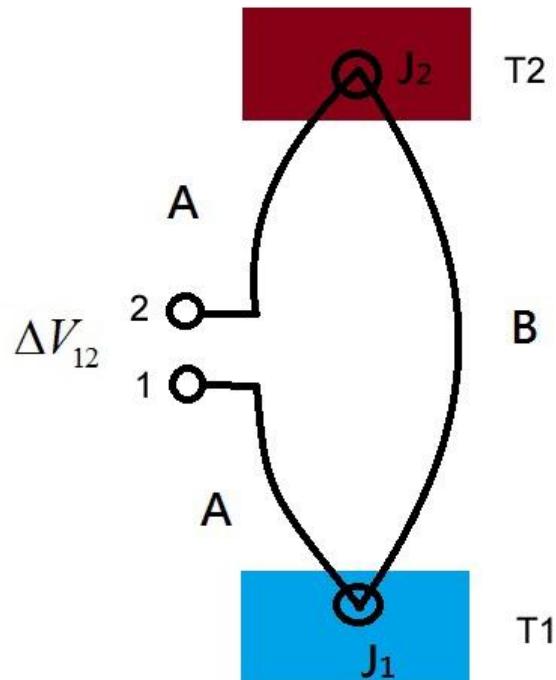


圖 1-2 热電偶結構圖

1.2.2 帕爾帖效應(Peltier effect)

帕爾帖效應是一種類比、類似於席貝克一般。不同於產生電壓於 C、D 兩端當維持 J_1 、 J_2 於不同溫度，帕爾帖效應使用電動勢(electromotive)驅動電流，就會造成加熱一接面與冷卻另一接面的效果(圖 1-3)。而此效應可以定量的描述經由帕爾帖係數(Peltier coefficient)。定義帕爾帖係數(π)為單位熱流(q)下供給的電流(I)。

$$\pi = \frac{I}{q} , \text{ (Equ:1-2)}$$

而帕爾帖係數的正負型取決於何者接面是被升溫或是被冷卻。於(圖 1-3)，施於

電流為順時鐘，如果 J_1 被冷卻而 J_2 被加溫，則為正型爾帖係數；反之為負型帕爾帖係數。

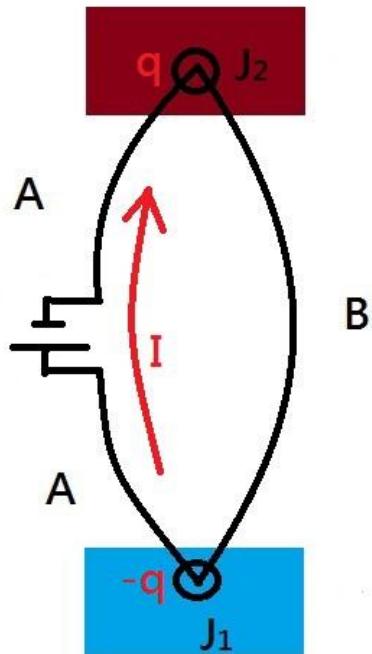


圖 1-3 帕爾帖效應表示圖

1.2.3 湯姆森效應(Thomson effect)

當我們檢視席貝克與帕爾帖發現的兩種熱電效應時，威廉 - 湯姆森指出了第三種的熱電效果：湯姆森效應描述在單一導體中，當有一溫度梯度，就會有一微小電流產生。其關係如下方程式(Equn:3)所列。

$$q = \beta I \Delta T , \text{ (Equn:3)}$$

其 q 為加熱熱流(rate of heating)， I 為電流， ΔT 為溫度變化， β 為湯姆森係數。

其此種關係會維持成立當溫度 ΔT 變化是微小時(13)。

威廉 - 湯姆森或稱凱爾文男爵(Lord Kelvin)，最終結合了三種熱電係數一起，稱為凱爾文關係式(Kelvin relationships)。如下之關係式描述了席貝克(Sebeck)、帕爾帖(Peltier)及湯姆森(Thomson)間的互相關連。

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} , \text{(Equ:1-4)}$$

$$\frac{dS_{ab}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T} , \text{(Equ:1-5)}$$

方程式 1-4 裡表示席貝克與帕爾帖係數間之關係，方程式 1-5 則為席貝克及湯姆森係數的關係。凱爾文關係式最後完整了所有熱電現象的理論。

1.2.4 热電優值(Thermoelectric Figure-of-Merit)

雖然席貝克、帕爾帖及湯姆森能描述很好的熱電物理說明，但它們缺乏整體比較材料的方法，或是說兩不同材料間熱電優劣比較的參數。那是由於沒有把各別材料裡本質電導率(electrical conductivity)，熱導率(thermal conductivity)加入考慮。於是熱電優值(Thermoelectric Figure-of Merit)就是一定義用於使用比較的無單位量值參數，如下方程式(Equn:1-6)所列。

$$ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{\kappa} \right) T , \text{(Equ:1-6)}$$

其 S 為席貝克係數， σ 為電導率(electrical conductivity)， κ 為熱導率(thermal conductivity)， T 為溫度。而通常我們用稱 $S^2 \sigma$ 項為熱電動力(thermoelectric power)。

就如同上面所述，熱電優值就是三種傳導係數的函數： S 席貝克係數， σ 電導率(electrical conductivity)及 κ 總熱導率(thermal conductivity)。熱電材料之效能及改善提升就是要透過這些參數。根據定義，要有好的熱電，即要有高的熱電動力($S^2 \sigma$)與低的總熱導率(κ)。然而，如(圖 1-4)，所有參數也同時是載子濃度(carrier concentration)的函數，造成彼此間會有抵換關係。材料的席貝克係數會隨著電導率增加而減小，所以單純追求增加載子濃度並無法得到理想最高的熱電動力

$(S^2\sigma)$ 。再者，增加的載子濃度，反而增強載子熱導率 κ_e 的貢獻，降低熱電優值。

由於這種席貝克係數與熱導率相聯繫關係使得往往最好的熱電材料座落在半導體特性材料區。通常 $ZT > 0.5$ 就被視為不錯的熱電材料。

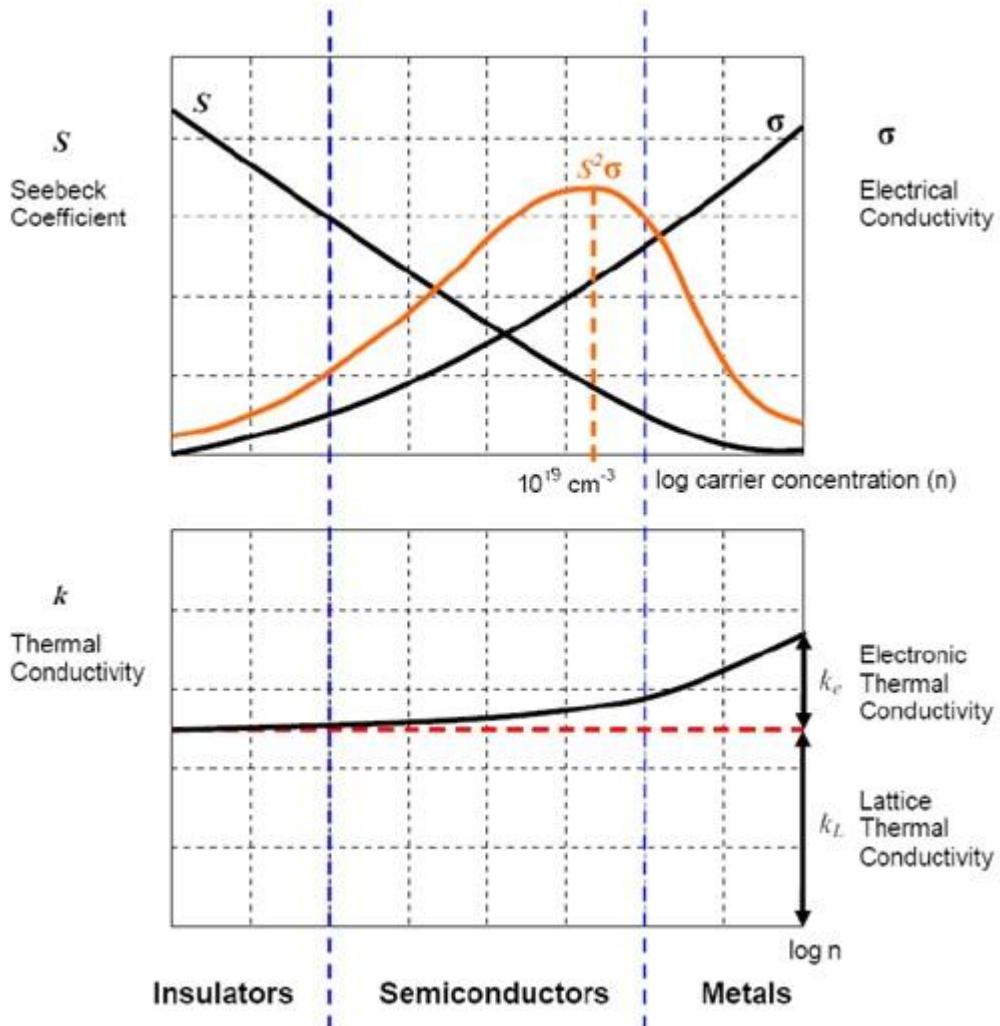


圖 1-4 S 、 σ ， κ 在絕緣體，金屬與半導體間的關係圖

1.2.5 热導率及韋得曼-法朗茲定律(Wiedemann-Franz law)

熱導率(thermal conductivity)可以分成兩個貢獻部份($\kappa = \kappa_e + \kappa_l$)，一為帶電載子移動傳遞於晶格 κ_e ，及晶格的聲子振動 κ_l 。當載子濃度接近於金屬時，帶電載子傳遞將貢獻較多的熱導率 κ 。相反於半導體材料，晶格振動的聲子傳遞就將支

配更多的熱導率[13]。對於一般熱電材料而言，將近 $1/3$ 總熱導率貢獻來自於 κ_e 。對大部份塊材，隨著電導率的增加會伴隨著熱導的增加，可以透過韋得曼-法朗茲定律(Wiedemann-Franz law)解釋(15) 如下方程式(Eqn:1-7)。金屬之熱導率與電導率有一定的比值，與溫度成正比，且此比例與金屬種類無關。

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3m}{ne \tau^2 / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = LT \quad (\text{Eqn:1-7})$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \text{ 定義為羅倫茲數(Lorenz number)}$$

我們知道，羅倫茲數為一固定的數值。但有許多研究指出，許多奈米材料的羅倫茲數非固定數(16)。此違反韋得曼-法朗茲定律定律當羅倫茲數接近於零，且席貝克係數(S)不為零時，根據 $ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{\kappa}\right)T$ ，會有一極大的發散(diverge)熱電優值產生(圖 1-5)。說明了奈米科技材料在熱電方面的有極大的發展希望可能。

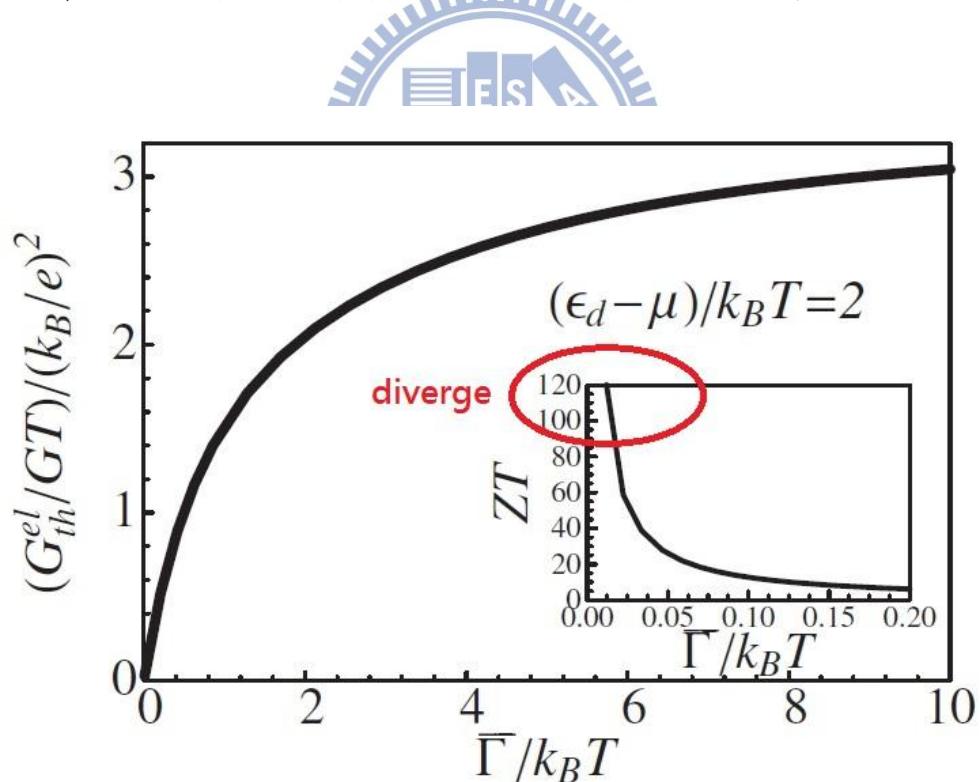


圖 1-5 違反委韋得曼-法朗茲定律定律說明圖

1.3.1 現今增強熱電優值 ZT 之方法 - 降低熱導

在此小節中，我們將介紹現今提升熱電優值 ZT 之方法。其第一大類是降低熱導(Reduction Thermal Conductivity)，但不影響其電性特性之方法。同時，降低的熱導也有能同時防止逆向回流的熱能從冷端到熱端的好處。由於有高的體表面積(surface to volume ratio)、尺寸效應，使得奈米材料的熱特性會常有迥異於塊材的表現。Volz 與 Chen 曾用分子動力學模擬軟體指出矽奈米線的熱導會有低於塊材兩個次方數的表現([17](#), [18](#))，而 Li *et al.* 透過實驗也證實了此矽奈米線有很顯著的熱導降低([19](#))。這些熱導之降低，大概可以說明其一是因為低頻率聲子其波長遠大於奈米線長度，無法通過奈米線材，這些部份消失的傳遞，使得導熱明顯下降。其二是由於大的邊界散射(boundary scattering)、體表面積比、類一維(quasi-1D)結構會有其影響所造成。

有越來越多的實驗與理論驗證往這方面的啟發去走與發展，如有些文獻理論預期鍺(Ge)奈米線之熱導([20](#))，動力學模擬奈米膜(nanofilms)([21](#))或量測 Si/SiGe 超晶格(superlattice)奈米線之熱導等等([22](#))(圖 1-6)。Liang 與 Li 有進一步分析式的公式推出聲子在傳遞時，表面散射(surface scattering)與尺寸侷限效應(size confinement effect)對奈米尺度下奈米線的影響([23](#))。另外也有許多研究從兩方面著手，一種是摻雜同位素(isotope)材料於材料裡，或用摻雜動作製程超晶格(superlattice)結構於奈米線中，一如 Yang *et al.* 所用摻雜 Si²⁸，或週期性超晶格週期為 1.09nm 於矽奈米線裡，都有能力達到降低 25% 热導能力的水準([24](#))。而另一種方法則為製程化合物(compound)材料，如矽鍺合金(Si_{1-x}Ge_x)，對矽奈米線降低了 50% 热導能力。這種化合物降低熱導，主要解釋為隨機散射機制(random scattering)會致使侷限聲子模(localization phonon mode)產生([25](#))。

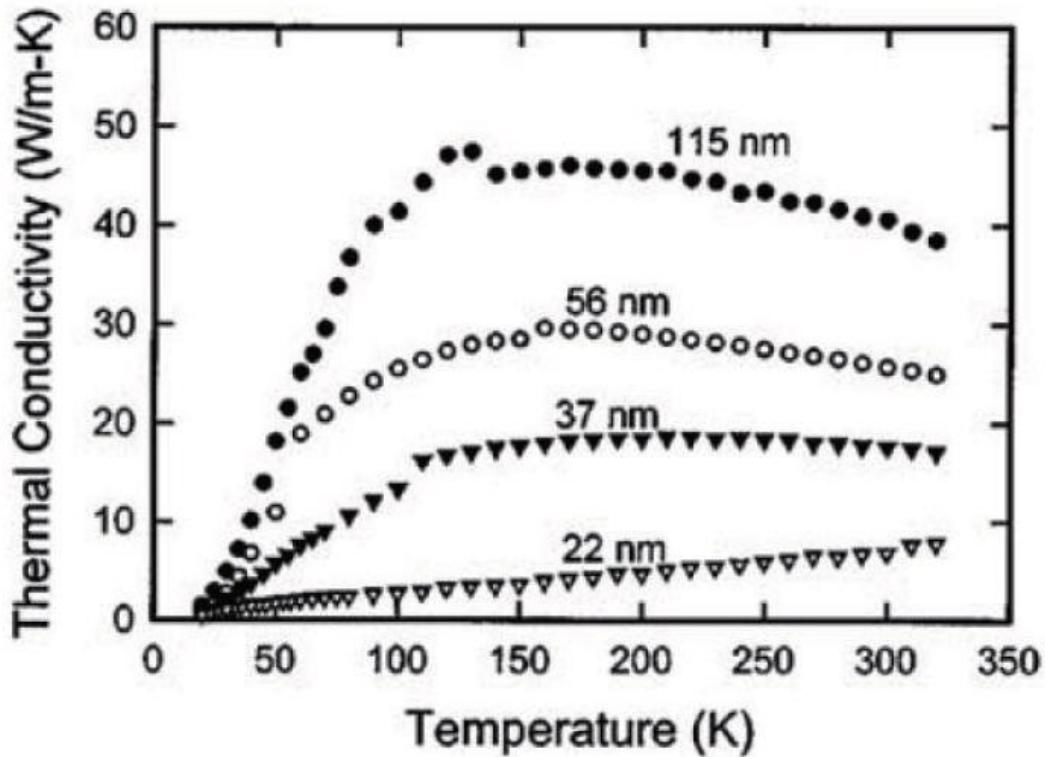


圖 1-6 不同尺寸矽奈米線溫度對熱導率之關係圖

1.3.2 現今增強熱電優值 ZT 之方法 - 改善熱電動力

在除了上述降低熱導提高熱電優值 ZT 之外，我們也可以透過改良熱電動力 ($S^2\sigma$) 方式改變 ZT 值。一般而言可分成三部份來改善，第一部份為提高電導率 σ (electrical conductivity)，通常奈米結構下之遷移率(mobility)會受晶界(grain boundaries)的影響，如果我們能減小其負面的效果，就能改善熱電動力。第二部份是提昇席貝克係數，通常藉由聲子拖曳效應(phonon drag effect)或能量篩濾(energy filtering)。聲子拖曳效應是聲子與電子間的碰撞作用，使聲子動能轉移至電子，增加席貝克係數。而這種效果也被印證於實驗上[\(26\)](#)。實驗上發現，矽的奈米線，在聲子拖曳效應下於溫度 200k，有最大的席貝克值，並達到 ZT 值為 1.0[\(27\)](#)。如圖 1-7 所示，藍色三角為量測電子部之席貝克係數(electronic Seebeck coefficient)，黑色點圖為整體量測到席貝克係數。紅色曲線為理論上計算之聲子拖曳效應熱電動力，很明顯的，我們可以看到拖曳效應之熱電動力在此處被展現。

出來。最後在第三部份方法，運用雜質(impurity)之能量位置，在大部份摻雜之半導體裡，雜質原子會在能隙中產生其雜質能階態。當能階態之電子(或電洞)接近傳導帶或價電帶時，其常會受到熱激發(thermally activated)傳導至傳導帶與價電帶。這也使得在能態密度上(density of states)產生一峰值。如圖 1-8 所示，當費米能階接近能態密度峰值時，將可預期增強的席貝克係數。

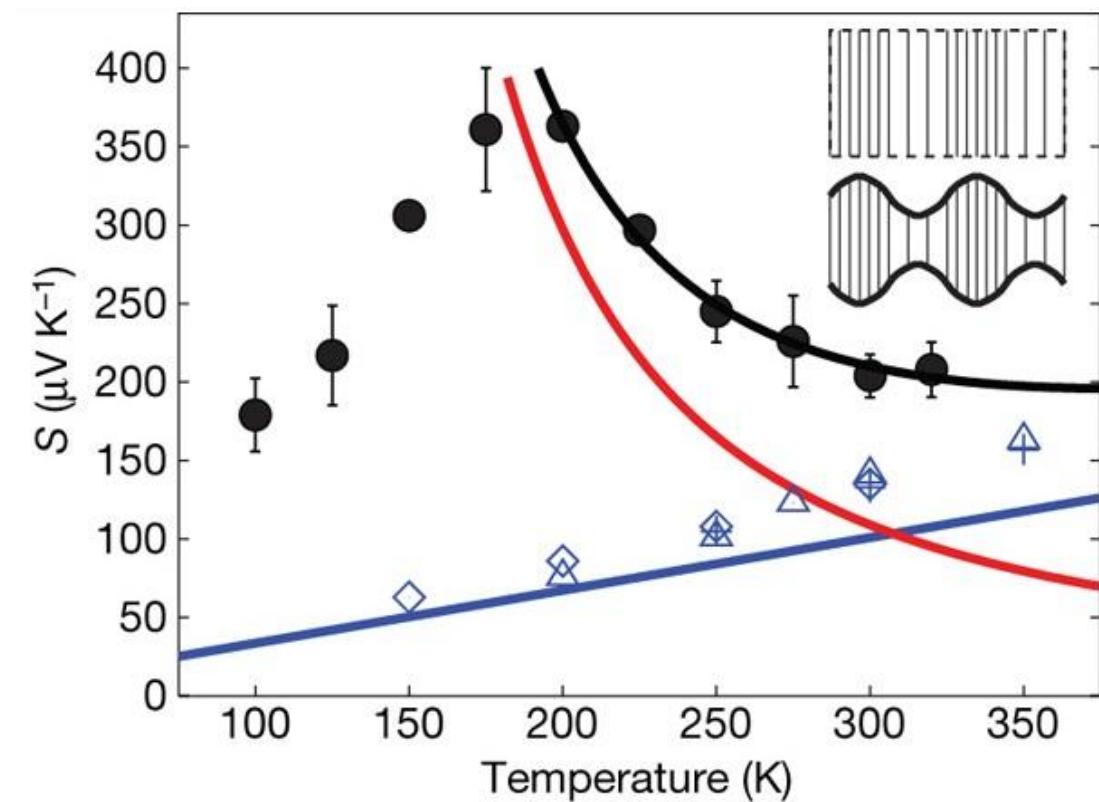


圖 1-7 聲子拖曳效應熱電動力理論計算印證圖

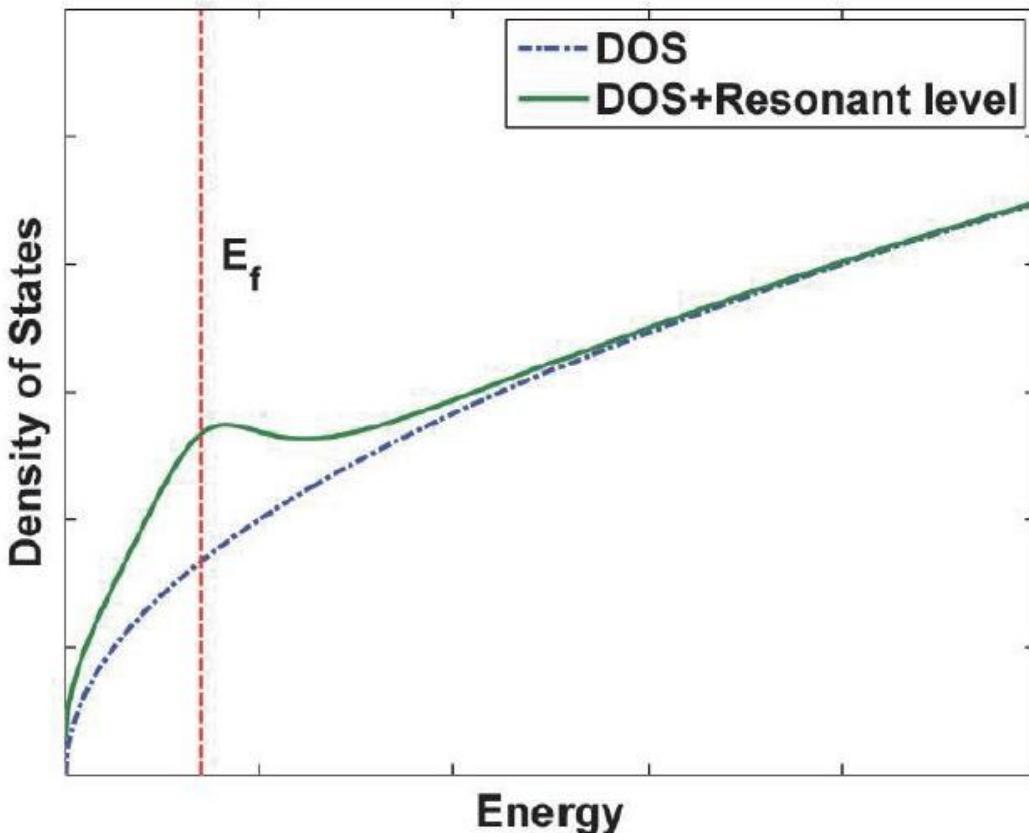


圖 1-8 費米能階接近能態密度峰值時，可預期增強的席貝克係數表示圖

1.4 热釋電效應(Pyroelectric effect)

热釋電(Pyroelectricity)為近一兩世紀來才被漸漸被瞭解、清楚的物理現象。它代表著對於某些材料，當一溫度的變動下，會造成電場偏極化(electric polarization)之改變，如下方程式(Eqn:1-8)所列。

$$\Delta P = \alpha \cdot \Delta T , \text{ (Eqn:1-8)}$$

其 α 為在定應力下之热釋電係數(pyroelectric coefficient)，热釋電晶體通常有自發性極化率(spontaneous polarization)。而热釋電係數我們表示為(Eqn:1-9)。

$$\alpha = \frac{\partial P_s}{\partial T} , \text{ (Eqn:1-9)}$$

其 ∂P_s 為自發性極化率(spontaneous polarization)，而热釋電係數之單位為 $[\frac{C}{m^2 \cdot K}]$

在热釋電效應現象解說上，我們考慮將連接電路於一有本質之電偶極矩

(dipole moment)熱釋電晶體兩端之電極(如圖 1-9)。當溫度上昇時，會快速的致使自發性極化率 P_s 改變，並平均整體上降低電偶極矩。而改變的偶極矩使電極上束縛住的電荷變化，並產生電流計量測到之電流變化。

熱釋電之物理關係，我們將可以用三角圖示關係來表示(如圖 1-10)。三個邊角將分別代表晶體之能量態：動能項(kinetic)、電能項(electrical)、熱能項(thermal energy)，而內部粗線連結之圓形分別對應代表之物理係數，分別是應力 S(strain)、電位移 D(electric displacement)及熵 σ (entropy)。舉一關係例子，如溫度 θ 的改變昇溫，會造成熱容變化，熵值 σ 也會正相關變化。而溫度 θ 的改變可能直接影響到材料上電位移 D 的變化，這種我們稱為一階的熱釋電效果(primary pyroelectric effect)；或是間接先影響材料上的應力 S 變化，而再影響到電位移 D 的變化，我們稱為二階上的熱釋電效果(secondary pyroelectric effect)。而一般我們常看到的熱釋電材料往往都是一階與二階效應的總表現。在表 1-1 中為對熱釋電材料簡單的列表，從表中可發現鐵電物質(Ferroelectric)由於有極性(Poled)，將一定會有熱釋電的性質，且一階系數數值會相對的大，相對於非鐵電物質(Non-Ferroelectric)。

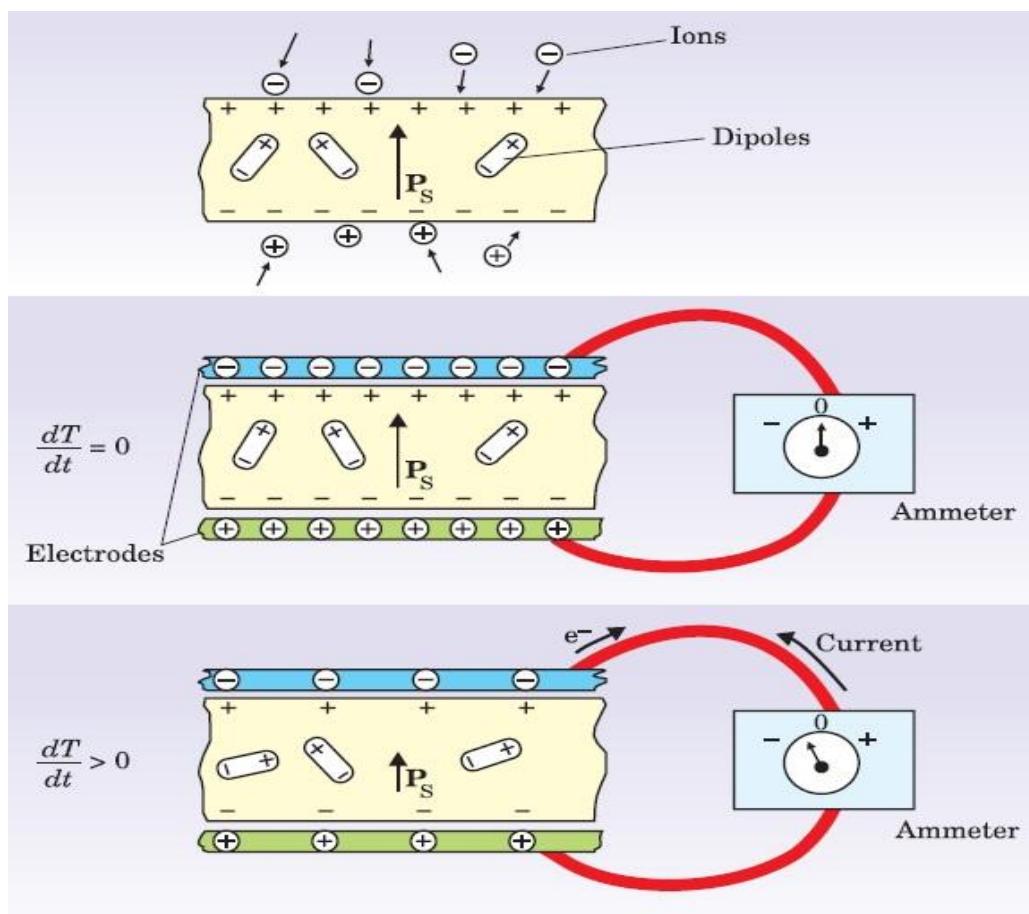


圖 1-9 热釋電效應現象解說圖

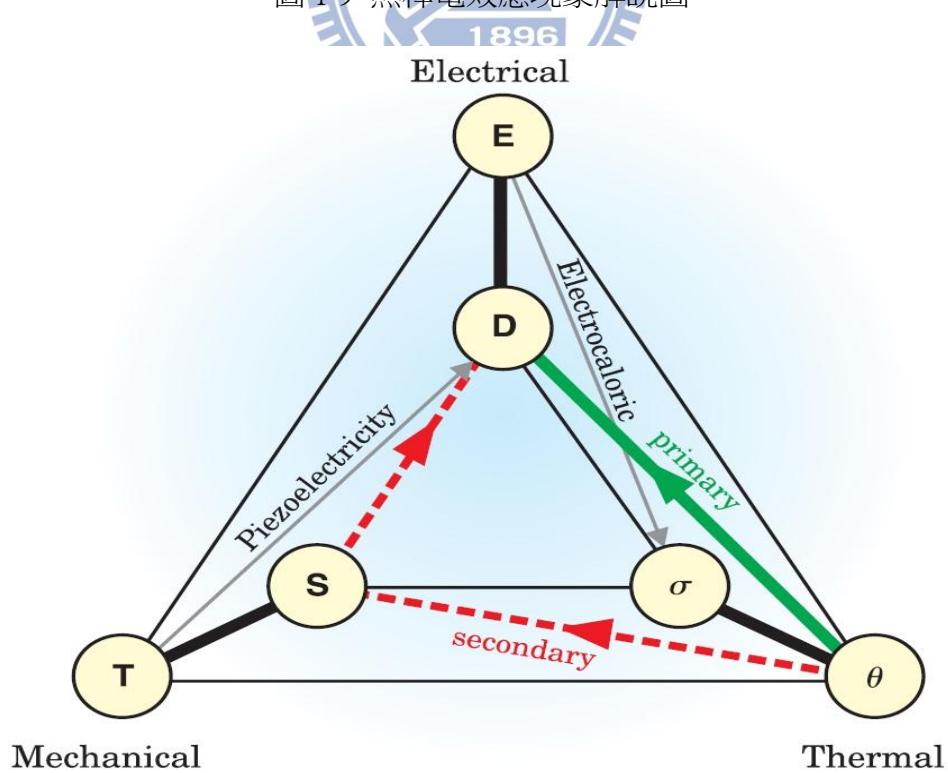


圖 1-10 热釋電之物理關係示意圖

表 1-1 各熱釋電材料說明表

Primary, secondary, and total pyroelectric coefficients of various materials. (Units are $\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)			
Material	Primary coefficient	Secondary coefficient	Total coefficient
Ferroelectrics			
Poled ceramic			
BaTiO_3	-260	+60	-200
$\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$	-305.7	+37.7	-268
Crystal			
LiNbO_3	-95.8	+12.8	-83
LiTaO_3	-175	-1	-176
$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$	-110.5	+15.5	-95
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	-141.7	+41.7	-100
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-502	-48	-550
$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$	-14	-13	-27
Triglycine sulfate	+60	-330	-270
Nonferroelectrics			
Crystal			
CdSe	-2.94	-0.56	-3.5
CdS	-3.0	-1.0	-4.0
ZnO	-6.9	-2.5	-9.4
Tourmaline	-0.48	-3.52	-4.0
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+60.2	+26.1	+86.3



1.4.1 量測熱釋電係數(Pyroelectric coefficient)之方法

一般目前在量測熱釋電係數(Pyroelectric coefficient)的方法，大概可歸納兩種主要方式。一為靜態量測法(Static method)與動態法(Dynamic method)。靜態量測法為直接量測材料導電性的改變，這種電性的改變是由於溫度的變化產生的熱釋電電荷(pyroelectric charges)所致。此種量測電荷改變之系統首次架設成功由居里兄弟(Curie brothers)，其架設如下圖 1-11。測試材料於溫控腔體且經由兩平行金屬板連接至靜電計(electrometer)，形成的熱釋電電荷藉由右方壓電(piezoelectric)晶體經由外在應力產生的壓電電荷進而抵消補償，透過壓電晶體已知壓電與應力關係，得知量測熱釋電電荷大小。知道了電荷 q 、溫度變化 ΔT 、材料的表面積 S 、應力 σ ，透過下式(Equ:1-10)，求得熱釋電係數。

$$\alpha^\sigma = \frac{q}{S\Delta T} = \frac{\Delta P_s}{\Delta T} \quad , \text{(Equ:1-10)}$$

而在動態量測法上，透過查若威思(Chynoweth)相關的研究([28](#))，提出動態上的簡單方法。這種方法是根據使用週期脈衝加熱(pulse heating)於熱釋電晶體表面，如下圖 1-12。透過調變脈衝的光，週期的加熱晶體表面。因溫度改變導致的熱釋電電流再由外部儀器做偵測。加熱的入射光源，被聚焦於樣品上，且樣品是熱絕緣於外在環境中。因此，材料上的加熱與冷卻僅都是透過輻射與導熱方式發生。在這種方式上，熱釋電電流對照光輻射下的開關(on/off)，電流隨著時間會呈現指數上衰減，且開關下，熱釋電電流會互有相反對稱性的釋電電流方向。使用這種技巧是相對有吸引力，因為能有更高的加溫(heating rate)或冷卻速率，相對於一般使用的溫控加熱裝置。因此，就算是一微小的溫度變化(temperature variation)，都能產生相對大的熱釋電電流效應。

藉由檢視熱釋電電流波形(wave form)，動態量測法的量測系統可以讓我們量測決定熱的時間常數(thermal time constant)，假設樣品的熱容(thermal capacitance)為已知，唯一無法得知的是輻射光被樣品吸收的能力參數。我們最後還是可以透過物理上的求解，使量測決定熱釋電係數(Pyroelectric coefficient)成為可能。在其後的第四章節裡，也將會有更詳細推導與說明。

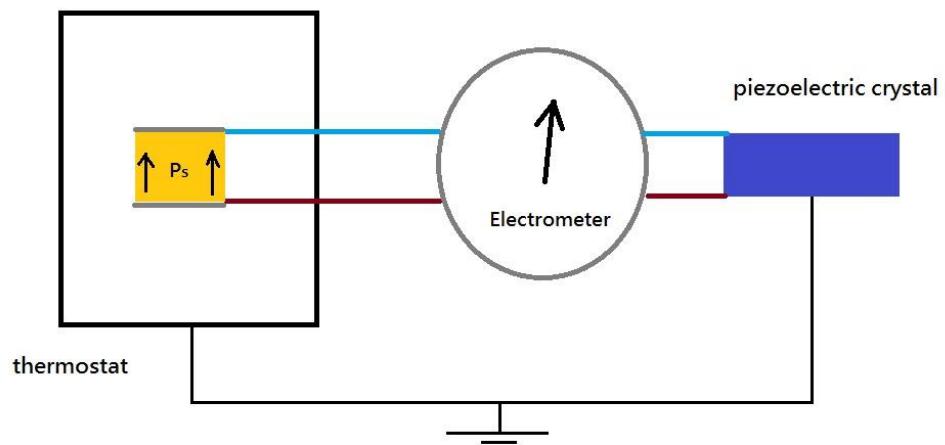


圖 1-11 靜態熱釋電係數測量法

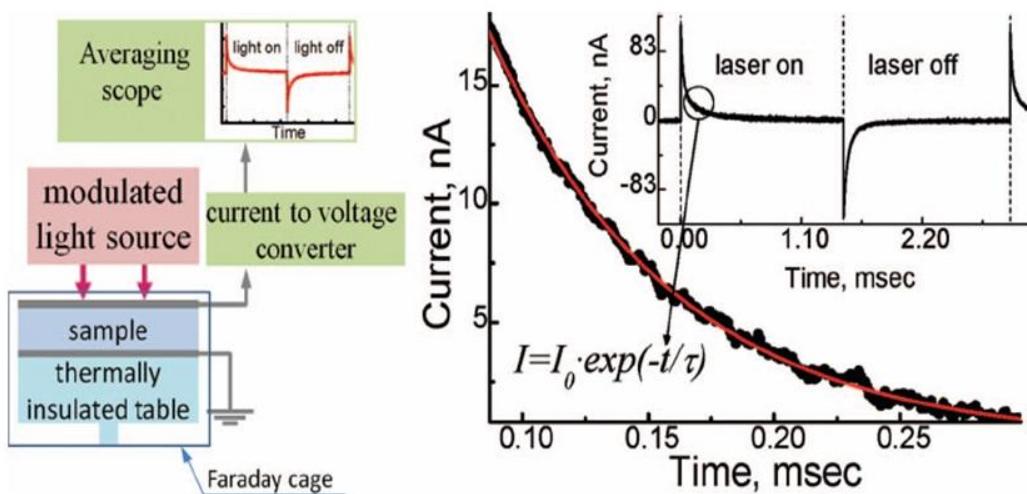


圖 1-12 動態熱釋電係數測量法

第二章 低維度之聲子傳輸理論及量測材料

2.1.1 热傳導的經典(Classical)理論

當一晶體有熱的梯度存在時，在穩定狀態下，熱傳導係數定義為熱流通量(J_Q)

與溫度梯度的比例。表示為 $\kappa = -\frac{J_Q}{(dT/dx)}$ ，(Equ:2-1)

其中熱流通量(J_Q)為單位截面積下熱傳量(Q/A)

如果，我們用氣體動力學的基本理論來導出物質熱傳係數。假設在一個三維晶體當中，熱傳粒子（電子或者是聲子）一共有 n 個，往正 x 方向通過的粒子數量是 $\frac{1}{2}n$ ，另一半向反 x 方面移動，所以粒子往正 x 方向的通量是

$$J_Q = -\frac{nct}{3}\langle v^2 \rangle \frac{dT}{dx} = -\frac{C}{3}\langle v \rangle l \frac{dT}{dx}$$

其中 $\langle v_x \rangle$ 代表在正 x 方向的平均粒子速度。

如果用 C 代表例子的熱容，從一個溫度為 $T + \Delta T$ 的地方移到溫度為 T 的地方，一個粒子會釋出 $C\Delta T$ 的能量。在氣體動力學中，需要討論粒子之間的碰撞。兩次碰撞之間的平均時間以 τ 代表，稱為遲緩時間（relaxation time）。在碰撞的兩端，如果溫度差為 ΔT 。則 $\Delta T = \frac{dT}{dx}l_x = \frac{dT}{dx}v_x\tau$ ，粒子所傳輸的能量為 $K = \frac{C_v}{3}l$ 。

J_Q 為熱能的通量。因為正向移動的粒子和反向移動的粒子，都可以傳輸同樣的能量。所以 $J_Q = -n\langle v_x \rangle C\langle v_x \rangle \tau \frac{dT}{dx} = -nC_\tau \langle v_x^2 \rangle \frac{dT}{dx}$

由於在單一 x 方向的速度平方為整體速度平方的 $\frac{1}{3}$ ，所以 $\langle v_x \rangle = \frac{1}{3}\langle v \rangle$ 代入可得

$$J_Q = -\frac{nct}{3}\langle v^2 \rangle \frac{dT}{dx} = -\frac{C}{3}\langle v \rangle l \frac{dT}{dx} \text{ , (Equ:2-2)}$$

其中 $C = nc$ ， $l = \langle v \rangle \tau$ 。最後與 (Equ:2-1)式比較，可得

$$K = \frac{C_v}{3} l , \text{ (Equ:2-3)}$$

從 (Equ:2-1)式可以知道，如果有更多的粒子參與熱傳導，如果它們的速度愈大，如果兩次碰撞之間的平均自由程愈大，則熱傳係數愈大。

2.1.1 聲子熱傳導之量子傳輸物理(29)

熱在固體中之傳導，主要是靠電子（載子）與聲子（即晶格振動），一般使用基本的動力學可以推導出熱傳導率(thermoconductivity)

$$\kappa_{total} = \kappa_e + \kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_v v_e l_e + \frac{1}{3} C_v^{ph} v_{ph} l_{ph} , \text{ (Equ:2-4)}$$

其中 κ_e 為電子熱傳導率， κ_{ph} 為聲子熱傳導率， C_v 、 v 、 l 各為電子與聲子之體積比熱、運動速度及平均自由路徑。對一般純金屬來說，電子熱傳導率遠大於聲子熱傳導率。而對絕緣體而言，因其沒有自由電子，所以只有聲子熱傳導率了。



對於熱的傳導，在熱的一端，聲子的數目密度高而且能量密度也高，因此熱的傳導完全是由聲子逐步由熱端導向冷端，其中熱端產生聲子而冷端則是讓聲子消失。熱的傳導完全被聲子的流動所主導，當聲子碰撞後其群速度的方向完全與當初未碰撞前的速度正好反向。這就是所謂Umklapp process。這樣的機制方使固體的熱傳導係數不會無限制的變大。假設沒有Umklapp process，則能量的輸送縱使沒有溫度的梯度依舊保持定值，如此一來熱傳導係數將會無窮大。

1) 在高溫下的熱傳導：當環境溫度高過固體的Debye溫度時，則固體的比熱將會趨於一定值(Dolung-Petit value)，聲子的碰撞頻率完全決定在聲子密度的多寡。在高溫時，聲子的能量會趨於一定值 $\kappa\Theta_D$ ，而晶格的能量與溫度成正比這意味著聲子的數目也會與溫度 T 成正比，因此散射的發生機會也與溫度成正比，如此一來其自由路徑將會與溫度，因此固體的熱傳導係數將會隨著溫度的倒數成正比。

2) 在中間溫度的熱傳導：當溫度低於Debye溫度時，熱傳導係數急速升高，

此時比熱值已經受溫度的影響相當大，這個現象可由Umklapp process來解釋。Umklapp process若要發生，除非聲子在相互碰撞後所產生的聲子其 κ 值超過 π/a ，如此聲子的能量必須相當接近Debye能量 $\kappa\Theta_D$ ，因此聲子的數目將可以估量與 $\exp(-\Theta_D/bT)$ 成正比之關係，其中 Θ_D 為Debye溫度， b 為常數；如此平均自由路徑是該值的倒數。所以在低溫時熱傳導係數將是指數函數形式，雖說比熱的變化在低溫時與溫度的三次方成正比，但熱傳導係數變化之大小還是由自由路徑的變化所主控。

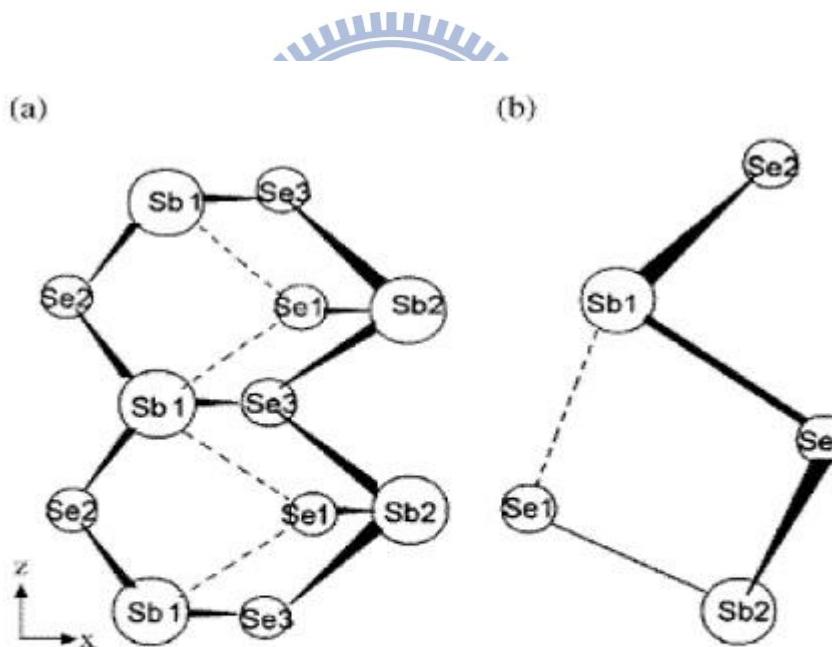
3) 在極低溫下的熱傳導：由於Umklapp process的主導，導致聲子的數目以指數函數的方式遞減，因此聲子的自由路徑將會持續增大，到最後可能超過試片的長度。在一個結晶度很好的晶體中，若溫度很低，聲子的碰撞可能僅發生在晶體的表面，因此聲子的自由路徑便是試片的長度。若試片的尺寸不同在低溫時其熱傳導係數將會受到尺寸的影響，這便是所謂 size effect。

若晶體的品質不良，內有晶界，差排或是雜質，都有可能會對聲子散射，不過在極低溫下聲子的波長相當長，聲子會看不到這些缺陷，其熱傳導係數之變化仍與溫度三次方成正比，不過當晶體內的缺陷過多時，則有極值發生，其曲線變化將不會非常尖銳反而呈現平緩之現象。

2.2 相關 Sb₂Se₃ 特性與奈米線結構

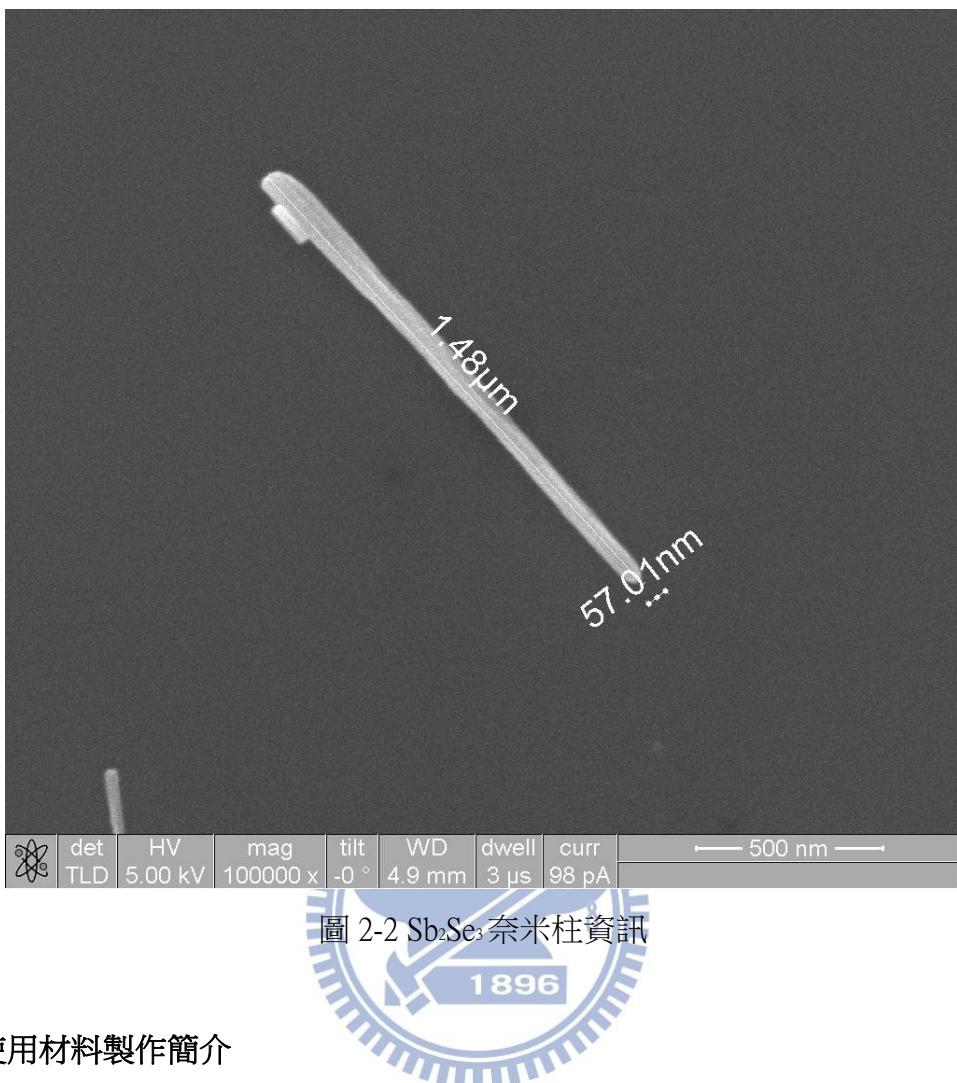
半導體材料奈米線為現今一個具有研究價值的題目，因為電子被侷限在一維方向，使其擁有極佳的光學特性、導電性及磁學特性。本篇論文研究的材料，硒化銻(Sb₂Se₃)，就擁有開關效應(switching effects)、和出色的光致電壓(photovoltaic)效應以及熱電勢(thermoelectric power)，最近，Junwei Wang等人利用水熱法成功合成Sb₂Se₃奈米線，Xuchu Ma等人則利用PEG-400聚合物的鏈狀結構，指引Sb₂Se₃形成微米線，Yunxia Zhang等人則利用水熱法將SbCl₃和Se粉末合成成中空的奈米球，Debao Wang等人也利用水熱法合成出類似線的Sb₂Se₃奈米結構，應用於製作太陽能電池、裝飾塗料以及光學和熱電的致冷元件都有不錯的成果。

結構上， Sb_2Se_3 和 Bi_2S_3 同為異質同構(isostructural)，同屬層狀結構(layer-structure)的化合物，但在晶格(lattice)上卻不太相同。 Sb_2Se_3 的晶格構造是屬於斜方晶晶體，並且在每單位晶胞(cell)裡有四個分子所組成。所以不難想像 Sb_2Se_3 的構造，有可能為皺摺的片狀(puckered sheet)或者是平面，連續平行於c軸(c-axis)成長，並且接近於[0 1 0]方向(30)。此外， Sb_2Se_3 片與片之間鍵結的作用力遠遠不如 Sb_2Se_3 它本身每片內部的鍵結作用力，而Sb-Se間鍵結作用力又非常的強，導致這些片狀將無限的沿著c軸方向成長而形成鏈狀的 Sb_2Se_3 ，如圖2-1所示。因此，倘若我們劈開 Sb_2Se_3 ，它將會在(0 1 0)面上破裂，並且，它的成長方向會優先往[0 0 1]方向成長，而這也是為什麼 Sb_2Se_3 能夠成長為奈米線和奈米柱的機制。而圖2-2，為電子顯微鏡下的 Sb_2Se_3 奈米線資訊。



截自 Debao Wang, Dabin Yu, Maosong Mo, Xianming Liu, Yitai Qian,
Journal of Crystal Growth 253 (2003) 445.

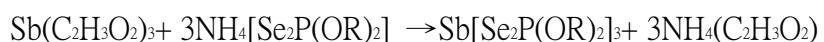
圖2-1 Sb_2Se_3 鏈狀構造圖(a)在(0 1 0)面和(b)在(0 0 1)面



2.3 使用材料製作簡介

在樣品上的取得，是承襲學長對Sb₂Se₃奈米線的研究。樣品的製作，最早則是來自國立東華大學化學所劉鎮維教授實驗室的張浩洧學長所製作提供。而我將在這批樣品中，分散出單根奈米材料，做為我對後續電性上的量測。

早在1968年，Zingaro等人利用製作二硫磷酸配位基的概念，將五硒化二磷(P₂Se₅)和醇類反應，得到二硒磷酸配位基，並且成功和鉀金屬形成錯合物。同理，學長仿效相似方法，將醋酸銻 (Sb(C₂H₅O₂)₃)及二硒磷酸銨塩(NH₄[Se₂P(OR)₂]), R=Pr, iPr, Et)在室溫下反應，得到銻的二硒磷酸黃色針狀晶體的錯合物([31](#))，反應式如下：



其結構為三個二硒磷酸配(O,O' -dialkyldiselenophosphato,dsep) 融合住一個中心銻原子，成為扭曲的八面體結構，如圖2-3。由於這種金屬銻的二硒磷酸化合物含金屬和元素硒，所以我們可以預期此類化合物可以做為單一起始物 (single-source precursor) ，再經由熱裂解合成出金屬硒化物。過程是取800 mg $Sb[Se_2P(OC_3H_7)_2]_3$ 置於含15mL 鐵氟龍杯的不鏽鋼高壓釜內，加入10mL甲醇，密封後在100°C下鍛燒12小時，反應完成後取出產物，過濾並以甲醇洗滌之，以70°C烘乾可得黑色的 Sb_2Se_3 粉末。如圖2-4，也就是我們的 Sb_2Se_3 奈米線材料。因此 $Sb[Se_2P(OC_3H_7)_2]_3$ 在此就是做為我們 Sb_2Se_3 奈米線的單一起始物，預期可以得到 Sb_2Se_3 的奈米線。且鍛燒過程中的溫度，會影響著奈米線成長出來之大小，在100°C下所鍛燒出來的 Sb_2Se_3 奈米線，其直徑範圍為30~50nm，長度範圍約為2~3 μ m。在150°C下的 Sb_2Se_3 奈米線，其直徑範圍會為70~90nm，長度範圍約為3~5 μ m，如圖2-5。

在材料上， Sb_2Se_3 屬V₂VI₃系列的半導體，其能帶差(band gap)範圍約為2.2eV，能帶範圍為1.4~1.5eV，其特殊狹窄能帶會提供了良好的熱電性質(thermo -electric properties)([32-37](#))，適合作為熱電材料，引起了大家廣泛的研究，也是這材料其中的一個有趣性質。

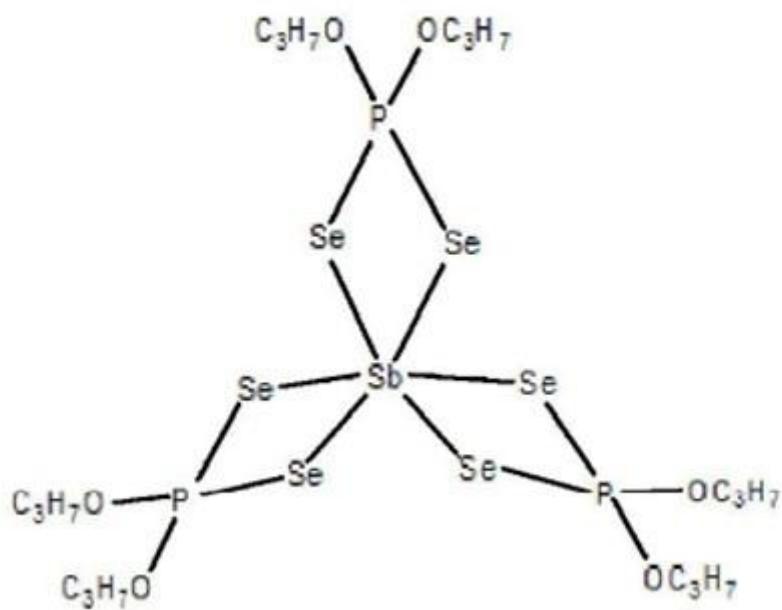


圖2-3 $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ 的結構圖

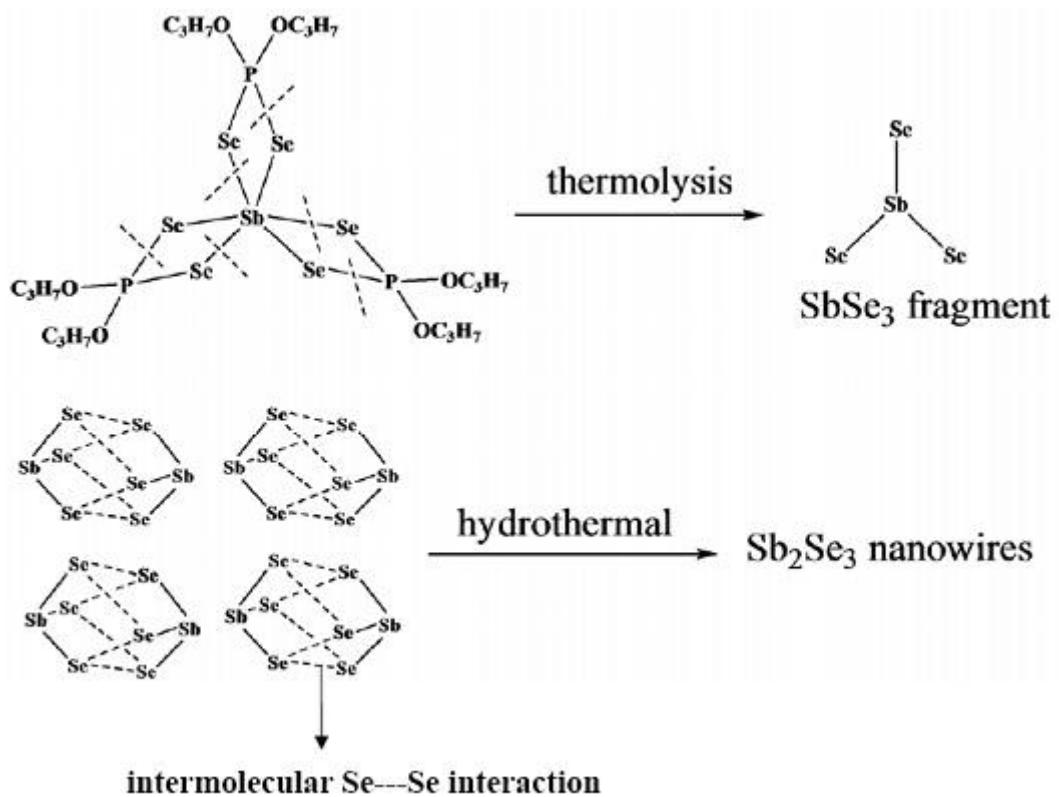


圖 2-4 热裂解合成之 Sb_2Se_3

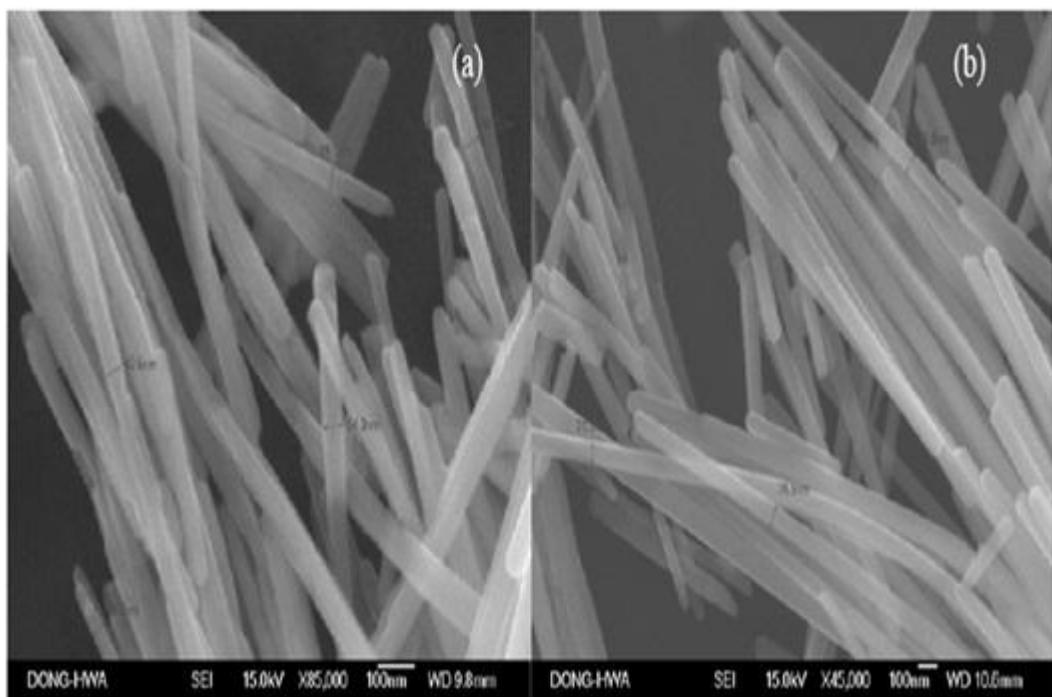


圖 2-5 Sb_2Se_3 奈米柱的 FE-SEM 圖



第三章 製程懸空之微加熱元件量測平台與各實驗原理架設

此章節開始，我們將介紹各別對單根三硒化二銻奈米線之三種物性量測方式與實驗過程。主要分別為光與電的量測部份(Optic-Electric)、熱與電的量測部份(Thermal-Electric)：求取席貝克系數(Seebeck coefficient)及最後的熱導(Thermo-conductivity) 量測部份，分別作詳細說明。

因此，其下實驗中共將分為三個主題 - 主題(一)： Sb_2Se_3 光-電效應之熱釋電量測；主題(二)： Sb_2Se_3 熱電效應之席貝克系數量測；主題(三)： Sb_2Se_3 熱導率量測。依據不同主題，分段介紹其實驗製程步驟，並以及針對量測機台原理做些許介紹。

3.1 主題(一) Sb_2Se_3 光-電效應之熱釋電量測架設



在現今許多文獻與論文中，微區下研究奈米線材的光電流特性，已成為奈米材料領域中一個重要的部份與課題。顯微之動態掃描光電流技術(Dynamic Scanning Photocurrent Microscopy – SPCM)，使用了一般顯微光學物鏡加上了空間上可精密移動之平台操控，以及對光電流上時間的資訊擷取，達成分析材料上的目的。外部上，搭配製程之半導體技術，做研究奈米線材之導電電極。其大致製作流程與參數、機台狀態介紹如下：(圖 3-1)

(1) 電極製作：先使用 AUTOCAD 軟體設計兩片給製程曝光使用之光罩。再經由 PECVD 電漿輔助化學氣相沉積系統，成長氮化矽薄膜($SiNx$)做為絕緣層。第一片光罩先經由曝光，金屬蒸鍍後，在破片上成為有定位與座標提供功用的試片。接著將待測樣品 Sb_2Se_3 奈米線泡於 DI 去離子水中成為水溶液，滴於破片上，使奈米線分佈於座標試片中。最後，經由光罩對準曝光機，對準定位鑰匙，並曝光，製作了我們連接奈米線之兩端金屬電極。

(2) 光學與電性之連結：光學上，我們將連結實驗室拉曼光學顯微鏡系統，使用

488nm，50mW 之固態雷射入射光，透過物鏡倍率上的選擇與精密移動之平台操控，進行微區(micro-scale)選擇性光入射。在光學系統兩邊，將也架設磁座式三軸電性點探探針，並連接量測光電流之電性機台：高阻抗次飛米靜電器(Keithely 6430 sub-femto source-measure electrometer)，量取小電流。

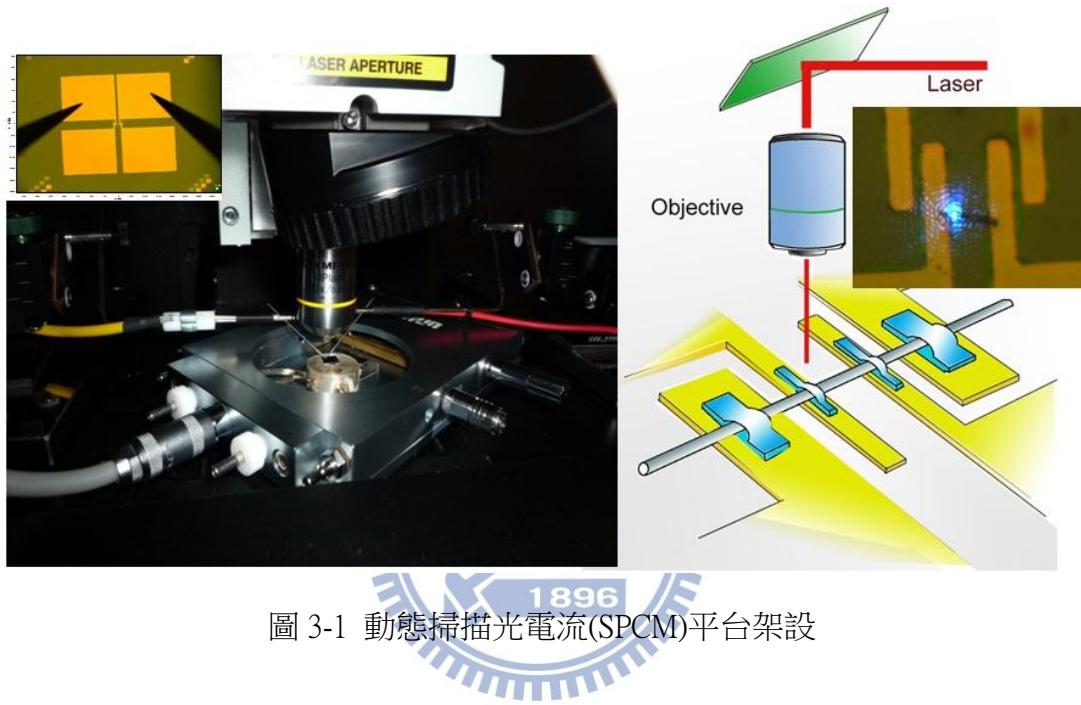


圖 3-1 動態掃描光電流(SPCM)平台架設

3.2 主題(二) Sb₂Se₃熱電效應之席貝克系數(Seebeck coefficient)量測架設

3.2.1 鎮相放大器(Lock-in-Amplifier)的原理及其四點量測量電阻

鎖相放大器被使用來偵測和量測非常小的交流訊號直至數個 nV。甚至當訊號被比它大數仟倍雜訊掩蓋時，可以做正確的量測。Lock-in-Amplifier 的主要優點為“窄的頻寬”，能將電路特定的頻率與相位抓出，並過濾掉雜訊而可準確量得訊號。Lock-in-Amplifier 因有PSD(phase sensitive detector)，能將電路中特定頻率、相位鎖住，過濾其他雜訊量測出正確的信號。

Lock-in 的量測需要一組參考頻率，如圖3-2，參考訊號是一個方波，頻率 ω_r ：

$$\text{考慮一輸入訊號 } e_1 = V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig})$$

與一參考訊號 $e_2 = V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref})$

兩訊號通過混合器(mixer)混乘後得到一結果訊號：

$$e_3 = e_1 \times e_2 = V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \\ = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{sig} + \theta_{ref})$$

PSD 輸出的兩個訊號均為 AC，假如輸出的兩個訊號通過低通濾波器，AC 訊號將全被濾掉。如果 ω_r 等於 ω_L 時，difference frequency component 訊號變成 DC 訊

號，在這狀況下 PSD 輸出為 $e_3 = \frac{V_{sig} V_L}{2} \cos(\omega_r - \omega_L)$ ，是一個非常好的訊號，是一個直流訊號與訊號振幅成比例的。

在圖 3-3，為一般使用四點鎖相放大的設置方式。鎖相放大器理想適用於低頻率上的電阻量測，其振盪器(Oscillator)設定一較低頻率 f_0 ，如 44Hz。而其設定使用其自身振盪器(internal oscillator)的頻率為參考頻給 PSD。Lock-in 將特定頻率、相位鎖住，進而讀出為一方均根(root mean square)之電壓 ΔV (rms-voltage)。由於振盪器頻頻電壓值為已知之輸入值，故我們可以得知待測樣品的電阻為

$R = \Delta V / I = (\Delta V / E_{rms}) R_B$ ，其中 E_{rms} 為 Lock-in 振盪器輸入之 rms 電壓， R_B 為串接的可調之可變電阻， R_B 的值通常要比樣品阻值大三個次方項以上，整個量測電路電流 I 主要由 R_B 來控制。

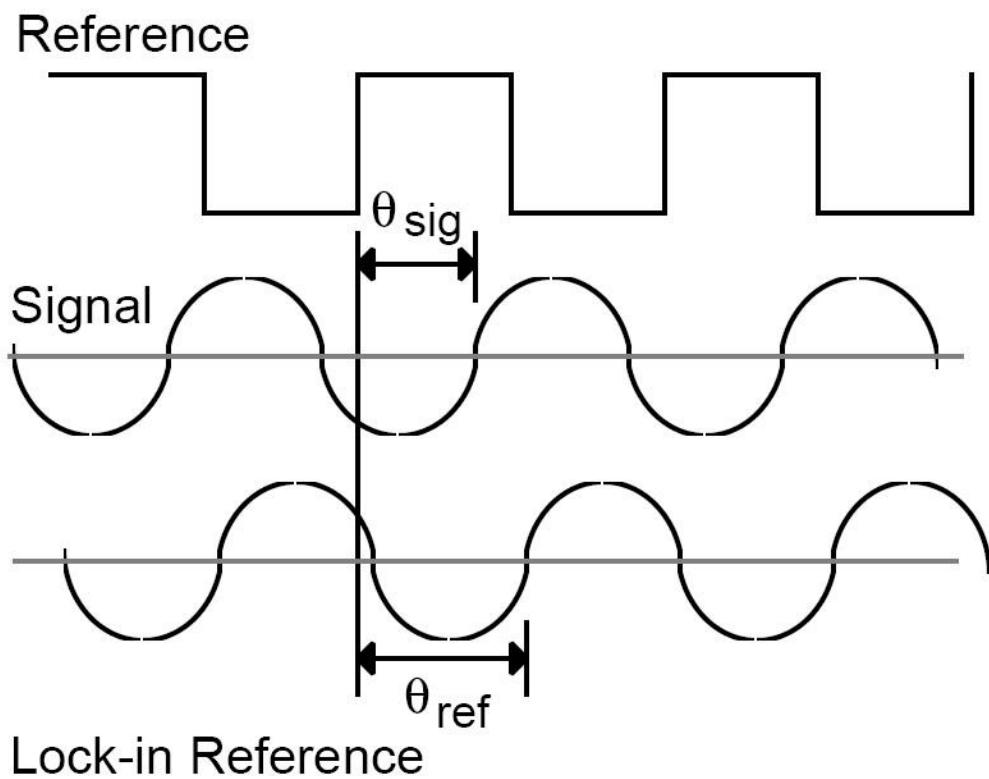


圖 3-2 鎖相放大器運作說明

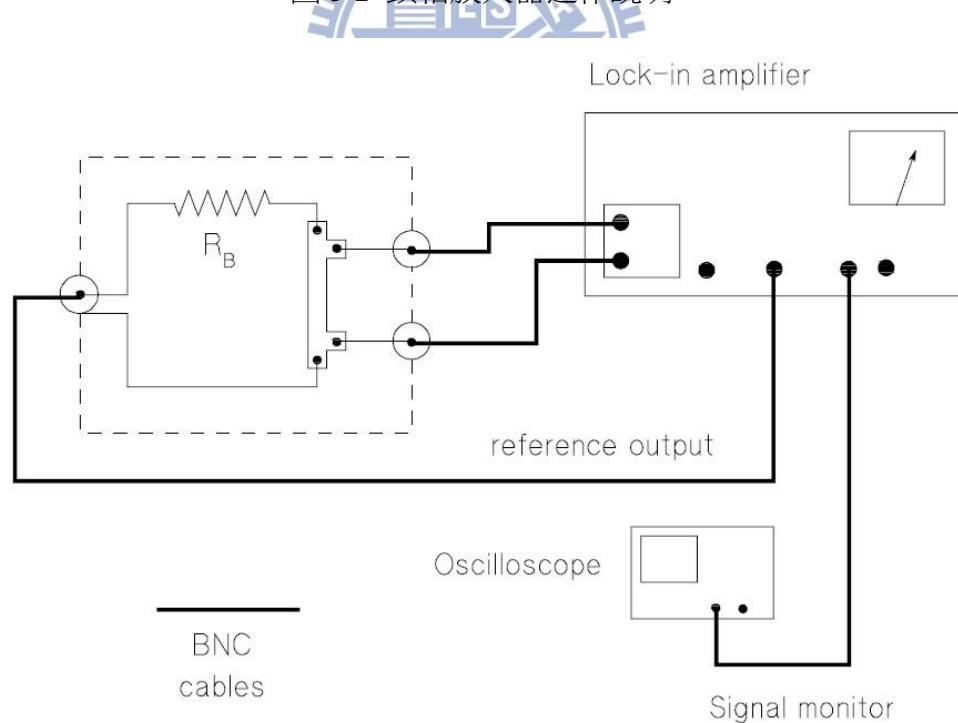


圖 3-3 四點鎖相放大器量測電阻率的設置方式

3.2.2 對高電阻 Sb_2Se_3 奈米線席貝克量測架設

在微米尺度下，奈米線或奈米管的熱電值(Seebeck coefficient)的量測與方式，近幾年來，我們知道大致一般皆透過半導體的製程來達成量測([38-40](#))。我們也對熱電值(thermoelectric power-TEP)測量方法，參考如下圖型的概念，如圖 3-4。透過電子束微影技術與蒸鍍鈦 Ti(5nm)與金 Au(45nm)金屬在 $1\mu\text{m}$ 絝緣氧化矽上製程圖形。圖右端之金屬線在電流的供應下，會產生焦耳熱(joule heat)，隨著與加熱金屬線的距離，產生溫度上的梯度(temperature gradient)，並橫跨整個奈米線。溫度量測上，於垂直於待測奈米線兩端，有兩條平行，需四點量測之金屬線做為我們的溫度計(thermometer)，藉由電阻隨溫度變化的特性，使我們能得知橫跨奈米線兩端之溫差(ΔT)。最後，奈米線兩端因熱產生之熱電壓值由電壓計(volt-meter)量知。由溫差與熱電壓，即能求得我們的席貝克數值 $S = \frac{V}{\Delta T}$ 。

從很早期到今日許多篇研究與論文裡，量測席貝克數值的材料大多數為半導體或金屬上的材料。再對近絕緣體或絕緣體(insulator)上的量測非常的稀少，Waclaweka、Zabłowska、Pai、Honig 及 Keem 等人，是少數發表其相關對高電阻塊材量測的人員([41-44](#))。Andreev *et al.*[\(45\)](#)則是對薄膜(thin film)高阻值席貝克量測提出量測裝置的辦法，透過如圖 3-5，設計一連串放大器(amplify)，使得量測高阻值樣品產生之熱電壓才可以精準被量測得到。如果只是使用一般電壓計直接的量測，當待測物電阻高達 $10^{13}\Omega$ 以上時，由於電壓計(volt-meter)之輸入阻抗(input impedance)與待測物阻值已相當接近，準確度與可信度會受到很大的影響。

此小節中，對於我們高電阻之 Sb_2Se_3 的奈米線(通常約略大於 $10^{11}\Omega$ 等級)，也遇到同樣相同量測上的困境。其下，也將稍微解釋我們對解決量測上，提供新型之辦法。如圖 3-6 所示，左上邊為 Sb_2Se_3 奈米線蓋上量測金屬之 SEM 圖，上方金屬線由 Agilent33220A 波形產生器提供最高 5v 之交流 AC 電壓，頻率設定 2.3kHz ，供金屬線產生焦耳熱，同時波形產生器一端拉出接給鎖相放大器(SR830)讓其鎖住由元件出來的 2ω (二倍頻)之熱電壓(thermoelectric voltage)訊號([46](#))。而在圖中，

SR570 低雜訊電流前置放大器(Current Preamplifier)在這其中扮演了解決量測高阻值樣品熱電壓的關鍵。奈米線因熱產生之席貝克熱電壓，或說線材上對應的熱電流，透過 SR570 為電流上的放大器，避開了量測阻抗上的問題。SR570 將微小熱電流訊號放大，並以電壓的型式傳送回給 SR830 鎖相放大器，鎖住並記錄 2ω 之熱電壓訊號。

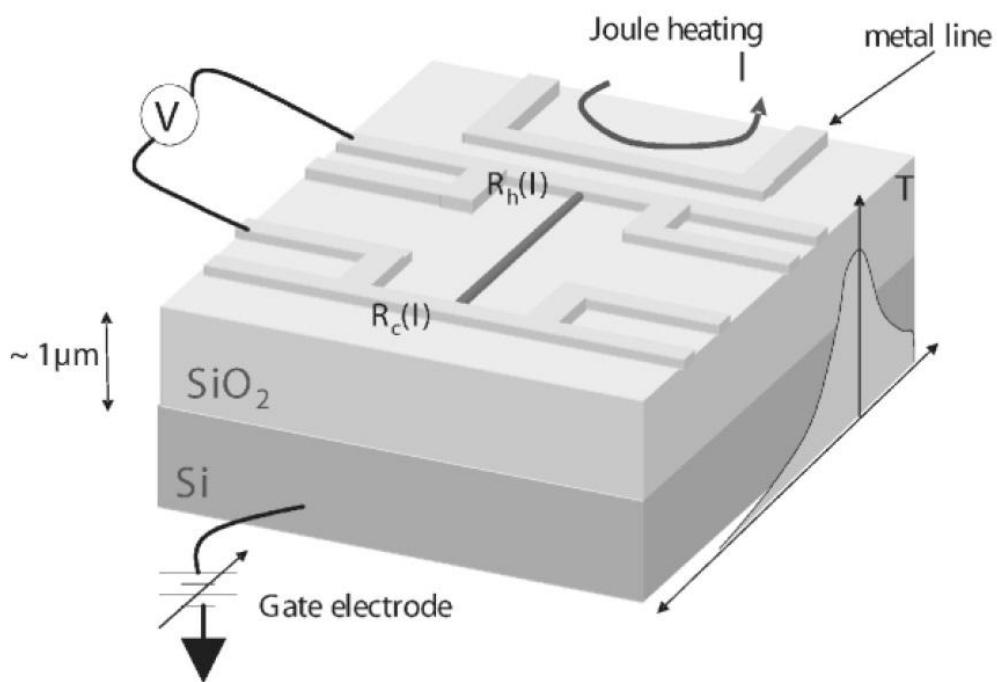


圖 3-4 量測席貝克 TEP 元件示意圖

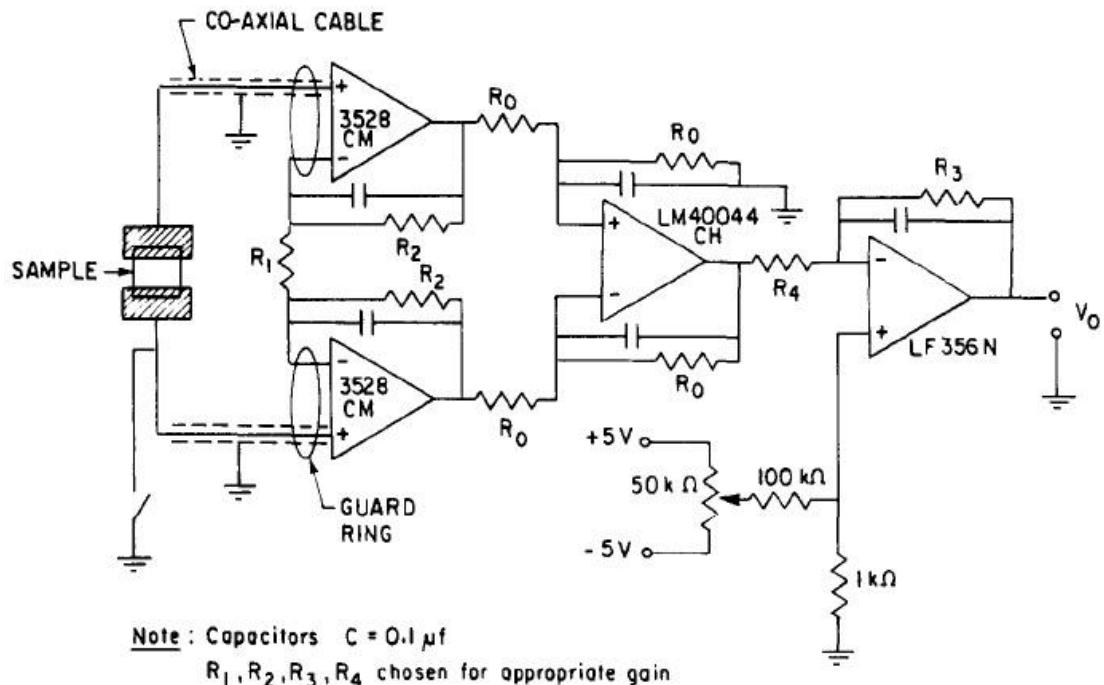


圖 3-5 特殊放大器用於量測高電阻電壓之電路圖

Agilent33220A waveform generator

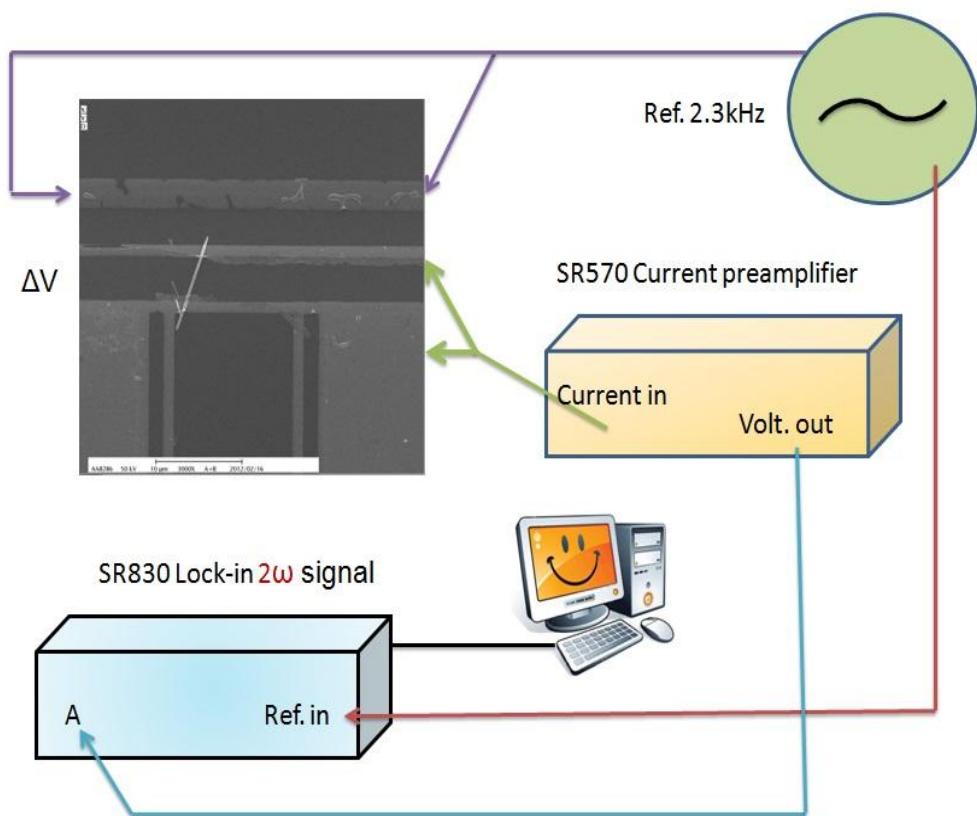


圖 3-6 量測高阻抗之儀器架設示意圖

3.3 主題(三)：Sb₂Se₃熱導率量測之懸空微元件量測平台製作

大多數的熱導率的量測技巧，在塊材上多牽涉到使其材料的兩端產生溫度上的梯度，並藉由熱電偶能精準的顯示、調控兩邊之狀況 (Drabble and Goldsmid, 1961)。而待測之樣品可同時放入一已知熱導率之標準試片之間，其待測物熱導率即可數值上被推估出來。Mirmira and Fletcher (1998)曾開發出各種量測技術，為了量取小呎度下薄膜(thin film)的熱導率，為了產生溫度上的梯度，會在薄膜埋入薄金屬線產生的焦耳熱(Joule heating)或雷射(Laser)來至使溫度上的建立。其在不同位置點上的各溫度可而薄膜上的電阻式溫度計(resistance thermometer)，電阻上的變化來得知其點位置之溫度。

今日近期，有許多量測個別奈米管(nanotube)、奈米線(nanowire)的熱導物理分析陸續被開發，這也是因為傳統量測方法對塊材、膜的量測已不適用於小尺度下奈米結構的研究。因此，於此小節裡，我們將描述、開發與製程新的懸空之微結構元件，其後對 1D 奈米材料做更多熱物理上的分析，量測。

3.3.1 設計與微元件之半導體製程

對於微元件設計結構上，我們將參考有經驗製程的研究團隊([47](#), [48](#))。而我們設計製作之元件掃瞄電子顯微鏡(SEM)傾角照，如圖 3-7 所示。此元件將有兩個大的量測平台被五個懸臂所支撐懸浮著。量測平台之設計為 24μm x 40μm 的低應力(low stress silicon nitride)氮化矽薄膜(SiNx)，厚度 400nm，而懸浮的五個支撐臂長度為 300μm。其後，氮化矽薄膜上將蒸鍍有鉻(Cr)5nm 厚及 45nm 金(Au)之電阻式熱溫度計(resistance thermometer – RT)，做為溫度量測的目的。

在流程製作上，一般主要大致文獻中可分兩種路徑去完成懸空元件，如圖 3-8([47](#), [48](#))，1)與 2)中，其主要差別於多成長了一層厚的二氧化矽，對掏空吃去底層之選擇性濕蝕刻(wet etch)也將會有所不同。同樣的，我們參考這兩種路徑製程

過程，做出對應如圖 3-9，其中 b)為相對於 a)多成長 5 μm 厚之 SiO_2 ，在電子顯微鏡之下，可發現 b)常有斷裂面破裂(crack)產生，造成懸臂的坍塌。推測由於成長氮化矽薄膜與二氧化矽有晶格匹配，應力的問題產生。也因此其後研究與以下簡述將主要以 1)的流程來說明我們元件之製作描述。

繼圖 3-8，1)中，一開始四吋 P 型晶圓於低壓化學氣相沉積系統(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD)成長 400nm 厚為墨綠色之氮化矽薄膜，接著以電子束微影技術(E-beam Lithography System (ELS - 7500EX)設計較小線寬需求 500nm 的加熱線圈(heater coils)圖型，如圖 3-10 所示。圖 3-8，步驟 1-c)裡，使用交大奈米科技中心 Mask Alignment and Exposure System- ABM，Model 60 光罩對準曝光機，藉由 AUTOCAD 設計之光罩圖形，如圖 3-11 所示，樣品塗佈光阻劑 (Photoresist – AZ6112)約 1 μm 厚，對準(align)光罩並將其曝光顯影(exposure & development)後，光阻圖形即能遮蓋、保護前電子束微影做好之金屬電極，之後便能做後續乾蝕刻(Dry-etching)的處理。在圖 3-8，步驟 1-d)裡，元件接著使用交大奈米中心高密度活性離子蝕刻系統(HDP-RIE)，進行非等向性(anisotropic)乾蝕刻。表 3-1 為測試了多種反應氣體對氮化矽的蝕刻率選擇比的比較表，參數上搭配通入流量 30sccm 六氟化硫(SF_6)與 10sccm 氧氣(O_2)混合氧電漿，發現能得到較好的氮化矽對光阻劑之蝕刻反應選擇性，其對氮化矽蝕刻率約為 22nm/min。透過 HDP-RIE，我們吃去被轉印光罩圖形 400nm 氮化矽層，之後浸泡丙酮(acetone)除去殘於光阻，氮化矽圖型成為我們最後等向性濕蝕刻(isotropic wet-etching)之遮罩(mask)。而等向性濕蝕刻液我們選用調配針對單晶矽蝕刻之酸液 HNA(Hydrofluoric acid + Nitric acid + Acetic acid)，比例為(6 : 20 : 7)，蝕刻率約為 3~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。最後在圖 3-8，步驟 1-e)裡，經過乾蝕刻後，曝露矽之區域浸蝕刻之酸液 HNA，並等向蝕刻矽單晶，而一般蝕刻後深度約大致 100~200 μm 深。最終透過上述圖 3-8，步驟 1-a)到 1-e)完成整個懸空微元件量測平台的製作。

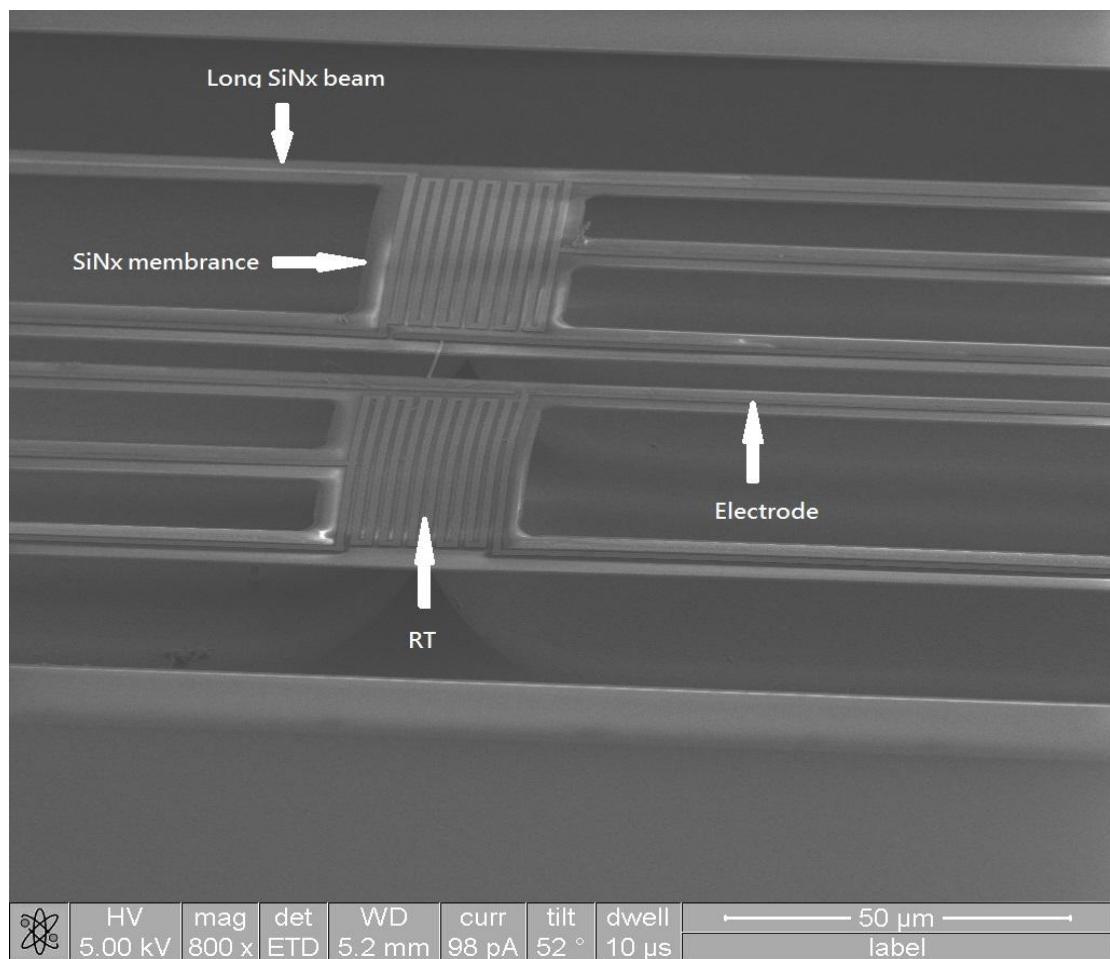


圖 3-7 製作懸空元件之 SEM 傾角照

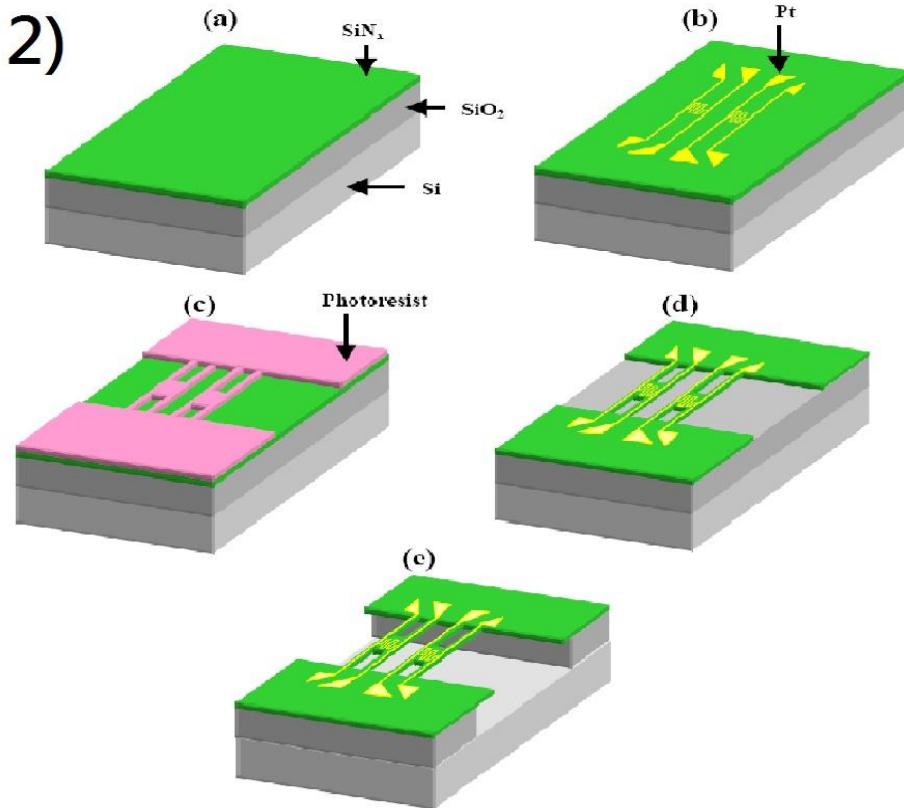
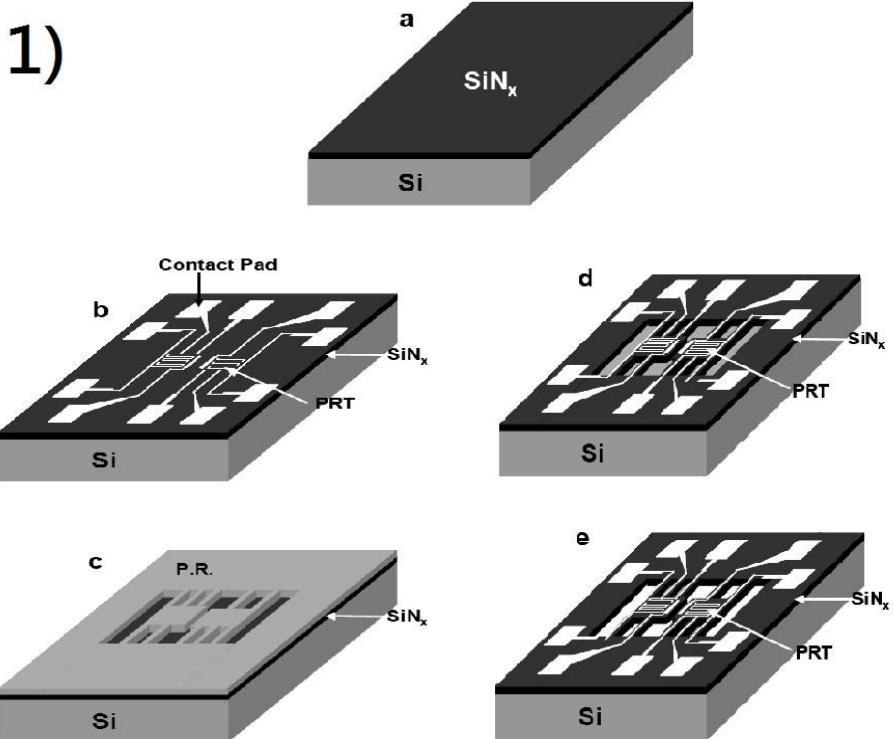


圖 3-8 热導率量測之懸空元件製作流程

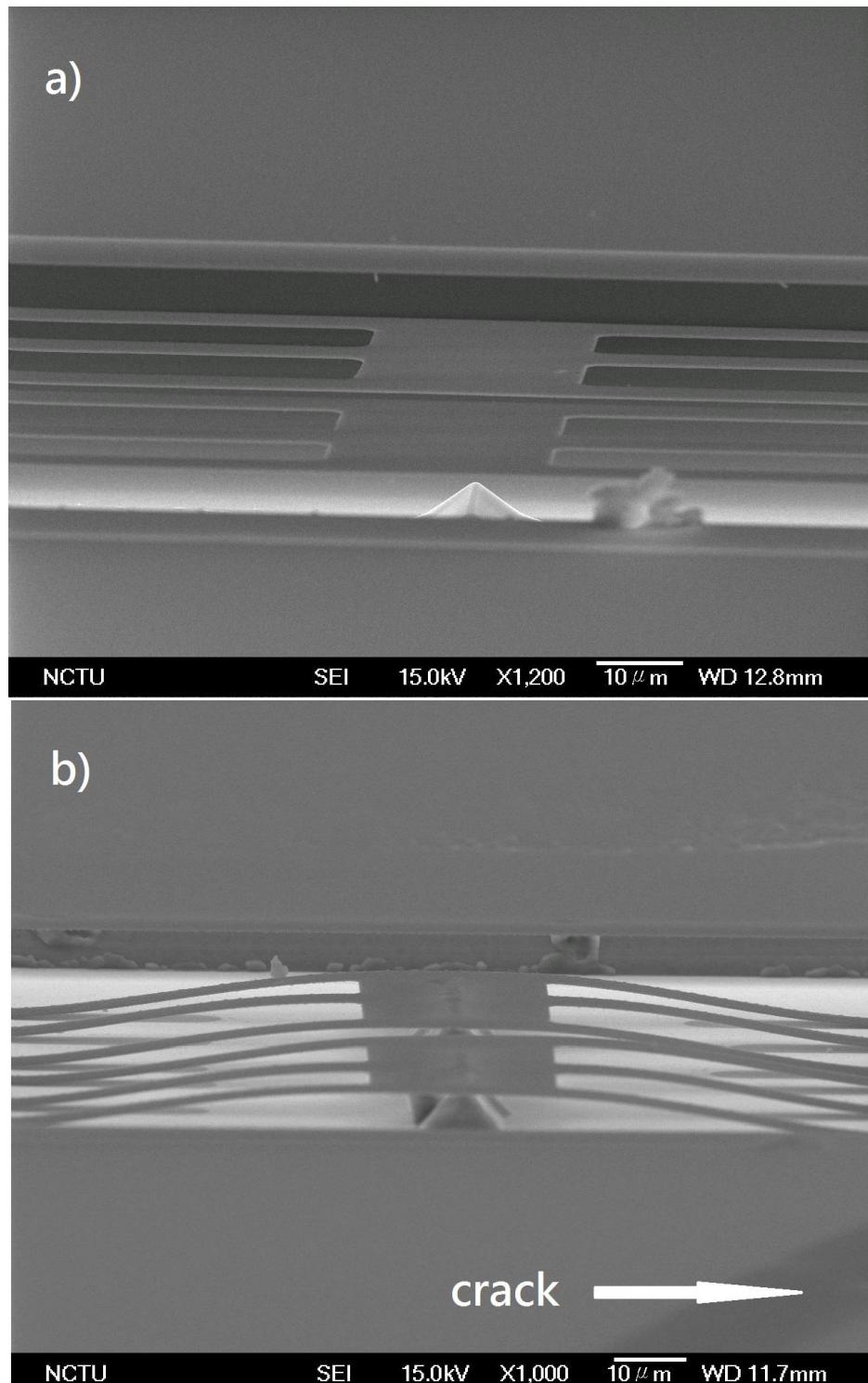


圖 3-9 不同製程方式下之懸空元件傾角照

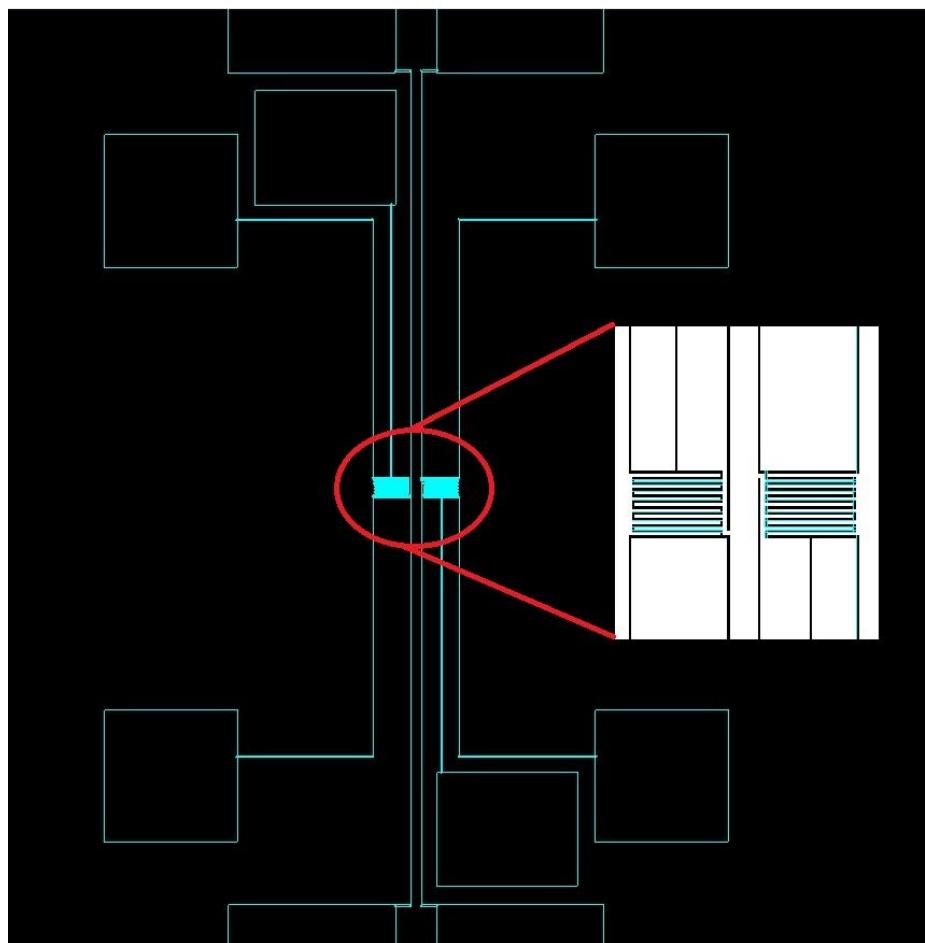


圖 3-10 元件加熱線圈(heater coils)設計圖型

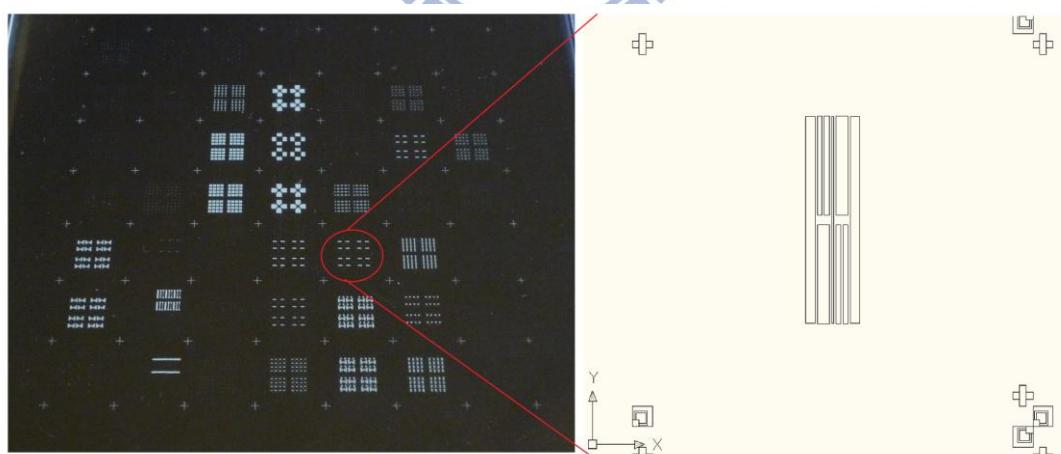


圖 3-11 AUTOCAD 設計之光罩圖

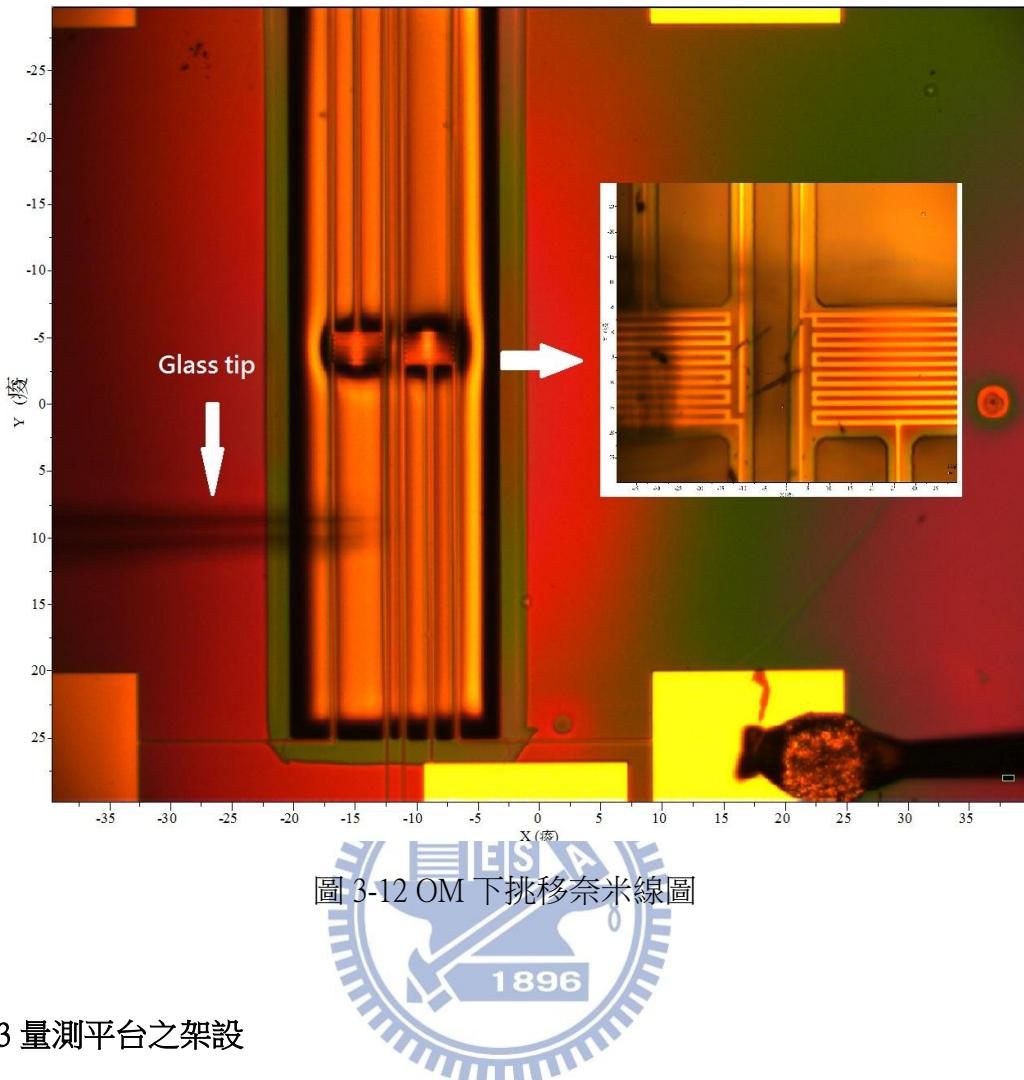
表 3-1 多種反應氣體對氮化矽的蝕刻率選擇比

	1	2	3	4	5	6
ICP / Bias	100 / 120	100 / 120	100 / 120	100 / 120	90 / 100	100 / 120
Gas	CF4 – 30sccm	CHF3 – 30sccm	CHF3+Ar 10sccm	CHF3+Ar 30sccm	CHF3+Ar 10sccm	SF6+O2
Etch Deep : AZ6112/SiNx	137.7/33.7	127.7/35.4	110.6/59.2	145.7/75	122.8/10.9	671.7/527.4
Selectivity	1 : 4.08	1 : 3.6	1 : 1.8	1 : 19.4	1 : 11.2	1 : 1.2

3.3.2 奈米線之放置

控制一維奈米線的位置與排列上，許多團隊已經成功的使用多種電性，磁性或者是機械上的技巧達到操控奈米尺度物質的目的，例如有些研究者使用光鑷夾(49)，介電電泳(50)或者 AFM(51)來移動單一奈米球顆粒或者單一奈米線，再利用黃光製程或者電子束微影搭配 Lift-off 製程來完成整個設計，因此我利用類似的概念，利用毛細管玻璃針與奈米線之間的凡德瓦力，來自由移動奈米線，達到將單一根 Sb₂Se₃ 奈米線放置到所希望的位置。

首先我們將市售的毛細管放置於特殊機台的垂直加熱器，經由重力與加熱，即可在玻璃毛細管中間斷出兩條玻璃針，針頭大小約可控制在~1μ m 大小。並且我們將此玻璃針綁在探針磁座上，即可控制玻璃針的移動與方向，在 Optical microscope 的放大之下，即可明顯看到針頭與隨機散佈於 wafer 上的 Sb₂Se₃ 奈米線，使用探針磁座慢慢將玻璃針下放，因為凡德瓦力的關係，奈米線即會吸附在針頭上，接著我們在 OM 底下，將針頭移動到懸空元件上方，如圖 3-12，並且利用探針磁座，逐漸下放玻璃針，即可將奈米線輕輕放於指定的地點上。



3.3.3 量測平台之架設

在圖 3-13，為實驗室量測平台構設的外觀。其整個四點(4-port)點探低溫電性量測平台，主要包括搭配接設之參數量測儀 (Keithley 6430、Keithley 6517B、Agilent B1500A、SR570 & Agilent33220A waveform generator 等之量測機台架設)在真空無氧環境下，藉由量測軟體，提供電性上的量測。而我們製程元件將放置點探平台中央之銅製直徑 30mm 冷卻平台上，為了減少空氣中熱的傳導影響，機械真空泵提供略小於 1×10^{-3} torr 之真空度。溫度控制上，由低溫液態氮(Liquid N₂)的通入與機台上加熱器(heater)的配合，使可調控溫的範圍約從 80k 至 450k 之間。

圖 3-14，為元件上更放大量測上的示意圖，在圖中兩邊懸空之平台主要將負責接一邊為提供焦耳熱(joule heating)加熱的電流源(Keithlet 6430)；另一邊則利用

鎖相放大四點量測技術，量測經由奈米線導熱造成平台溫度改變之溫度。其中，鎖相放大提供 1 伏，頻率 913Hz 之交流電電源，先透過 $10M\Omega$ 電阻，連接 1 號接點，再由 2 號接口接出，完成整個 lock-in 迴路。接口 3 與 4 摷取之電壓訊號差值讓我們能進一步得知電阻的變化，進而推知懸空平台上的溫度。

另外在對圖 3-14，由於整個量測會使用到六個連接點，我們訂製並設計了較大，連接用的金屬圖型於陶瓷(Ceramic)基板上，透過鋁線打線機、焊線，連出額外所需的連接點。圖 3-15，即為一打線，架設於機台之示意圖。

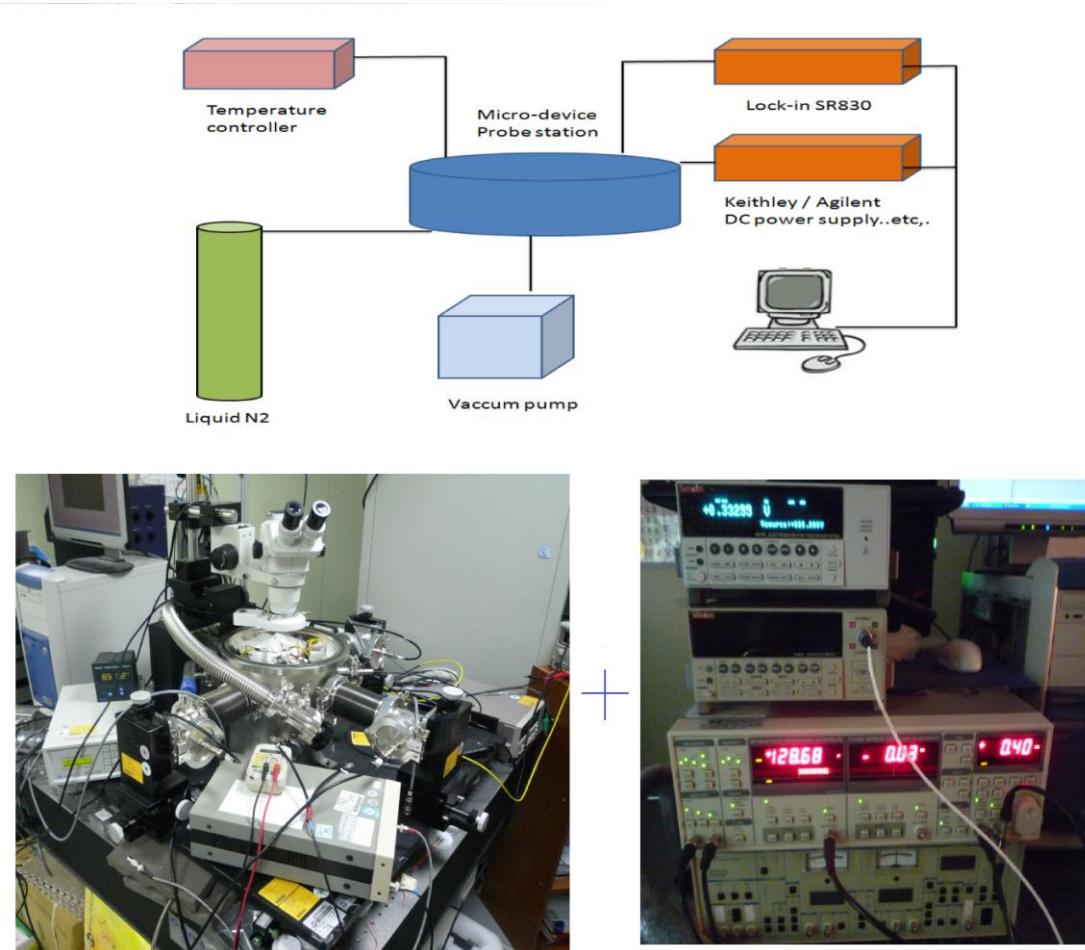


圖 3-13 量測平台之構設概念與外觀圖

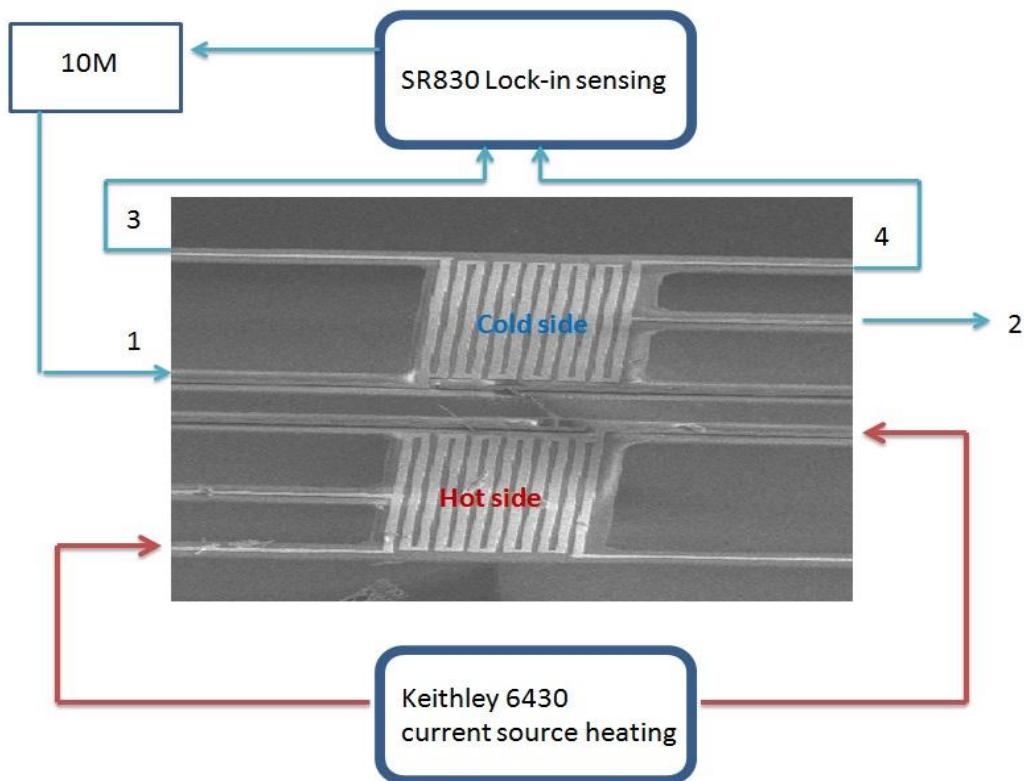


圖 3-14 热導率量測儀器連接圖

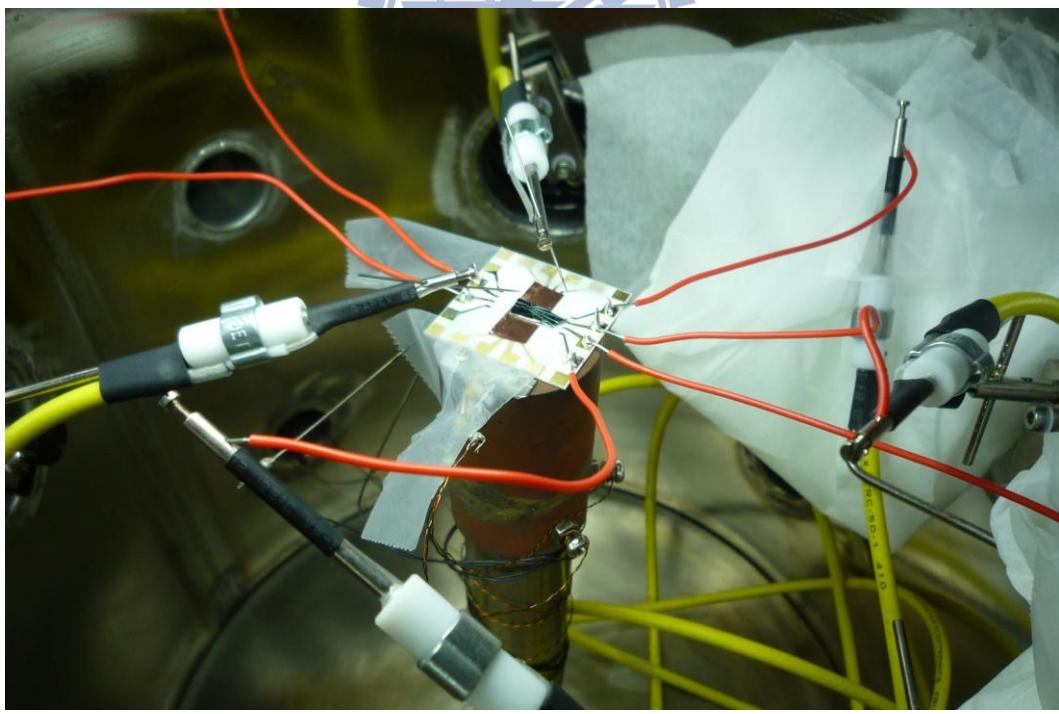


圖 3-15 陶瓷(Ceramic)基板打線，架設於機台示意圖

第四章 結果與討論

在許多相關文獻裡，可以發現對單根三硒化二銻(Sb_2Se_3)塊材上有許多的描述，如：硒化銻(Sb_2Se_3)，擁有良好開關效應(switching effects)(52)、和出色的光致電壓(photovoltaic)效應以及熱電勢(thermoelectric power)(53)，在應用上可以用來製作太陽能電池、光學和熱電的致冷元件(54)。因此，在此章節裡，將針對奈米材料之單根三硒化二銻奈米線各主題所設立之目標做更進一步實驗結果說明，並提出分析與討論。

4.1 主題(一)單根奈米線光與電的量測部份(Optic-Electric)

4.1.1 單根奈米線之光電流與光譜響應度(Spectrum responsitivity)



光電流(photocurrent)是一種描述當入射輻射能量(radiant power)下，電流改變的一種現象。如光二極體(photodiode)就是一種光敏性(photosensitive)元件用於現今許多應用上最好的例子。而一般當合適範圍輻射能量照射下，光電流往往是會正比於入射光之強度。

在對單根奈米線光電性量測上，同前 3.1 節已介紹儀器上之架設與照片：配合高解析的共焦拉曼顯微系統(JOBIN YVON – LamRAM HR)的光學顯微物鏡，及空間上可精密移動之平台操控(Stepper : 100nm)，加上不同波長如 488nm(50mW)、532nm(50mW)及 633nm(17mW)之雷射，雷射微縮光斑(Laser spot size)可控制直徑 $1\mu m \sim 40\mu m$ 的範圍，使能分析微區(micro-scale)激發的樣品，最後兩旁三軸電性點探元件電極，收取光電流。

實驗上，如圖 4-1 為在 488nm 雷射照射下電壓-電流圖，且掃瞄(sweep)電壓範圍從-0.5~0.5V。在無架設上單根三硒化二銻奈米線量測空片(Blank)為圖中黑色的實線，顯示非常好且低的元件漏電狀態。藍色線與紅色線分別為不受光與受光

488nm 雷射激發下之電壓-電流圖；再右下放大圖可以發現，電流有很明顯的增益，由約 $\sim 10^{-12}(A)$ 增至約 $\sim 10^{-10}(A)$ 安培。而如果從電阻變化改變上來看，如圖 4-2，對線性不受光與受光雷射線性曲線配適(Linear curve fitting)，電阻(resistance)能有二個因次的巨大變化從 $3.726 \times 10^{11}\Omega$ 變為 $2.336 \times 10^9\Omega$ ，其入射 488nm 雷射能量密度為 $320mW/cm^2$ 狀況下。

從以上的描述，如何要敘述材料光電反應的好壞，不能光從電流或電阻的改變來敘述。在許多半導體光導偵測器(semiconductive detectos)上，描述光電流需要如下公式(Equ:4-1)，

$$I_\lambda = \left(\frac{e}{h\nu}\right)GP, \quad (\text{Equ:4-1})$$

其中， G 為光導性增益(photoconductive gain)：指單位入射光子(photon)使激發讓多少之電子(electrons)被偵測； P 為入射光雷射之能量密度(light power)。

同樣我們也要定義材料上之光電流光譜響應度(current responsivity - R_λ)為

$$R_\lambda = \frac{I_\lambda}{P_\lambda}, \quad (\text{Equ:4-2})$$

在單根奈米線的光電流光譜響應度實驗觀察上，如圖 4-3 所示，a)小圖為當奈米線在偏壓為 0.3 伏下時，入射 488 雷射開關(switch on-off)效應下之光電流反應，開關間隔為 3 秒，能看到明顯開關電流上的對比，能預期為相當不錯之開關效應之材料。b)及 c)小圖為入射光開關下，電流照光下爬昇反應時間(raise time)與關雷射時之衰減時間(decay time)；分別約為 1.5 秒內完成爬昇與 0.5 秒內完成衰減，而在與其它如氧化鋅(ZnO)之光反應文獻比較上，其通常都會達到上百秒之爬昇與衰減時間相比， Sb_2Se_3 奈米線算是擁有相對快速的光反應。

從前面公式裡，我們也進一步推算單根奈米線的光電流光譜響應度。在圖 4-4 裡，為 OM 光學顯微鏡下雷射入射圖與雷射照射在 Sb_2Se_3 奈米線，比例下的示意說明圖，奈米線觀測下為長 $4\mu m$ ，直徑 $60nm$ 之線材；而雷射入射在十倍物鏡下，光斑(spot size)約直徑 $40\mu m$ 。推算一下，入射 488 雷射光強為已知量測為

$$P_\lambda = 320mW/cm^2 \text{ (light intensity)} \text{，但真正光入射於奈米線產生光反應的照射面}$$

積，取奈米線橫切之截面積(Cross-section area)，其有效區域面積為估算為
 $S = 0.24 \mu m^2$ 。從公式(Equ:4-2)，且從已量測照光偏壓 0.3 伏下，量知光電流
 $I_\lambda = 1.3 \times 10^{-10} A$ ，估算 Sb₂Se₃ 奈米線電流光譜響應度 R_λ (Spectrum Responsivity)為：

$$R_\lambda = \frac{I_\lambda}{P_\lambda S} \approx 16.9 mA/W, \text{ (偏壓為 } 0.3V, 488nm \text{ 雷射照射下)}$$

此外，我們也分析材料外部量子效率(external quantum efficiency – EQE)，如下
 公式(Equ:4-3)所示

$$EQE = \frac{I_{ph}/e}{P_0/h\nu} = \frac{hcR_\lambda}{e\lambda}, \text{ (Equ:4-3)}$$

其中 h 為普郎克常數、 c 為光速、 R_λ 為電流光譜響應度。同樣代入單根量測得
 I_{ph} (photocurrent)及入射光波長等資訊，得到 EQE 為：

$$EQE = \frac{hcR_\lambda}{e\lambda} \approx 42.9\%$$

從前面推導，我們瞭解此材料在對 488nm 雷射下之光譜響應度與外部量子效
 率分別為 $R_\lambda \approx 16.9 mA/W$ 及 $EQE \approx 42.9\%$ 。與文獻許多相當好之開關效應材料比
 較([55](#), [56](#))(e.g., $\sim 0.12 A/W$ and 50% for ZnS nanobelts, and $\sim 0.12 A$ and 37.2% for
 $ZnSe$ nanobelts)。Sb₂Se₃ 奈米線能稱是擁有相當不錯之光敏性及開關效應的材料。

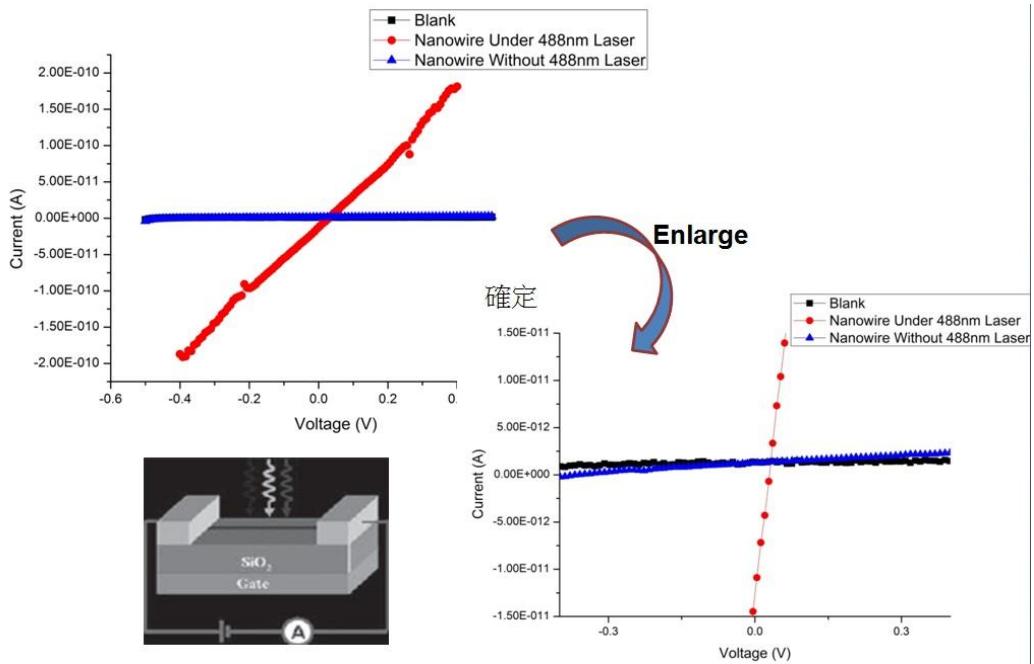


圖 4-1 488nm 雷射照射下電壓-電流圖

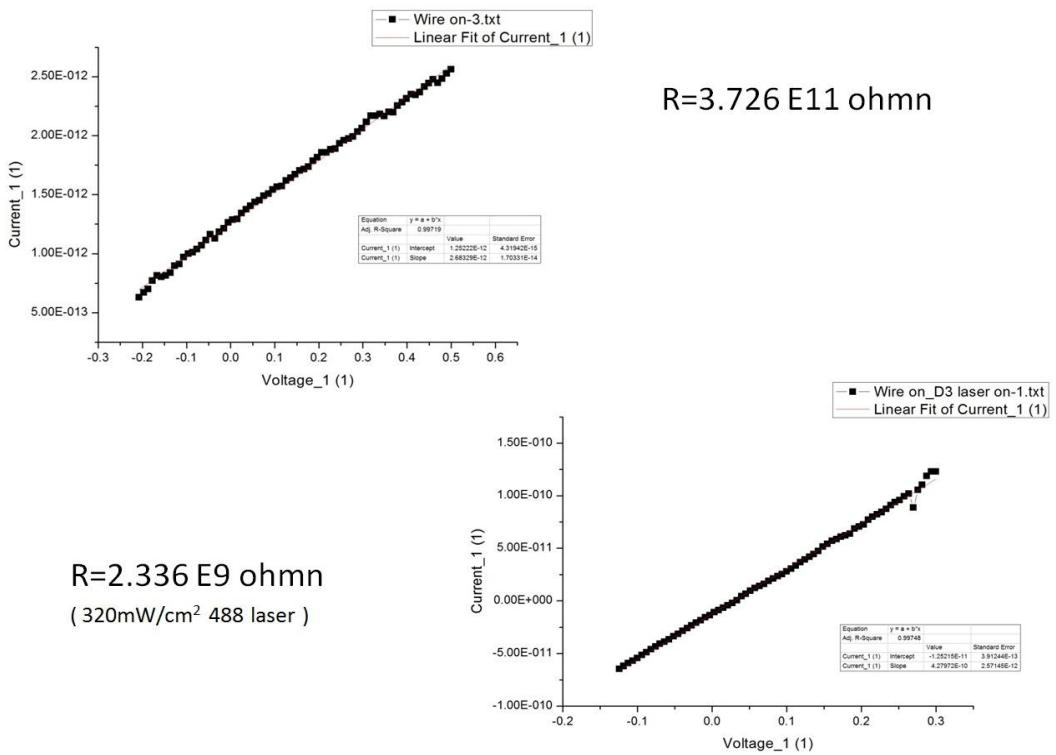


圖 4-2 不受光與受光雷射線性曲線配適(Linear curve fitting)圖

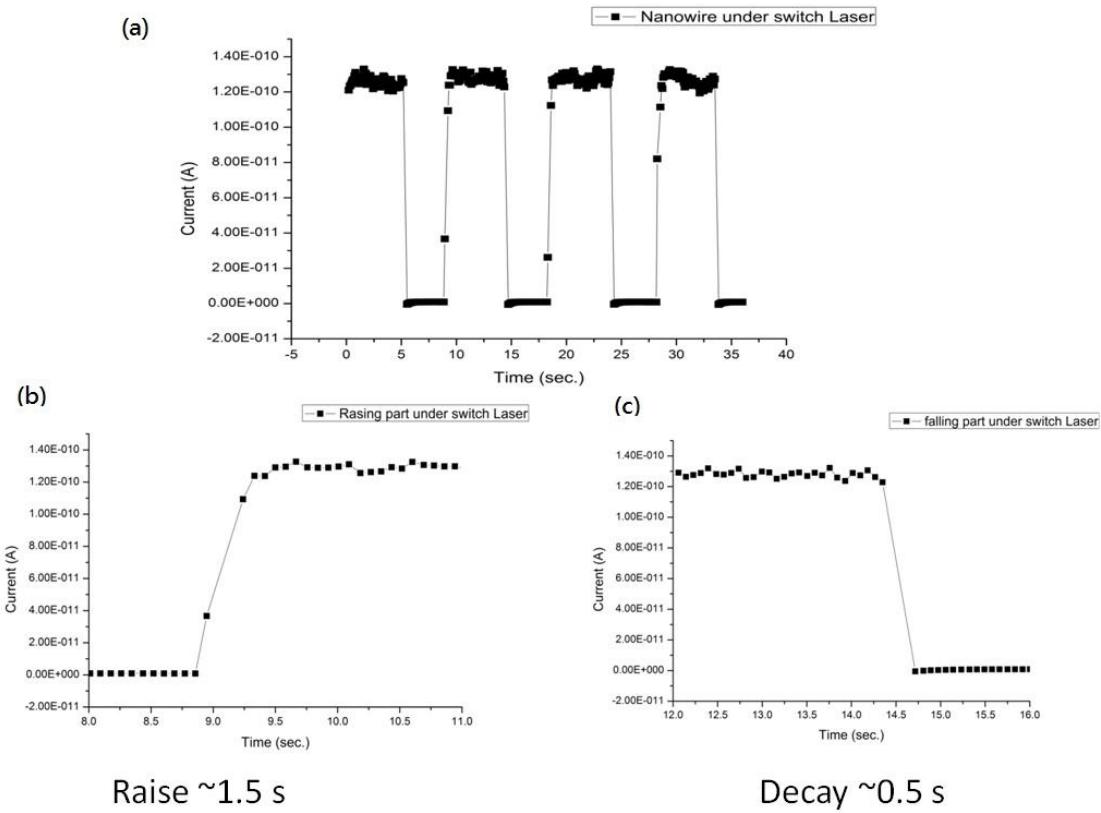


圖 4-3 奈米線光電流反應圖

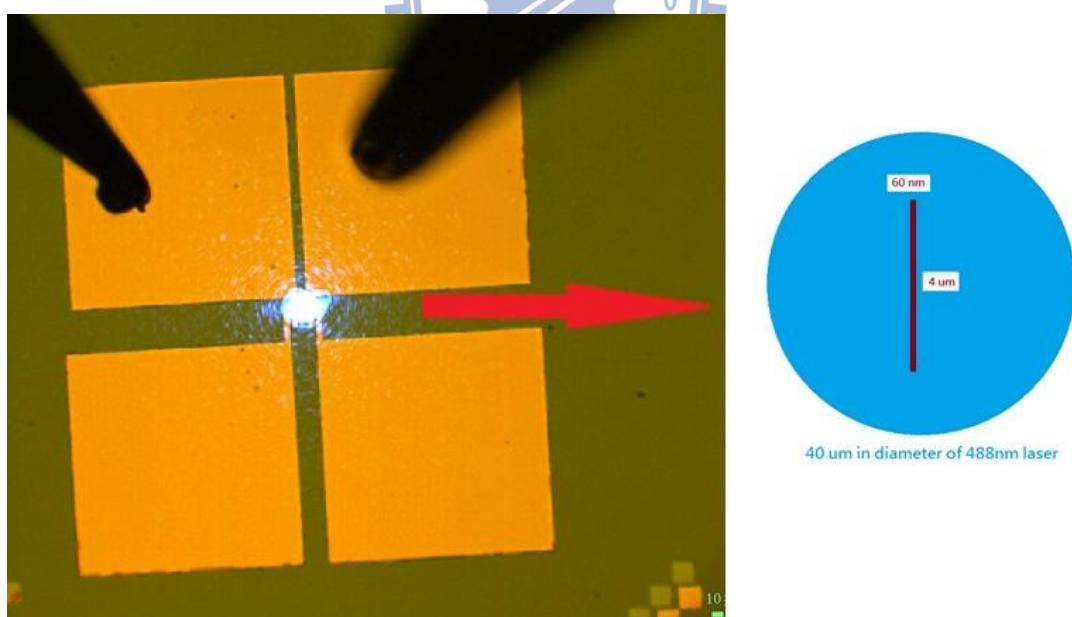


圖 4-4 光學顯微鏡下雷射照射奈米線圖

4.1.2 單根奈米線熱釋電之發現(Pyroelectric effect)

本小節中，將介紹在許多量測光電流過程中，所發現新的有趣現象；即為我們認為之單根三硒化二銻熱釋電現象(Pyroelectric effect)的發現。同上小節，與圖 4-4 同一樣元件上。再經由幾次反覆光電流研究中。會發現如下圖 4-5 與圖 4-6 所示，檢視光電流開關效應(switching effect)時，記錄電流對時間圖時，隨著雷射的開關(On-Off)，會偵測到暫態(transient)的電流峰值(current spike)。

當入射雷射開時(on)，會得到一個正的暫態電流(transient current)；反之雷射關時(off)，得到一個負方向的暫態電流。圖 4-5 為不給偏壓下，熱釋電流的觀察；而在圖 4-6 裡，奈米線則給予一個固定偏壓(bias)0.3V，會發現除了一樣開關下暫態電流的出現，同時也出現因偏壓下的穩定之光電流(photocurrent)平台。

整理上述觀察上所有之現象，在這種因開關光源會造成之正負暫態電流出現的原因，在很早一篇來自貝爾實驗室，A. G. Chynoweth 出刊的文獻裡([57](#))能被合理的解釋與敘述了。Chynoweth 指出了塊材鐵電物質(Ferroelectric)鈦酸鋇(Barium Titanate)在照光下因溫度上的變化使自發性極化率 P_s 改變，造成正的暫態電流；而當關去光源，自發性極化率 P_s 的回復，使得有相反的暫態電流產生，圖 4-7 為其實驗之範例圖。

除此之外，Chynoweth 為第一位使用光源照射，使其加熱熱釋電材料，研究動態上熱釋電電流的人。並且，Chynoweth 從物理公式下，推導分析受光下材料上熱變化與熱釋電電流之間的關係式，並試圖從中得知材料的熱釋電係數(Pyroelectric Coefficient)。其公式簡述如下(Equ:4-1)

$$i = \left(\frac{dP_s}{dT} \right) = \left[\left(\frac{dP_s}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \right]_{T=T} , \quad (\text{Equ:4-1})$$

其中 $\left(\frac{dT}{dt} \right)$ 即為描述光學加熱溫度改變之速率； $\left(\frac{dP_s}{dT} \right)$ 為要求之熱釋電係數； i 為熱釋電電流。

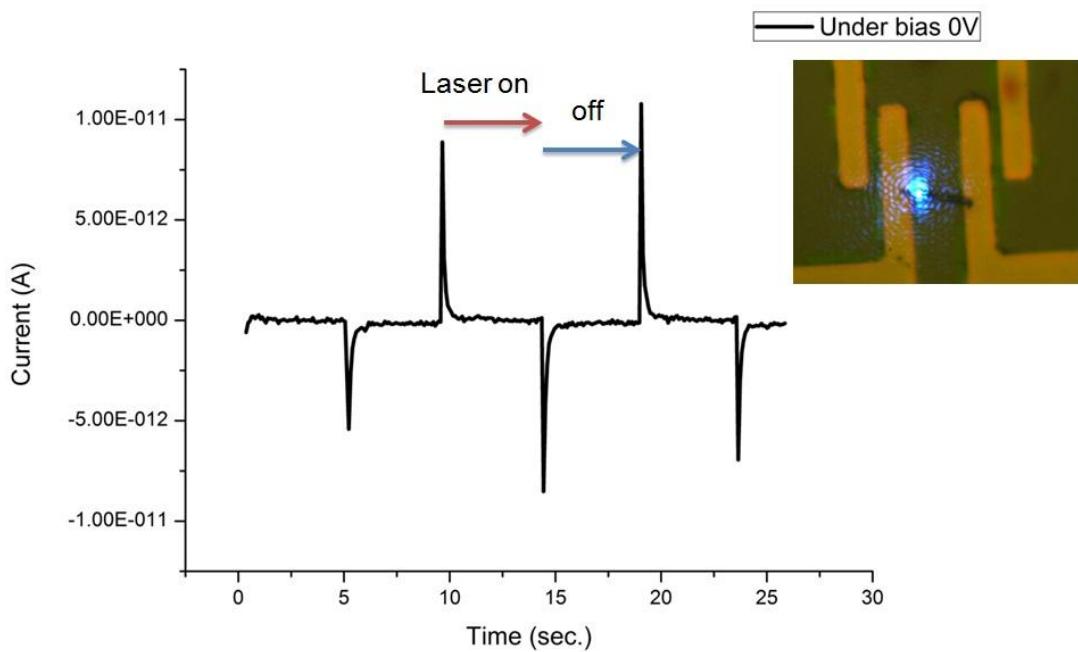


圖 4-5 零偏壓下熱釋電流產生圖

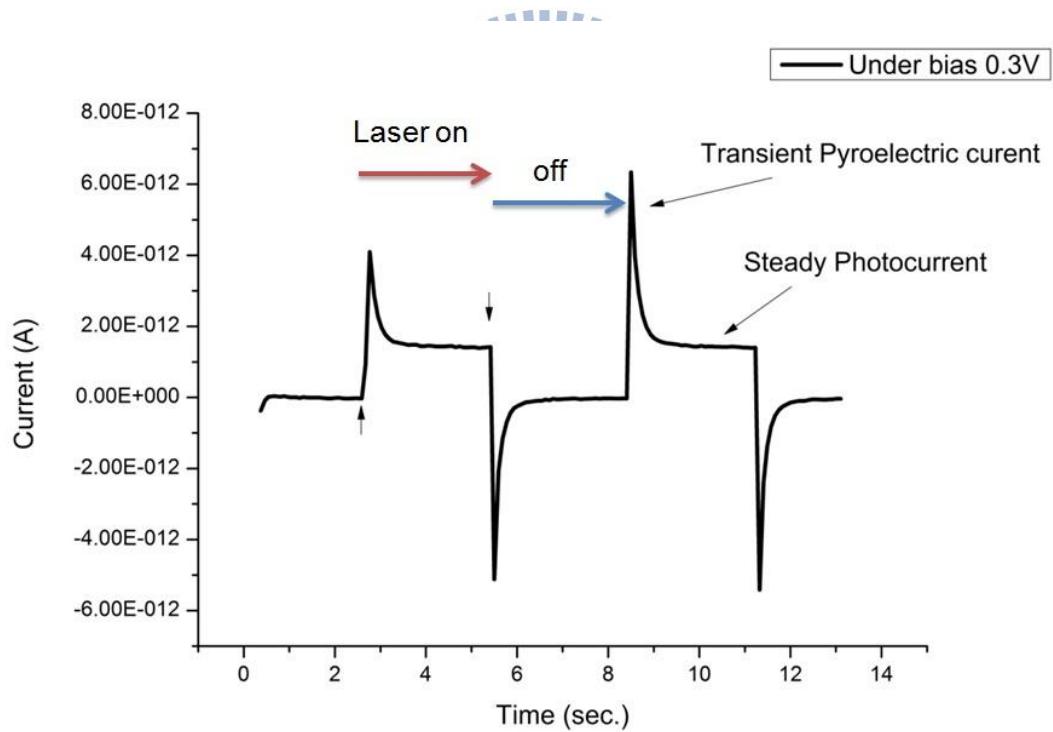


圖 4-6 偏壓 0.3V 下之熱釋電流與光電流

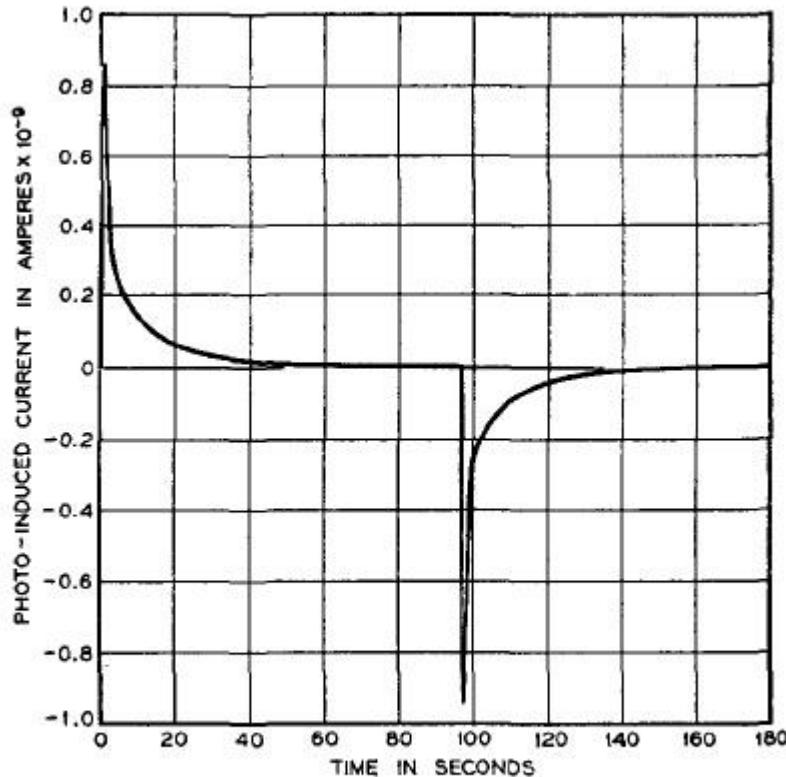


FIG. 1. The time variation of the pyroelectric current during a light-dark cycle.

圖 4-7 文獻 Chynoweth 對熱釋電觀察圖

4.1.3 單根奈米線熱釋電系數(Pyroelectric coefficient)之推估(58)

在經過前一小節的說明，且經 1955 年 Chynoweth 提出動態光學周期性(Periodic pulse technique)量測技巧後。我們將參考此方法，透過拉曼光學顯微鏡系統，微區上量測單根 Sb₂Se₃ 奈米線之熱釋電係數(Pyroelectric coefficient)： α 先參考文獻 I. Lubomirsky 與 O. Stafudd(58)裡對周期性光學(Periodic pulse technique)量測技巧的回顧 – 或稱 Chynoweth 方法。先考慮基本熱釋電電流定義，並拆解如式子(Equ:4-2)

$$I(t) = \frac{\partial Q}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A\alpha \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (\text{Equ:4-2})$$

A 為照光下之受光面積； α 為熱釋電係數

考慮一材料之熱容量 H : thermal capacitance , 周遭環境對材料有一導熱性 G : thermal conductance , 如果樣品被加熱由一熱流表示 F_0 : thermal flux 。

當時間為 $t = 0$ 時開始照射(switch on)熱流 , 此時樣品昇溫溫度變化會為 :

$$T(t) = T_0 \cdot (1 - \exp[-t/\tau_{th}]) , \text{ (Equ:4-3)}$$

且 $T(t) = T_{sample}(t) - T|_{t=0}$, $T_0 = F_0 / G$; 热的時間常數(thermal time constant)

$$\tau_{th} = H / G$$

所以式子(Equ:4-3)微分形式為 $\frac{\partial T(t)}{\partial t} = F_0 / G \cdot \exp[-t/\tau_{th}]$, (Equ:4-4)

經過了當周期時間為 $t \gg \tau_{th}$ 遠遠大於時 , 此時溫度穩定常數。而當我們關去熱源(switch off) , 樣品溫度會成現如下(Equ:4-5)公式之溫度衰減(decay)。

$$T(t) = T_0 \cdot \exp[-t/\tau_{th}] , \text{ (Equ:4-5)}$$

同樣式子(Equ:4-4)之微分形式為 $\frac{\partial T(t)}{\partial t} = -T_0 / \tau_{th} \cdot \exp[-t/\tau_{th}]$, (Equ:4-6)

因此 , 在待測樣品照光開關切換下(On-Off) , 將式(Equ:4-4)與(Equ:4-6)各溫度變動表示式代入(Equ:4-2)裡 , 就得到熱釋電電流表示如下 :

$$I(t) = \alpha \cdot A \cdot T_0 / \tau_{th} \cdot \exp[-t/(H/G)] = \alpha \cdot A \cdot F_0 / H \cdot \exp[-t/(H/G)] , \text{ (Equ:4-7)}$$

最後 , 根據 Chynoweth , 式子(Equ:4-7)有未知的三個物理數值 F_0 、 G 、 H 。只要能知道其中兩個數值(通常為 H 與 F_0) , 再與對我們量測到單根 Sb_2Se_3 奈米線熱釋電流與時間的暫態曲線做指數函數配適(exponential curve fitting) , 與式子(Equ:4-7)做比較 , 就能得到想求之 α : 热釋電係數(Pyroelectric coefficient)。

圖 4-8 為我們對單根 Sb_2Se_3 奈米線開雷射照光下的熱釋電電流指數函數配適 , 得到 $I(t) = 4.6614 \times 10^{-12} \cdot \exp(t/0.06479)$; 而與(Equ:4-7)比較下 , 我們取 $A = 0.24 \mu m^2$ 為 4.1.1 小節提到之有效照射面積 ; $F_0 = 320 mW/cm^2$; H 我們查尋文獻取 $0.26 (J/g/^0C)$ 。最終求得之熱釋電係數 $\alpha = 60.09 \mu C/m^2k$ 。

我們把求得之熱釋電係數 $\alpha = 60.09 \mu C/m^2k$ 與表 1-1 做比較發現 , 由於 Sb_2Se_3 奈米線屬於非鐵電物質(Non-Ferroelectric) , 但卻展示出相對高的熱釋電係數 , 確

實讓我們相當的意外。

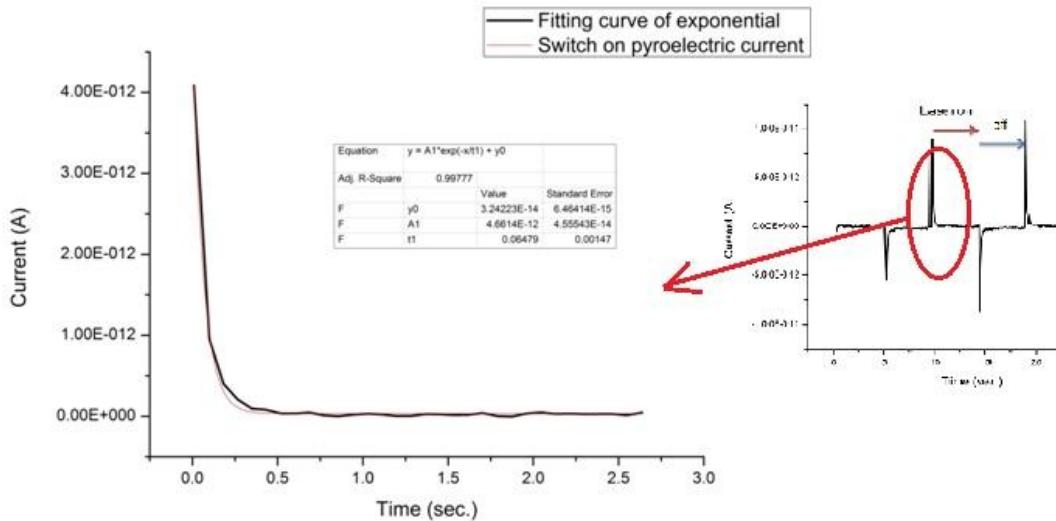


圖 4-8 热釋電電流指數函數配適(fitting)圖

4.1.4 造成熱釋電之可能原因

通過了從 4.1.2 小節到 4.1.3 小節，我們介紹從研究光電流到發現有趣熱釋電現象並推算熱釋電係數。但對於為何從沒有到有熱釋電現象，接下來我們會從一些實驗與文獻去做一些合理的推測。

當我們在熱釋電這種現象出現時，我們對 Sb_2Se_3 奈米線做電性上電流-電壓圖，就發現如圖 4-9 所示的現象：黑色線為正掃(Increasing sweep)之 I-V 圖，紅色則為電壓逆掃圖，其電流在電壓為零時皆不過原點；這種表現出 I-V 遲滯(I-V Hysteresis)反應的特殊表現，在幾篇文獻([59](#), [60](#))被提出說明與解釋，因為缺陷(defect)的產生，捕獲(trap)傳輸中的載子，造成材料空間電荷(space charge)的產生。而在下圖 4-10，我們比較有熱釋電現象出現時之(a)小圖，並計算照 488nm 雷射下光電流平台之電流光譜響應度 $R_\lambda \approx 2.0 \text{mA/W}$ ，與還未出現熱釋電現象的同樣樣品之熱釋電現象電流光譜響應度為 $R_\lambda \approx 16.9 \text{mA/W}$ 的(b)小圖；說明由於

空間電荷的產生，才會造成光譜響應度的下降，並出現熱釋電現象。

最後，我們相信捕獲的空間電荷是熱釋電現象生成的原因。在 R. E. Collins(61) 於 1979 年就也指出因材料上捕獲的電荷(stored charges)或因電荷分佈下產生靜電場的極化率(electrostatic polarization)，在照射熱源下會有電壓上的反應，如下式所示：

$$V_o = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int [x \rho(x) + p(x)] dx , \text{ (Equ:4-8)}$$

其中 $\rho(x)$ 為捕獲的電荷， $p(x)$ 為極化率

同時，也有幾篇文獻(62, 63)支持相關論點，與熱釋電現象說明。

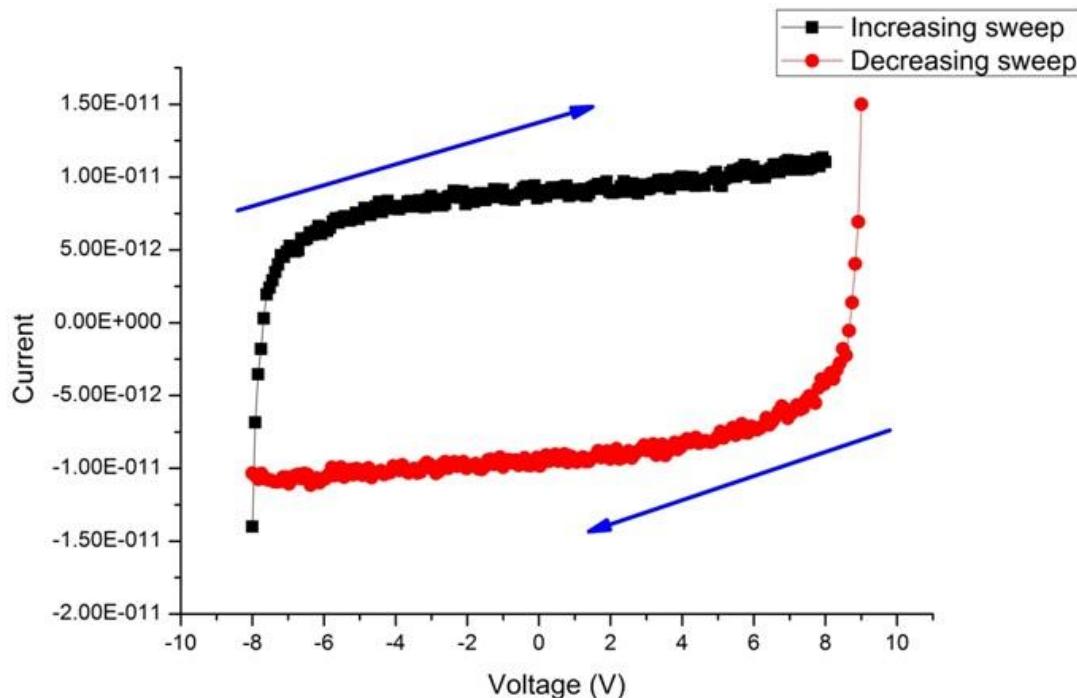


圖 4-9 I-V 遲滯(Hystersis)量測圖

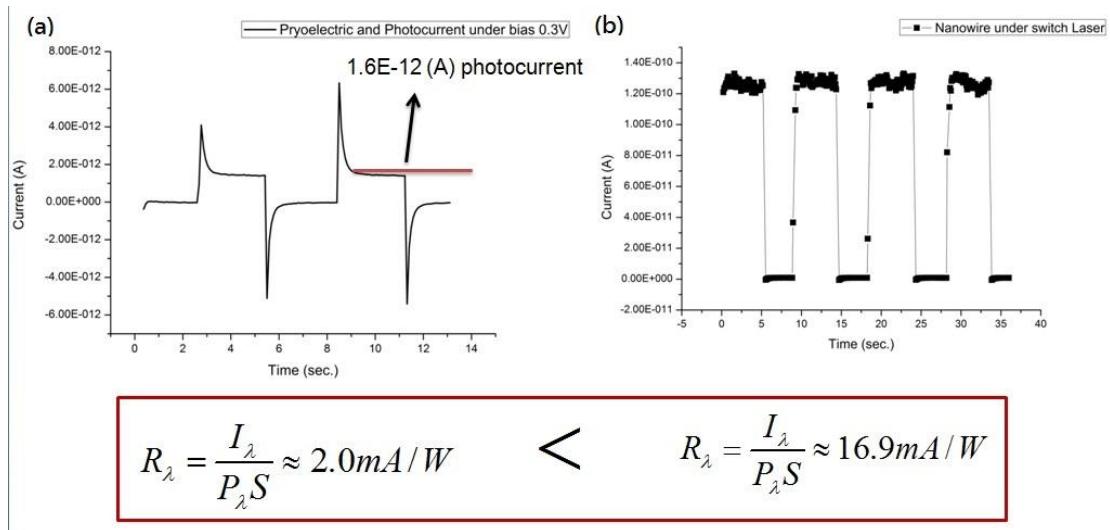


圖 4-10 有/無熱釋電時之電流光譜響應比較圖

4.2 主題(二)單根奈米線熱與電的量測部份(Thermal-Electric)

4.2.1 求取席貝克係數方法技巧



在此章開始，我們將介紹當材料在微米等級或更小尺寸時，如奈米線、奈米管或薄膜等，要量測熱電席貝克係數(Seebeck coefficient)，需要用到的量測過程與技巧方法。我們知道在早期量測較大的塊材時，只需確實控制好材料給予兩端的溫度差 ΔT 和測量出來之 V_{th} ，就能簡單得知席貝克係數。但對今日越來越多奈米科技意日益受到關注，如何在此小的尺度下控制與量測奈米材料上極微小的溫度變化，變成量測上重點的課題與問題；同樣對量測因熱產生的熱電壓也是需要極高的技巧。

這裡，將延續在第三章裡，第 3.2.2 小節裡元件的設計概念；做出我們如圖 4-11 所示，(a)為 OM 光學顯微鏡下量測熱電壓(thermoelectric power-TEP)之元件整體照，(b)為於電性量測平台上，實際打線與點探量測溫度計(thermometer)之狀況圖，右側並有打鋁線，額外連接電流源提供焦耳加熱源供應量測。圖 4-12 中，為單根 Sb_2Se_3 奈米線被成功用玻璃針挑於 TEP 元件兩平行熱溫度計(thermo-meter)上，

而靠近加熱金屬線熱端之溫度計，我們稱為內端溫度計(Inner-thermometer)；反之，遠於熱端的稱外端的溫度計(Outer-thermometer)。並透過聚焦離子顯微鏡(FIB)鋪設鉑(Pt)金屬在奈米線兩端，使有良好的電性接觸。其單根 Sb_2Se_3 奈米線尺寸資訊為長 $7.2 \mu m$ ，直徑 $250nm$ 之線材。

方法技巧上，我們將透過量取三種儀器取得之實驗值，透過各組配適(fitting)後之曲線相乘，得到微小尺度下正確的單根席貝克係數(Seebeck coefficient)。其各組要取得之實驗數據分別為： $(\frac{\Omega}{K})$ 關係，為形容兩條內外端金屬線溫度計電阻與溫上的關係； $(\frac{W}{\Omega})$ 關係，為形容當有外側加熱焦耳熱時，金屬線溫度計感應到之電阻變化； $(\frac{V}{W})$ 關係，則為形容有加熱焦耳熱時，量測單根 Sb_2Se_3 奈米線產生之熱電壓。最後，將上述三組配適(fitting)後之數學曲線相乘， $(\frac{V}{W} \times \frac{W}{\Omega} \times \frac{\Omega}{K}) = \frac{V}{K}$ ，即能從中算出單根奈米級之熱電席貝克係數(Seebeck coefficient)。



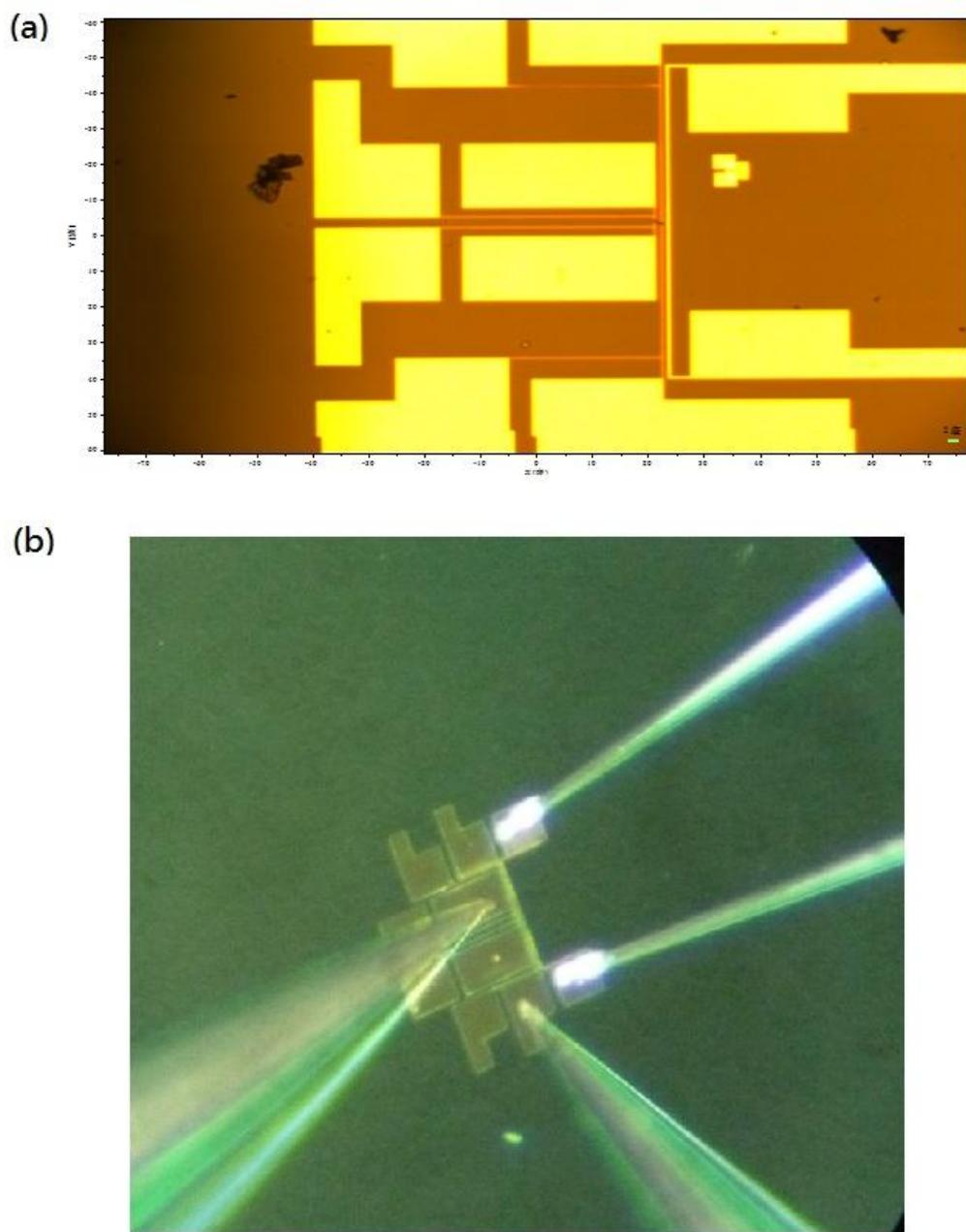


圖 4-11 OM 下之 TEP 元件圖

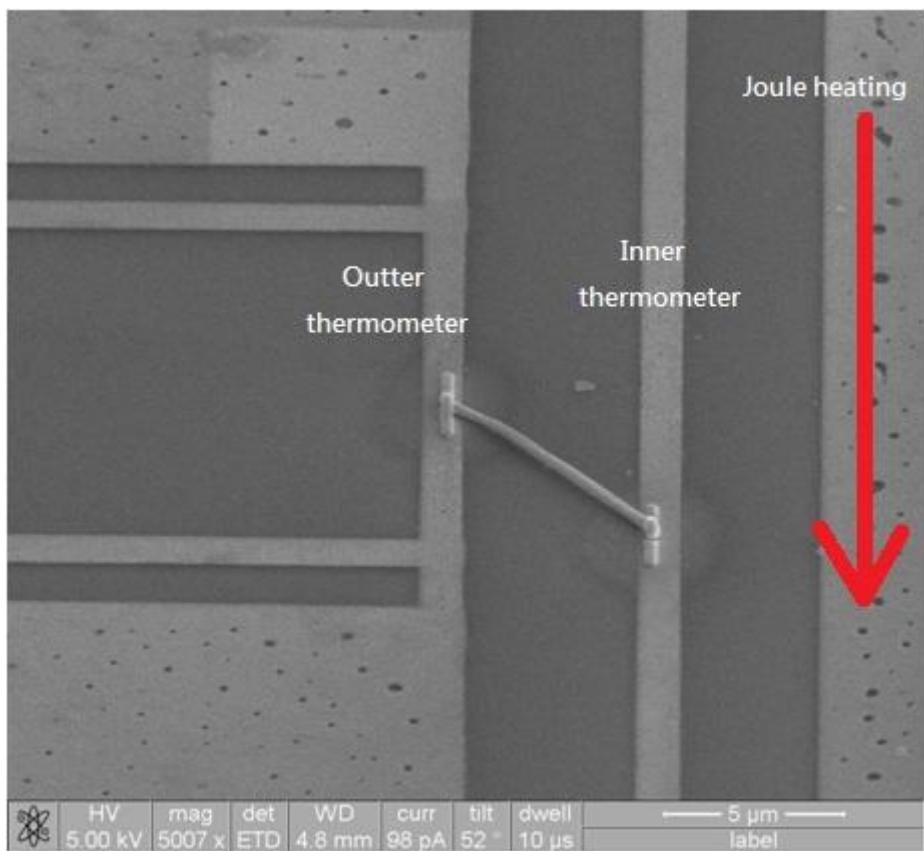


圖 4-12 單根 Sb_2Se_3 奈米線於 TEP 元件之 SEM 圖

4.2.2 量測席貝克係數(Seebeck coefficient)之 $(\frac{W}{\Omega} \times \frac{\Omega}{K})$ 部份

在此部份裡，將介紹量測奈米線時， $(\frac{\Omega}{K})$ 與 $(\frac{W}{\Omega})$ 這部份的表現。在量測金屬溫度計(thermometer)，一開始要先瞭解在導電體中的電阻 R 是會與溫度 T 成正比， $R = R_0[\alpha(T - T_0) + 1]$ ，(Equ:4-9)

R_0 是此金屬在參考溫度 T_0 的參考電阻， α 是電阻溫度變化係數。

也是由於這樣線性的關係式，因此製做四點點探之金屬線，成為我們量測微區溫度上的利器。在 $(\frac{\Omega}{K})$ 部份，就是要先瞭解溫度對金屬溫度計(thermometer)電阻之關係，因此在測量中，先將整個試片置於 Hot Plate 上，分別給予不同的溫度，並且測量於各個溫度時的電阻值。利用利用鎖相放大器(SR830)提供 23Hz 交流電來

測量，串聯 $10M\Omega$ 電阻，並且供給 $0.706V$ 的輸入電壓，探針 I(+)與 I(-)流通金屬線之電流則可以穩定控制在 $70.6nA$ ，所以在金屬線中間之探針 V(+)端與 V(-)則可測量到一 ΔV 電壓值；也等同可以用來代表為電阻上的變化，來判斷電阻之改變，便可以去 fitting 溫度。其中圖 4-13，(a)與(b)分別為用於量測奈米線兩端溫度，內端(Inner)與外端(Outer)之溫度-電阻隨時間上的量測圖；在室溫下，每 $3^{\circ}C$ 為一段之加溫，共五段，每段約持續 20 分鐘。而圖 4-14 裡，我們對圖 4-13，除以一開的起使溫度下電阻 R_0 ，看其電阻變化對溫度的關係，能發現在溫度 $15^{\circ}C$ 變化下，金屬電阻也只有約 0.1% 的改變，可說是非常微小；也說明了唯有鎖相放大技術才能用於此種研究上的關鍵重要性。

在圖 4-15，說明則為 $(\frac{W}{\Omega})$ 部份。當提供熱源的金屬在電流流通下，產生的焦耳熱，鎖相放大器對內端(Inner)與外端(Outer)擷取 ΔV 電壓值對時間上的做圖。提供熱源的金屬其電阻測得為 $37.3k\Omega$ ，每 $0.1mA$ 為一段之輸入電流，最高輸入為 $0.5mA$ 電流。從此圖，顯示對通入電流產生的焦耳熱，內端(Inner)與外端(Outer)溫度計溫度的改變是可被偵測且明顯的。

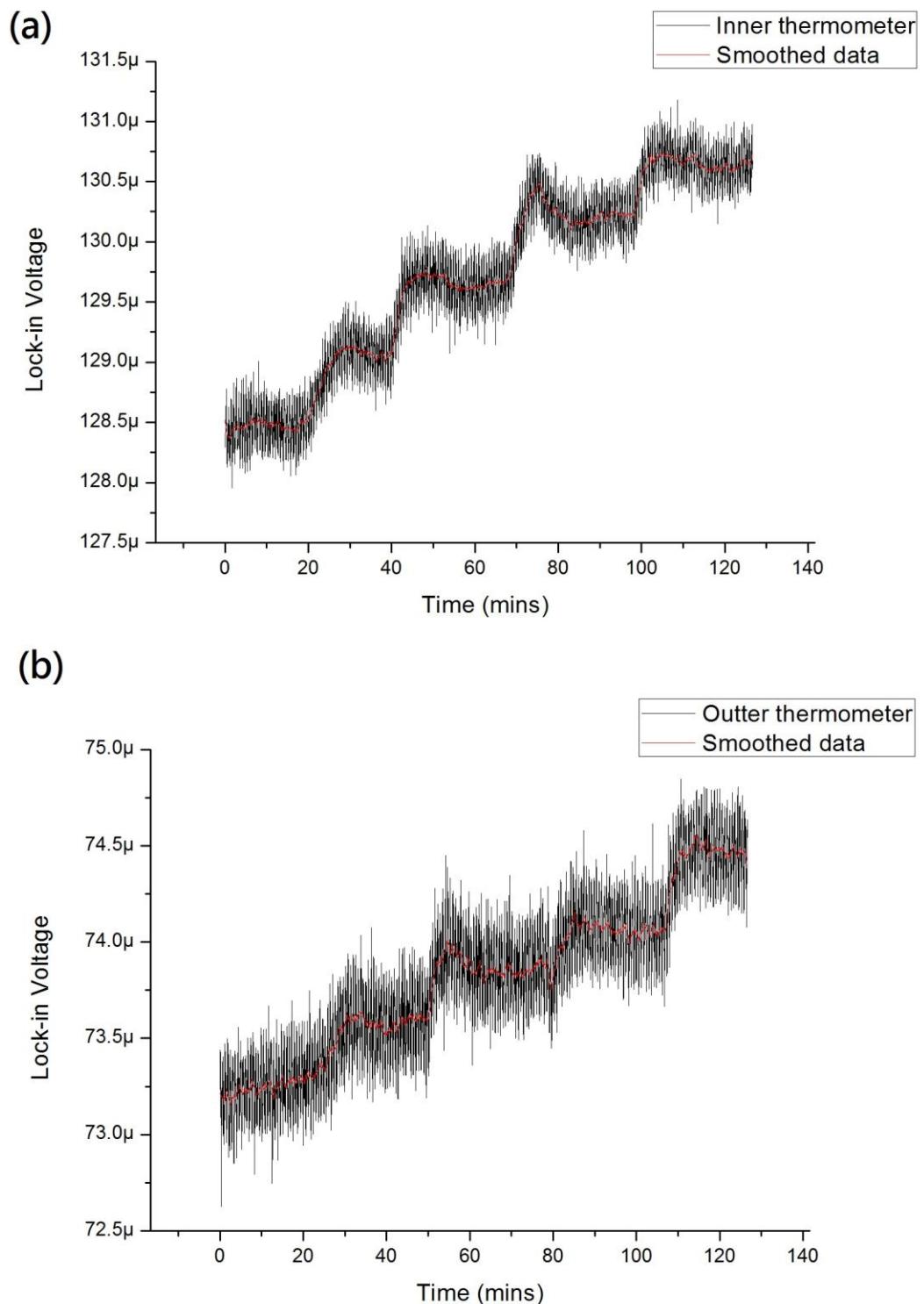


圖 4-13 內端(Inner)與外端(Outer)鎖相訊號對溫度圖

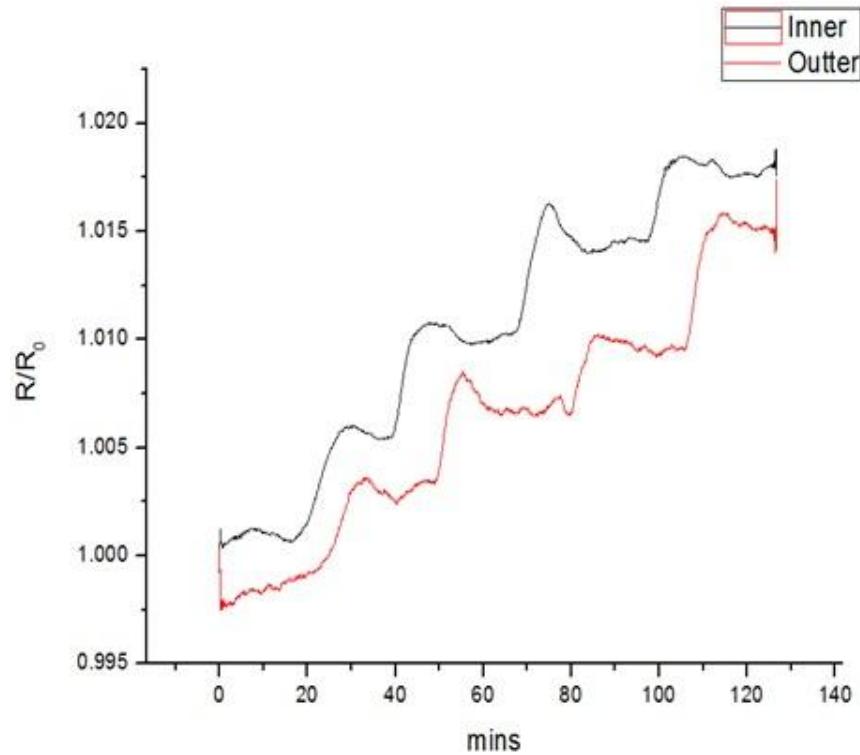


圖 4-14 內端(Inner)與外端(Outer)電阻變化量對溫度圖



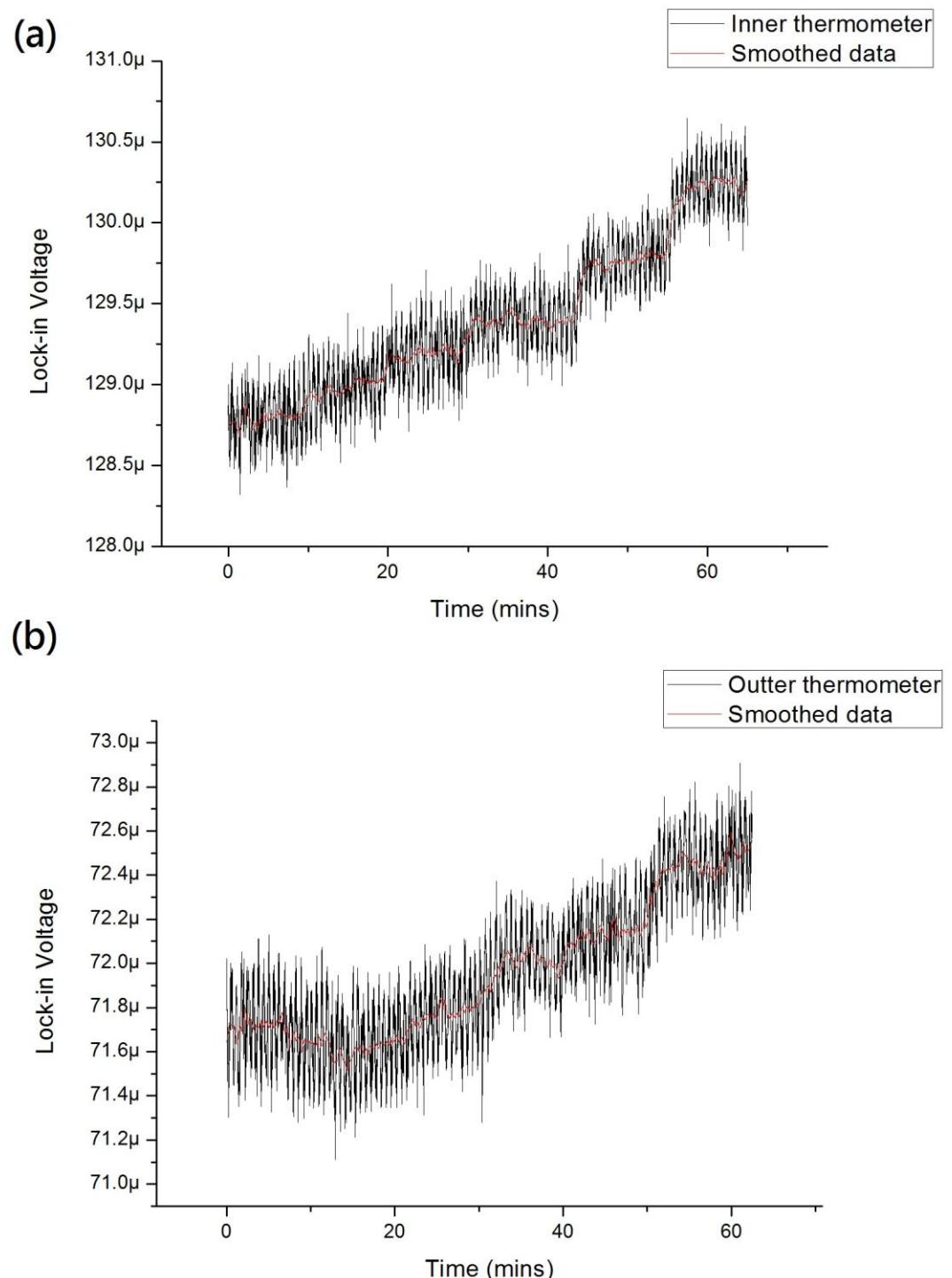


圖 4-15 當焦耳熱下內端(Inner)與外端(Outer)訊號對溫度圖

4.2.3 量測高阻席貝克係數(Seebeck coefficient)之 $(\frac{V}{W})$ 部份

在量測($\frac{V}{W}$)這部份，一如在 3.2.2 小節對高電阻 Sb_2Se_3 奈米線席貝克量測架設

說明裡，我們知道當待測物的高電阻值對量測熱電壓(thermo-voltage)會遇到相當大的問題。因為我們特別架設儀器之量測概念，在不同文獻不能找到或可參考類似對高阻值的經驗，所以特別在此節特別說明。一般看到許多文獻在研究熱電之奈米線([64](#), [65](#))，其材料皆是金屬類，或半導體這方面導電性不差這方面的材料。

一開始，如圖 4-16 為對單根 Sb_2Se_3 奈米線的電壓-電流量測圖，經線性配適，其電阻值為 $R = 3.37 \times 10^{11} \Omega$ ；導電率 $\sigma = 4.37 \times 10^{-4} (S/m)$ ，為一相當高之絕緣阻值體。在量測($\frac{V}{W}$)時，我們必需注意由於當焦耳熱產生時，對奈米線兩端的溫差建立，其溫差是非常微小，一般材料上熱電壓大多落在微伏特(micro-volt)範圍，用一般直流技巧量測電壓，很容易受到外在環境影響，其熱電壓訊號埋於雜訊中。故我們必需透過鎖相放大技術，通加熱之焦耳熱之電流頻率為 $\omega = 2.3kHz$ ，其交流電壓為 $0 \sim 5V_{pp}$ 的交流電壓。圖 4-17，(a)小圖為在 3.2.2 小節所述，透過 SR570 電流前置放大器，放大 Sb_2Se_3 奈米線因熱產生之熱電流，並放大轉為電壓訊號給 SR830 鎖相放大器鎖住 2ω 電壓值。隨著每一段為 $1V_{pp}$ 加熱交流電的增加，能看到熱訊號被 SR830 隨時間被記錄起來。(b)小圖為橫軸轉為瓦數單位，對鎖相放大器反應訊號做圖。

在圖 4-18 裡，為我們想印證在($\frac{V}{W}$)這部份，偵測訊號的確實為奈米線因熱產生的熱電壓，而不是外在進來之訊號。(a)小圖為元件在當給入固定焦耳熱下，於大氣空氣熱電壓訊號與在真空下的比較；顯示在真空環境下，奈米線兩端溫差可保持較大，有較大的訊號反應，相當符合邏輯。而在(b)小圖，為我們改變加熱交流電正負 V_{pp} 下的熱電壓反應。顯示不受外加熱電流源的影響，擷取皆是真實為正的熱電壓數值。

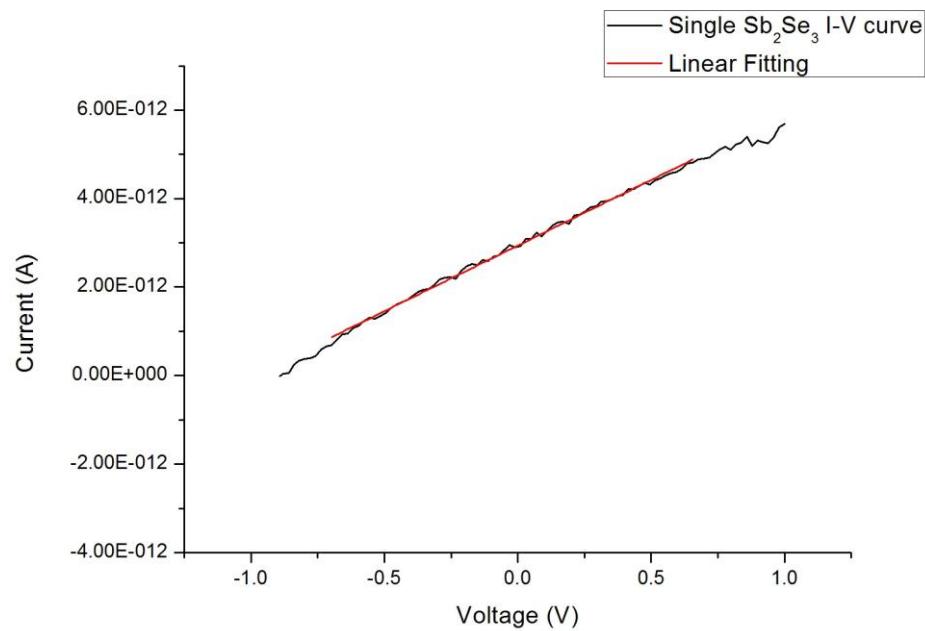


圖 4-16 單根 Sb_2Se_3 奈米線的電壓-電流量測圖



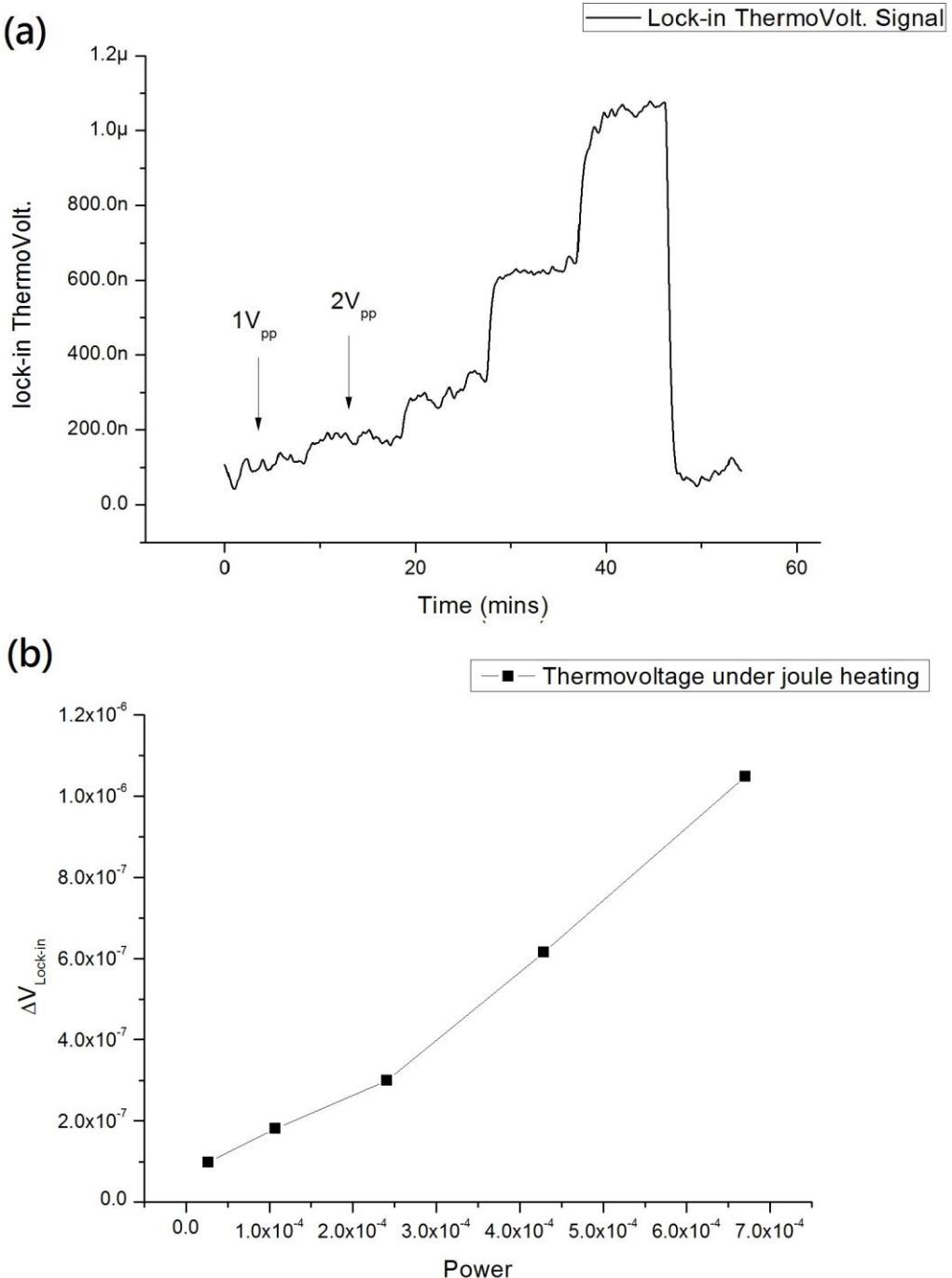


圖 4-17 (a)SR570 電流前置放大器下 Sb₂Se₃奈米線因熱產生之熱訊號 (b)鎖相放大器訊號對輸入瓦數做圖

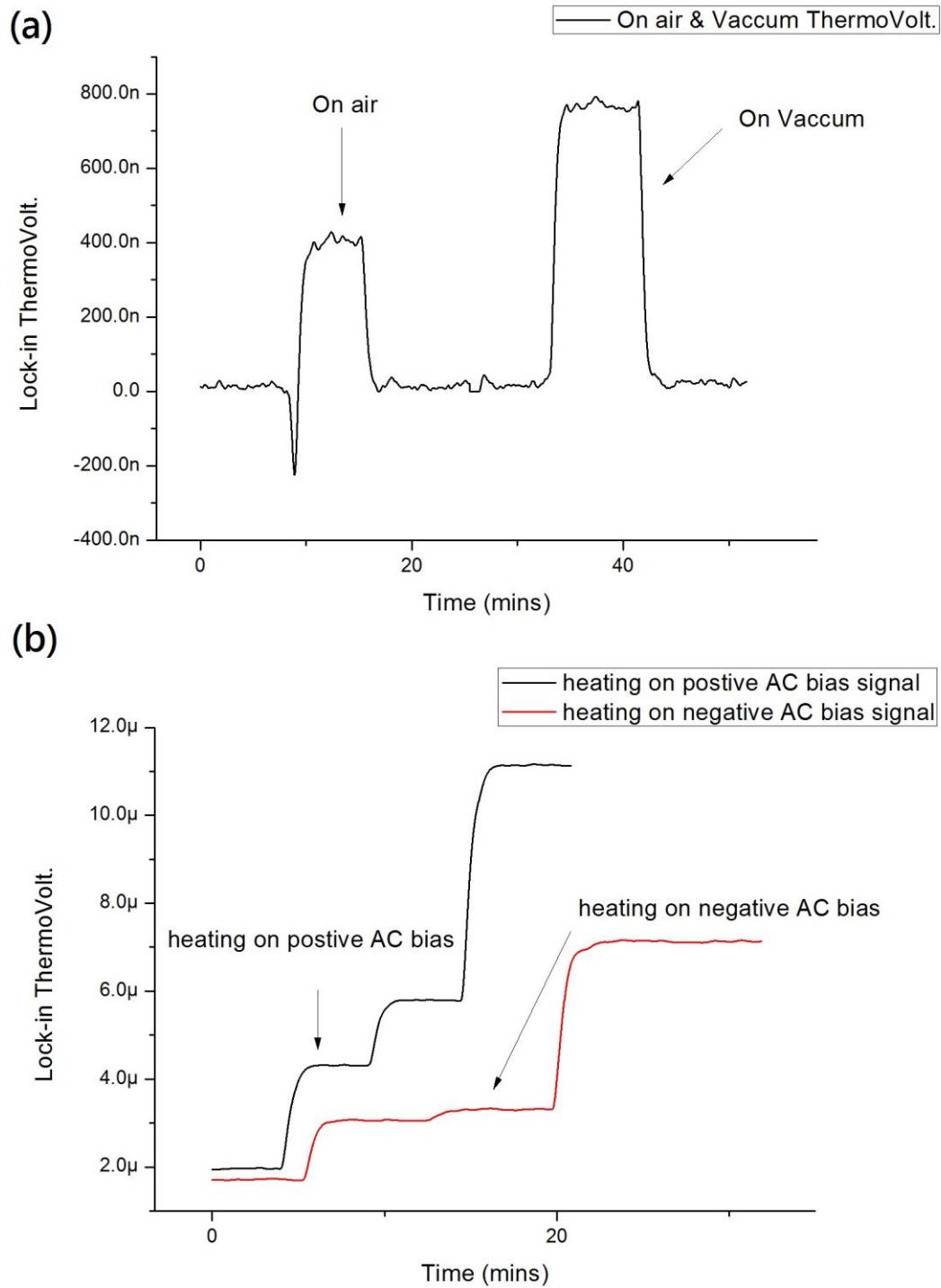


圖 4-18 (a)大氣空氣熱電壓訊號與在真空下的比較 (b)改變加熱交流電正負 V_{pp} 下的熱電壓反應

4.2.4 最後單根奈米線席貝克係數的結果與偏壓下之特性

在經過前兩節介紹量測微小區域奈米線熱電的量測方法與特性說明後，接下來就是將量測實驗的三個部份做數據的數學處理。在這裡數據上，我們要特別注意在 $(\frac{V}{W})$ 這部份，由於架設是透過 SR570 電流前置放大器的電流，來避開高阻值待測奈米線的問題；真實之熱電壓 V_{th} ，要在考慮 SR570 之放大倍率(sensitivity)，算出流經奈米線之熱電流，乘以 Sb_2Se_3 奈米線電阻值後，才能得到確實的熱電壓 V_{th} 。最後再數據處理的單根席貝克係數(Seebeck coefficient)： $(\frac{V}{W} \times \frac{W}{\Omega} \times \frac{\Omega}{K}) = \frac{V}{K}$ 。

圖 4-19，顯示為最後配適(fitting)後求得之單根席貝克係數(Seebeck coefficient)，其值約為 $661.1(\mu V / K)$ ，為正型(positive)席貝克係數。由於目前文獻上，還找不到此材料相關單根奈米化席貝克係數的量測數值；但在塊材上⁽⁶⁶⁾，已能找到塊材其值為 $1320(\mu V / K)$ ，遠大於我們量測之值約有兩倍之多。推測，在奈米結構下，我們不能期望預期會有好的席貝克係數，材料本身與其純度、內部之缺陷可能才是主要席貝克係數好壞的影響。

最後，於圖 4-20 裡。將介紹我們將量測席貝克係數元件於偏壓下，從實驗上關看其特性。圖 4-20，(a)小圖裡表示我們奈米線在偏壓(gate bias)從 0 到 7(V)伏下的電壓-電流圖。可以預期在導電性不好的 Sb_2Se_3 奈米線上，由於絕緣體的高能階(band gap)，偏壓下的費米能階(Fermi level)對電性不會有改變與表現。而在(b)小圖裡，觀察偏壓下 $(\frac{V}{W})$ 部份：在不同偏壓下，通入焦耳熱與鎖相放大擷取訊號電壓值與時間的作圖，發現偏壓下，增強熱電壓訊號強度非常明顯；隨著加大的偏壓，會增強席貝克之熱電壓訊號；其在每增加 1 伏偏壓下，約會有 20%左右之熱電壓增幅，是一個相當大的改變。

對許多偏壓下改變其席貝克係數研究裡⁽⁶⁵⁾，多以 Mott Formula⁽⁶⁷⁾加以解釋，如式(Equ:4-10)

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \times \frac{d \ln(\sigma)}{dE} \Big|_{E=E_F} \quad , \text{(Equ:4-10)}$$

$$= -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \times \frac{1}{G} \frac{dG}{dV_g} \frac{dV_g}{dE} \Big|_{E=E_F}$$

其中，G 為導電度(conductance)、 V_g 為偏壓電壓。

這種偏壓下席貝克的增加，藉由偏壓電壓降低導電度(conductance)或改變其載子濃度(carrier density)達到，也相當符合半導體方面的行為。所以式(Equ:4-10)，我們發現主要是以得魯特模型(Drude model)，半導體載子行為去推導之公式。但因為其單根 Sb₂Se₃奈米線為一絕緣體材料，且由圖 4-20，(a)小圖已看出導電度隨偏壓下是無變化，但卻從(b)小圖可看出席貝克熱電壓訊號有增強的反應。因此，我們相信由於絕緣材料的性質，我們的席貝克隨偏壓下並不適用 Mott Formula。而在許多文獻裡，目前也找不出有絕緣材料下隨偏壓下的物理模型可以解釋。不過，如果考慮聲子拖曳效應(phonon drag effect)，根據半古典(semi-classical)模型，聲子拖曳對熱電(thermopower)可考慮表示如文獻[\(68\)](#)。

$$S_{e-p} = -\frac{CR}{3ne} \quad , \text{(Equ:4-11)}$$

其中 C 為聲子比熱(phonon specific heat)，n 為載子濃度， $R = \tau_p / \tau_{ep}$ ；R 為總的聲子鬆弛時間對電子-聲子鬆弛時間(electron-phonon relaxation time)的比例(ratio)。所以目前我們相信，偏壓下的影響可能是由於聲子拖曳在電子-聲子鬆弛時間有變長，造成聲子拖曳對熱電(thermopower)上的增加。

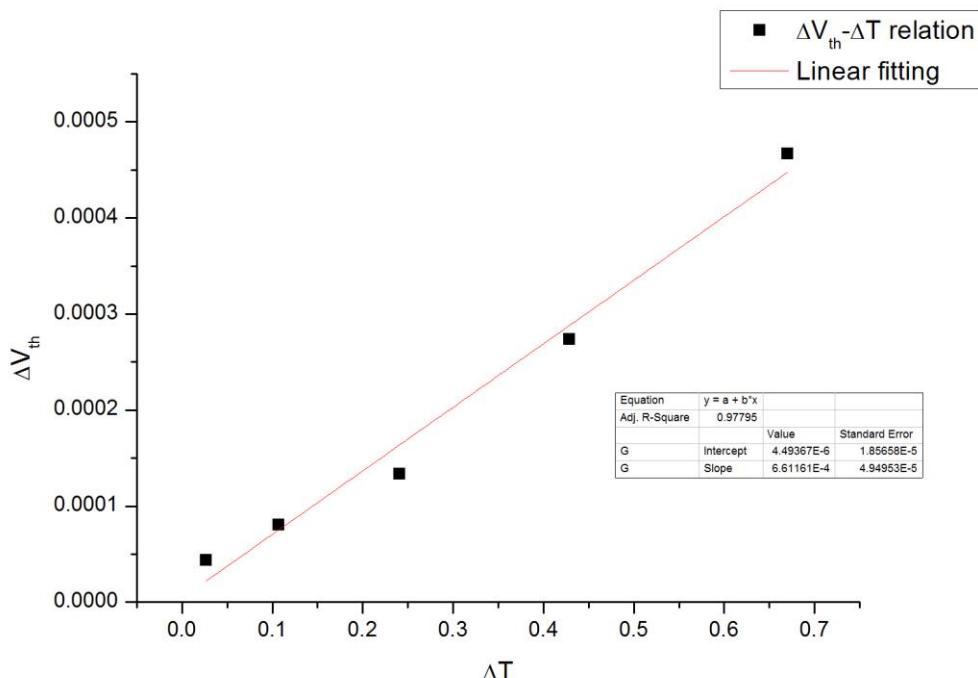


圖 4-19 配適(fitting)後求得之單根席貝克係數(Seebeck coefficient)



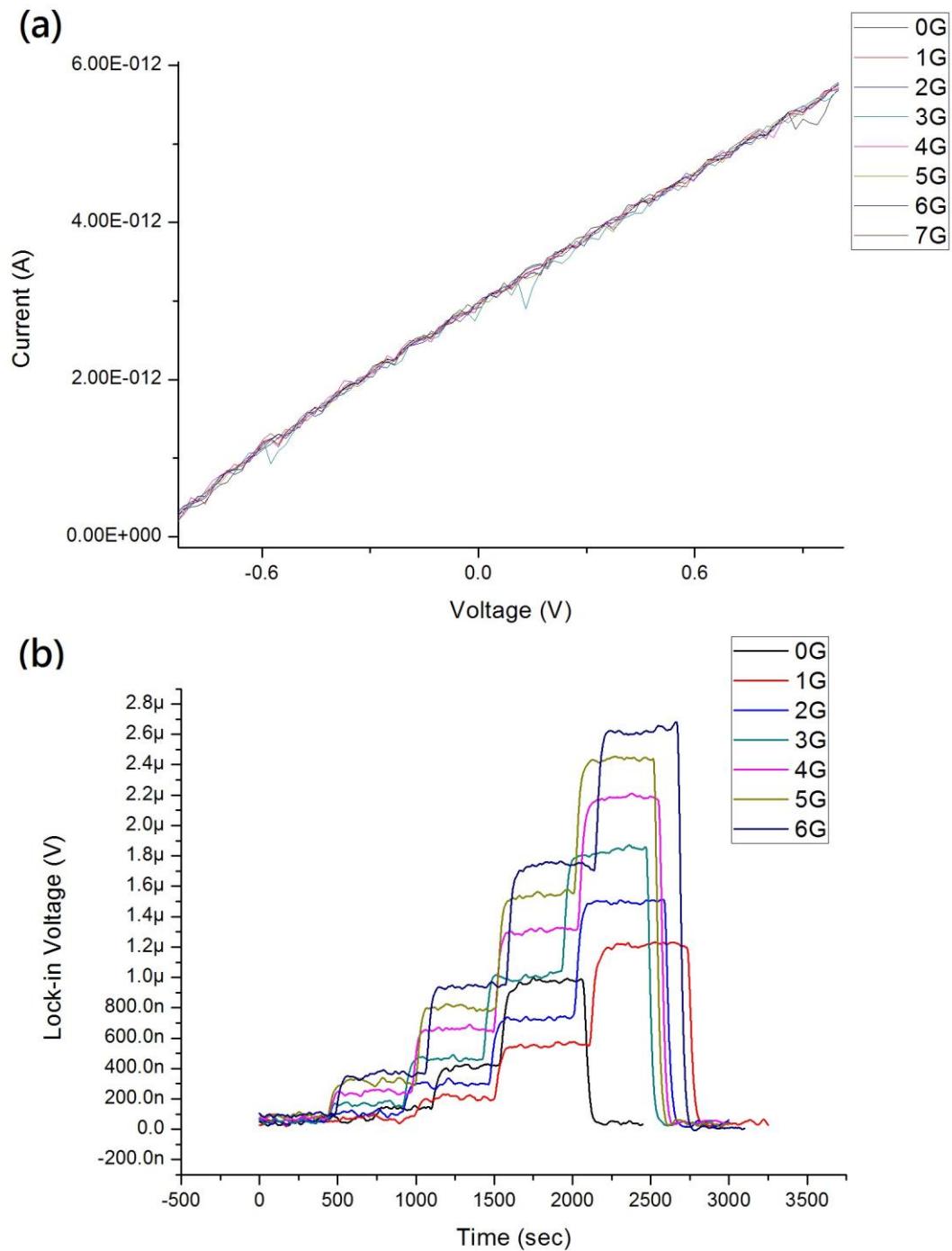


圖 4-20 (a)導電度隨偏壓下變化 (b)席貝克熱電壓訊號在偏壓下有增強之反應圖

4.3 主題(三)單根奈米線熱導率量測部份(Thermo-conductivity)

4.3.1 奈米線熱導率量測技術說明([64](#))

這裡，將接續第三章 3.3 小節由半導體技術製做好的懸空量測元件，介紹在量測所需用到的方法與物理推導。我們也參考已有相關經驗的團隊，說明我們的量測過程。一開始，如圖 4-21 示(64)的說明，圖為一描述量測待測物熱導率的元件表示圖，有兩個懸空的薄膜(suspended membrane)一個被標注為加熱的薄膜(heating membrane)與感測用的薄膜(sensing membrane)。一個穩定的 dc 直流電流通其中的一個懸空薄膜，其會有一個焦耳熱產生 $Q_h = I^2 R_h$ ， R_h 為加熱薄膜上電阻式溫度計(resistance thermometer - RT)之電阻值。其各薄膜上會有五個懸空氮化矽(SiNx)臂，其上有蒸鍍之金屬鉻(Cr)5nm 厚及 45nm 金(Au)，連接於外邊點採用大電極，且也提供四點點探電性量測電阻之用。當通入直流電，我們也要考慮懸臂(Lead)上的金屬線產生之熱流量，其焦耳熱為 $2Q_L = 2I^2 R_L$ 。我們假設加熱的薄膜因電流會加熱到一均勻的溫度 T_h ，透過懸臂連接於整個矽基材溫度為 T_0 。且也考慮有一部份的熱流 Q_2 從加熱的薄膜端經由待測物樣品傳導至感測用的薄膜，使其溫度上升至 T_s 。由於整個元件是在真空環境(vaccum)裡，理想上薄膜上的熱不會透過空氣流散掉，因此熱流 Q_2 最後是透過五個懸臂(bean)導於環境中。最後從整個熱流角度來看， $Q_1 + Q_2 = 2Q_L + Q_h$ 可以描述整個元件上熱的行為。

由於五個懸空臂設計都一樣，因此五個懸空臂總熱阻(thermal resistance)可簡單表示為 $G_b = R_b^{-1} = 5k_l A / L$ ， k_l 為熱導率(thermal conductivity)，A 為截面積，L 為懸臂長度。從圖 4-21，我們可以表示熱阻電路如下(Equ:4-12)。

$$Q_2 = G_b(T_s - T_0) = G_s(T_h - T_s) \quad (\text{Equ:4-12})$$

G_s 為奈米線之熱阻，通常其值會包含奈米線本身的本質熱阻(intrinsic resistance)，還有因為奈米線與薄膜因接觸產生之接觸熱阻(contact thermal resistance)，即如下式(Equ:4-13)

$$G_s = \frac{1}{R_s} = (G_n^{-1} + G_c^{-1})^{-1} \quad (\text{Equ:4-13})$$

$G_n = 5k_n A_n / L$ ，為本質熱阻、 G_c 為接觸熱阻。由於 ΔT_h 上升之值都不高，所以 G_c 、

G_n 可視為常數。

進一步， G_b 與 G_s 可代換表示為 ΔT_h 、 $\Delta T_s (=T_s - T_0)$ 、 Q_h 、 Q_L 的表示函數，即

$$G_b = \frac{Q_h + Q_L}{\Delta T_h + \Delta T_s} , \text{ (Equ:4-14)}$$

$$G_s = G_b \frac{\Delta T_s}{\Delta T_h + \Delta T_s} , \text{ (Equ:4-15)}$$

Q_h 、 Q_L 可以輕鬆由流經 RT 與懸臂上之(Au/Cr)金屬線的電壓電流降去推算。

ΔT_h 與 ΔT_s 的決定是兩個由懸空薄膜上金屬的電阻對溫度的係數(temperature coefficient of resistance – TCR)； $TCR = (dR / dT) / R$ 來推算。我們使用 SR830 鎖相放大器，四點量測懸空薄膜上 RT 的電性，其電流~70nA，913Hz 之正弦(sinusoidal current)交流電。其溫度 ΔT_s 的上昇決定於加熱的薄膜(heating membrane)上直流 dc 的大小，而 ΔT_s 由下公式所示：

$$\Delta T_s(I) = \frac{\Delta R_s(I)}{\frac{dR_s}{dT}} ; \Delta R_s(I) = R_s(I) - R_s(0) , \text{ (Equ:4-16)}$$

在加熱薄膜(heating membrane)上 RT 的電阻 R_h 其量測可分為兩種方法，即圖 4-21 裡(a)和(b)方法。在第一種(a)方法，加熱的薄膜通入直流電其值從 $4\mu A \sim 12\mu A$ 的範圍，每一段加熱溫度會維持 5mins。RT 上的電阻計算 $R_h = dV / dI$ ，最後 ΔT_h 由下公式所示：

$$\Delta T_h(I) = \frac{\Delta R_h(I)}{\frac{dR_h}{dT}} ; \Delta R_h(I) = R_h(I) - R_h(0) , \text{ (Equ:4-17)}$$

在第二種(b)方法裡，與第一種的不同在於加熱的薄膜通入直流電時，還會同時加入小訊號的交流電(sinusoidal current)： i_{ac} ，其 SR830 鎖相放大器會用於量測加熱的薄膜因溫度改變的電阻值 $R_h = v_{ac} / i_{ac}$ 。由交流電去推算 ΔT_h 溫度，我們可能整理如下：

$$\Delta T_h(I) = \frac{\Delta R_h(I)}{\frac{dR_h}{dT}} ; f \ll 1/(2p\tau) , \text{ (Equ:4-18a)}$$

$$\Delta T_h(I) = \frac{\Delta R_h(I)}{dR_h} ; f >> 1/(2p\tau) , (\text{Equ:4-18b})$$

其中 τ 為熱的時間常數(thermal time constant)

公式 Equ:4-18 裡之所以會有兩種答案結果，原因於不同的輸入交流頻率會有一階調整和諧項(first harmonic modulated)的產生，即為 $i_{ac}IR_h$ 。使其使用不同交流頻率去量測時會有三倍差值的不同，當我們使用鎖相技術時。

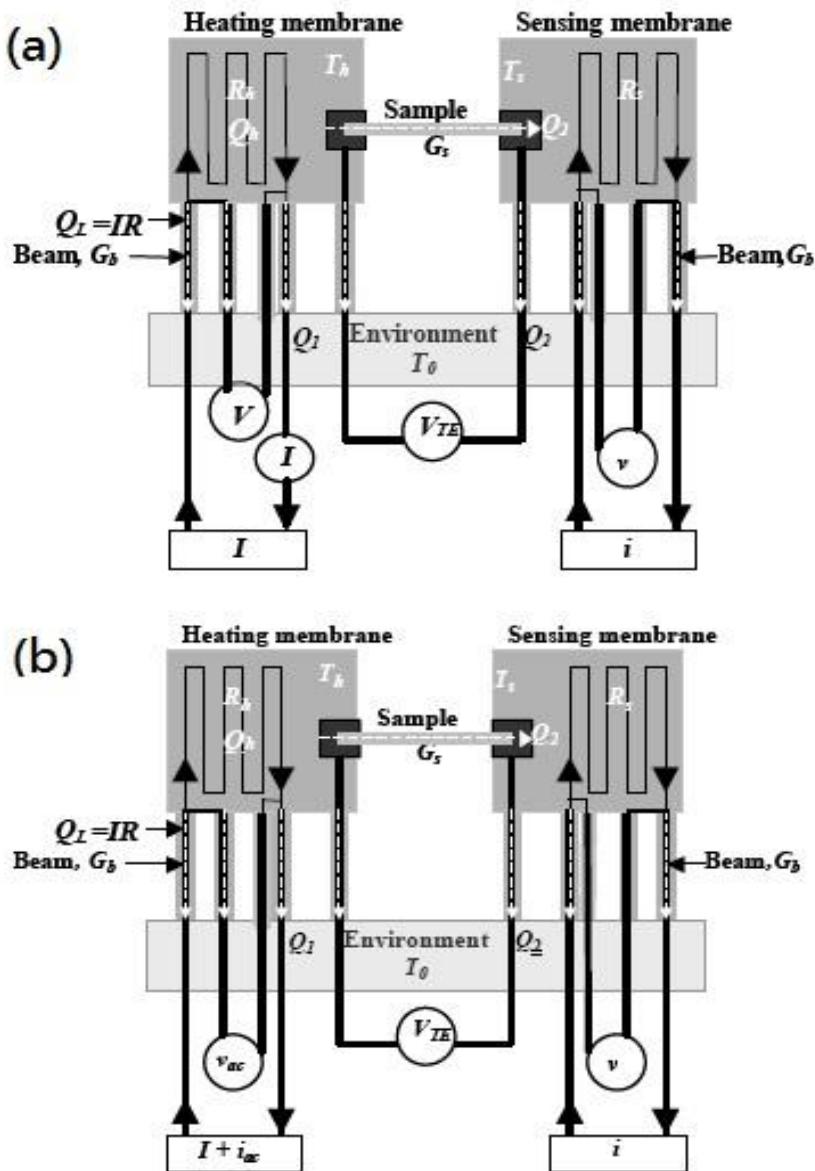


圖 4-21 懸空元件量測說明圖(64)

4.3.2 單根奈米線熱導率量測與三種樣品特性比較

透過上述對懸空元件用於量測單根奈米線量測說明後。我們將要對單根 Sb₂Se₃ 奈米線熱導率量測數據，做結果說明，以及得出最後熱導率值(thermal conductivity)。除了計算出單根熱導率值之外，我們會比較三種樣品：Sample-1、Sample-2 與 Sample-3，做性質上的比較。在圖 4-22 裡，分別我們挑出不同尺寸單根奈米線或一捆下(boundle)奈米線，並放置於懸空量測元件下之 SEM 圖；圖 4-22,(a)為 Sample-1 較細的單根 Sb₂Se₃，長 10.96 μm ，直徑 507.6nm。(b)為 Sample-2 較粗奈米線，長 8.86 μm ，直徑 997.9nm。(c)為 Sample-3 一捆奈米線，約皆長 13.6 μm 。

對於單根 Sb₂Se₃ 奈米線熱導率，這裡我們將以樣品 Sample-2 量測的數據做處理推算。圖 4-23 裡，為用 SR830 鎌相放大器對感測用的薄膜(sensing membrane)做金屬的電阻對溫度的係數(temperature coefficient of resistance – TCR)的量測。(a)小圖為 SR830 摷取之電壓訊號對時間量測，每 20min 調昇 3°C，共五段；(b)即為(a)的 SR830 摷取電壓訊號對溫度變化的圖，並做微分取得樣品 Sample-2 感測薄膜(sensing)之 TCR 值為 5.7×10^{-8} 。圖 4-24，(a)表示同樣為樣品 Sample-2，此時加熱薄膜(heating membrane)通入焦耳熱電流，其值從 $4\mu A \sim 12\mu A$ 的範圍下感測薄膜(sensing)偵測到之 SR830 訊號；(b)為對(a)訊號考慮 TCR 為 5.7×10^{-8} 求出感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖。

由上，我們已可以知道 ΔT_s 對加熱下瓦數的圖。接下來圖 4-25，(a)為由變溫下量 dc 直流下電阻對溫度變化，量測加熱端之金屬 TCR 值可線性配適得值為 2.4221；(b)為對(a)訊號考慮 TCR 為 2.4221 求出感測薄膜感測溫度變化 ΔT_h 對加熱下瓦數做圖。

從實驗上圖 4-23 到圖 4-25，我們可以整理得到樣品 Sample-2，當通入直流加

熱電流後，感測薄膜與加熱薄膜上溫度上的變化對通入焦耳熱瓦數之做圖，即圖 4-26 所示。由圖 4-26 關係圖，我們就能推出單根 Sb_2Se_3 奈米線熱導率。我們先測知元件之 $R_h = 1299\Omega$ 、 $R_L = 649.5\Omega$ ；圖 4-26 裡，流入瓦數為 $4.67 \times 10^{-8}W$ 下電流為 $I = 6\mu\text{A}$ ，因此我們可以推算出 Q_h 及 Q_L ；同時也可以知道 $\Delta T_s = 0.52^{\circ}\text{C}$ 與 $\Delta T_h = 4.95^{\circ}\text{C}$ 。將這些值代入(Equ:4-14)，即可求得 $G_b = 1.281 \times 10^{-8}W/K$ 。最後由(Equ:4-15)，將 G_b 代入求得我們單根 Sb_2Se_3 奈米線熱導為 $G_s = 1.522 \times 10^{-9}W/K$ ；熱導率 $k_s = G_b L / A = 0.0172W/m \cdot K$ 。

得知了單根 Sb_2Se_3 奈米線熱導率後，我們也用同樣的概念對樣品 Sample-1 及 Sample-3 做簡單的處理。圖 4-28，(b)小圖與圖 4-30，(b)小圖為最後得到 Sample-1 及 Sample-3 各別在感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖。如果將我們將 Sample-1 到 Sample-3 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數關係放在一起做比較，就得到如圖 4-31 關係圖。由圖裡發現直徑較大的奈米線，可能擁有較大的接觸面積，故 Sample-2 導了較多的熱，較細長的 Sample-1 有好的熱導率；同時，多根(boundle)的奈米線，反而是導熱最少的，相信是有更多關係所影響的，是需要花更多的研究去釐清的。

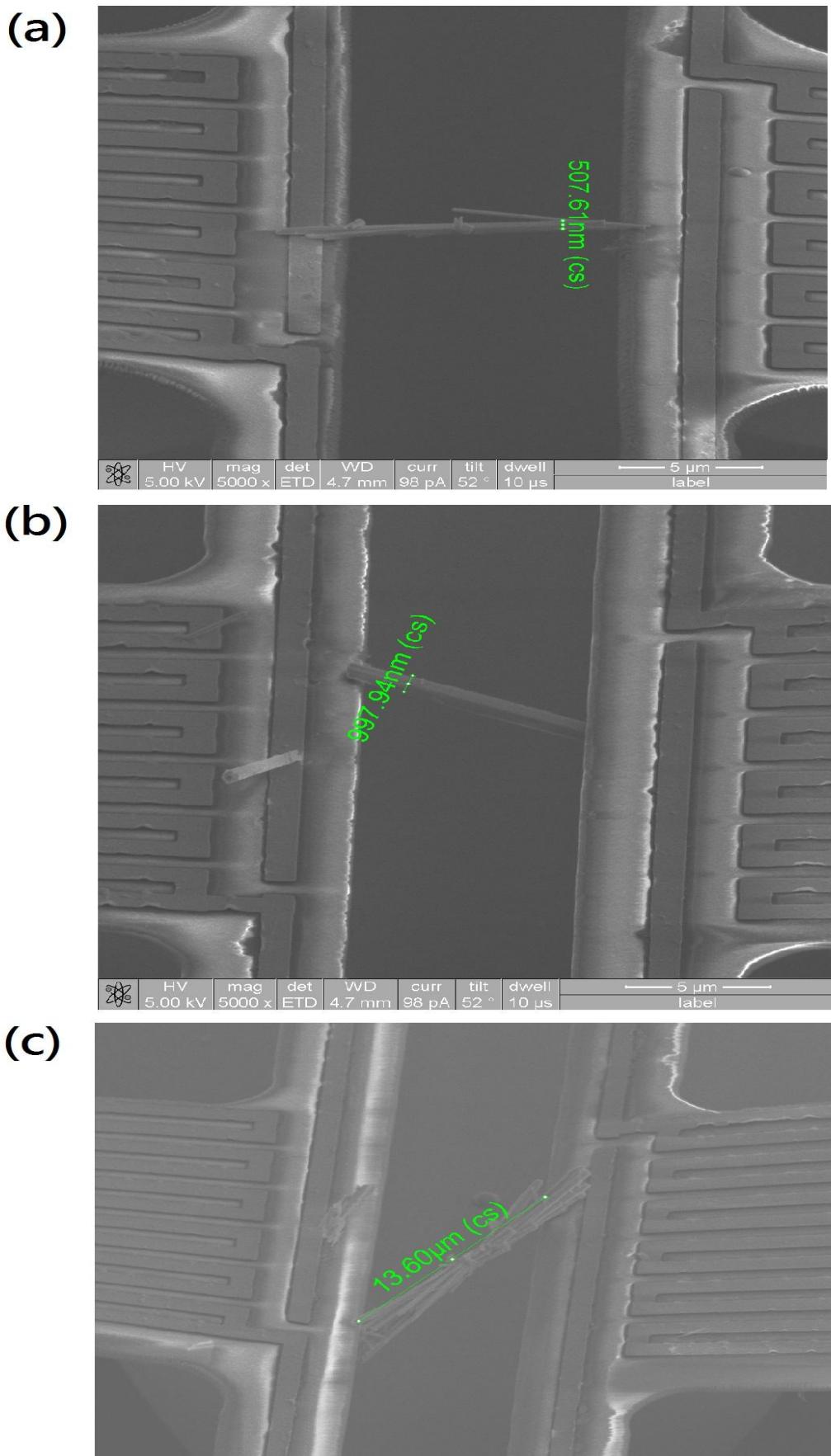


圖 4-22 懸空量測元件下之三種樣品 SEM 圖

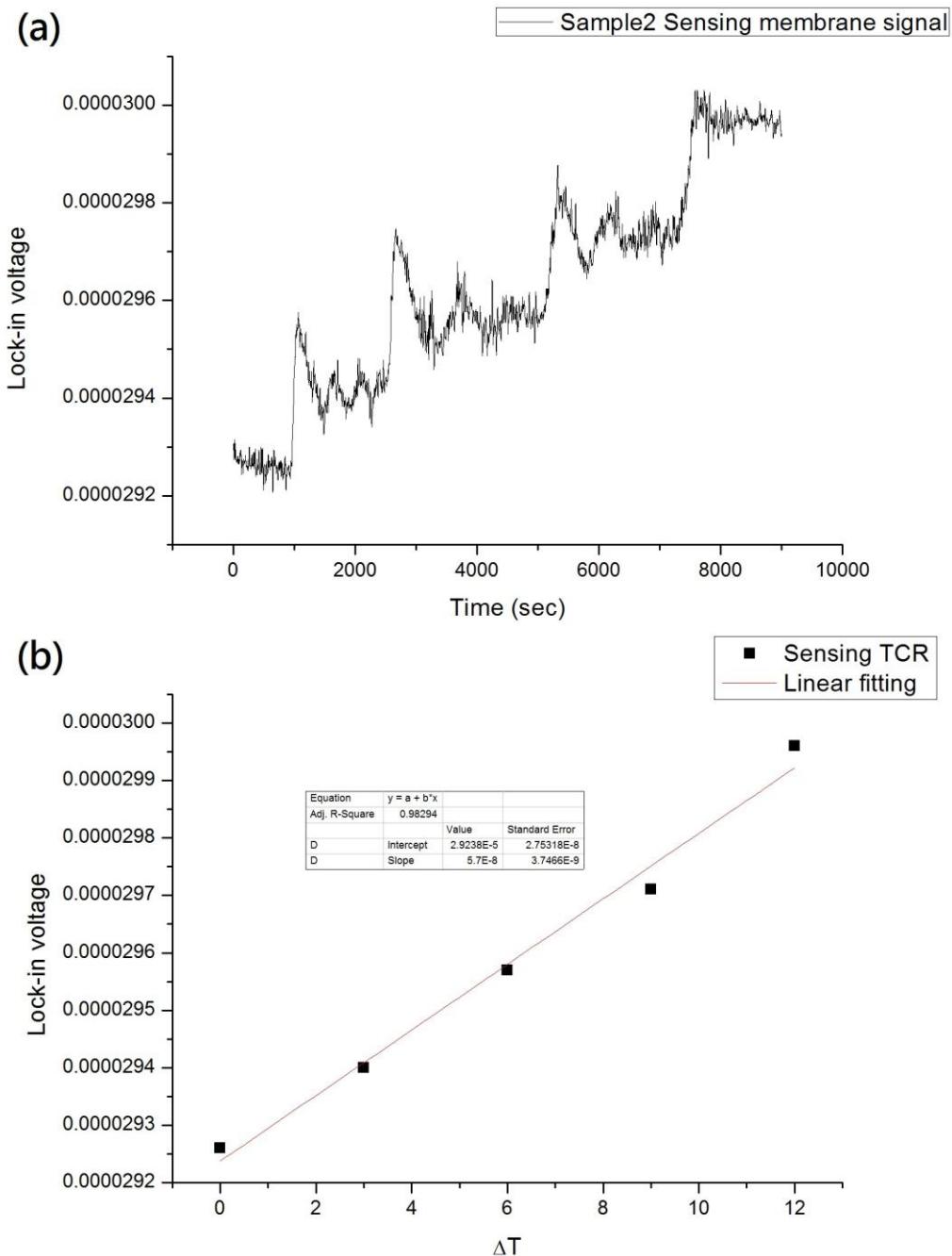


圖 4-23 Sample-2 感測薄膜之 TCR 量測與配適圖

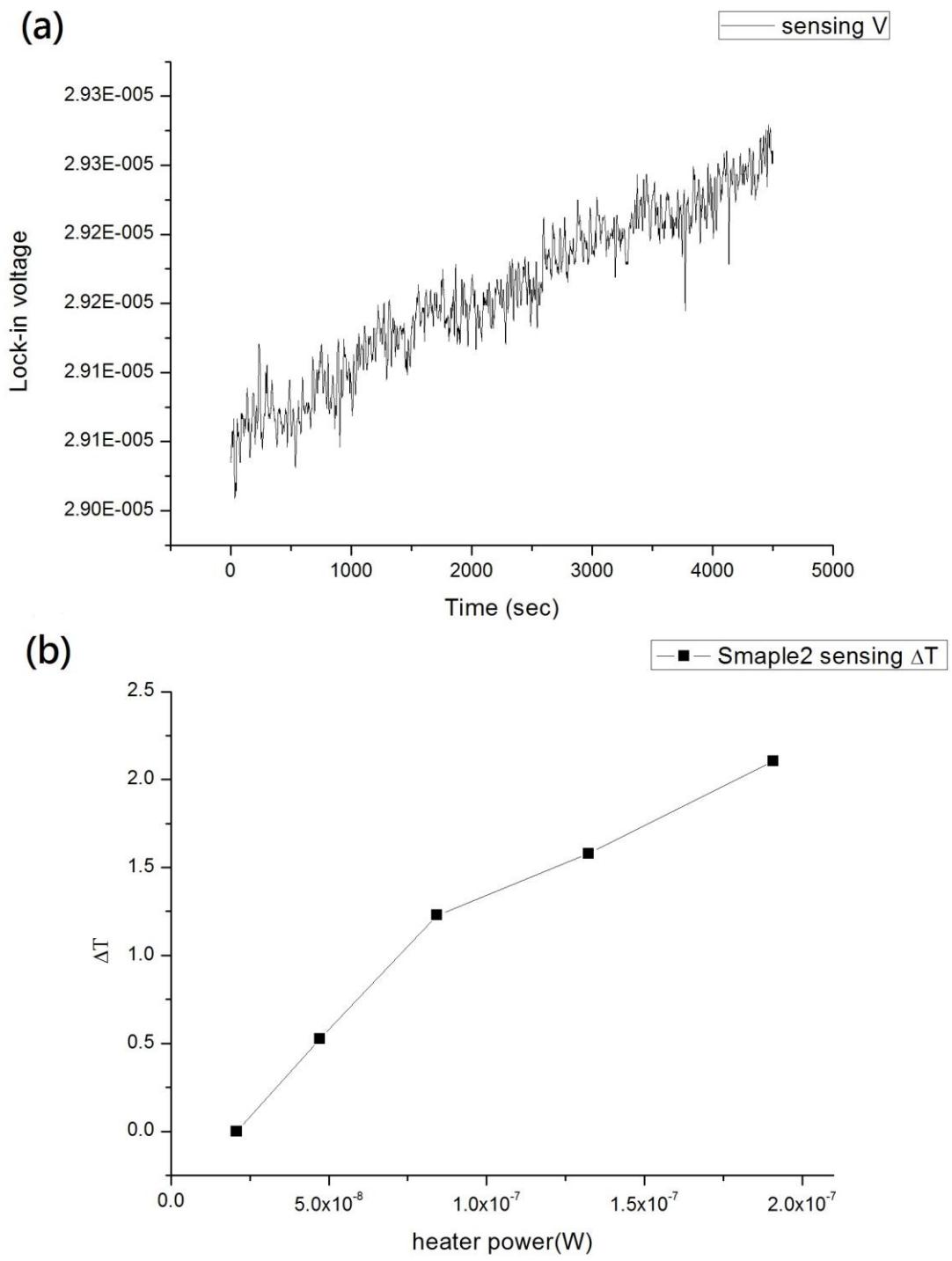


圖 4-24 Sample-2 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖

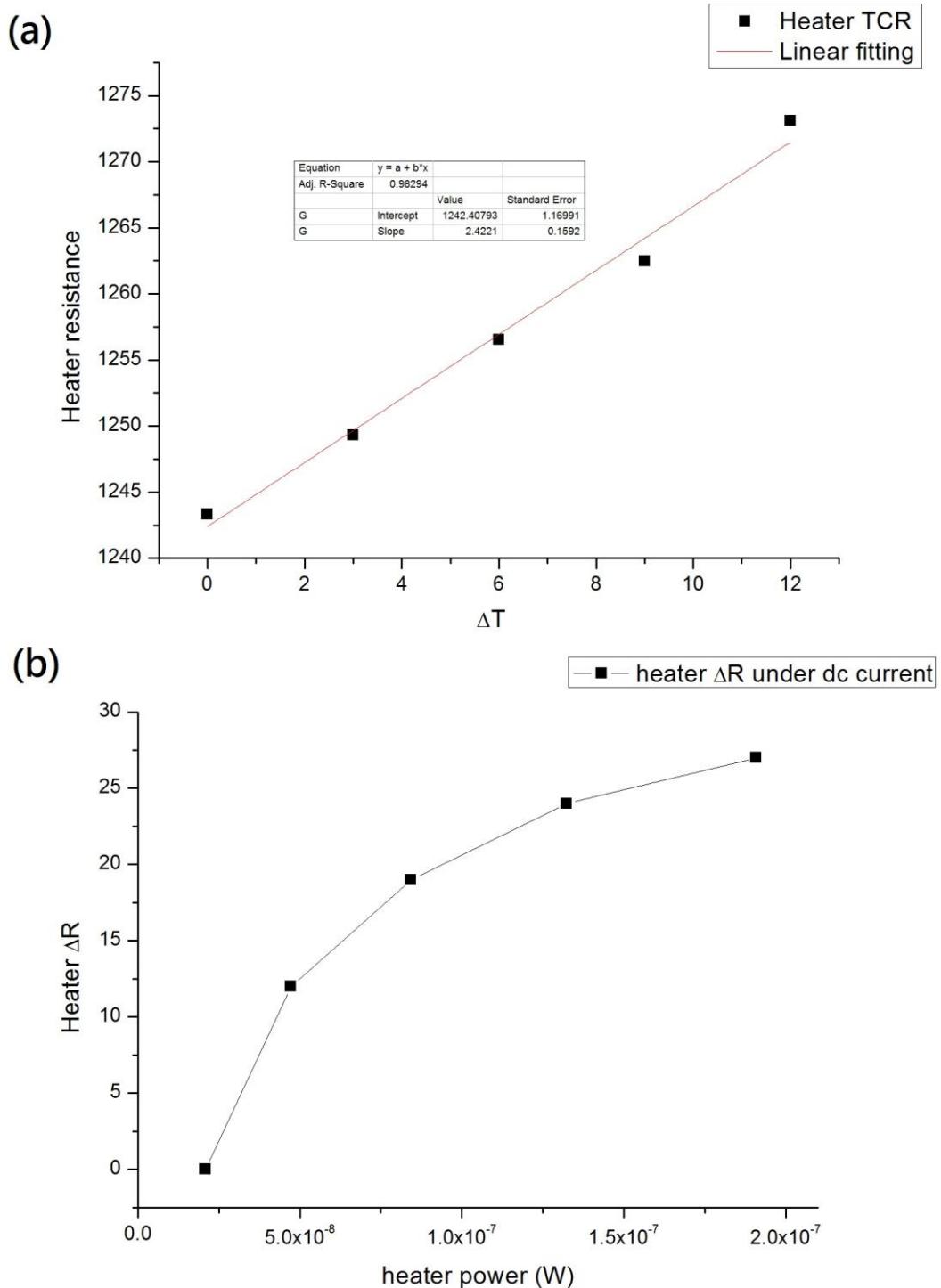


圖 4-25 Sample-2 加熱薄膜之 TCR 量測與配適圖

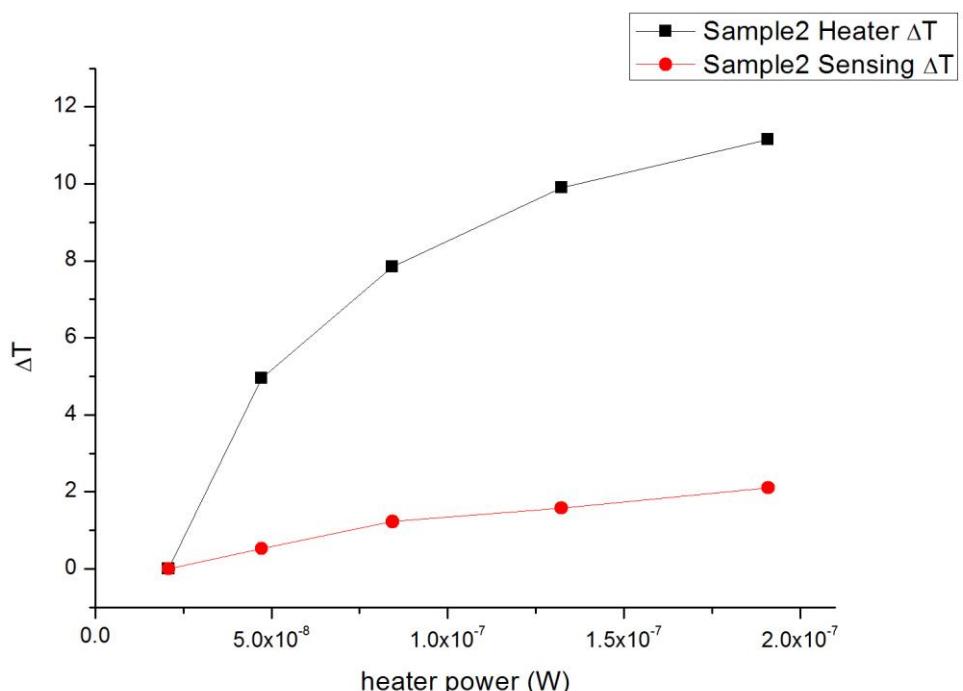


圖 4-26 感測薄膜與加熱薄膜上溫度上的變化對通入焦耳熱瓦數之做圖



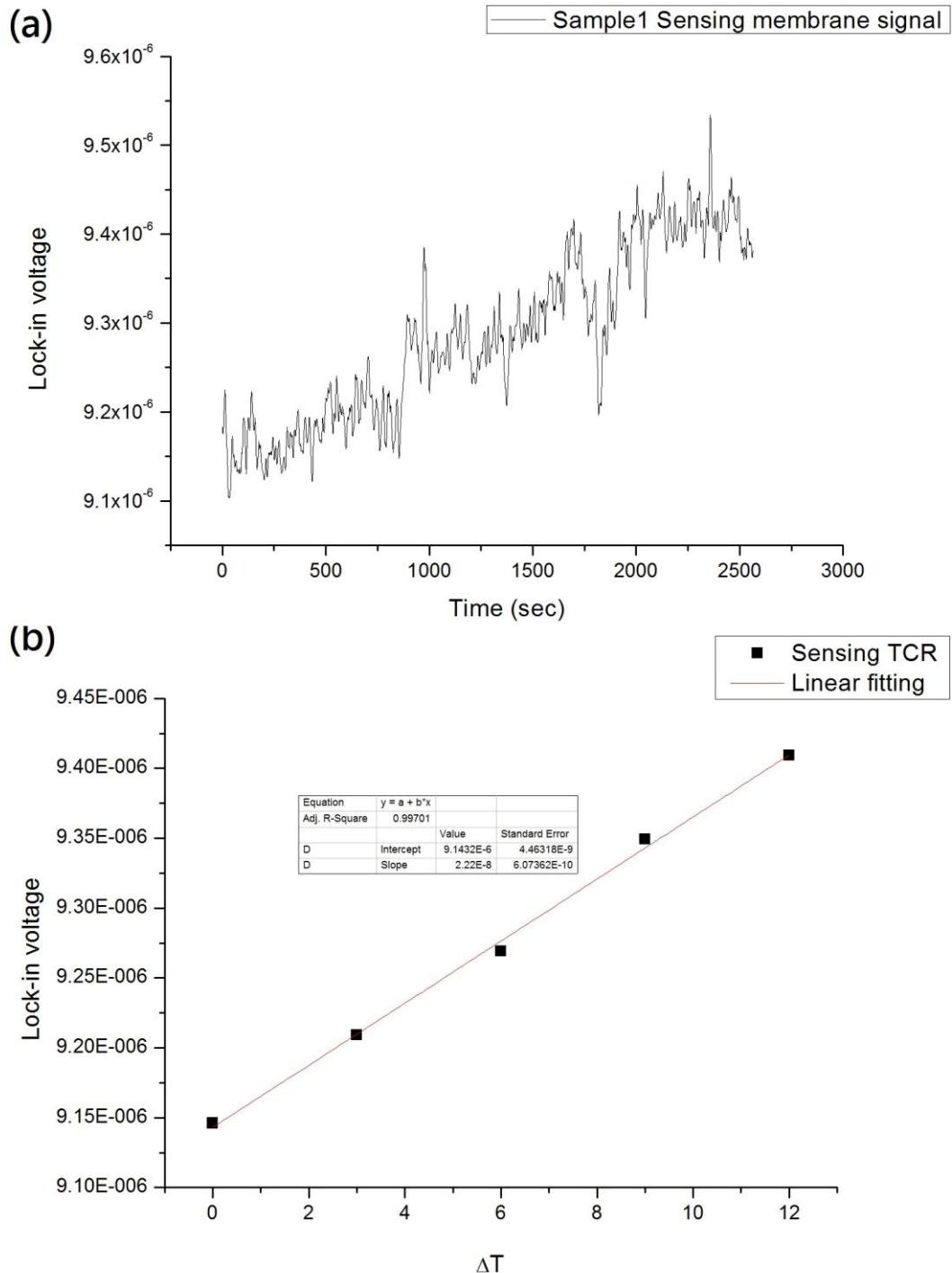


圖 4-27 Sample-1 感測薄膜之 TCR 量測與配適圖

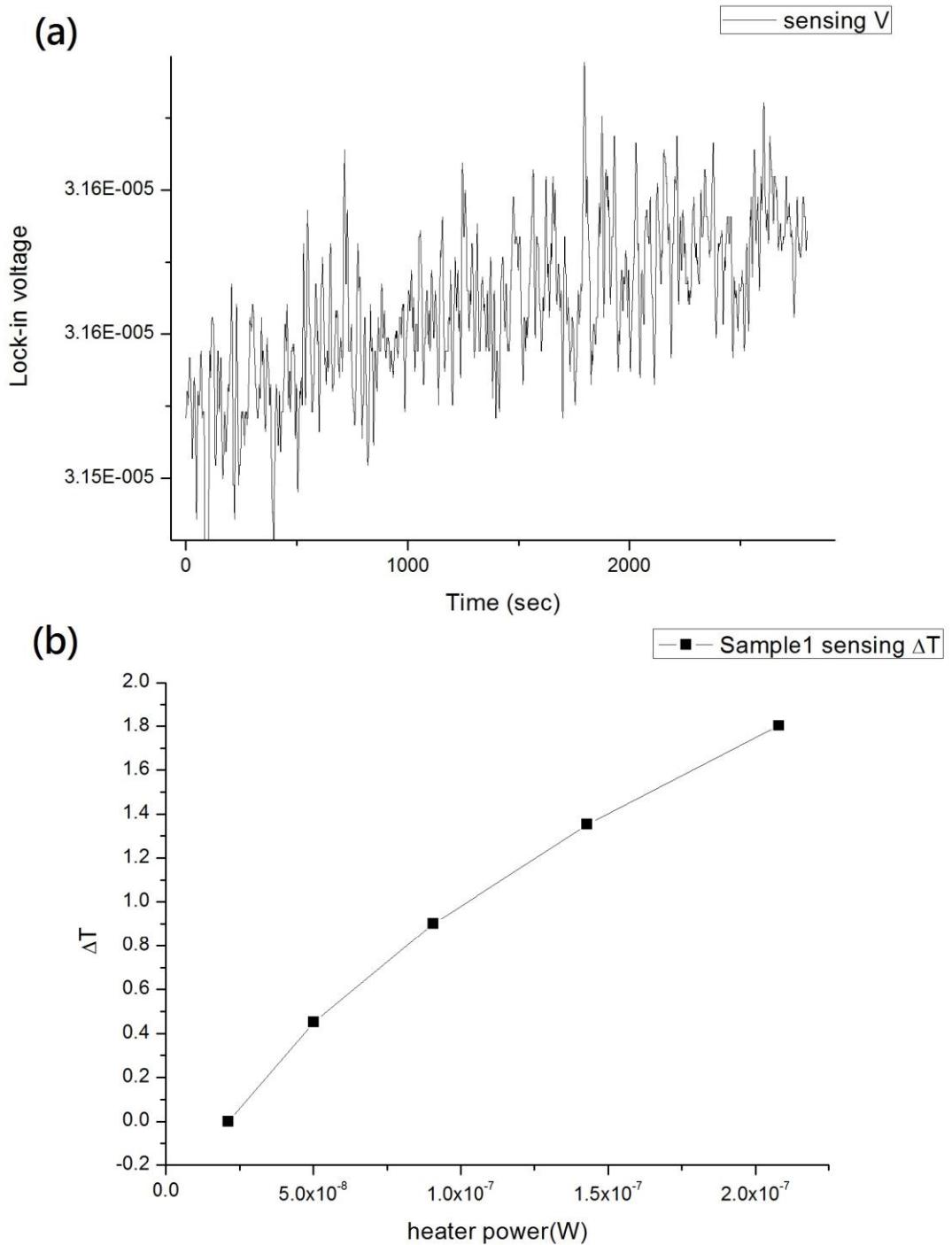


圖 4-28 Sample-1 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖

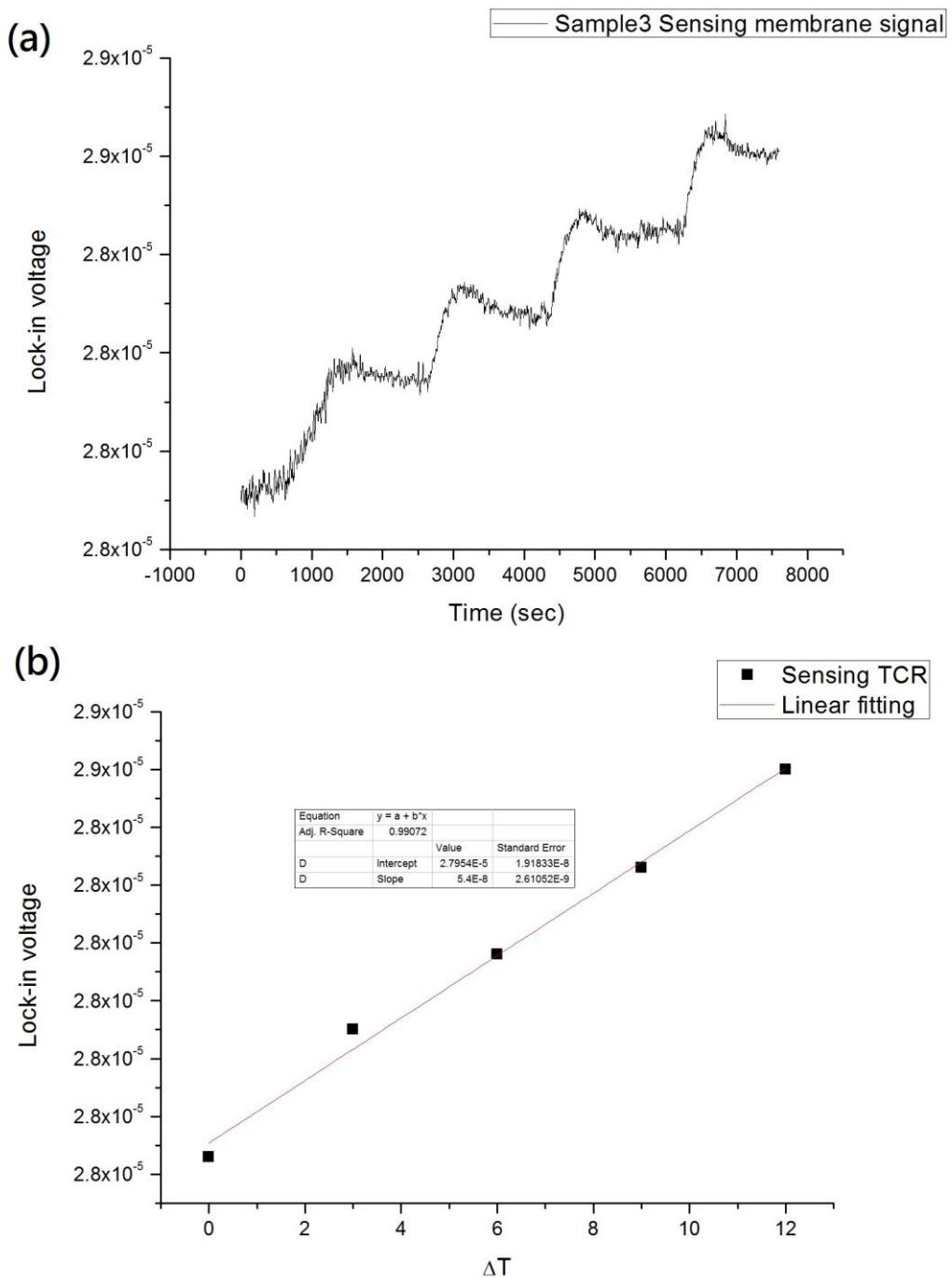


圖 4-29 Sample-3 感測薄膜之 TCR 量測與配適圖

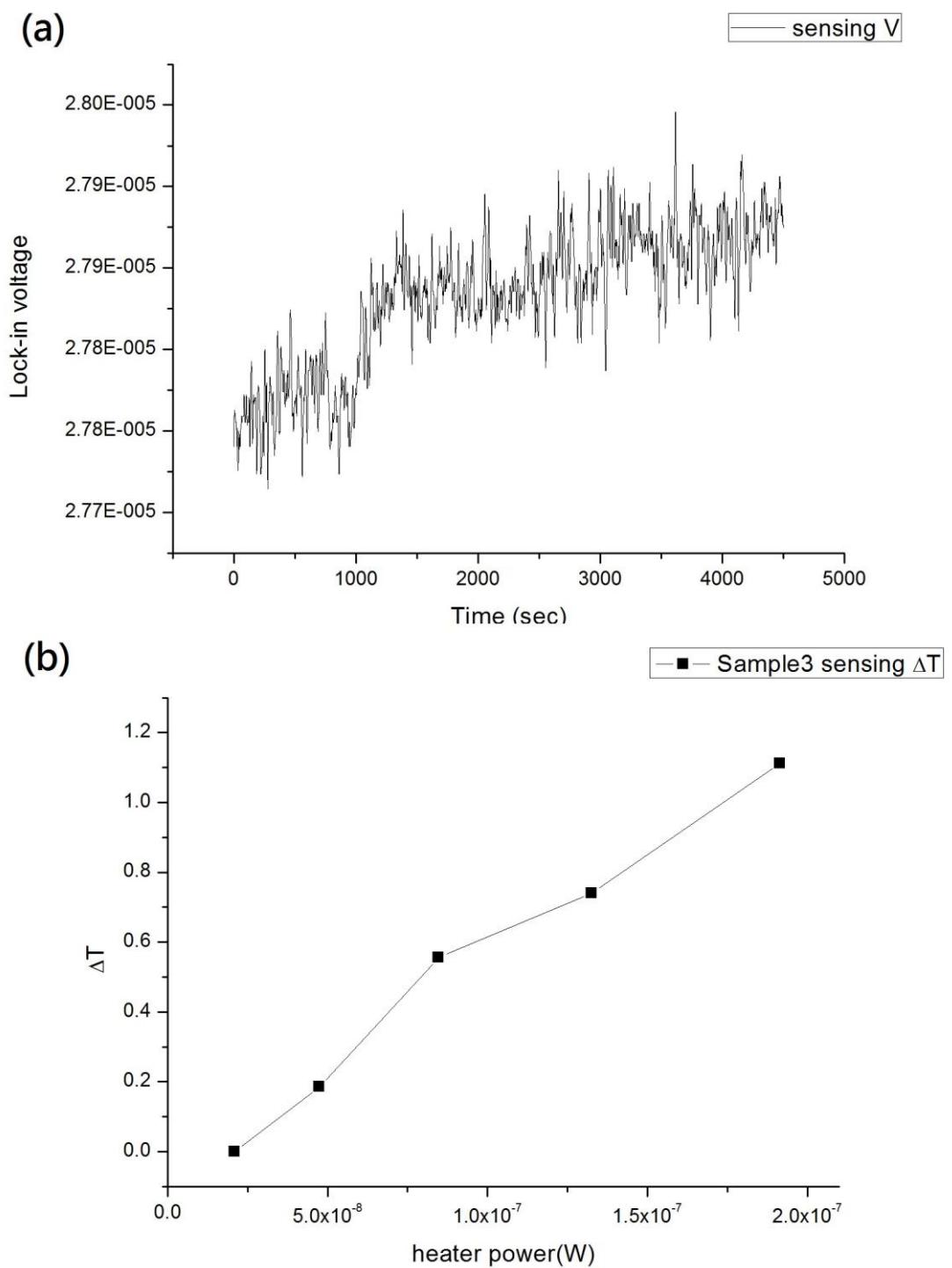


圖 4-30 Sample-3 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數做圖

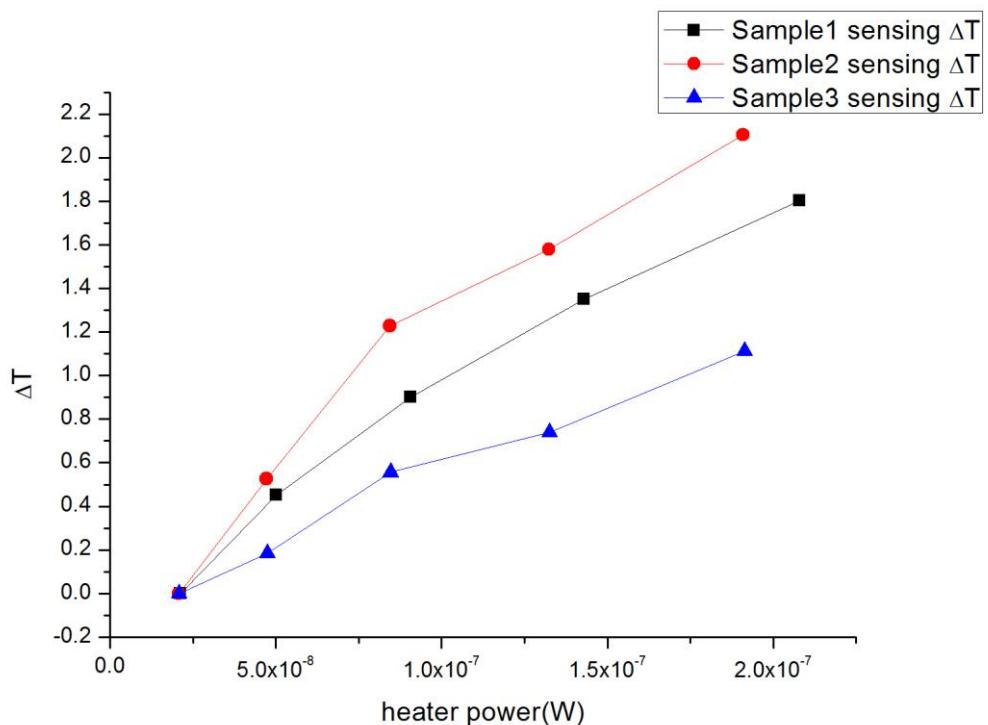


圖 4-31 三種 Sample 感測薄膜感測溫度變化 ΔT_s 對加熱下瓦數比較圖



第五章 總結

此章節中，我們將會把前述的實驗結果在此做一總整。更清楚表達所有研究上的成果。

5.1 各研究主題結論整理

5.1.1 主題(一)單根奈米線光與電的量測部份(Optic-Electric)

- (1) 單根奈米線在照射雷射光並搭配電性量測系統架設下，量測其電流光譜響應度 R_λ (Spectrum Responsivity)： $R_\lambda \approx 16.9mA/W$ 且 $EQE = \frac{hcR_\lambda}{e\lambda} \approx 42.9\%$ ，與文獻許多相當好之開關效應材料如 ZnS nanobelts、ZnSe nanobelts 比， Sb_2Se_3 奈米線能稱是擁有相當不錯之光敏性及開關效應之材料。
- (2) 在同樣元件與樣品裡，在照光後，光電流反應偵測到暫態(transient)的電流峰值(current spike)，我們認為之單根三硒化二銻熱釋電現象(Pyroelectric effect)的發現。透過 1955 年 Chynoweth 文獻提出動態光學周期性(Periodic pulse technique)量測技巧。我們對單根 Sb_2Se_3 奈米線開雷射照光下的熱釋電電流指數函數配適，求出單根 Sb_2Se_3 奈米線熱釋電係數為 $\alpha = 60.09 \mu C/m^2k$ ，由於 Sb_2Se_3 奈米線屬於非鐵電物質(Non-Ferroelectric)，但這裡卻表現出高的熱釋電係數。
- (3) 對於熱釋電現象的產生，我們從 I-V 遲滯(Hysteresis)反應與量測當有熱釋電現象時，光譜響應度的下降。推論因為缺陷(defect)的產生，捕獲(trap)傳輸中的載子，造成材料空間電荷(space charge)的產生。我們相信捕獲的空間電荷是熱釋電現象生成的原因。在 R. E. Collins([61](#))於 1979 年就也指出因材料上捕獲的電荷(stored charges)或因電荷分佈下產生靜電場的極化率(electrostatic polarization)，在照射熱源下會有電壓上的反應。同時，也有幾篇文獻([62](#), [63](#))

支持相關論點，與熱釋電現象說明。

5.1.2 主題(二)單根奈米線熱與電的量測部份(Thermal-Electric)

(1) 成功將單根 Sb_2Se_3 奈米線架於量測之熱電元件(TEP)上。方法技巧上，我們將透過量取三種儀器取得之實驗值，透過各組配適(fitting)後之曲線相乘，得到

$$\text{微小尺度下正確的單根席貝克係數(Seebeck coefficient)} ; \left(\frac{V}{W} \times \frac{W}{\Omega} \times \frac{\Omega}{K} \right) = \frac{V}{K} .$$

(2) 量測席貝克數值的材料大多數為半導體或金屬上的材料。再對近絕緣體或絕緣體(insulator)上的量測非常的稀少。如果只是使用一般電壓計直接的量測，當待測物電阻高達 $10^{13}\Omega$ 以上時，準確度與可信度會受到很大的影響。這裡，我們新型的辦法。透過 SR570 為電流上的放大器，避開了量測阻抗上的問題。電流放大器將微小熱電流訊號放大，並以電壓的型式傳送回給 SR830 鎖相放大器，鎖住並記錄 2ω 之熱電壓訊號；並也驗證此方法是真實可量到熱電壓反應，最後配適(fitting)後求得之單根席貝克係數(Seebeck coefficient)，其值約為 $661.1(\mu V / k)$ ，為正型(positive)席貝克係數。

(3) 在偏壓下單根 Sb_2Se_3 奈米線上，可發現隨著偏壓增加，席貝克熱電壓訊號有增強的反應，但從導電度電性隨偏壓下卻是無變化。我們相信由於絕緣材料的性質，隨偏壓下並不適用 Mott Formula。許多文獻裡，目前也找不出有絕緣材料下隨偏壓下的物理模型可以解釋。不過，我們相信考慮聲子拖曳效應(phonon drag effect)，有聲子拖曳對熱電(thermopower)影響表示為：

$$S_{e-p} = -\frac{CR}{3ne} , \text{ 偏壓下的影響可能是由於聲子拖曳在電子-聲子鬆弛時間有變長，造成聲子拖曳對熱電(thermopower)上的增加。}$$

5.1.3 主題(三)單根奈米線熱導率量測部份(Thermo-conductivity)

- (1) 透過半導體技術，我們成功製做好懸空之量測熱導率的元件。由感測薄膜與加熱薄膜上溫度上的變化對通入焦耳熱瓦數之關係，我們就能推出單根 Sb_2Se_3 奈米線熱導率。當流入瓦數為 $4.67 \times 10^{-8} \text{W}$ 下電流為 $I = 6\mu\text{A}$ ，因此我們可以推算出 Q_h 及 Q_L ；同時也可以知道 $\Delta T_s = 0.52^{\circ}\text{C}$ 與 $\Delta T_h = 4.95^{\circ}\text{C}$ 。最後求得單根 Sb_2Se_3 奈米線熱導為 $G_s = 1.522 \times 10^{-9} \text{W/K}$ ； $k_s = G_b L / A = 0.0172 \text{W/m}\cdot\text{K}$ 。
- (2) 我們將 Sample-1 到 Sample-3 感測薄膜感測溫度變化 ΔT 對加熱下瓦數關係放在一起做比較。粗略的比較直徑較大的奈米線，可能擁有較大的接觸面積，故 Sample-2 導了較多的熱，較細長的 Sample-1 有好的熱導率；同時，多根 (bundle) 的奈米線，反而是導熱最少的，相信是有更多關係所影響的，是需要花更多的研究去釐清的。

5.2 未來展望



本篇論文研究的材料，硒化銻(Sb_2Se_3)；從材料上就被許多研究人員宣稱擁有的開關效應(switching effects)、和出色的光致電壓(photovoltaic)效應以及熱電勢(thermoelectric power)。我們也從三個部份出發，希望在奈米結構尺寸上研究單根 Sb_2Se_3 奈米線特性，並期望日後能用於能源相關方向的應用。

為了提高材料的熱電優值，在奈米尺度下的理論方向與實驗方向皆成功的將熱電優值提升至 2.2([69](#))，如圖 5-1。西元 1954 年 Telkes 團隊即做出太陽光熱電產生機(Solar thermoelectric generators; STEG)([70](#))，不同於設計具 hot side 與 cold side 的測量儀器，此儀器 heat source 來自聚焦的太陽光，效率可達 3.35%。2011 年，Gang Chen 率領的團隊([71](#))改善 Telkes 的實驗，提出更高性能的太陽光熱電產生機，原因當然不外乎使用 nanostructure 的商用材料，並且配合太陽選擇性吸收膜以及真空環境避免空氣對流散熱，效率可直達 5.2%，如圖 5-2。

現階段，本實驗室也有朝結合太陽熱能，搭配此根 Sb_2Se_3 奈米線，成功的示

範了如何將單根 Sb_2Se_3 奈米線應用於 STEG，成功將太陽選擇吸收膜(solar selective absorber;SSA)設計於微元件裡，如圖 5-3。並產生兩度左右的溫差與能量上 8.61pW 的輸出。由於計算出 Output Power 表現不如預期，歸因於建立不夠高的溫差值與不是在真空環境下工作亦是主要原因，空氣對流帶走過多的熱能，以及材料上本身高有著電阻值等等的問題。未來工作也將持續努力改善整個元件之效能，期望熱電能在能源領域裡佔有一席重要的地位。

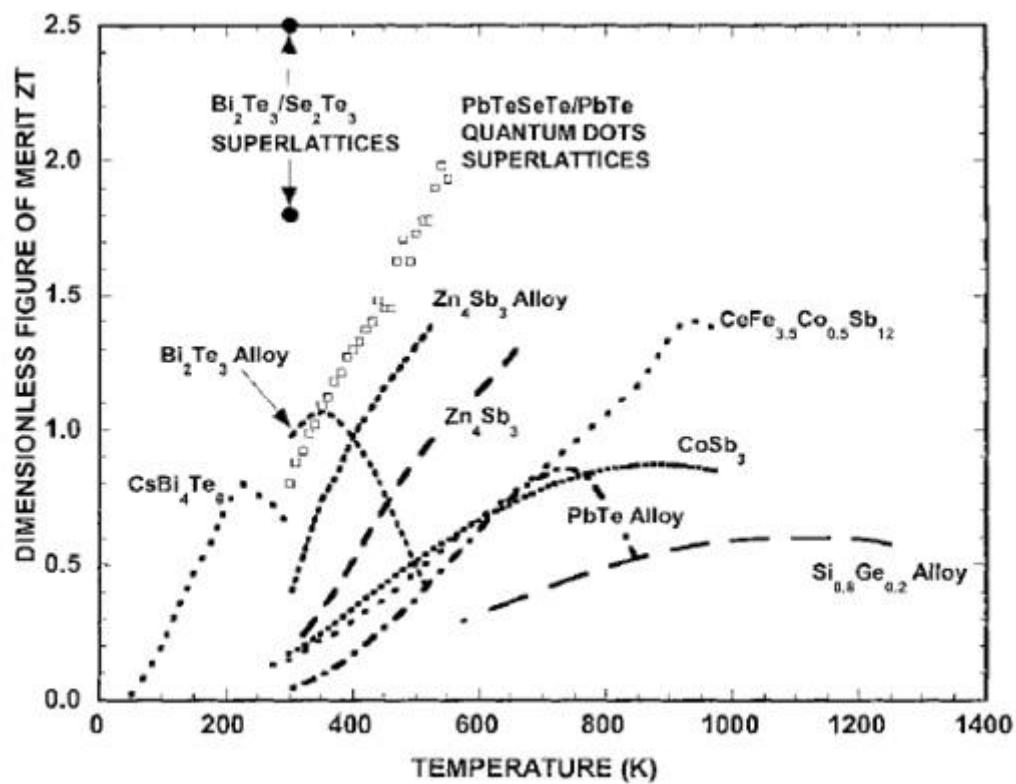


圖 5-1 各種材料於不同溫度下不同結構下的優值(69)

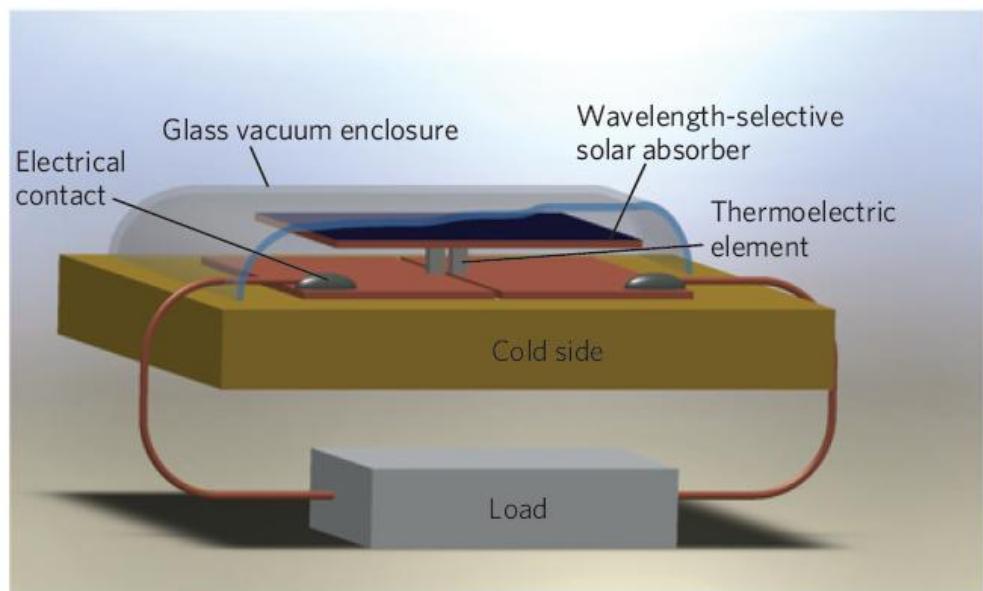


圖 5-2 STEG 外觀

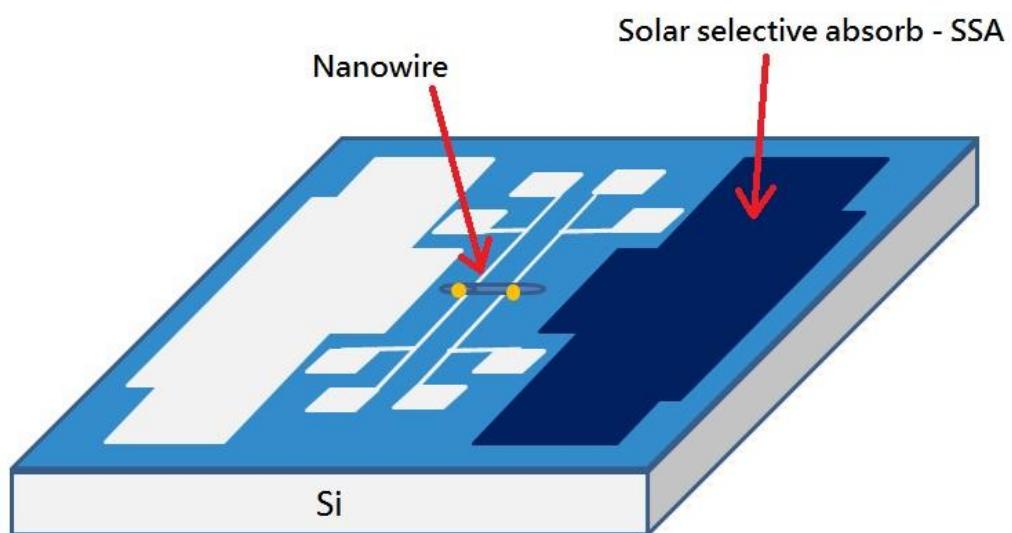
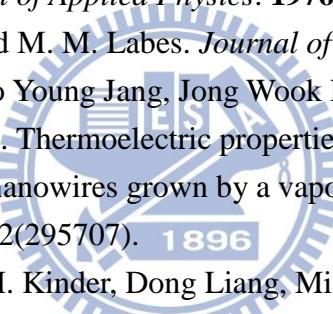


圖 5-3 自行設計之太陽選擇吸收膜熱電微元件

參考文獻

1. Kawamoto H. R&D Trends in High Efficiency Thermoelectric Conversion Materials for Waste Heat Recovery. *Science & Technology Trends.* **2009**:54-69.
2. D. Rowe e. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, *CRC Press, Boca Raton.* **2006**.
3. T.M. Tritt e. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research,in Semiconductors and Semimetals. *Academic Press, San Diego.* **2001**;69-71.
4. T. M. Tritt MAS. *MRS Bull.* **2006**;31:188.
5. G. Chen MSD, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial and, Caillat T. *Int Mater Rev.* **2003**;48(45).
6. M. Dresselhaus GC, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee,, D. Z. Wang ZFR, J. P. Fleurial and P. Gogna. *Adv Mater.* **2007**;19(1043).
7. Bell LE. *Science.* **2008**;321(1457).
8. Yang J. in *24th International Conference on Thermoelectrics.* **2005**:170-4.
9. H. Scherrer LV, B. Lenoir, A. Dauscher and P. Poinas. *J Power Sources.* **2003**;115(141).
10. H. Xi LLGF. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**;11(923).
11. S. Maneewan JH, J. Khedari, B. Zeghamti and S. Teekasap. *Sol Energy.* **2005**;78(495).
12. S. Maneewan JK, B. Zeghamti, J. Hirunlabh and, Eakburanawat J. *Renewable Energy.* **2004**;29(743).
13. Rowe DM. in *Thermoelectrics handbook: macro to nano.* Taylor and Francis, Boca Raton, **2006**.1- thru -9.
14. Emin D. in *Thermoelectrics handbook: macro to nano.* Taylor and Francis, Boca Raton, **2006**.5-2.
15. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics, eight edition.* John Wiley & Sons, Inc. **2005**.
16. Padraig Murphy SM, and Joel Moore. Optimal thermoelectric figure of merit of molecular junction. *Phys Rev B.* **2008**;78(161406).
17. Chen SGVaG. *Appl Phys Lett.* **2009**;75(2056).
18. Chen SGVaG. *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys.* **2000**;61(2651).
19. D. Li YW, P. Kim, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar. *Appl Phys Lett.* **2003**;83(2934).
20. N. Mingo LY, D. Li and A. Majumdar. *Nano Lett.* **2003**;3(1713).
21. Z. Zhong XWaJX, Numer. *Heat Transfer, Part B.* **2004**;46(429).

22. D. Li YW, R. Fan, P. Yang and A. Majumdar. *Appl Phys Lett.* **2003**;83(3186).
23. Li LHLaB. *Phys Rev B.* **2006**;73(153303).
24. N. Yang GZaBL. *Nano Lett.* **2008**;8(276).
25. J. Chen GZaBL. *Appl Phys Lett.*, **2009**;95(073117).
26. Challis L. *Electron-phonon Interaction in Low-dimensional structures.,*. **2003**.
27. Boukai AIB, Y.; Tahir-Kehli, J.; Heath, J. R. *Nature.* **2008**;451(168).
28. Chynoweth AG. Dynamic Method for Measuring the Pyroelectric Effect with Special Reference to Barium Titanate. *J Appl Phys.* **1956**;27(78-84).
29. 中國材料學會網路輔助教學課程固態物理部分. **2003**.
30. 楊承翰. Using E-Beam Lithography design a substrate for measurement of optical properties of single Sb₂Se₃ nanowire.
31. 張澔洧. 使用銻和鈮的二硒磷酸錯合物以 Solvothermal Method 製備奈米尺度的金屬硒化物和金屬磷酸物. **2006**.
32. Fernandez AMM, M. G. *Thin Solid Films.* **2000**;366(202).
33. Wang DY, D.; Shao, M.; Yu, W.; Qian, Y. *Chem Lett.* **2002**;31(1056).
34. Wang DY, D.; Shao, M.; Xing, J.; Qian, Y. *Mater Chem Phys.* **2003**;82(546).
35. Wang JD, Z.; Li, Y. *Mater Res Bull.* **2002**;37(495).
36. Xie QL, Z.; Shao, M.; Kong, L.; Yu, W.; Qian, Y. *J. Cryst Growth.* **2003**;252(570).
37. Zheng XX, Y.; Zhu, L.; Jiang, X.; Jia, Y.; Song, W; Sun, Y. *Inorg. Chem.* **2002**;41(455).
38. P.G. Collins KB, M. Ishigami, A. Zettl,. *Science.* **2000**;287(1801).
39. K. Bradley SJ, P.G. Collins, J. Hone, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl,. *Phys Rev Lett.* **2000**;85(4361).
40. M. Tian FL, L. Chen, Z. Mao, Y. Zhang. *Phys Rev B.* **1998**;58(1166).
41. Zabkowska WWaM. *J Phys E.* **1981**;14(618).
42. Honig MPaJM. *J Solid State Chem.* **1981**;40(59).
43. Honig JEKaJM. *Phys Status Solidi A.* **1975**;28(335).
44. Keem JE. *Chem Instrm.* **1975**;6(131).
45. A. A. Andreev OAG, M. M. Kazanin, O. I. Kon'kov, M. M. Mezdrogina, and V. A. Feigelman. *SSov Phy Semicond.* **1981**;15(697).
46. 劉勇志. 3w 方法量測熱傳導系數之溫度效應. **2004**.
47. Li D. Thermal Transport in Individual Nanowires and Nanotubes. **2002**.
48. Shi L. Mesoscopic Thermophysical Measurements of Microstructures and Carbon Nanotubes. **2001**.
49. Bechhoefer JW, S. *American Journal of Physics.* **2002**;70(393).
50. Yamamoto KA, S.; Nakayama, Y . *J Appl Phys (Jpn).* **1996**;35(917).
51. Baur CB, A.; Koel, B. E.;Madhukar, A.; Montoya, N.; Ramachandran, T. R.;

- Requicha,A. A. G;Resch, R.;Will, P. *Nanotechnology*. **1998**;9(360).
52. Black JC, E.M.; Sigle, L.; Spencer, C.W. J , *PhysChemSolids*. **1957**;2(240).
53. Gatos NSPHC. *PhysStatus Solid,ApplRes*. **1972**;13.
54. Imamuddin MD, A. *Phys Stat sol.*, **1972**;10:415-24.
55. X. S. Fang SLX, T. Y. Zhai , Y. Bando , M. Y. Liao , U. K. Gautam, Y. Koide XGZ, Y. T. Qian , D. Golberg, *Adv Mater*. **2009**;21(5016).
56. X. S. Fang YB, M. Y. Liao , U. K. Gautam , C. Y. Zhi , B. Dierre , B. D. Liu TYZ, T. Sekiguchi , Y. Koide , D. Golberg. *Adv Mater*. **2009**;21(3034).
57. Chynoweth AG. Dynamic Method for Measuring the Pyroelectric Effect with Special Reference to Barium Titanate. *Journal of Applied Physics*. **1955**;27(1).
58. Stafsuud ILaO. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*. **2012**;83(051101).
59. Lin Y-J. *Journal of Applied Physics*. **2008**;103(063702).
60. Zhi-Min Liao Z-KL, Yang-Bo Zhou, Jun Xu, Jing-Min Zhang and Da-Peng Yu. *Nanotechnology*. **2008**;19(335204).
61. Collins RE. *J Appl Phys*. **1979**;6(51).
62. Micheron JJCaF. *Journal of Applied Physics*. **1976**;47(11).
63. R. E. Salomon BKO, and M. M. Labes. *Journal of Applied Physics*. **1976**;47(4).
64. Seung Hyun Lee WS, So Young Jang, Jong Wook Roh, Philip Lim, Jeunghee Park and Wooyoung Lee. Thermoelectric properties of individual single-crystalline PbTe nanowires grown by a vapor transport method. *Nanotechnology*. **2011**;22(295707).  1896
65. Yuna Tian mRS, Jesse M. Kinder, Dong Liang, Michael J. MacDonald, Richard L. J. Qiu, Hong-Jun Gao and Xuan P. A. Gao. One-Dimensional Quantum Confinement Effect Modulated Thermoelectric Properties in InAs Nanowires. *Nano Lett*. **2012**;12:6492-7.
66. *SpringerMaterials* - www.springermaterials.com/doc/pdf/10681727html.
67. Cutler M, Mott, . F. *Phys Rev*. **1969**;181:1336-40.
68. MacDonald DK. Thermoelectricity, an Introduction to the Principle. **1962**. Wiley, New York.
69. Chen GD, M. S.; Dresselhaus, G.; Fleurial, J. P.; Caillat, T. *International Materials Reviews*. **2003**;48:45-66.
70. Telkes M. *Journal of Applied Physics* **1954**;6(25):765-77.
71. Kraemer DP, B.; Feng, H.-P.; Caylor, J. C.; Yu, B.; Yan, X.; Ma, Y.; Wang, X.; Wang, D.; Muto, A.; McEnaney, K.; Chiesa, M.; Ren, Z.; Chen, G. *Nature Mater*. **2011**;10:532-8.