

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

尺寸效應對多孔性奈米線之熱傳導分析

Size Effect on the Thermal Conductivity for Porous
Nanowire



研究生：張智堡

指導教授：曲新生 教授

中華民國九十五年六月

國立交通大學

博碩士論文全文電子檔著作權授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文書名頁之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學 機械工程 系所
熱流 組， 94 學年度第 2 學期取得碩士學位之論文。

論文題目：尺寸效應對多孔性奈米線之熱傳導分析

指導教授：曲新生

同意 不同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學與台灣聯合大學系統圖書館：基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學及台灣聯合大學系統圖書館得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟或數位化等各種方法收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

本校及台灣聯合大學系統區域網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國立即公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國立即公開

授權人：張智堡

親筆簽名：張智堡

中華民國 95 年 6 月 21 日

國立交通大學

博碩士紙本論文著作權授權書

(提供授權人裝訂於全文電子檔授權書之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學機械工程系所
熱流組，94學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：尺寸效應對多孔性奈米線之熱傳導分析

指導教授：曲新生

■ 同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學圖書館得以紙本收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

本論文為本人向經濟部智慧局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，請將論文延至____年____月____日再公開。

授權人：張智堡

親筆簽名：張智堡

中華民國 95 年 6 月 21 日

國家圖書館博碩士論文電子檔案上網授權書

ID:GT009314552

本授權書所授權之論文為授權人在國立交通大學工學院機械工程系所
熱流組 94學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：尺寸效應對多孔性奈米線之熱傳導分析

指導教授：曲新生

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文（含摘要），非專屬、無償授權國家圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

※ 讀者基於非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理。

授權人：張智堡

親筆簽名：張智堡

民國 95 年 6 月 21 日

國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校 機械工程 學系碩士班 張智堡 君

所提論文(中文) 尺寸效應對多孔性奈米線之熱傳導分析

(英文) Size Effect on the Thermal Conductivity

for Porous nanowire

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：陳俊強 _____

顏維謀 _____

曲新吉 _____

指導教授：曲新吉 _____

系主任：傅武雄 教授

中華民國 95 年 6 月 15 日

尺寸效應對多孔性奈米線之熱傳導分析

研究生：張智堡

指導教授：曲新生

國立交通大學機械工程學系

摘要

本文旨在探討二維多孔性奈米線之熱傳現象，當材料尺寸縮小至微奈米級時，傳統的傅立葉定律已不再適用，因此本文利用聲子幅射熱傳方程式分析配合非均勻網格來描述多孔性奈米線的熱傳現象。本文主要探討奈米線線寬、孔隙大小、孔隙表面積及孔隙間距對多孔性奈米線的影響。

本文發現當多孔性奈米線線寬小於或等於聲子平均自由徑時，此時奈米線受到尺寸效應的影響，奈米線的熱傳導係數不再是定值，而會隨著材料線寬大小而有變化。此時孔隙大小、孔隙表面積及孔隙間距都會對奈米線的熱傳導係數產生明顯的影響；孔隙直徑、表面積越大時，熱傳導係數會越低。另外當發生尺寸效應時，孔隙間距對熱傳導係數也會有明顯的影響，隨著孔隙不同的排列方式及位置，都會影響多孔性奈米線的熱傳導係數。

Size Effect on the Thermal Conductivity for Porous Nanowire

Student : Chih-Pao Chang

Advisor : Hsin-Sen Chu

Institute of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

The microscale heat transfer phenomena of two-dimensional porous nanowires were investigated based on the microscopic heat transport theory. The phonon Boltzmann equation model was established to analyze the size effect on the thermal conductivity of porous nanowires. The effects of pore size, pore surface area and the distance between pores were emphasized in present study. Numerical analysis was conducted to estimate the thermal conductivity of porous silicon nanowires. The results showed that, unlike the bulk material, thermal conductivity of the wire did not remain constant when the phonon mean free paths were comparable with or even larger than the diameter of wire. The pore size, pore surface area and the distance between pores showed pronounced effects on the thermal conductivity of the wire. The pore size affects the probability of the collision of phonons with the pore boundary, which indicates that the thermal conductivity of the wire increases with decreasing pore size. The results could be used to direct the development of high-efficiency thermoelectric materials.

誌謝

兩年的碩士學習歷程中，感謝恩師 曲新生 博士在為學道路上的引領，使我在求學的道路上抱持著更積極及真確的態度。其次要感謝口試委員 顏維謀、陳俊勳 教授對本論文的指教與建議，使得文章內涵更為充實。

感謝 時明、建評 學長、純怡 學姐在研究及生活上的勉勵，特別感謝 聖琰 學長在我碩一時熱心的指導，讓我能完成這本論文，另外也感謝同學 孟熹、家愉、子淵 在求學上的相互砥礪，讓兩年實驗室的生活充滿討論與學習的樂趣。

最後，感謝家人的鼓勵，支持我在求學過程裡一步步的前進，謹以此文感謝所有陪伴我經歷生命這一段的人。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	VIII
符號說明	XI
一、緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 熱電致冷器(THERMOELECTRIC COOLER).....	2
1.2.1 熱電效應	2
1.2.2 熱電致冷器簡介	3
1.2.3 低維度材料在熱電致冷器的應用	6
1.3 文獻回顧	8
1.4 本文研究內容	12
二、理論分析	24
2.1 聲子輻射熱傳方程式	24

2.2 聲子平均自由徑	26
2.3 一維超晶格薄膜熱傳分析	27
2.4 二維奈米線之熱傳分析	30
2.5 二維孔隙式奈米線之熱傳分析	31
三、數值方法	39
3.1 S_N 近似方法	39
3.2 收斂分析	39
3.3 一維聲子輻射熱傳方程式之數值方法	40
3.4 二維聲子輻射熱傳方程式之數值方法	41
3.5 二維孔隙式奈米線數值方法	45
3.6 數值方法驗證	45
3.6.1 一維鑽石薄膜	45
3.6.2 二維矽奈米線	46
四、結果與討論	58
4.1 單孔矽奈米線	58
4.2 多孔矽奈米線	59
4.3 孔隙位置對熱傳導係數之影響	60
第五章、結論與建議	84

參考文獻85



表目錄

表 1-1 熱載子性質比較	14
表 3-1 Two-Flux 方向餘弦和權重函數關係	48
表 3-2 數值計算中薄膜所用的各種參數值($T=300\text{K}$).....	49



圖目錄

圖 1-1	半導體元件線寬演進圖[32]	15
圖 1-2	CPU 發熱量演進圖[32]	16
圖 1-3	熱電致冷器理論時間線[33]	17
圖 1-4	珀爾帖效應示意圖	18
圖 1-5	賽貝克效應示意圖	18
圖 1-6	熱電發電器	19
圖 1-7	熱電致冷器	19
圖 1-8	熱電致冷器結構圖[34]	20
圖 1-9	近 60 年熱電裝置性能演進[31]	21
圖 1-10	聲子振動能量示意圖[35]	22
圖 1-11	材料電阻係數分佈圖	23
圖 1-12	材料熱傳導係數分佈圖[40]	23
圖 2-1	聲子碰撞傳遞能量示意圖 [36]	33
圖 2-2	一維薄膜物理模型	34
圖 2-3	二維奈米線之物理模型	35
圖 2-4	絕熱邊界示意圖	36
圖 2-5	多孔奈米線之物理模型	37

圖 2-6	單孔奈米線之物理模型	38
圖 3-1	數值方法流程圖	50
圖 3-2	一維鑽石薄膜為 1000nm 時無因次溫度分佈之格點測試	51
圖 3-3	一維鑽石薄膜無因次溫度分佈	52
圖 3-4	使用均勻與非均勻網格模擬二維矽奈米線的比較圖	53
圖 3-5	格點效應對二維矽奈米線熱傳導係數之影響	54
圖 3-6	二維矽奈米線之驗證圖	55
圖 3-7	線寬為 1000nm 之二維矽奈米線溫度分佈圖	56
圖 3-8	線寬為 10nm 之二維矽奈米線溫度分佈圖	57
圖 4-1	線寬 100nm 之單孔奈米線無因次溫度分佈圖	63
圖 4-2	線寬 1000nm 之單孔奈米線無因次溫度分佈圖	64
圖 4-3	線寬 100nm，孔隙直徑 40nm 之單孔奈米線之熱通量分佈	65
圖 4-4	單孔奈米線熱傳導係數隨孔隙直徑變化圖	66
圖 4-5	線寬 400nm，孔隙直徑 50nm 之多孔奈米線無因次溫度分佈 圖	67
圖 4-9	雙孔奈米線物理示意圖	71
圖 4-10	奈米線線寬分別為 200nm、400nm、600nm、1000nm，孔隙 率為 0.19 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖	72

圖 4-11 雙孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=5\text{nm}$)	73
圖 4-12 雙孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=16\text{nm}$)	74
圖 4-13 雙孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=25\text{nm}$)	75
圖 4-14 四孔奈米線物理示意圖	76
圖 4-15 四孔奈米線線寬分別為 100nm 、 200nm 、 400nm 、 600nm 、 1000nm ，孔隙率為 0.19 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖	77
圖 4-16 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=5\text{nm}$)	78
圖 4-17 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=16\text{nm}$)	79
圖 4-18 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=25\text{nm}$)	80
圖 4-19 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=32\text{nm}$)	81
圖 4-20 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖 ($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=40\text{nm}$)	82
圖 4-21 四孔奈米線線寬為 100nm ，孔隙直徑分別為 10nm 、 20nm 、 30nm 、 40nm 、 50nm 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖	83

符號說明

a : 加速度 [ms^{-2}]

C : 比熱 [Jkg^{-1}k]

\bar{e} : 單位向量

f : 分佈函數

h : 普朗克常數, 6.626×10^{-34}

\hbar : $h/2\pi$

I : 輻射強度 [$\text{Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}$]

J : 電流 [A]

k : 熱傳導係數 [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]

k_B : 波茲曼常數 [JK^{-1}]

m : 聲子模態(mode)

N : 數量密度(number density) [m^{-3}]

r : 位置向量 [m]

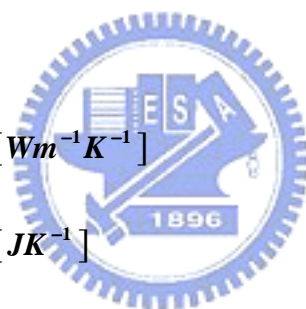
R : 反射率

R_i : 界面熱阻 [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]

R_T : 總熱阻 [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]

R_m : 材料熱阻 [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]

t : 時間 [S]



T : 溫度 [K]

θ_a : 無因次溫度

v : 速度 [ms^{-2}]

V : 電壓 [V]

q : 熱通量 [Wm^{-2}]

Q : 總熱傳量 [W]

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

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

ZT : 無因次熱電優值

希臘字母

α : 穿透率

ϕ : 功函數

λ : 聲子波長 [m]

θ, ϕ : 方位角 [rad]

τ : 鬆弛時間 [S]

ω : 頻率 [S^{-1}]

σ : 電導率 [Sm]

ρ : 密度 [kgm^{-3}]

Ω : 立體角 [sr]



Λ : 平均自由路徑[m]

μ : 方向餘弦

η : 方向餘弦

上標

0 : 平衡狀態

下標

C : 冷端 (cold)

H : 熱端 (hot)

collision : 碰撞



一、緒論

1.1 研究背景

由於半導體製作技術快速提升，使半導體元件線寬由 90nm 下降到 65nm，每平方公分的電晶體數將由 1 億增加到 10 億個，因此大幅降低生產成本。由於尺寸縮小，縮短通道之間距離，使得元件運算速度增快。以 MPU 為例，在 1999 年時 MPU 線寬大於 100nm，根據 Ali Shakouri 預測到 2047 年 MPU 線寬會縮小至 1nm 如圖 1-1 所示。隨著系統尺寸微小化，傳統由巨觀現象所推導出的傅立葉熱傳定律 (Fourier Law of Heat Conduction) 已不適用於微小尺寸[1,2]，因此過去二十年來，有許多學者發展許多微觀熱傳理論 (Microscale Heat Transfer Theory) 來分析半導體及介電材料微結構的熱傳現象，例如聲子幅射熱傳方程式 (Equation of Phonon Radiative Transfer, EPRT) [2]。在微奈米尺度下，材料的物理性質如熱傳導係數不再是材料本質上的參數，材料的尺寸、幾何形狀、熱傳方向均會對其造成影響。當材料尺寸約為聲子的平均自由徑 (Mean Free Path) 時，熱傳導係數隨著系統尺寸縮小明顯降低，此即為尺寸效應 (Size Effect)。另外，隨著元件運算速度增加，將會產生大量的熱，因此散熱成為極重要的問題，若無法將熱有效的從半導體元件中移除，將會導致元件不正常運作甚至損毀，以 MPU 為例，單位面積發熱量從 90 年代不到 10(W)，到 2000 年高階 MPU 已達到 100(W)，如圖 1-2 所示。因此，提升散熱能力、精確的控制溫度，將有助於提高操作的穩定性，而熱電致冷器 (Thermoelectric Cooler) 擁有體積小、安靜、控溫精確等優點，可提供微奈米系統精確控溫的散熱需求。

1.2 熱電致冷器(Thermoelectric Cooler)

19 世紀就已開始研究熱電致冷器，圖 1-3 是熱電致冷器發展時間線，圖中可發現熱電致冷器的發展有三個重大的突破階段，首先在 1821~1851 年，以巨觀觀點出發，了解熱電致冷器基本運作原理，在 1911 年更進一步推導出熱電效率公式。接著在 1940~1960 年，以微觀概念探討熱電運作原理、發現半導體材料為最適合的熱電材料。然而利用傳統的半導體材料來製作的熱電致冷器效率依舊很低，直到 90 年代以後，由於半導體製作能力大幅提升，熱電致冷器的效率有了大幅的提升。

1.2.1 熱電效應

熱電效應為熱能和電能間能量轉換的現象。熱電效應可分為三種：珀爾帖效應(Peltier Effect)，賽貝克效應(Seebeck Effect)，湯姆森效應(Thomason Effect)。

珀爾帖效應：

在 1834 年，Peltier 發現將兩種不同導體材料串接並通電流形成通路(圖 1-4)，發現在兩材料接觸的一端會產生熱，另一端會有溫度下降的情況發生，並發現兩接觸端所產生的熱量和通入電流大小成正比，也定義出 Peliter Coefficient，其關係為：

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

其中 Q 為總熱傳量， Π 為 Peliter Coefficient，J 為電流。這就是 Peliter effect 這也就是熱電致冷器的工作原理。

賽貝克效應：

由德國科學家 Thomas Johann Seebeck 在 1821 年發現。當兩種不同材料導體串接成一封閉迴路(圖 1-5)，當在接點兩端有溫度差

時，就會產生電壓差而產生電流，也定義出 Seebeck Coefficient，其溫度差和電壓關係為：

$$S = -\frac{V_{12}}{\Delta T} \quad (1-2)$$

其中 S 為 Seebeck Coefficient， V_{12} 是產生的電壓差， ΔT 材料兩端點的溫度差。Seebeck Effect 也是製作熱電偶(Thermocouple)和熱電發電器(Thermoelectric Power Generator)的基本原理。

湯姆森效應：

在 1857 年，物理學家 William Thomson 建立了熱電現象的理論基礎，當兩種不同導體材料接觸的兩端在已經有溫度差的情況下，再通入電流，電流可以控制接觸兩端增加或減少溫度差，此即稱為 Thomson Effect。Thomson 並推導出 Seebeck Coefficient 和 Peliter Coefficient 間關係：

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

由 1-3 式可發現 Seebeck Effect 和 Peliter Effect 是一體兩面的關係。

1.2.2 熱電致冷器簡介

固態式電熱冷卻系統所製造出來的冷卻裝置一般稱之為熱電致冷器(Thermoelectric Cooler)，熱電致冷器優缺點分列於下。

熱電致冷器的優點：

體積小，可以直接建立在微處理器或發熱量大的晶片上，也可以針對局部散熱量的不同做調整；為固態元件，沒有移動件，無噪音；不使用冷媒，沒有環保的公害；熱電致冷器可以精確的控制溫度；使用壽命也比較長；沒有方向限制；而且可以回收熱源轉換成電能，達到節約能源的效果。

熱電致冷器的缺點：

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

$$COP = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (1-4)$$

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

熱電效應發現初期並無今日發展迅速的半導體工業，科學家無法利用以上兩種效應來研發新產品，直到 1960 年代，半導體工業的發展，致冷晶片和發電晶片才問世。以塞貝克效應為基本原理的發電器圖 1-6 為其示意圖，在 P 型半導體和 N 型半導體的兩端各以金屬將其串聯起來，當半導體兩端的金屬有溫度差的存在時，在熱端，P 型半導體內的電洞和 N 型半導體內的電子因為擁有較大的能量，這兩種熱載子會往冷端擴散，因半導體的特性可以使其產生電流，而熱就是驅動電子流動的主要動力。至於以珀爾帖效應為基礎的熱電致冷器剛好和塞貝克效應相反，圖 1-7 為其示意圖，同樣將 P 型半導體和 N 型半導體兩端以金屬片將其串聯，當通入電流時 P 型半導體內的電洞和 N 型半導體內的電子會往同一邊移動，這兩種熱載子的離開會帶走一端的熱量，使得一端金屬片溫度降低，而熱載子到達另一端金屬片的溫度則會上升，溫度下降的一端也就是熱電致冷器的冷卻端。實際上的熱電致冷器是由好幾個如圖 1-7 的元件所建構，元件間彼此是並聯排列，使每個元件都有熱傳輸以達到加倍冷卻效果，元件之間

電流則是串聯的方式，整體的結構大致如圖 1-8 所示，上端即是冷卻端。

半導體材料的性質直接決定了熱電致冷器的冷卻效率，一般以熱電優值(Thermoelectric Figure-of-Merit : Z)來判斷半導體材料是否合適用熱電致冷器，熱電優值是由半導體的塞貝克係數、電導率和熱傳導係數這三個參數來決定的[3]，其定義為：

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

S 是半導體的塞貝克係數(Seebeck Coefficient)， σ 是半導體電導率(Electrical Conductivity)， k 是半導體的熱傳導係數(Thermal Conductivity)，熱電優值的單位是絕對溫度的倒數(1/K)，因此也會用 ZT 這樣無因次的參數來表示之， T 是半導體的絕對溫度。對熱電發熱器而言，其效率 η 為[3]：

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

熱電致冷器的性能係數(Coefficient of Performance, COP)則是：

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

T_H 和 T_C 分別為熱端和冷端的溫度，而 γ 定義如下：

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

其中

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

由上列式子可以得知，當熱電優值(ZT)越大， γ 值也就越大，熱電致冷器的性能係數(COP)也就會越高，所以為了得到更大的熱電優值，就希望材料具有高塞貝克係數和電導度、低熱傳導係數，因此為了提升熱電致冷器的冷卻效率，塞貝克係數和電導度的提升以及尋找

熱傳導係數降低的方法是目前最主要的研究方向。

由 1-5 式中可以發現，材料的熱傳導係數越低，熱電致冷器的效率越高，這和傳統散熱觀念不同，一般散熱材料需要高熱導材料來有效率帶走熱量，而熱電致冷器需要卻是低熱導材料，這是因為熱電致冷器是靠電子和電洞來帶走熱，且當電流通過半導體材料時，會產生焦耳熱(Joule Heat)，此熱量會從高溫端傳到低溫端，因此熱傳導係數越高，熱電致冷器的效率就會越低。

在電子機械產品微小化的趨勢下，致冷器的微小化是一個必然的趨勢。但是也因熱電致冷器的微小化，熱電致冷器內的半導體材料尺寸也就比較小。巨觀下描述固體中熱傳現象的傅立葉定律是假設溫度梯度的存在，聲子是以擴散(Diffuse)的方式傳遞熱量，當半導體材料製成薄膜，且薄膜厚度和聲子的平均自由路徑相同數量級時，薄膜內的聲子可能就沒有擴散的現象發生，因此溫度梯度的假設在尺寸極小的情形下就會不適用，傅立葉定律的假設也就會有問題。Tien and Chen[1]提到薄膜厚度降低會使得熱傳導係數也跟著降低，本實驗室在過去的研究中也做過此驗證，證實了薄膜的厚度不同的確會對材料的熱傳導係數有明顯的影響，這也就是尺寸效應，因此在熱電致冷器微小化的趨勢下，熱物理性質的改變對冷卻效率影響的研究也是目前重要的一門課題。

1.2.3 低維度材料在熱電致冷器的應用

由 1-5 式中可看出提升材料 ZT 值方法有：提升材料導電性和降低材料的導熱性，然而傳統材料導電性和導熱性彼此間是會互相影響[4]，因此熱電致冷器的效率卻一直無法有效提升，直到九零年代，ZT 值才有突破性的提升(如圖 1-9 所示)，這是因為半導體製程技術的

進步，人類已能做出低維度材料，許多實驗和理論都已證實低維度材料可以有效提升 ZT 值。一般巨觀材料是以三個維度(3-D)來分析，當將材料其中一個維度尺寸縮小到微奈米級甚至原子級時，就可將這材料以 2-D 來分析，同理將兩個維度甚至三個維度同時縮小時，可分別得到 1-D、0-D 的材料，薄膜(Thin Film)、奈米線(Nanowire)、超晶格(Superlattice)、超晶格奈米線(Superlattice Nanowire)、量子點(Quantum Dot)都屬於低維度材料，雖然低維度材料和巨觀材料都是由相同原子組成，然而由於材料尺寸縮小產生尺寸效應，使得材料物理性質有了很大變化，因此低維度材料可以視為新材料。

Dresselhaus and Hicks [5,6]推導出低維度材料導電性會比巨觀材料高，這是因為低維度材料會增加材料中電子密度；另外由於材料尺寸縮小，聲子和邊界碰撞頻率增加，大幅降低熱傳導係數，因此低維度材料能有效提升 ZT 值，了解低維度材料的特性成為目前熱門的研究方向。

1950 年代，曾經有學者利用半導體合金的技術將室溫下 ZT 值提升至 1 左右，但這距離實際大量商品化階段仍有一段不小的差距。1982 年 Ren and Dow [7]第一次成功預測到超晶格結構的熱傳導係數遠低於塊材 (Bulk) 結構，1987 年 Yao [8]也顯示使用傅立葉定律的結果高估了超晶格結構的熱傳導係數。到了 1990 年代，隨著半導體薄膜沈積技術的成熟以及多層狀低維度材料的應用，室溫下 ZT 值獲得明顯的改善。2001 年 Venkatasubramanian et al.[9] 製作鉍化碲/銻化碲 ($\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$) 週期性薄膜結構並在室溫下量得其 ZT 值為 2.4。由此可見，低維度材料對於提升 ZT 值有明顯的貢獻。

近幾年來，奈米線 (Nanowire) 和超晶格奈米線 (Superlattice Nanowire) 逐漸成為低維度半導體材料的研究重心，2002 年 Fon et al.

[10]測量了砷化銻奈米線的熱傳導係數，2003年 Li et al.[11]測量矽奈米線的熱傳導係數，以上實驗均發現奈米線的熱傳導係數比同材料的塊材值低。1999年 Volz and Chen[12]利用分子動力學模擬正方形截面的矽奈米線，發現在 200K-500K 溫度下的熱傳導係數比塊材矽晶格低了一至兩個數量級，這結果和使用 BTE 模擬的結果相仿，證實了邊界漫射效應是造成熱傳導係數降低的原因。Khitun et al.[13]在 2000 年同時考慮聲子及電子的尺寸效應，發現雖然電子的遷移率因尺寸效應而降低，然而聲子熱傳導係數降低的幅度仍有效提升奈米線的熱電性質。

1.3 文獻回顧

十八世紀時，人們認為熱是由無色無重的卡路里(Calories)來傳遞，當系統產生溫差時，卡路里會從高溫端移動到低溫端達到傳熱效果。現在已經知道這種理論是不正確的，熱是由材料中自由移動的熱載子彼此間碰撞來傳遞能量，自然界中熱載子可分為光子、電子、聲子。在固態材料中主要的熱載子為電子和聲子，其中金屬材料中是以電子為主要熱載子；半導體或絕緣材料則是以聲子為主要的熱載子。三種熱載子的特性如表 1-1 所示。針對熱電致冷器的應用，聲子為主要的研究對象。

聲子是晶格振動 (Lattice vibration) 能量的基本單位，其能量與振動頻率有關，可表示為 $u = \hbar\omega$ ，其中 \hbar 為普朗克常數 (Plank's Constant) 除以 2π 。如圖 1-10 所示，為晶格振動能量與距離間的關係。當晶格間距離愈小，則晶格振動的能量愈大，而隨著距離的增加會呈現一個類似 U 型的分佈，最後趨近平緩。整個振動系統的總能量可表示為 $u = (n+1/2)\hbar\omega$ 。其中 n 為整數，代表聲子的數目，而 $\hbar\omega/2$

代表零點能 (Zero-point Energy)。由於晶格的振動所造成能量的傳遞，因此將之視為像光子般的粒子。當晶格振動頻率增加時，溫度隨之上升。

聲子是將晶格震動量子化[14]，所以同時兼具粒子和波動的行為，因此目前有兩種模式用來模擬低維度材料中聲子熱傳現象：一是直接以波的性質(Wave Model)[15]來計算聲子的消散關係(Dispersion Relation)，另一模式則是將聲子視為粒子(Particle Model)[2]。當材料尺寸較大時，利用粒子模式所計算出得熱傳導係數和實驗值十分穩合，然而由於粒子模式忽略聲子波的特性，當材料尺寸較小時，粒子模式得到的結果和實驗值就有很大的差異[15]。一般來說，聲子的相干長度(Coherence Length)大約在 $10\sim 20\text{\AA}$ 的數量級，當材料尺寸大於此數量級時，就可以利用粒子模式來處理聲子運動。

Majumdar[2]在 1993 年將聲子運動狀態類比為光子，並以波茲曼傳輸方程式(Boltzmann Transport Equation, BTE)出發推導出聲子輻射熱傳方程式 (Equation of Phonon Radiative Transport Equation, EPRT)，Majumdar 以此來模擬一維理想鑽石薄膜，發現當薄膜厚度縮小到約為聲子平均自由徑時，聲子在薄膜間會發生穿透(Ballistic)現象，而非傳統的擴散現象，並且在邊界處會產生不連續(Temperature Jump)現象，當薄膜厚度遠大於聲子平均自由徑時，利用聲子輻射熱傳方程式的計算結果與傅立葉定律符合。

2003 年 Prasher [16]進一步比較 EPRT 和輻射熱傳方程式 (Equation of Radiative Transfer, ERT)之間的差異，認為若系統中存在有缺陷(Defects)當作散射源，聲子可類比光子定義出一等效的散射相函數(Phase Function)，推導出更具一般性的聲子輻射熱傳方程式 (Generalized Equation of Phonon Radiative Transport, GEPRTE)，此方程

式在等向性散射假設下可簡化為 EPRT。2003 年 Zeng and Liu [17]將 EPRT 推廣至一維球座標及二維圓柱座標，發覺非平板薄膜系統的等效熱傳導係數受內徑和薄膜厚度的影響。2005 年 Yang et al.[18]同樣使用 EPRT 來計算一維雙層球座標及圓柱座標。

基於薄膜的尺寸效應，將兩種相異半導體材料的薄膜，週期性的堆疊在基材上，此結構稱為超晶格結構(Supperlattice, S.L.)，1997 年 Chen and Neagu[19]利用波茲曼傳輸方程式分析超晶格內部熱傳情況並與實驗做比較，發現在相異材料的界面上，由於材料的聲子群速(Group Velocity)、比熱(Specific Heat)、不同材料密度等性質，造成界面熱阻(Thermal Boundary Resistance, TBR)的存在;因此處理超晶格結構時，除了薄膜厚度所造成的尺寸效應外，薄膜介面因材料不連續造成的介面熱阻亦是廣泛討論的議題。1959 年，Little [20] 首先利用聲異理論模式 (Acoustic Mismatch Model, AMM)，來處理固體與固體間界面熱阻的問題，此一模式假設邊界為一平滑界面，聲子行經此一界面時不發生散射效應，只考慮穿透及反射效應，界面熱阻主要由材料的吸收造成，其穿透率及反射率遵循幾何光學。1989 年，Swartz and Poh[21] 進一步提出散異理論模式 (Diffuse Mismatch Model, DMM)，此一模式與聲異理論模式的假設完全相反，它假設所有的聲子在邊界上均受到無方向性的散射，且散射後的狀態與散射前的狀態無關。1998 年，Phelan [22]針對 AMM 與 DMM 做了更詳細的比較，結果指出 AMM 只有在極低溫的情況下才有較佳的模擬結果。隨著溫度上升，聲子物質波波長的縮短至與界面粗糙度相當時，便不能忽略散射效應，因而 AMM 不再適用，使用 DMM 所求得的界面熱阻會比使用 AMM 更接近實驗結果。Little 和 Swartz 建立的模式由於界面兩側溫度相同，因此假設聲子在界面碰撞前和碰撞後的頻率相等，即是

彈性散射(Elastic Scattering)，然而實際上聲子在界面發生碰撞前後，聲子頻率會有所不同，因此 Chen[23]在 1998 年提出非彈性散射(Inelastic Scattering)，並將之應用於波茲曼傳輸方程式，處理超晶格結構的熱傳現象，和實驗結果相近。

由於低維度材料能有效攔阻聲子運動，因此有許多文獻探討在聲子低維度系統中運動狀態，其中 2000 年 Khitun et al.[24]利用熱輻射的散射理論，討論當量子點存在超晶格中聲子傳輸的現象，當鍺量子點(Ge Quantum Dot)散佈在矽薄膜中，聲子的傳遞受到量子點的散射影響，使得熱傳能力降低；2003 年 Liu et al.[25]利用實驗觀察當顆粒尺寸小於聲子平均自由路徑的量子點，在矽/鍺超晶格中，發現若超晶格的成長溫度越低，此時量子點尺寸越大時，熱傳係數越低，顯示微結構造成的散射會劇烈影響聲子的傳遞行為；2004 年 Song and Chen[26]以實驗量測多孔性薄膜的熱導係數，發現當空隙面積相同時，孔徑越小則熱導係數越小，這是因為空隙增加使得邊界散射。

奈米線使聲子受到邊界兩個維度的運動限制，相較於薄膜多了一個方向的邊界限制，因此有許多文獻探討奈米線中聲子的運動情形，2004 年 Dames and Chen[27]提出影響奈米線熱傳的三種熱阻—包括線材內部熱阻材料、材料間的界面熱阻與線材外壁熱阻等，都會降低奈米線的熱傳能力，文中並與實驗值做比較，發現當直徑大於 40nm 時，此模式計算結果與實驗值相當符合；2004 年 Mingo[28]利用波茲曼傳輸方程式、全散射(Fully Dispersion Transmission)等模式，得到三五族半導體材料製成的奈米線的最大有效係數(Power Factor)，並提出當薄膜厚度與 $\frac{1}{\sqrt{m}}$ 成某一比例時，熱傳導係數將急速下降，此比例與不同的材料性質相關，這也更精確的指出尺寸效應的影響範圍；

2004 年 Dames et al.[29]利用聲子輻射的能量關係式，推算出矽/鍺奈米線的平均自由路徑，其結果較為接近實驗結果；2004 年 Yang and Chen[30]提出鍺奈米線(Ge Nanowire)中包含週期性排列的矽奈米線的複雜幾何結構，在不考慮線段長度下，探討在此二維物理模型中熱能的傳遞，發現在此幾何形狀下熱傳導係數與一維鍺薄膜(Ge Membrane)比較，並不會有較理想的降低，這是因為矽的聲子熱傳性質較佳，因此矽的增加會使得熱導係數上升，雖然界面熱阻增加但與一維鍺薄膜熱傳比較，界面的影響有限；2004 年 Majumdar[31]提出熱傳的能力與材料的分子大小、重量，裝置的幾何結構、不同材料的成分比例都有關係，並明確指出當材料分子量大時，聲子的傳遞能力較低，所以熱傳係數較低，而且奈米結構的變化使得聲子發生散射，更增加界面熱阻，使得熱導係數降低。

在超晶格結構中熱阻來自每一層材料內部、不同材料的界面和材料外側邊界，在不同的薄膜結構中，當每一層材料的厚度小於平均自由路徑時，邊界熱阻成為最重要的熱阻，因以探討尺寸效應、增加材料界面或增加邊界熱阻成為熱電致冷器的重要研究方向。

1.4 本文研究內容

材料導電度和熱傳導係數比值是熱電致冷器效率的重要參數，由圖 1-11 可知目前材料的導電度橫跨十八個數量級，然而導熱度卻只有橫跨 4~5 個數量級如圖 1-12 所示，因此如何增加材料導熱範圍是目前熱門的研究方向。

雖然超晶格材料能有效攔阻聲子運動，然而目前超晶格材料價格仍太高，不符合成本。而奈米複合材料的熱傳導係數下降有限，因此本文進一步提出多孔隙奈米線結構，並討論孔隙大小、散射面積及孔隙間距對熱傳導係數的影響，希望利用此結構來有效攔阻聲子運動，

大幅降低材料的導熱度，以提升 ZT 值。



表 1-1 熱載子性質比較[1]

	Free Electron	Phonon	Photon
Generation	Ionization or Excitation	Lattice vibration	Atomic, Molecular transition
Propagation Media	Vacuum or Media	Media	Vacuum or Media
Statistics	Fermion	Boson	Boson
Frequency	Zero-infinte	Debye cut-off	Zero-infinte
Dispersion	$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$	$E = E(q)$	$v = \frac{C}{\lambda}$
Velocity(m/s)	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^8$

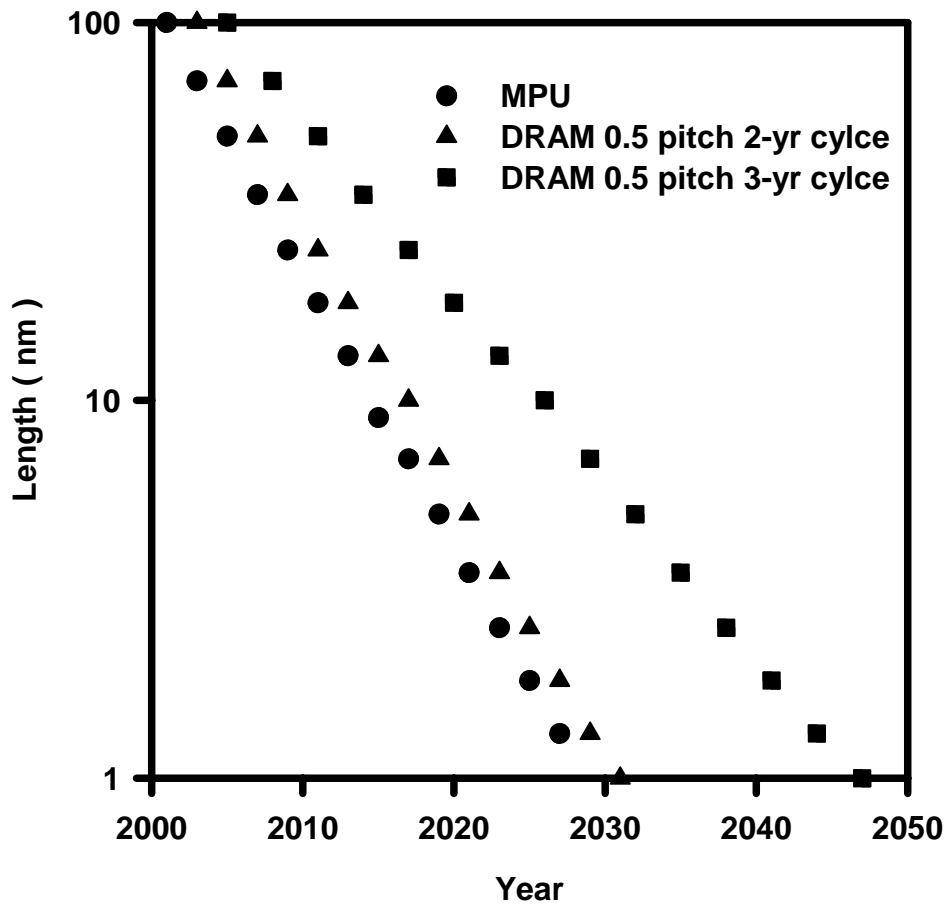


圖 1-1 半導體元件線寬演進圖[32]

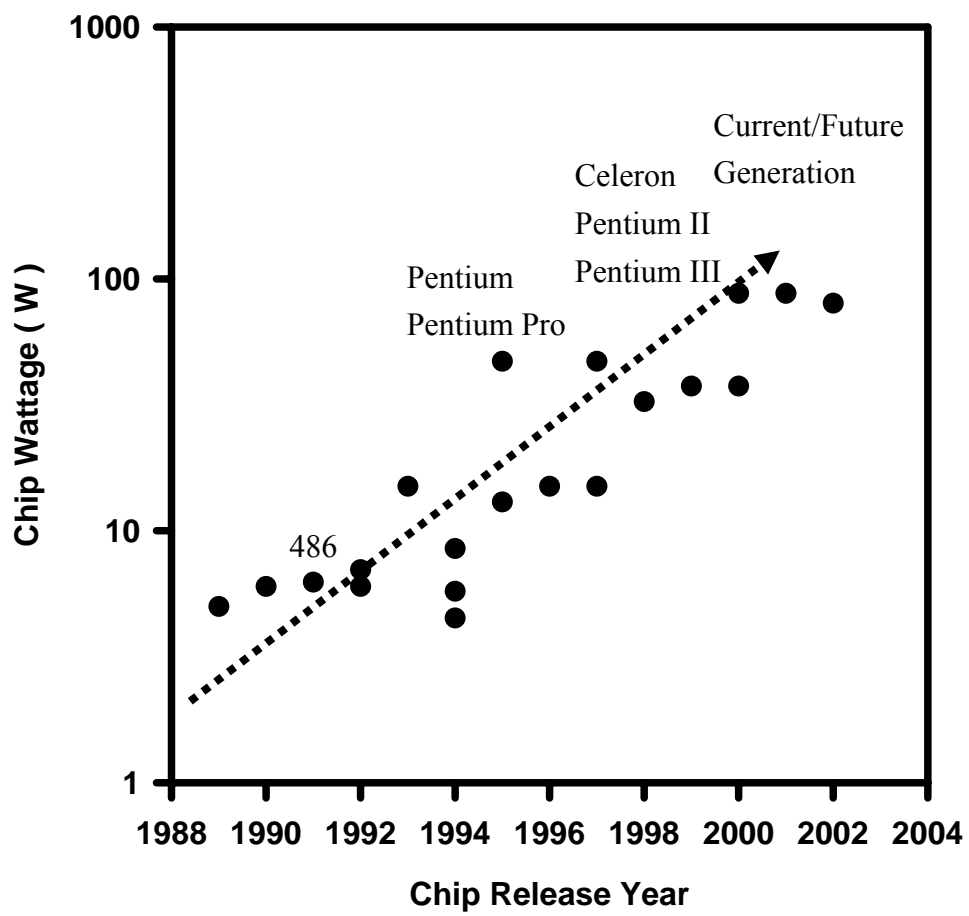


圖 1-2 CPU 發熱量演進圖[32]

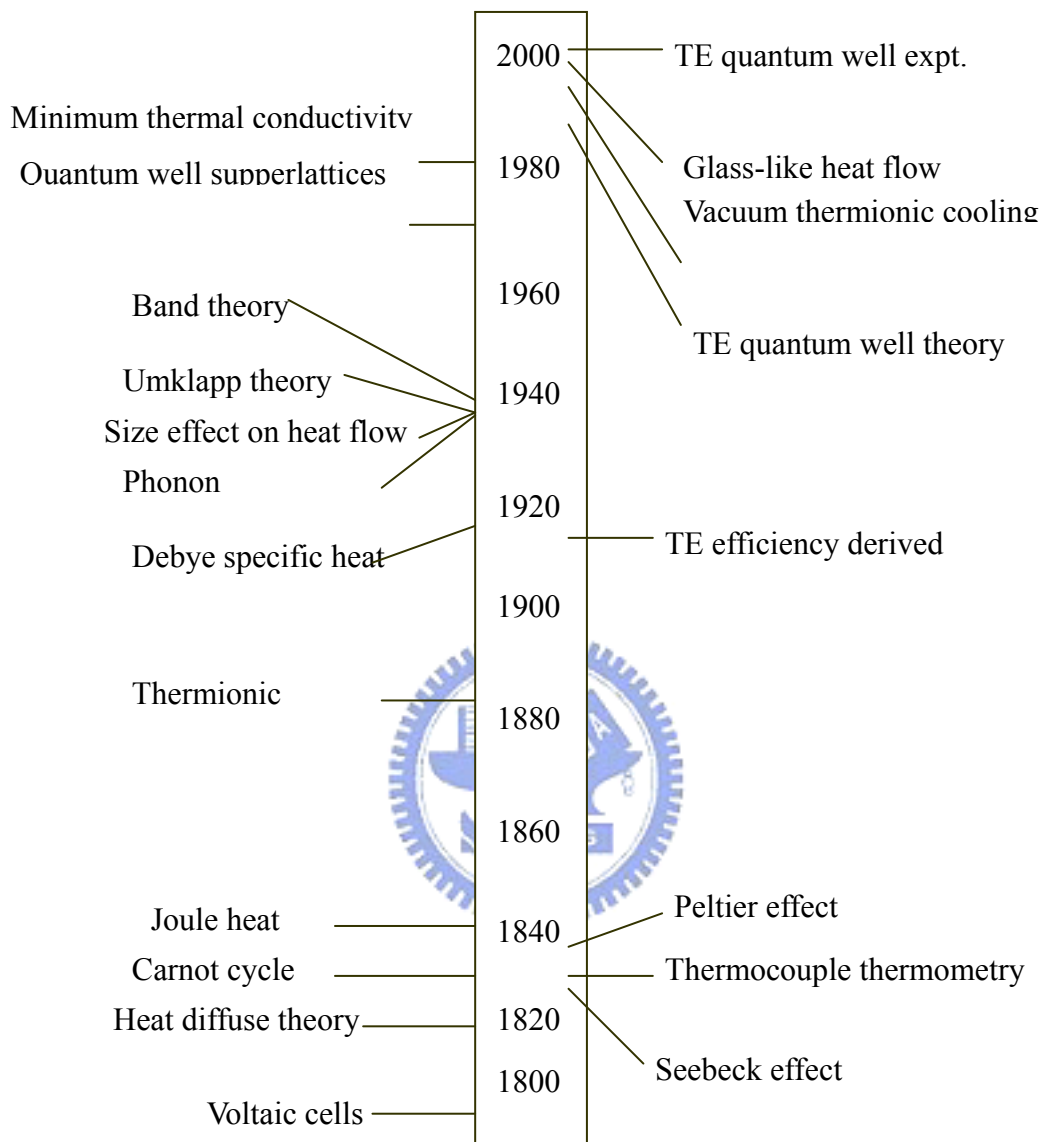


圖 1-3 熱電致冷器理論時間線[33]

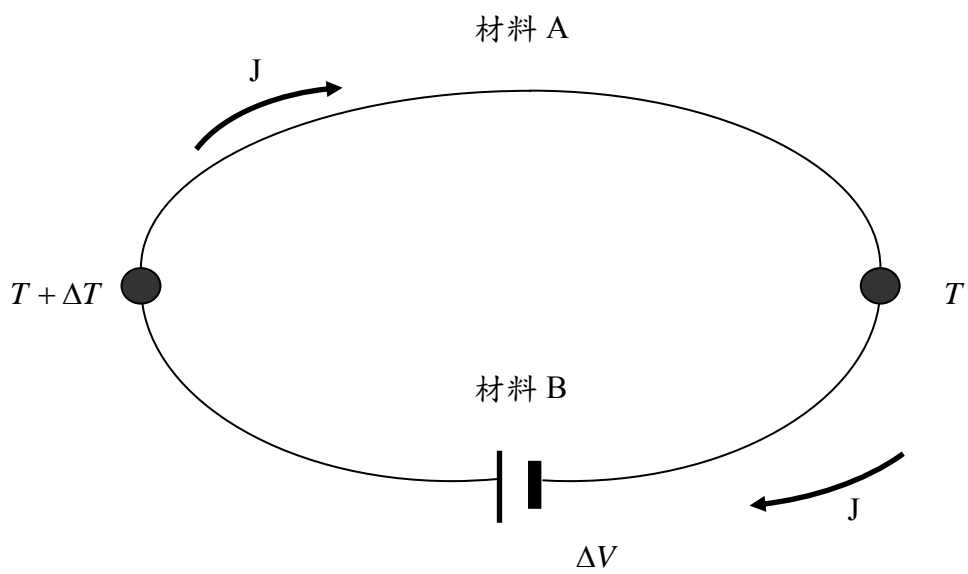


圖 1-4 珀爾帖效應示意圖

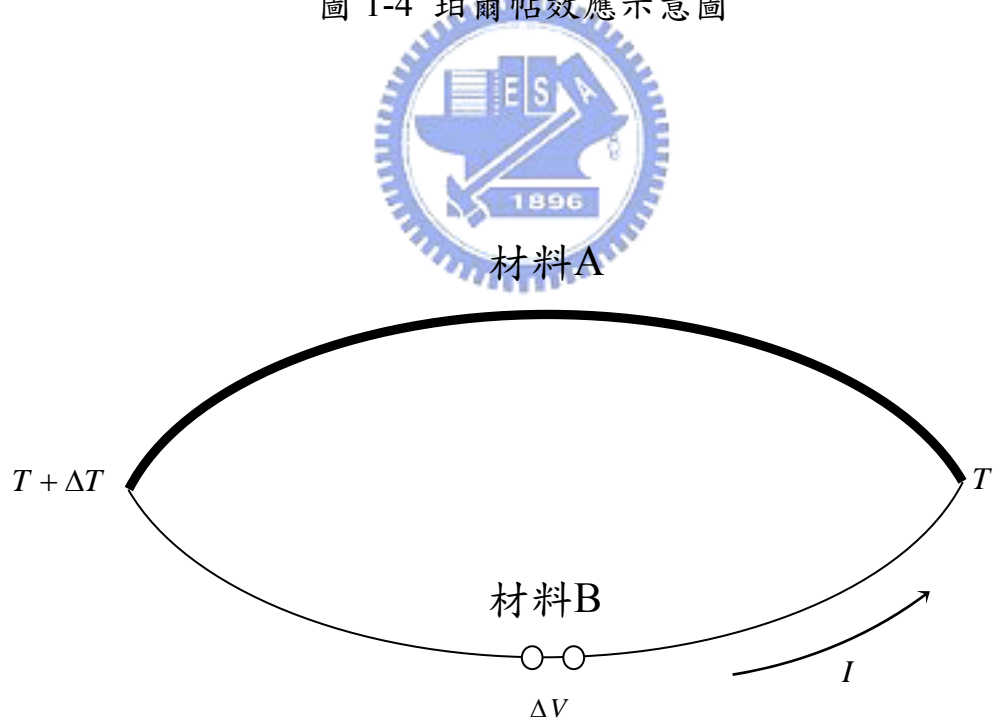


圖 1-5 賽貝克效應示意圖

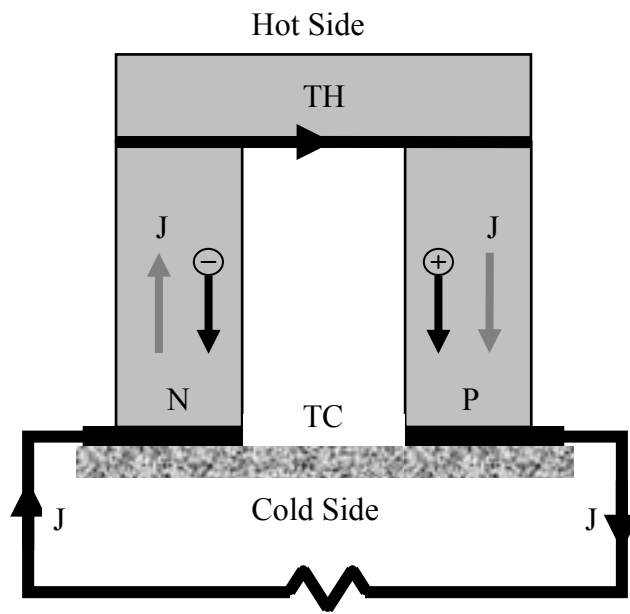


圖 1-6 熱電發電器

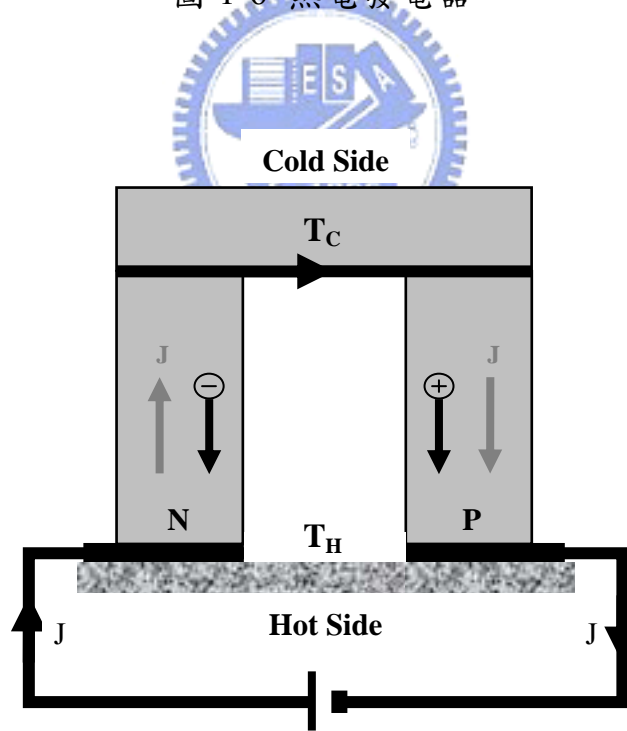


圖 1-7 熱電致冷器

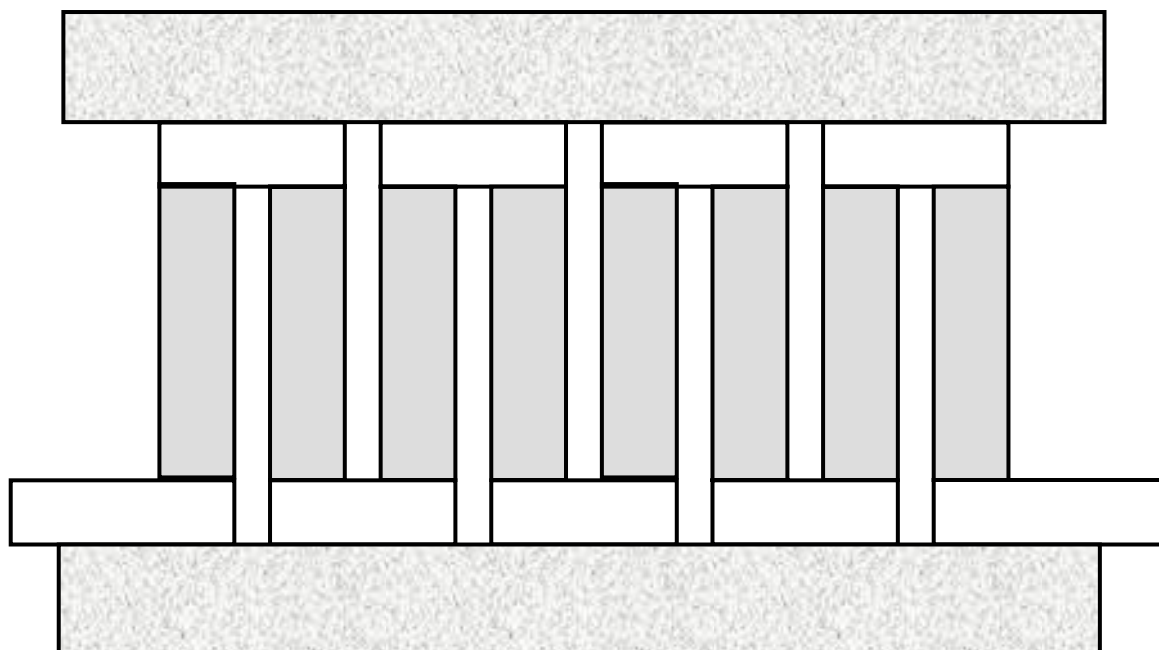


圖 1-8 熱電致冷器結構圖[34]

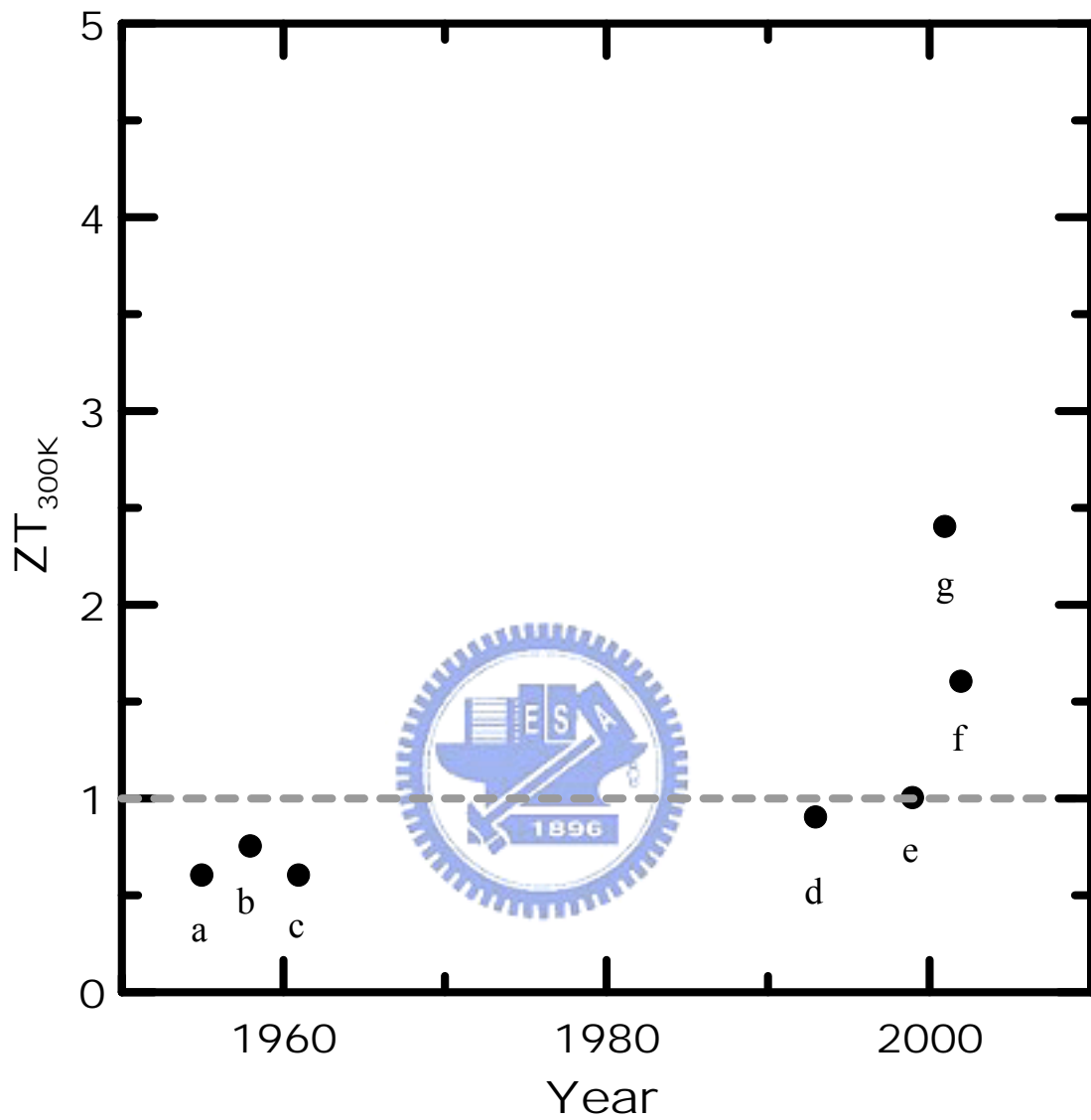


圖 1-9 近 60 年熱電裝置性能演進[31]

- a. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}$ alloy, Abran Ioffe
- b. Bi_2Te_3 alloy, Wright
- c. Doped Bi_2Te_3 , Landecker
- d. Bi_2Te_3 Quantum-well, Dresselhaus et al.
- e. Bi_2Te_3 , U. Ghoshal
- f. $\text{PbSbTe}/\text{PbTe}$ QDSL, Harman et al.
- g. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ S.L., Venkatasubriamanian et al.

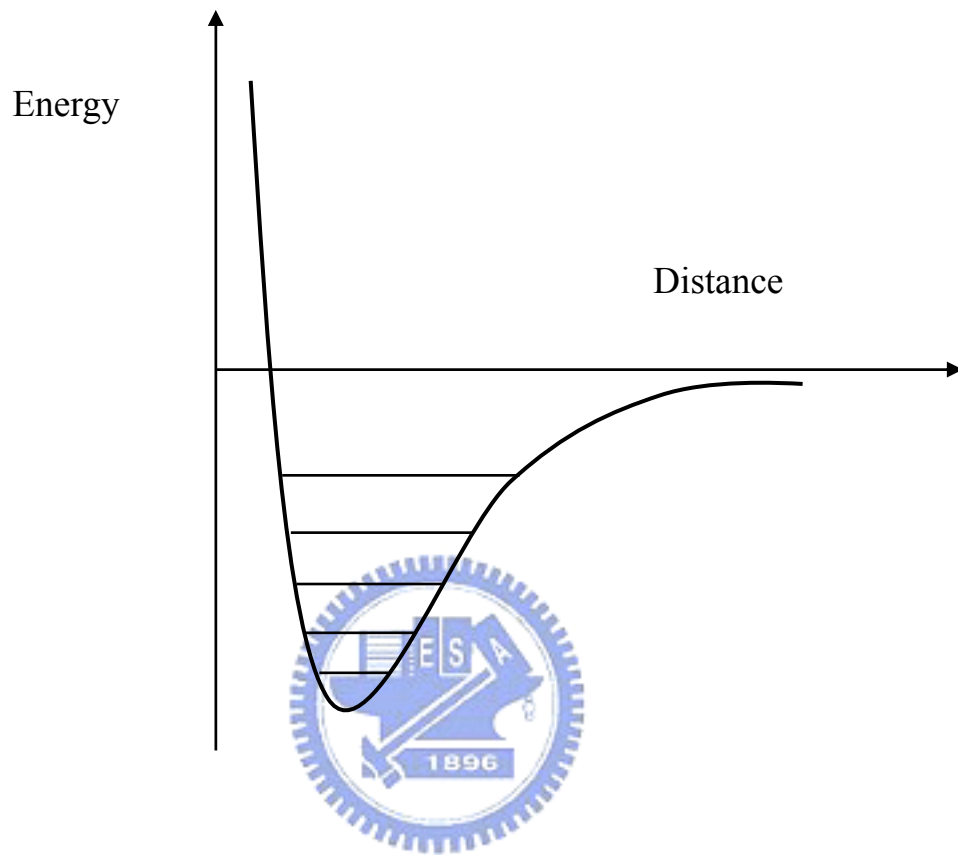


圖 1-10 聲子振動能量示意圖[35]

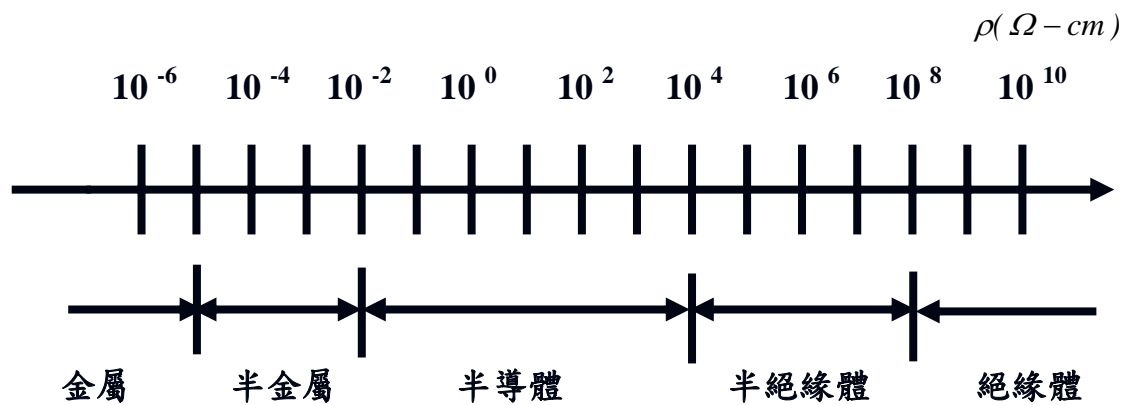


圖 1-11 材料電阻係數分佈圖

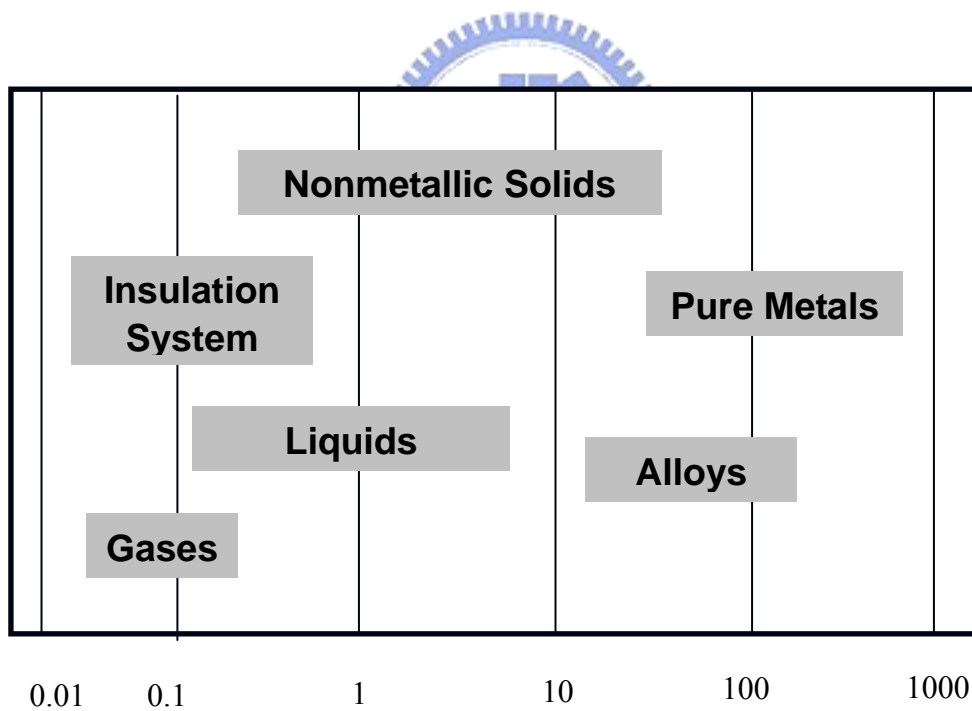


圖 1-12 材料熱傳導係數分佈圖[40]

二、理論分析

當材料尺寸縮小至奈米尺寸時，傳統由巨觀理論所推導出的傅立葉定律已不再適用，因此本文以波茲曼方程式出發，推導出聲子輻射方程式(Equation of Phonon Radiative Transfer, EPRT)，並以此描述在奈米尺度下半導體材料內的熱傳現象，配合聲子在材料內不同的邊界條件，描述週期多孔性奈米結構內熱傳行為。

2.1 聲子輻射熱傳方程式

由古典的呂維爾方程式(Liouville Equation)可知，在同一條流線上的分佈函數守恆，不會隨時間產生變化

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

其中， \bar{v} 為粒子的運動速度， \bar{a} 為粒子運動的加速度。

考慮粒子在運動過程中可能會發生碰撞，此時分佈函數不再守恆，因此加上碰撞產生的變化項可表示為：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla f + \bar{a} \cdot \nabla f = \left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{Collision}} \quad (2-2)$$

(2-2)式即為波茲曼傳輸方程式，其中 $\left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{Collision}}$ 為分佈函數因為碰撞產生的變化。

聲子在介質中運動速度趨近為定值，因此忽略加速度項可得：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla f = \frac{1}{v} \left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{Collision}} \quad (2-3)$$

聲子碰撞的情形相當複雜，為了簡易處理碰撞變化項，以巨觀的鬆弛時間將碰撞線性化[2]：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla f = \frac{1}{v} \frac{f_2 - f_1}{\tau} \quad (2-4)$$

其中 f_2 、 f_1 分別代表碰撞前後的分布函數。

假設起始狀態下的分布函數接近平衡狀態下的分布函數，可得方程式：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla f = \frac{1}{v} \frac{f^0 - f_1}{\tau} \quad (2-5)$$

將聲子類比為光子，表示為：

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

其中 $\bar{v}(\theta, \varphi)$ 為單位立體角內， (θ, φ) 方向上的速度； \hbar 為普朗克常數(Planck's Constant)除以 2π ； $D(\omega)$ 為單位體積下的態密度(Density of State)；此方程式為單位時間、單位面積、單位立體角下，聲子行進方向上的強度。

將聲子強度類比為光子，所以聲子強度對溫度微分後可得

$$\frac{dI_0}{dT} = \frac{1}{4\pi} \sum_m \int v_m \cdot \hbar \cdot \omega \cdot D(\omega) \frac{df_0}{dT} d\omega \quad (2-7)$$

由能量與強度的關係 $d^2Q = I dA d\omega = d^2(v \cdot A \cdot C \cdot T)$ 可將上式轉換為

$$\frac{1}{4\pi} \sum_m \int v_m \cdot \hbar \cdot \omega \cdot D(\omega) \frac{df_0}{dT} d\omega = \frac{vC}{4\pi} \quad (2-8)$$

假設薄膜為灰體，則聲子強度與頻率無關，因此由式 2-8 可得之聲子強度與溫度的關係式：

$$\frac{dI_0}{dT} = \frac{\nu C}{4\pi} \quad (2-9)$$

將式 2-5 的分佈函數乘以 $\bar{\nu}\hbar\omega D(\omega)$ ，將波茲曼方程式化為聲子強度分佈方程式：

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial I}{\partial t} + \nabla I = \frac{1}{\nu} \frac{I^0 - I}{\tau} \quad (2-10)$$

其中， I^0 為某平衡狀態下聲子輻射的強度，因此可由整個立體角的所有聲子強度取平均值：

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial I}{\partial t} + \nabla I = \frac{1}{\nu} \frac{\frac{1}{4\pi} \int I d\Omega - I}{\tau} \quad (2-11)$$

此方程式即為聲子輻射方程式。



2.2 聲子平均自由徑

聲子是將晶格震動量子化，所以同時兼具粒子和波動的行為，然而聲子的相干長度大約在 $10\sim 20\text{\AA}$ 的數量級，所以當元件尺度遠大於此數量級時，可簡化以粒子的行為來考量聲子的運動，其中非常重要的參數為聲子的平均自由徑。

能量的傳遞可視為一連串聲子碰撞的過程，如圖 2-1 所示。在時間 t_1 帶有能量的聲子 1，於 t_2 的時間與聲子 2 碰撞，在 t_3 的時間與聲子 3 碰撞。一連串的碰撞使得聲子 1 的能量下降，聲子 2 與聲子 3 則獲得能量。由圖 1-3 可得聲子的平均自由路徑(Mean Free Path)

$$\Lambda = (\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3) / 3 \quad (2-12)$$

平均自由時間(Mean Free Time)或鬆弛時間(Relaxation Time)則為

$$\tau_R = \frac{[(t_2 - t_1) + (t_3 - t_2) + (t - t_3)]}{3} = \frac{t - t_3}{3} \quad (2-13)$$

目前有兩種理論來計算材料的聲子平均自由徑，一是假設材料中所有聲子的能量和速度相同時，由分子動力學理論(Kinetic Theory)可知：

$$K = \frac{1}{3} c \cdot V \cdot \Lambda \quad (2-14)$$

其中 K 為巨觀的材料熱傳導常數(Bulk Thermal Conductivity)，C 為比熱(Specific Heat)，V 為聲子的群速(Group Velocity)， Λ 為聲子的平均自由徑；因此，可由巨觀的材料性質得知聲子平均自由徑。

實際上，聲子的相干長度約在 10\AA 這個數量級，因此，隨著聲子消散(Phonon Dispersion)，聲子的頻率變化很快，且能量在傳遞的過程會逐漸消散，因此其能量、群速和平均自由徑可能會隨著頻率改變，故由 Dispersion Model 可得：

$$K = \frac{1}{3} \sum_p \int c(\omega) V(\omega) \Lambda(\omega) d\omega \quad (2-15)$$

2.3 一維超晶格薄膜熱傳分析

傳統熱電致冷器中，P 型及 N 型半導體的材料截面積尺度大約在微米平方(μm^2)，在超晶格結構中，截面積的尺度上遠大於單層薄膜厚度，此時薄膜內的熱能傳遞接近為一維熱傳導，因此假設物理模型為一維薄膜(圖 2-2)，並分析其熱傳現象。

由波茲曼傳輸方程式推導出的聲子輻射熱傳方程式 2-11，其中 ∇I 可表示為：

$$\nabla I = \frac{dI}{dx} \frac{dx}{ds} + \frac{dI}{dy} \frac{dy}{ds} + \frac{dI}{dz} \frac{dz}{ds} \quad (2-16)$$

當聲子輻射達到穩態時，可忽略強度隨時間變化項，且在一維模型中僅保留 x 方向強度變化，將方程式 2-11 以方程式 2-14 展開，可得：

$$\cos\theta \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\int Id\Omega - I}{\Lambda} \quad (2-17)$$

此式即為一維超晶格薄膜之統御方程式。

在一維薄膜物理模型中，設定薄膜兩側 $x=0$ 、 $x=L$ 處為定溫邊界條件：

$$x = 0, \quad T = T_H \quad (2-18)$$

$$x = L, \quad T = T_L \quad (2-19)$$

由方程式 2-9 可知定溫邊界條件與聲子強度之關係，因此可得：

$$x = 0, \quad I = I(T_H) \quad (2-20)$$

$$x = L, \quad I = I(T_C) \quad (2-21)$$

在超晶格結構中，不同材料薄膜接合處會因為不同的材料性質、接合面粗糙度等許多原因而生成熱阻抗，對此 Phelan 做了相關模式的比較[22]，其結論是在高溫下，DMM 較為適合模擬薄膜的界面熱阻；Swartz 及 Pohl 在 1989 年提出散異理論模式 [21]，假設穿透界面的聲子狀態與入射的聲子狀態無關，即聲子在界面處會發生無方向性散射，因此離開界面的聲子無法區分是穿透或是反射，故由介質一穿透界面到介質二的穿透率等於介質二經界面反射的反射率

$$\alpha_{12} = R_{21} = 1 - R_{12} \quad (2-22)$$

其中 α_{12} 是聲子由介質一穿透界面到介質二的穿透率； R_{12} 是由介質一經界面反射的反射率； R_{21} 是由介質二經界面反射的反射率。

根據細緻平衡(Detail Balance)，假設邊界兩側的溫度平衡時，離開介質一的聲子總數會等於進入介質一的聲子總數，因此

$$\sum_j v_{i,j} \cdot n_{i,j} \cdot \alpha_{12} = \sum_j v_{3-i,j} \cdot n_{3-i,j} \cdot \alpha_{21} = \sum_j v_{3-i,j} \cdot n_{3-i,j} \cdot (1 - \alpha_{12}) \quad (2-23)$$

其中聲子傳遞的數量 $n_{i,j} = \frac{1}{2} N_{i,j} \cdot \psi(j) \cdot v_{i,j} \cdot \cos \theta \sin \theta \cdot d\theta dA dK$ 。

由此可得聲子由介質一穿透界面到介質二的穿透率

$$\alpha_{12} = \frac{\sum_j v_{3-i,j} n_{3-i,j}}{\sum_j v_{i,j} n_{i,j}} \quad (2-24)$$

散異理論模式中重要的假設是聲子在界面處發生彈性散射(Elastic Scattering)，也就是入射和穿透界面的聲子頻率相等，但當溫度提高，經過界面散射的聲子其頻率未必不變，此方程式將不再適用，因此 Chen 在 1998 年建立了非彈性散異理論模式(Inelastic Diffuse Mismatch model)[23]，假設非彈性碰撞導致能量損失，因此入射聲子的最大頻率一定會大於或等於穿透聲子的最大頻率。在界面兩側相同溫度下，能量守恆可表示為：

$$\alpha_{12} \int_{2\pi} I_1^0(T) \cos \theta_1 d\Omega_1 = \alpha_{21} \int_{2\pi} I_2^0(T) \cos \theta_2 d\Omega_2 \quad (2-25)$$

由方程式 2-9、2-23 可得由介質一穿透界面的穿透率

$$\alpha_{12} = \frac{C_2 v_2}{C_1 v_1 + C_2 v_2} \quad (2-26)$$

超晶格結構是由週期性的薄膜排列而成，在非彈性散異理論模式下，不同材料接合處會因為不同材料的比熱、聲子群速而產生熱阻抗。

聲子出射界面後會分為穿透界面及被界面反射兩種，因此可得：

$$\int_{2\pi} I_1^-(L_1, -\cos \theta_1) \cos \theta_1 d \cos \theta_1 = R_{12} \int_{2\pi} I_1^+(L_1, \cos \theta_1) \cos \theta_1 d \cos \theta_1$$

$$+ \alpha_{21} \int_{2\pi} I_2^-(L_1, -\cos \theta_2) \cos \theta_2 d \cos \theta_2 \quad (2-27)$$

$$\int_{2\pi} I_2^+(L_1, \cos \theta_2) \cos \theta_2 d \cos \theta_2 = R_{21} \int_{2\pi} I_2^-(L_1, -\cos \theta_2) \cos \theta_2 d \cos \theta_2$$

$$+ \alpha_{12} \int_{2\pi} I_1^+(L_1, \cos \theta_1) \cos \theta_1 d \cos \theta_1 \quad (2-28)$$

其中， Γ^+ 表示+x 方向的強度傳遞， Γ 表示-x 方向的強度傳遞； R_{12} 表示聲子由材料一經界面反射回材料一， R_{21} 表示聲子由材料二界面反射回材料二的反射率； α_{12} 及 α_{21} 分別表示聲子由材料一經界面穿透至材料二，以及聲子由材料二經界面穿透至材料一的穿透率；由方程式 2-27、2-28 描述之界面散射現象，配合聲子輻射方程式，可得一維超晶格薄膜中聲子輻射現象。



2.4 二維奈米線之熱傳分析

奈米線是目前許多人在研究的結構，其物理模式可由圖 2-3 所示，本文在分析奈米線時假設 z 方向的長度遠大於 x、y 方向的長度，此時可忽略聲子強度隨 z 方向的變化率，因此奈米線可化簡為二維模型，如圖 2-3b 來分析來分析其中的熱傳現象。故二維奈米線聲子幅射熱傳方程序可表示為：

$$\frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial s} \frac{\partial I}{\partial y} + \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I d\Omega - I}{\Lambda} \quad (2-29)$$

由圖 2-3b 知

$$\frac{\partial y}{\partial s} = \sin \theta \cos \phi \quad \frac{\partial x}{\partial s} = \cos \theta$$

其中 θ 和 ϕ 分別代表聲子與 x 及 y 方向夾角、 Λ 則是代表聲子的平均自由徑；令 $\mu = \cos \theta$ 、 $\eta = \sin \theta \cos \phi$ 可得：

$$\frac{\partial I}{\partial t} + \eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int Id\Omega - I}{\Lambda} \quad (2-30)$$

考慮奈米線內部的熱傳達到穩態(Steady State)時，可忽略掉時間項：

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int Id\Omega - I}{\Lambda} \quad (2-31)$$

此式為二維奈米線之統御方程式。

其邊界條件為在 $x=0$ 、 $x=L$ 處設為定溫邊界條件，在 $y=0$ 、 $y=L$ 處設為絕熱邊界條件，圖 2-4 為絕熱邊界物理示意，當運動中的聲子碰到界面 $y=L$ 後，在此界面處不會有能量散失，此時邊界為絕熱邊界，即：

$$y=0, \quad q_y=0 \quad (2-32)$$

$$y=L, \quad q_y=0 \quad (2-33)$$

假設 X 方向存在特定溫度且兩界面溫差為定值：

$$x=0 \quad T=T_H \quad (2-34)$$

$$x=L \quad T=T_L \quad (2-35)$$

由方程式 2-9 可知溫度與聲子強度的關係，因此邊界聲子強度為：

$$x=0 \quad I=I(T_H) \quad (2-36)$$

$$x=L \quad I=I(T_L) \quad (2-37)$$

2.5 二維孔隙式奈米線之熱傳分析

多孔奈米線圖 2-5 此物理模型主要是單孔隙奈米線圖 2-6 週期性排列而成，其中忽略孔隙內任何形式的熱能傳遞，則孔隙為絕熱；因

此當聲子碰撞孔隙時，利用鏡反射來描述此界面。

此單孔隙奈米線中絕熱的邊界條件還包括 $y=0$ 、 $y=L$ 等兩個邊界，而 $x=0$ 、 $x=L$ 則設為定溫邊界條件：

$$x=0, T=T_H, I=I(T_H) \quad (2-38)$$

$$x=L, T=T_L, I=I(T_L) \quad (2-39)$$

$$y=0, q_y=0 \quad (2-40)$$

$$y=L, q_y=0 \quad (2-41)$$



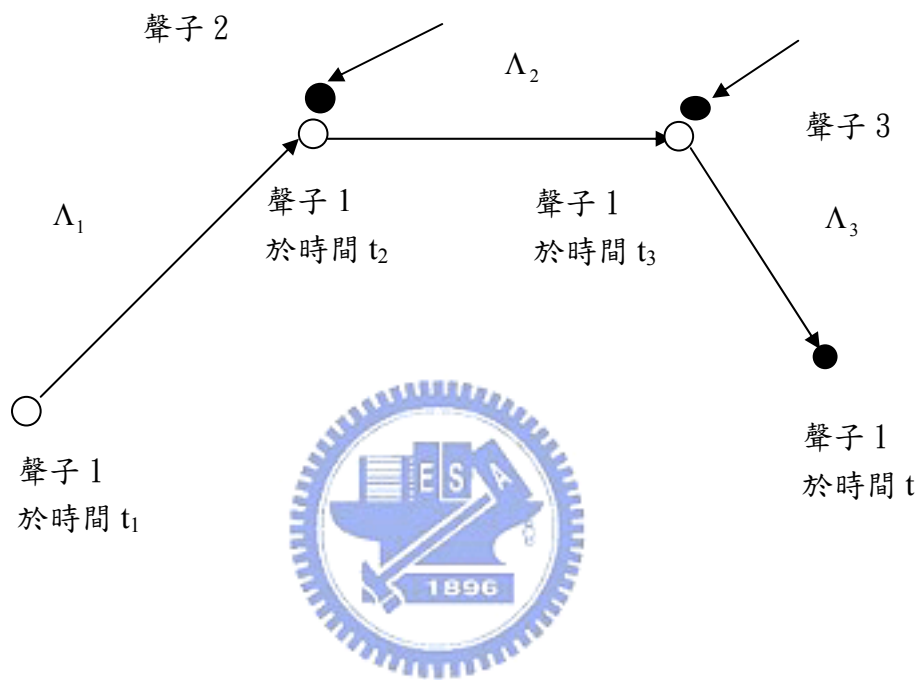


圖 2-1 聲子碰撞傳遞能量示意圖 [36]

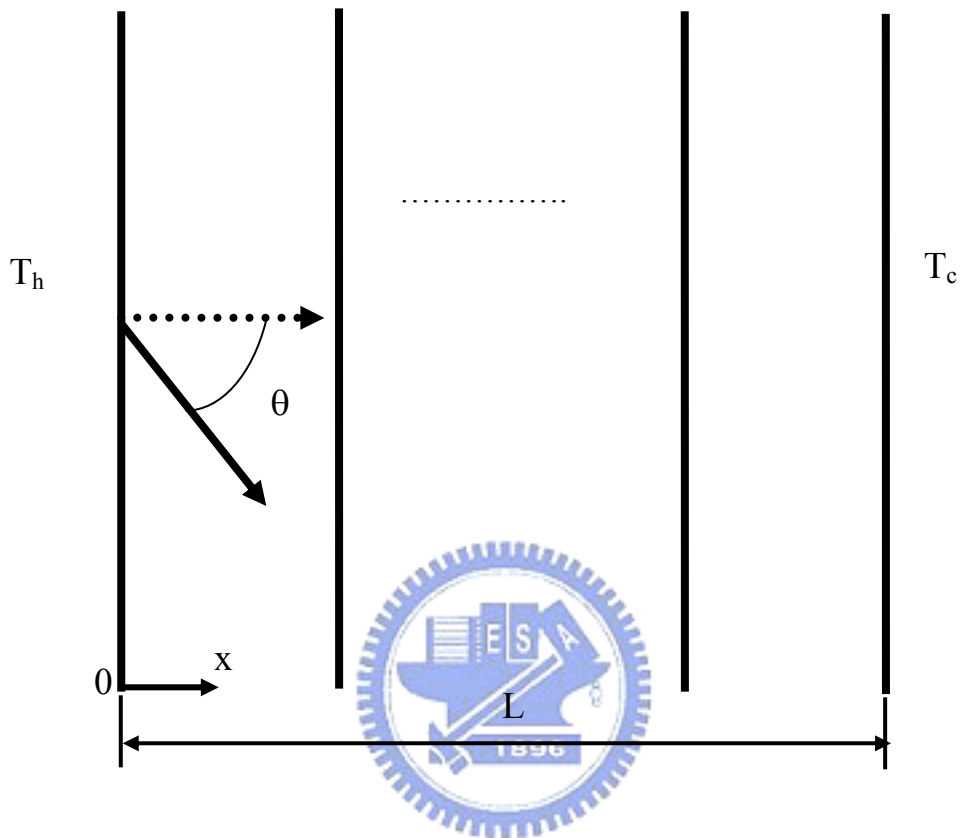


圖 2-2 一維薄膜物理模型

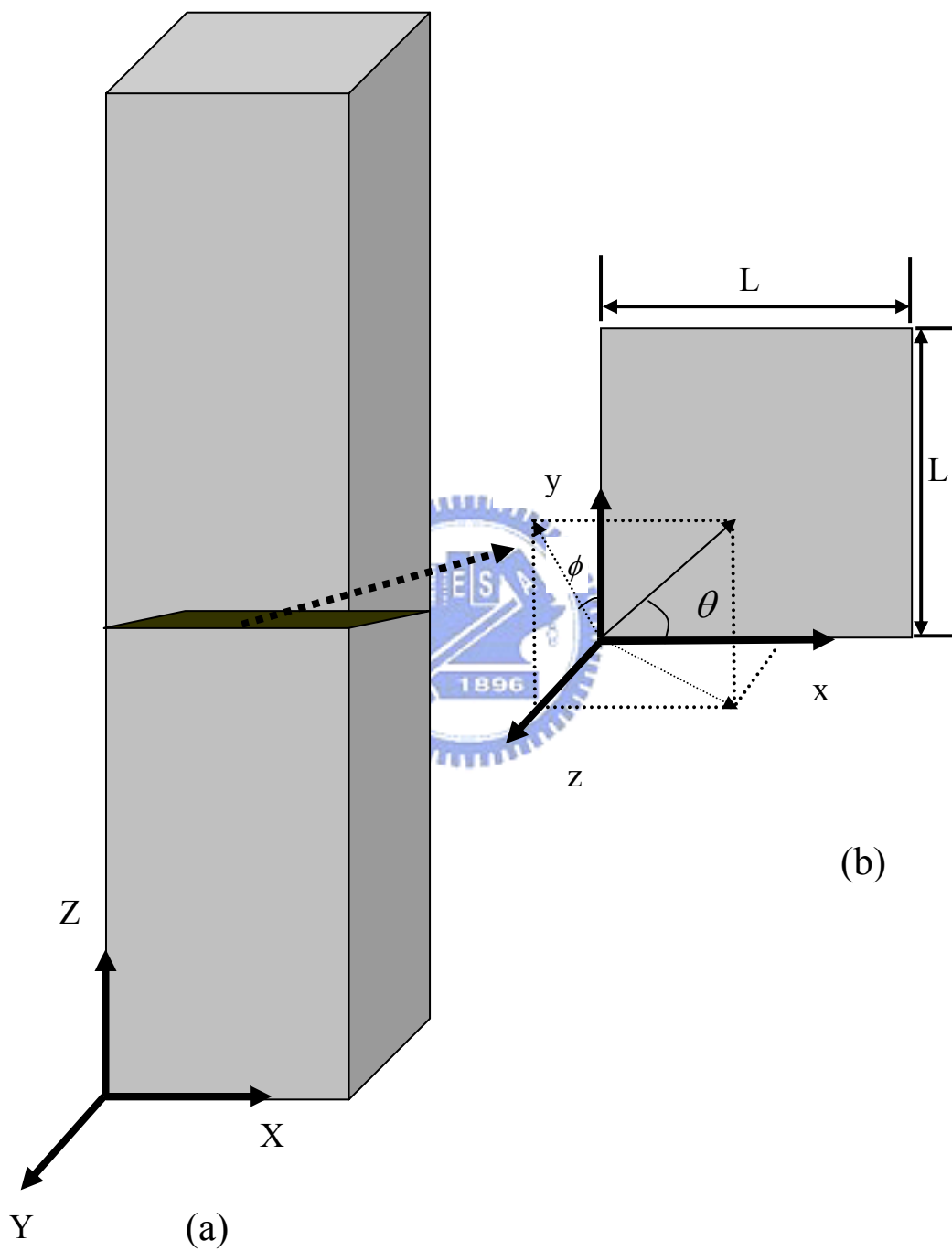


圖 2-3 二維奈米線之物理模型

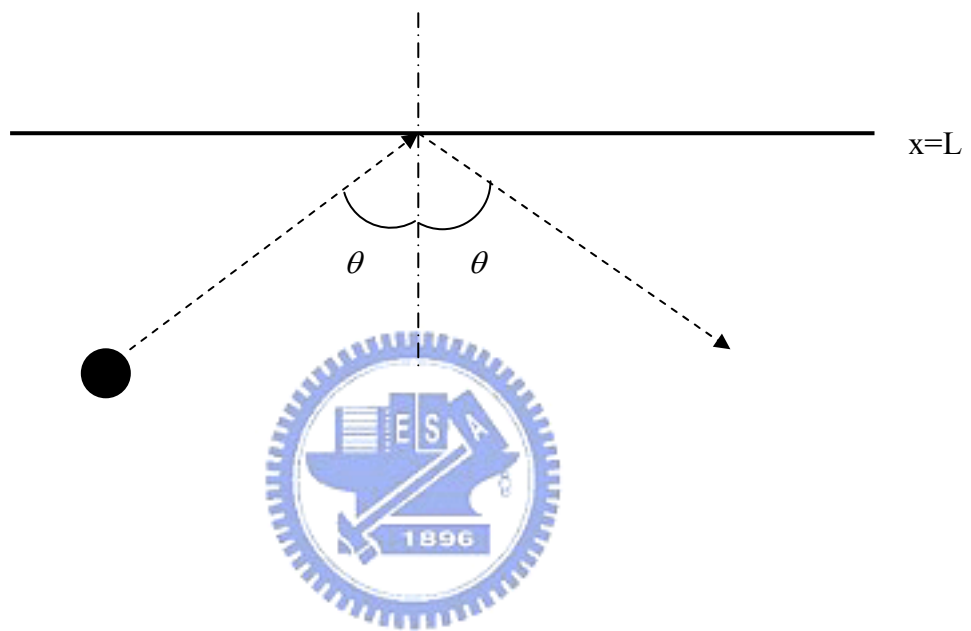


圖 2-4 絕熱邊界示意圖

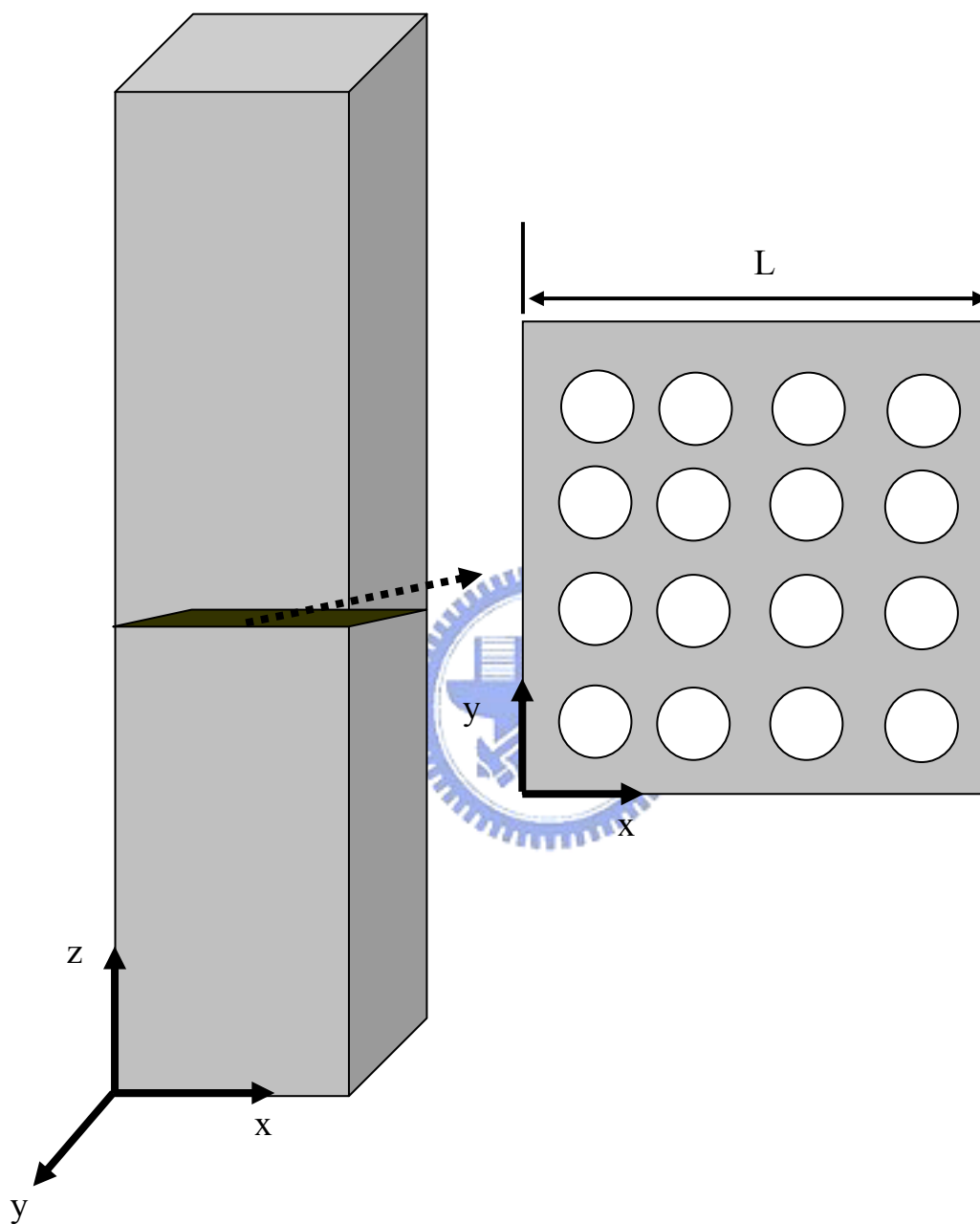


圖 2-5 多孔奈米線之物理模型

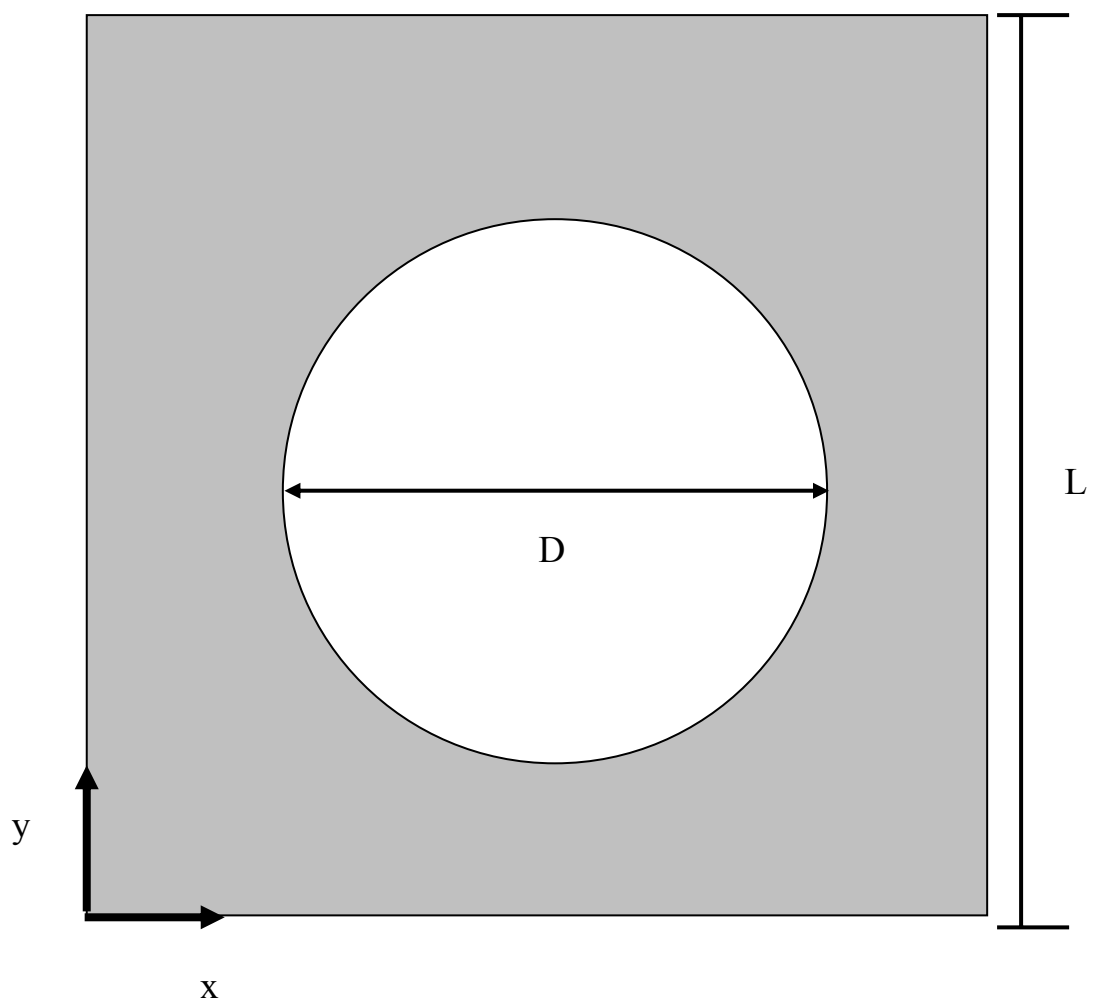


圖 2-6 單孔奈米線之物理模型

三、數值方法

3.1 S_N 近似方法

聲子輻射熱傳方程式為一積微分方程式，為了簡易處理此分方程式，本文利用 Discrete Ordinate Method, DOM[37,38]，或稱為 S_N Method，將整個立體角的聲子輻射強度分為 N 個分量乘上相對應的權重函數(Quadrature Weights) w_i 相加：

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

其中下標 i 代表由 1~ N 個不同的方向；將方程式 3-1 式代入方程式 2-11 中：


$$\frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \bar{e} \cdot \nabla I = \frac{1}{v} \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i I_i - I}{\tau} \quad (3-2)$$

此時式 2-11 由積微分方程式轉變成微分方程式；在 S_N 近似法中， N 代表方向數，可依不同數值方法或統御方程式的需求來決定方向數的多寡，每個方向代表著每個方向餘弦(Direction Cosine)的值也就不同。在此我們用 S_2 近似法來處理問題，表 3-1 為 S_2 近似法的方向餘弦和權重函數關係表。

3.2 收斂分析

方程式 3-2 為聯立方程式，為求得正確值，數值計算過程必須以不斷疊代的方式來解出正確值，因此當所求之變數不再隨疊代次數變化時，即代表所得到的值為正確值。因此在本文計算過程中，必須檢

查疊代前後的變數值是否符合設定的收斂條件，如此可避免電腦進行多餘的計算，以降低電腦運算時間，在本文中所設定的收斂條件如下：

$$\varepsilon_{error} = \frac{I_i^{n+1} - I_i^n}{I_i^n} < 10^{-8} \quad (3-3)$$

當聲子強度符合此條件時，計算也因而終止。

3.3 一維聲子輻射熱傳方程式之數值方法

利用 S_2 近似法配合有限差分法，分別以前差分和後差分將一維聲子輻射熱傳方程式展開為兩個聯立方程式：

1. $\cos\theta > 0$

利用前差分，在格點 $x+1$ ，展開一維聲子輻射方程式 2-15，可得：

$$\begin{aligned} \cos\theta \frac{I(x+1,1) - I(x,1)}{\Delta x} &= \frac{1}{4\pi} \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i I_i - I}{\Lambda} \\ \Rightarrow \cos\theta \frac{I(x+1,1) - I(x,1)}{\Delta x} &= \frac{\omega_1 I(x+1,1) + \omega_2 I(x+1,2)}{4\pi\Lambda} - \frac{I(x+1,1)}{\Lambda} \end{aligned} \quad (3-4)$$

整理之後可得向 $x > 0$ 方向的聲子強度：

$$I(x+1,1) \left(\frac{\cos\theta}{\Delta x} - \frac{\omega_1}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right) = I(x,1) \frac{\cos\theta}{\Delta x} + I(x+1,2) \frac{\omega_2}{4\pi\Lambda} \quad (3-5)$$

2. $\cos\theta < 0$

利用後差分，在格點 $x-1$ ，展開聲子輻射方程式可得：

$$\cos\theta \frac{I(x,2) - I(x-1,2)}{\Delta x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i I_i - I}{\Lambda}$$

$$\cos\theta \frac{I(x,2) - I(x-1,2)}{\Delta x} = \frac{\omega_1 I(x-1,1) + \omega_2 I(x-1,2)}{4\pi\Lambda} - \frac{I(x-1,2)}{\Lambda} \quad (3-6)$$

整理之後可得向 $x < 0$ 方向的聲子強度：

$$I(x-1,2) \left(-\frac{\cos\theta}{\Delta x} - \frac{\omega_2}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right) = -I(x,2) \frac{\cos\theta}{\Delta x} + I(x-1,1) \frac{\omega_1}{4\pi\Lambda} \quad (3-7)$$

方程式 3-4、3-6 為簡單的代數方程式，再利用定溫邊界條件：

$$x=0 \quad , \quad T=T_H \quad , \quad I=I(T_H) \quad (3-8)$$

$$x=L \quad , \quad T=T_C \quad , \quad I=I(T_C) \quad (3-9)$$

計算出聲子輻射強度後，可由下式熱通量的定義計算出熱通量(Heat Flux):

$$q(x) = \int_{4\pi} I \cos\theta d\Omega = 2\pi \int_0^1 [I^+(x, \mu) - I^-(x, \mu)] \mu d\mu \quad (3-10)$$

最後再由溫度與熱通量的關係式計算出等效的熱傳導係數(Effective Thermal Conductivity) k_{eff} :

$$k_{eff} = \frac{qL}{T_H - T_C} \quad (3-11)$$

3.4 二維聲子輻射熱傳方程式之數值方法

利用 S_N 近似法以及有限差分法展開二維聲子輻射方程式式 2-29，可分別得到描述二維物理模型下，四個象限聲子強度分佈方程式：

1. $\cos\theta > 0, \cos\phi > 0$

在 x 方向變化使用前差分、y 方向變化使用前差分展開，可得：

$$\begin{aligned}
 & \sin \theta \cos \phi \frac{I(x+1, y+1,1) - I(x+1, y,1)}{\Delta y} + \cos \theta \frac{I(x+1, y+1,1) - I(x, y+1,1)}{\Delta x} \\
 &= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x+1, y+1,1)}{\Lambda} \\
 &= \frac{w_1 I(x+1, y+1,1) + w_2 I(x+1, y+1,2) + w_3 I(x+1, y+1,3) + w_4 I(x+1, y+1,4)}{4\pi\Lambda} \\
 & \quad - \frac{I(x+1, y+1,1)}{\Lambda} \tag{3-12}
 \end{aligned}$$

經過整理可得第一象限方程式：

$$\begin{aligned}
 & I(x+1, y+1,1) \left[\frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + \frac{\cos \theta}{\Delta x} - \frac{w_1}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\
 &= I(x+1, y,1) \frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + I(x, y+1,1) \frac{\cos \theta}{\Delta x} \\
 & \quad + \frac{w_2 I(x+1, y+1,2) + w_3 I(x+1, y+1,3) + w_4 I(x+1, y+1,4)}{4\pi\Lambda} \tag{3-13}
 \end{aligned}$$

2. $\cos \theta > 0, \cos \phi < 0$

在 x 方向使用前差分、y 方向使用後差分，可得：

$$\begin{aligned}
 & \sin \theta \cos \phi \frac{I(x+1, y,2) - I(x+1, y-1,2)}{\Delta y} + \cos \theta \frac{I(x+1, y-1,2) - I(x, y-1,2)}{\Delta x} \\
 &= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x+1, y-1,2)}{\Lambda} \\
 &= \frac{w_1 I(x+1, y-1,1) + w_2 I(x+1, y-1,2) + w_3 I(x+1, y-1,3) + w_4 I(x+1, y-1,4)}{4\pi\Lambda}
 \end{aligned}$$

$$-\frac{I(x+1, y-1, 2)}{\Lambda} \quad (3-14)$$

經過整理可得第二象限方程式：

$$\begin{aligned} & I(x+1, y-1, 2) \left[-\frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + \frac{\cos \theta}{\Delta x} - \frac{w_2}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\ &= -I(x+1, y, 2) \frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + I(x, y-1, 2) \frac{\cos \theta}{\Delta x} \\ &+ \frac{w_1 I(x+1, y-1, 1) + w_3 I(x+1, y-1, 3) + w_4 I(x+1, y-1, 4)}{4\pi\Lambda} \end{aligned} \quad (3-15)$$

3. $\cos \theta < 0, \cos \phi < 0$

在 x 方向使用後差分、y 方向使用後差分，可得：

$$\begin{aligned} & \sin \theta \cos \phi \frac{I(x-1, y, 3) - I(x-1, y-1, 3)}{\Delta y} + \cos \theta \frac{I(x, y-1, 3) - I(x-1, y-1, 3)}{\Delta x} \\ &= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x-1, y-1, 3)}{\Lambda} \\ &= \frac{w_1 I(x-1, y-1, 1) + w_2 I(x-1, y-1, 2) + w_3 I(x-1, y-1, 3) + w_4 I(x-1, y-1, 4)}{4\pi\Lambda} \\ & - \frac{I(x-1, y-1, 3)}{\Lambda} \end{aligned} \quad (3-16)$$

經過整理可得第三象限方程式：

$$\begin{aligned} & I(x-1, y-1, 3) \left[-\frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} - \frac{\cos \theta}{\Delta x} - \frac{w_4}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\ &= -I(x-1, y, 3) \frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} - I(x, y-1, 3) \frac{\cos \theta}{\Delta x} \end{aligned}$$

$$+ \frac{w_1 I(x-1, y-1, 1) + w_2 I(x-1, y-1, 2) + w_3 I(x-1, y-1, 4)}{4\pi\Lambda} \quad (3-17)$$

4. $\cos\theta < 0, \cos\phi > 0$

在 x 方向使用後差分、y 方向使用前差分，可得：

$$\begin{aligned} & \sin\theta\cos\phi \frac{I(x-1, y+1, 4) - I(x-1, y, 4)}{\Delta y} + \cos\theta \frac{I(x, y+1, 4) - I(x-1, y+1, 4)}{\Delta x} \\ &= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x-1, y+1, 4)}{\Lambda} \\ &= \frac{w_1 I(x-1, y+1, 1) + w_2 I(x-1, y+1, 2) + w_3 I(x-1, y+1, 3) + w_4 I(x-1, y+1, 4)}{4\pi\Lambda} \\ & \quad - \frac{I(x-1, y+1, 4)}{\Lambda} \end{aligned} \quad (3-18)$$

經過整理可得第四象限方程式：

$$\begin{aligned} & I(x-1, y+1, 4) \left[\frac{\sin\theta\cos\phi}{\Delta y} - \frac{\cos\theta}{\Delta x} - \frac{w_3}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\ &= I(x-1, y, 4) \frac{\sin\theta\cos\phi}{\Delta y} - I(x, y+1, 4) \frac{\cos\theta}{\Delta x} \\ & \quad + \frac{w_1 I(x-1, y+1, 1) + w_2 I(x-1, y+1, 2) + w_4 I(x-1, y+1, 3)}{4\pi\Lambda} \end{aligned} \quad (3-19)$$

由 3-12、3-14、3-16、3-18 等四條方程式可描述二維奈米線中，四個象限的強度分佈。

3.5 二維孔隙式奈米線數值方法

二維孔隙式奈米線利用方程式 3-8、3-10、3-12、3-14 為統御方程式，在奈米線四周邊界條件和二維奈米線相同。由於物理模型具有圓形孔隙，因此整個物理模型同時具有卡氏及圓柱兩種座標系統，然而本文假設孔隙內無熱傳行為，因此只需找出孔隙邊界上的點，再利用絕熱邊界條件來處理孔隙邊界處了熱傳行為。為了描述孔隙邊界上的座標，因此本文使用非均勻網格來描述孔隙式奈米線，當計算到孔隙邊界時，採用絕熱邊界條件來處理。

3.6 數值方法驗證

利用數值方法計算物理模式，通常需要和經過證實的實驗量測值或理論分析出來的結果做驗證。Majumdar 在 1993 年的聲子輻射熱傳方程式，成功描述在微小尺寸下材料內部的熱傳行為。本實驗室在 2005 年進一步的利用此方程式模擬二維奈米線的熱傳行為。本文將針對這些文獻的結果來驗證。本研究文中所做的理論分析結果皆是在室溫(300K)下。


3.6.1 一維鑽石薄膜

利用方程式 3-4、3-6 計算一維薄膜的聲子輻射熱傳現象。首先考慮一維鑽石薄膜的尺寸效應，由文獻可知，當薄膜熱傳方向的厚度降低到接近聲子平均自由徑，而薄膜面積遠大於聲子平均自由徑時，聲子會發生穿透現象；圖 3-2 為一維鑽石薄膜在厚度為 1000nm 時，無因次溫度分佈之格點測試圖，相同物理模型在不同格點數時，溫度與位置關係圖，分別採用 21、31、51 三種格點數，結果顯示，31 與

51 格點之結果誤差為 0.1% 以下，因此，考量計算時間與計算結果準確性格點數選擇 31 格點。

圖 3-3 為鑽石薄膜分別在厚度為 100nm、1000nm、10000nm 之無因次溫度分佈並於文獻比較[2]，比較結果顯示本文之數值方法與文獻結果誤差皆在 3% 以內。因此可以確定我們所採用的數值方法是正確的。並且從圖中發現，隨著薄膜厚度減小，在邊界處會有一個溫度不連續的情形就越明顯，這是因為聲子在邊界上並未達成局部的熱平衡所造成的，在局部無法達到熱平衡的狀態下，邊界處的溫度就會有落差，且隨著薄膜厚度減小而越顯著，這也就是聲子類似子彈的穿透效應(Ballistic)。

3.6.2 二維矽奈米線



接著進一步的利用方程式 3-8、3-10、3-12、3-14 搭配其邊界條件來計算其聲子幅射熱傳現象。本文為了描述圓形孔隙，使用非均勻網格，非均勻網格較均勻網格容易產生數值誤差，圖 3-4 為使用均勻網格及非均勻網格來計算二維矽奈米線之熱傳導係數隨奈米線線寬變化圖，圖中可發現均勻與非均勻網格最大誤差在 3% 以內，當線寬放大至 4000nm 時，均勻及非均勻網格會接近矽塊材值，因此證明本文所建立的非均勻網格可用來描述圓形孔隙之奈米線。

圖 3-5 為改變矽奈米線線寬之熱傳導係數之格點測試圖，分別採用 121x121、241x241、361x361 三種格點數，由圖中可知三種格點誤差在 3% 以下，因此考量計算時間與計算結果準確性格點數選擇 241x241 的格點。

圖 3-6 為使用 241x241 格點數並和文獻[39]比較，比較結果顯示本文之數值方法與文獻結果誤差皆在 1% 以內。因此可以確定我們使

用的數值方法是適用的。圖中可看出，當材料尺寸遠大於聲子的平均自由徑時，熱傳導系數為定值，當材料縮小到微奈米級時，熱傳導係數不再是固定的材料參數，而會隨著材料尺寸縮小而變小，這是因為當材料尺寸小於聲子的平均自由徑時，會發尺寸效應，此時聲子和邊界碰撞機率大幅上升，使得材料熱傳能力下降。由圖 3-6 可明顯發現尺寸效應，圖 3-7、8 分別為線寬 1000nm、10nm 之矽奈米線無因次溫度分佈圖，當線寬為 1000nm 時，在邊界處無明顯不連續現象，和傳統使用傅立葉定律的結果差異不大，表示此時材料內部的聲子是以擴散(Diffuse)來傳遞熱，當線寬縮小到比聲子的平均自由徑小時，由圖中可以清楚發現在邊界處有不連續的現象，奈米線內聲子處於不平衡的狀態，此時材料內的聲子會以穿透(Ballistic)來傳遞熱。



表 3-1 Two-Flux 方向餘弦和權重函數關係

	Ordinates			
	α	β	γ	Weights
S ₂ Symmetric	0.5773503	0.5773503	0.5773503	1.5707963
S ₂ Non-Symmetric	0.5	0.5	0.5	1.5707963

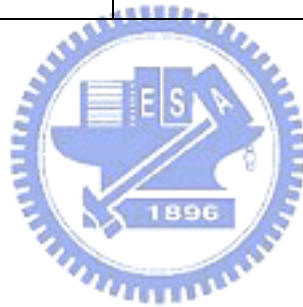


表 3-2 數值計算中薄膜所用的各種參數值(T=300K)

Material	Model	Specific heat $10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$	Group velocity m/s	M.F.P. Å
GaAs	Debye	1.71	3700	208
	Dispersion	0.88	1024	1453
AlAs	Debye	1.58	4430	377
	Dispersion	0.88	1246	2364
Si	Debye	1.66	6400	409
	Dispersion	0.93	1804	2604
Ge	Debye	1.67	3900	275
	Dispersion	0.87	1042	1986



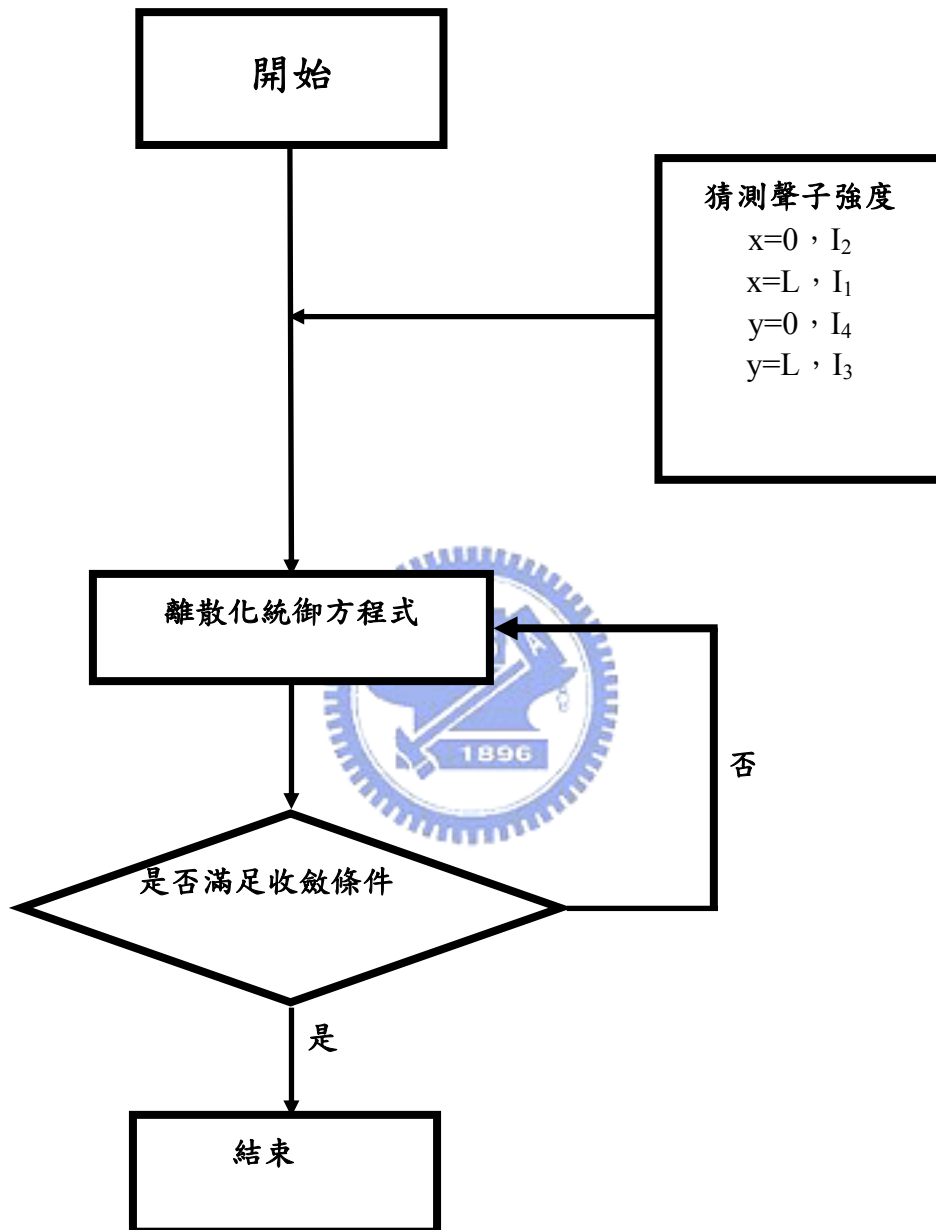


圖 3-1 數值方法流程圖

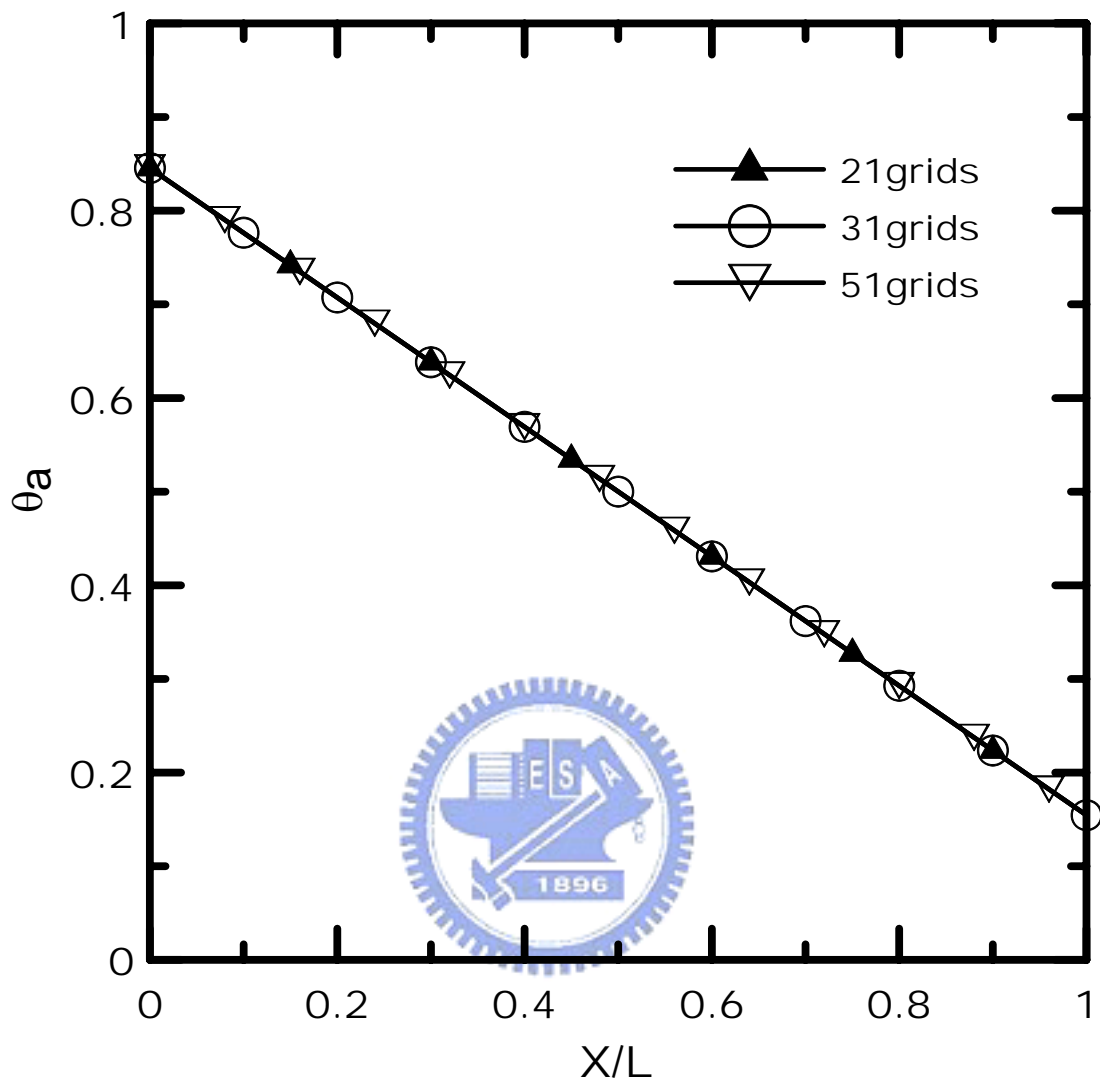


圖 3-2 一維鑽石薄膜為 1000nm 時無因次溫度分佈之格點測試

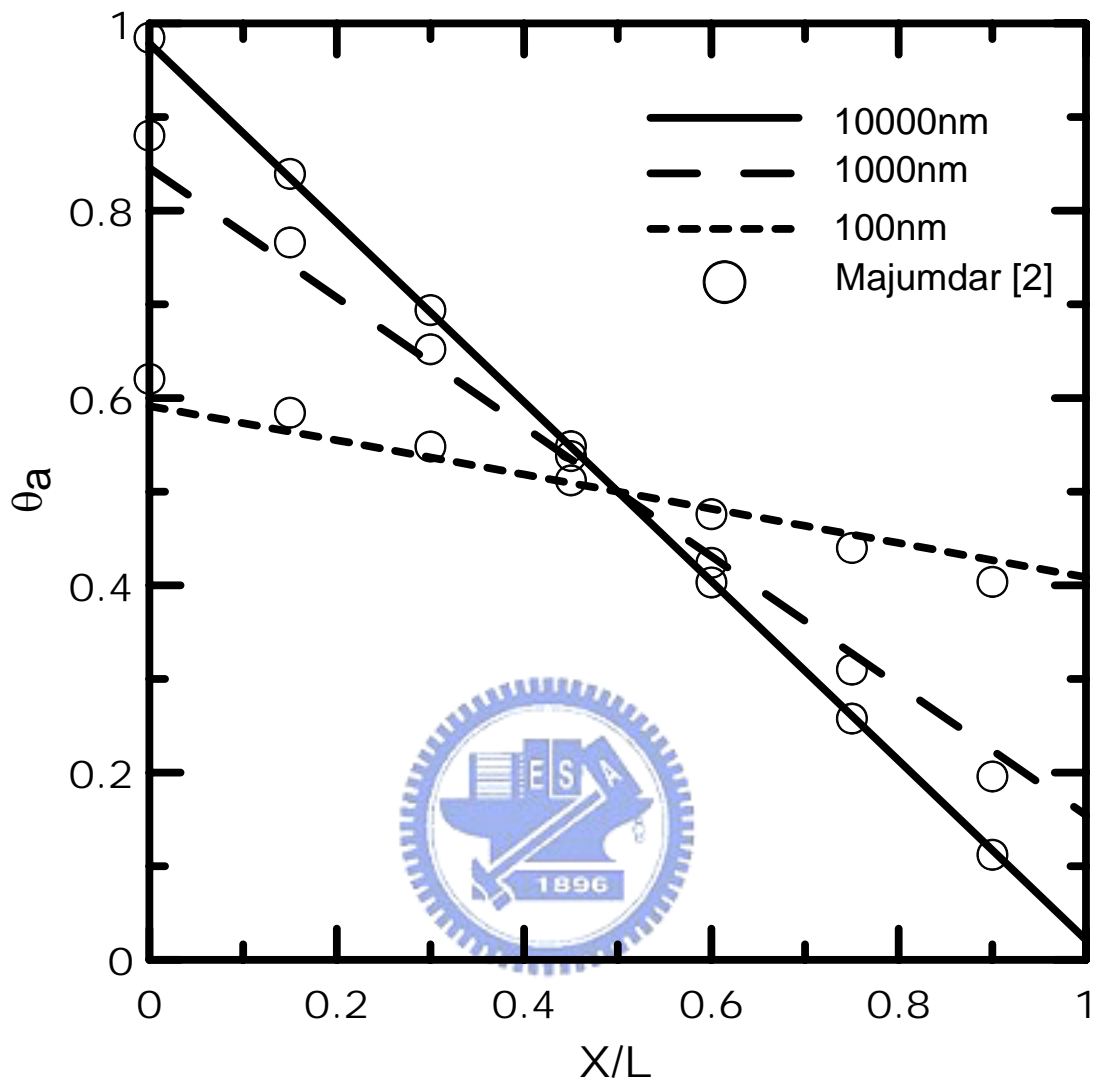


圖 3-3 一維鑽石薄膜無因次溫度分佈圖

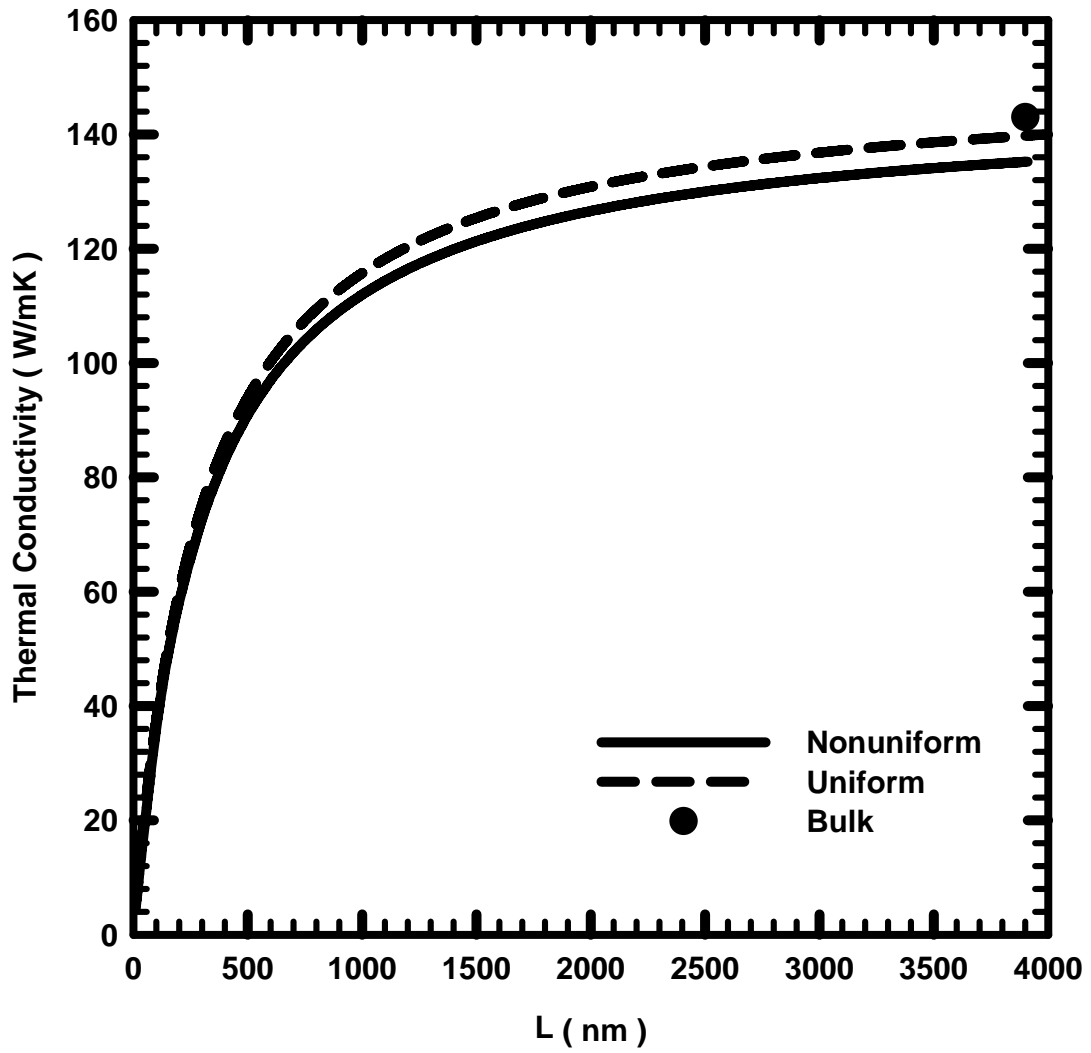


圖 3-4 使用均勻與非均勻網格模擬二維矽奈米線的比較圖

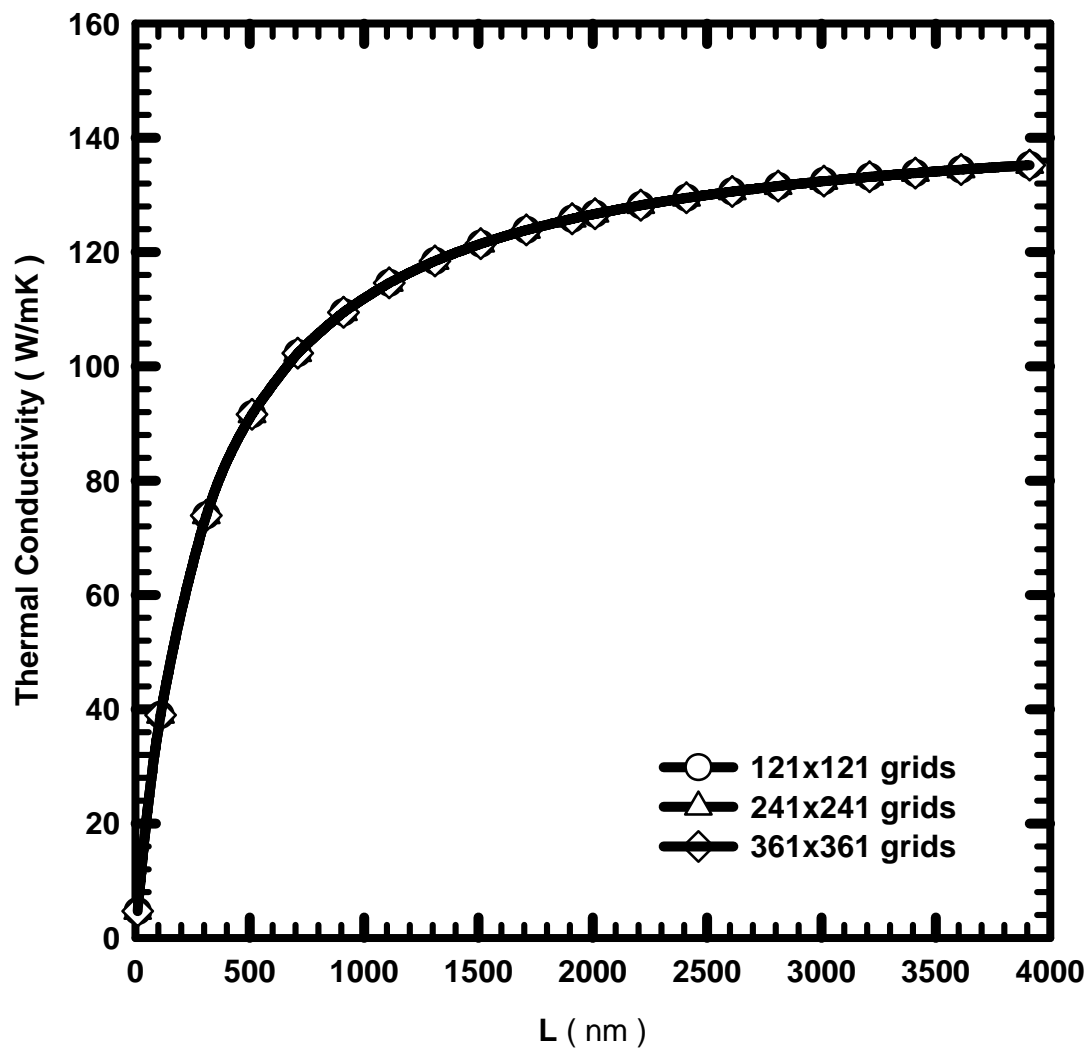


圖 3-5 格點效應對二維矽奈米線熱傳導係數之影響

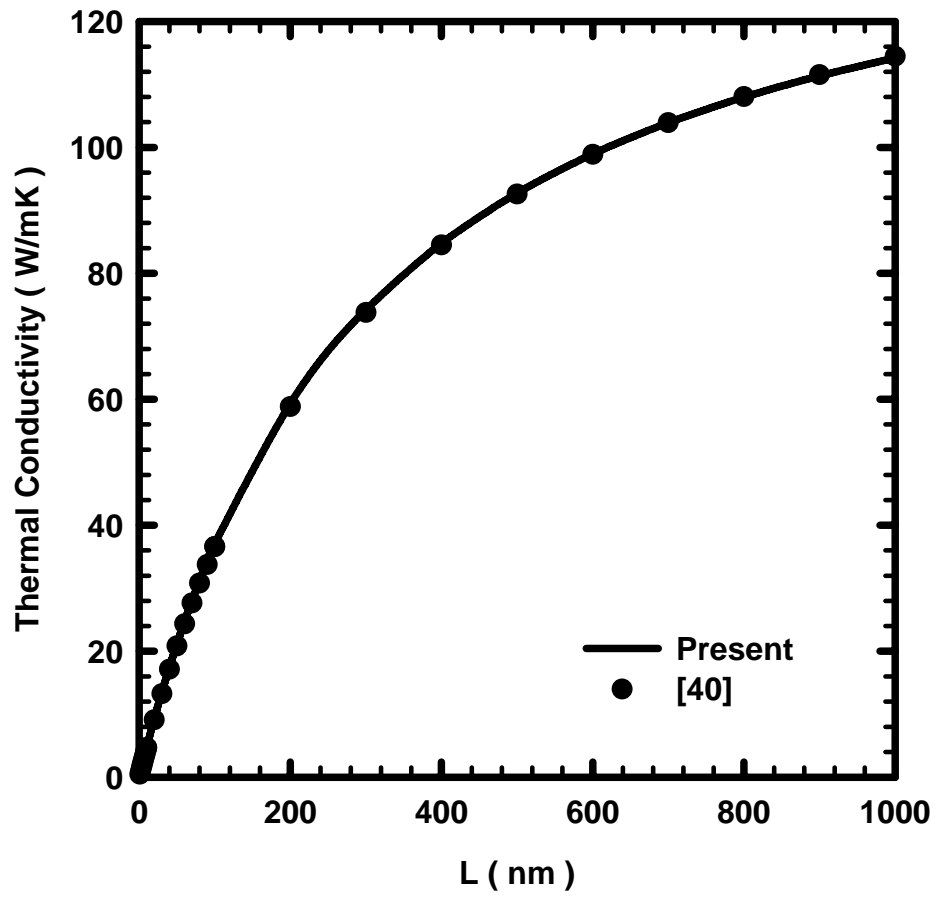


圖 3-6 二維矽奈米線之驗證圖

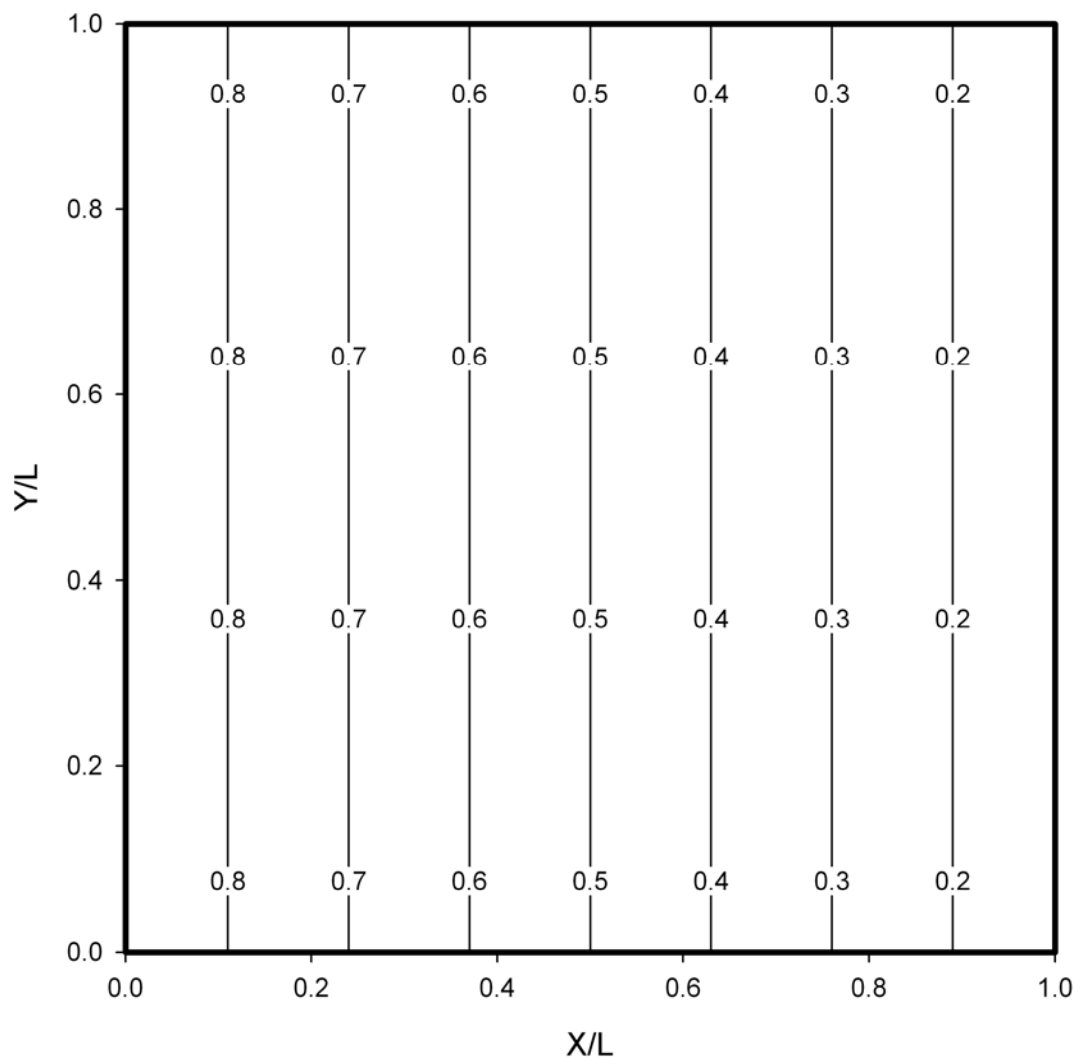


圖 3-7 線寬為 1000nm 之二維矽奈米線溫度分佈圖

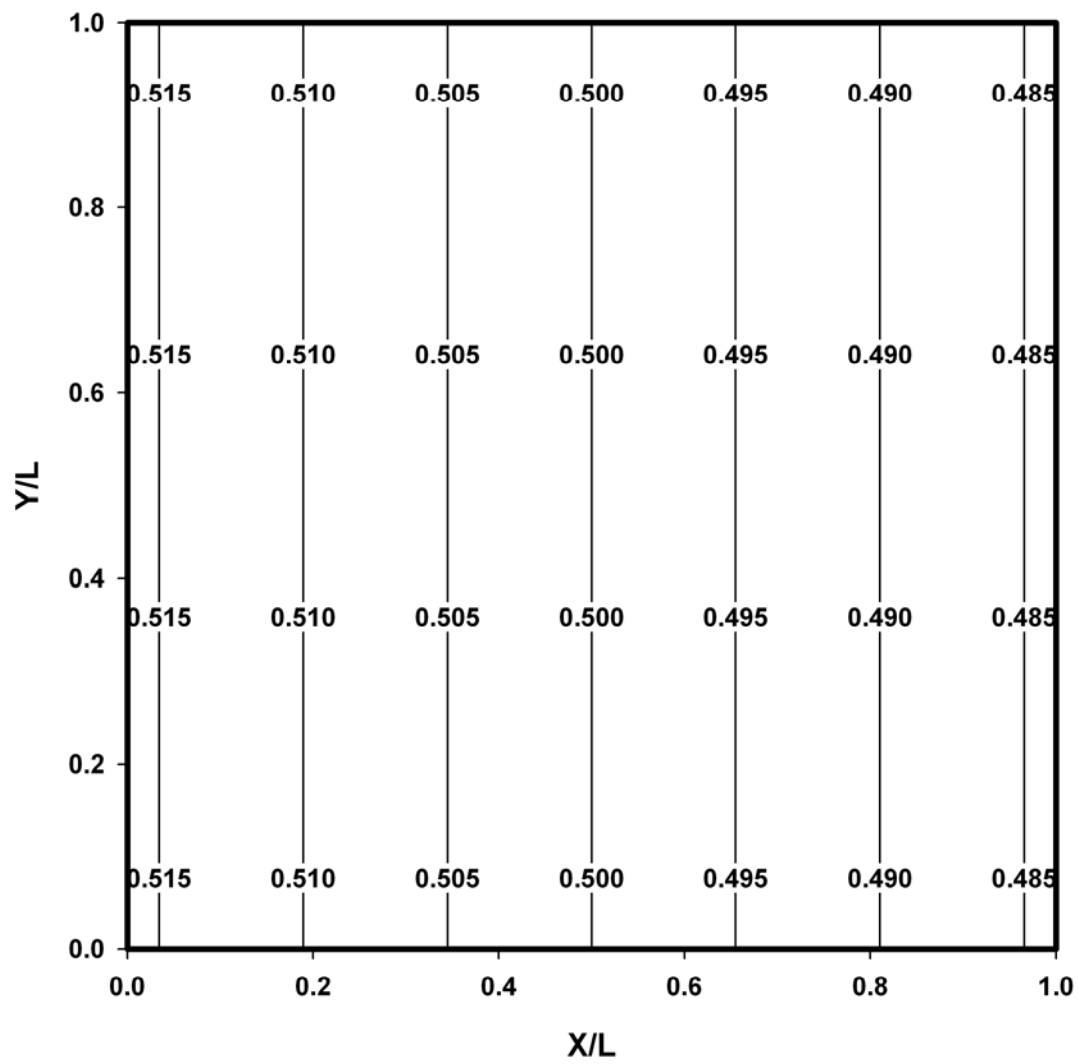


圖 3-8 線寬為 10nm 之二維矽奈米線溫度分佈圖

四、結果與討論

本章探討孔隙大小、散射面積及孔隙位置對多孔性奈米線之熱傳導係數的影響。

4.1 單孔矽奈米線

多孔矽奈米線如圖 2-5，是由多個單孔矽奈米線週期排列組成，因此本節首先分析單孔矽奈米線內熱傳行為。

在微奈米尺度下，聲子平均自由徑為重要的參考數據，圖 4-1、2 分別為奈米線線寬為 100nm、1000nm 無因次溫度分佈圖。當奈米線線寬為 100nm 時，圖中可以發現在邊界處有溫度不連續現象，且在孔隙左側產生局部高溫、右側有局部低溫的現象。這是因為當奈米線線寬小於聲子平均自由徑時，聲子離開邊界後，途中並沒有發生任何碰撞就碰到絕熱邊界的孔隙，因此在孔隙左端會有局部高溫、右端會有局部低溫的現象產生，這種運動方式稱之為穿透；在此情況下聲子處於極不平衡的狀態，奈米線內已無法定義溫度梯度，因此傅立葉定律在尺寸小於聲子平均自由徑時已不適用。當線寬放大到 1 μ m 時，局部高(低)溫的現象就消失了，邊界溫度差現象也較不明顯，這是因為當材料尺寸大於聲子平均自由徑時，此時奈米線內的聲子改以擴散的方式來傳遞能量。

圖 4-3 為線寬 100nm、孔隙直徑 40nm 之熱通量分佈圖，圖中發現因尺寸效應產生的局部高(低)溫區域內熱通量為零($q=0$)。由方程式 2-29 可知，當發生尺寸效應時，等號右側因為碰撞造成的強度變化可被忽略，因此可得：

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = 0 \quad (4-1)$$

再利用第三章的數值方法可得

$$q = \frac{1}{1+\alpha} (\Delta I_x + \alpha \Delta I_y) \quad (4-2)$$

其中 $\alpha = \frac{\eta \Delta x}{\mu \Delta y}$ ，由式 4-2 中可知，當 $\Delta I_x = -\Delta I_y$ ， $\alpha = 1$ 時，熱通量為零，

由此關係式可知尺寸效應造成的高(低)溫區影響範圍為：

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\eta}{\mu} \quad (4-3)$$

圖 4-4 為熱傳導係數隨孔隙尺寸變化圖，圖中發現線寬越小熱傳導係數越低，這是因為當材料尺寸越來越小，聲子和邊界碰撞的機率大幅增加，使得熱傳導係數隨著奈米線線寬縮小而降低，證實尺寸效應對熱傳導係數的影響。圖中也發現，孔隙尺寸越大熱傳導係數越低，這是因為孔隙尺寸越大散射面積也就越大，使得熱傳導係數降低。

4.2 多孔矽奈米線

多孔奈米線是將多個單孔奈米線周期排列而成，圖 4-5、6 分別 $L=400\text{nm}$ 、 4000nm 無因次溫度分佈圖，圖中可發現線寬為 400nm 時，聲子以穿透方式傳遞熱量，在孔隙邊界處產生局部高(低)溫的現象，當線寬放大至 4000nm 時，聲子就以擴散方式傳遞能量，孔隙邊界處

的局部高(低)溫現象也消失。圖 4-7 為十六孔奈米線線寬分別為 400nm、800nm、2000nm、4000nm 之熱傳導係數隨孔隙變化圖，當奈米線線寬越小時，由於尺寸效應的影響，使得熱傳導係數降低；且隨著孔隙尺寸越大，散射面積也越大，因此熱傳導係數隨著孔隙尺寸變大而下降。

本文進一步討論散射面積對熱傳導係數的影響，本文選用奈米線線寬皆為 400nm 之單孔、四孔及十六孔奈米線，圖 4-8 為線寬為 400nm 不同孔隙數之奈米線，熱傳導係數隨孔隙率變化圖，圖中發現在相同孔隙率下，孔隙數越多的奈米線熱傳導係數越低，這是因為在相同孔隙面積情況下，孔隙數越多表面積就越大，聲子被散射的機率就越大，因此孔隙數越多的奈米線熱傳導係數下降的越快，由此可知孔隙表面積會影響熱傳導係數。



4.3 孔隙位置對熱傳導係數之影響

由前兩節結果可知孔隙大小和孔隙散射面積對熱傳導係數有很大的影響，本節進一步的討論孔隙位置對熱傳導係數的影響。

首先討論雙孔奈米線，圖 4-9 為固定孔隙尺寸改變孔隙間距對熱傳導係數的影響物理示意圖，圖 4-10 為奈米線線寬分別為 1000nm、600nm、400nm、200nm，孔隙率皆為 0.19 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖，圖中發現當孔隙間距小於某些值時，熱傳導係數會隨著孔隙間距變大而下降，當孔隙間距大於此值時，熱傳導係數就不再會隨孔隙間距變化；另外圖中可以發現當奈米線線寬越小，熱傳導係數下降的越大，當奈米線線寬越大，熱傳導係數受到孔隙間距的影響就越小。

當奈米線受尺寸效應影響時，孔隙兩端會產生局部高(低)溫，由式 4-3 配合幾何條件可算出局部高低溫影響的範圍：

$$\frac{D/2 + L_c}{L/4} = 0.82 \quad (4-4)$$

以奈米線線寬 200nm 為例，當 $L_c < 16\text{nm}$ 時，圖 4-11 為孔隙間距為 5nm 之無因次溫度分佈圖，圖中可以發現此時孔隙兩端沒有局部高低溫的現象，這是因為此時孔隙間距很小，聲子受到孔隙 B 的影響，碰撞到孔隙 A 左端的機會變小，當孔隙間距越大，聲子碰到孔隙 A 左端的機會就越大，使聲子散射量增加，進而降低熱傳導係數。當 $L_c = 16\text{nm}$ 時，由圖 4-12 可發現此時孔隙兩端局部高低溫的範圍達到最大，因此聲子散射量達到最大；當 $L_c > 16\text{nm}$ 時，圖 4-13 為孔隙間距為 25nm 之無因次溫度分佈圖，圖中可發現此時孔隙兩端局部高低溫範圍和孔隙間距為 16nm 時無明顯變化，由此可知當 $L_c > 16\text{nm}$ 時聲子散射量已不受孔隙間距的影響，因此熱傳導係數就不隨孔隙間距變化。

接著討論四孔奈米線改變其孔隙位置對熱傳導係數的影響，其物理示意如圖 4-14 所示，圖 4-15 為奈米線線寬分別為 200nm、400nm、600nm、1000nm，孔隙率皆為 0.19 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖，圖中發現隨著孔隙間距變大，熱傳導係數會先下降再上升而後下降，其中出現兩次轉折點，且圖中可發現奈米線線寬越小時，熱傳導係數振盪情況越大，由此可知當奈米線受到尺寸效應影響時孔隙間距為材料熱傳導係數的變數之一。

以奈米線線寬 200nm 為例，在 $L_c < 16\text{nm}$ 時，此時熱傳導係數隨孔隙間距變大而下降的原因如上段討論，圖 4-16、17 分別為孔隙間距為 5nm、16nm 之無因次溫度分佈圖，圖中可發現孔隙間距為 5nm 時，孔隙兩端沒有局部高(低)溫的現象，因此在此範圍內，隨著孔隙間距變大而聲子散射量增加，使得熱傳導係數隨孔隙間距變大而下降，當孔隙間距為 16nm 時，由圖 4-17 可看出此時孔隙兩端局部高

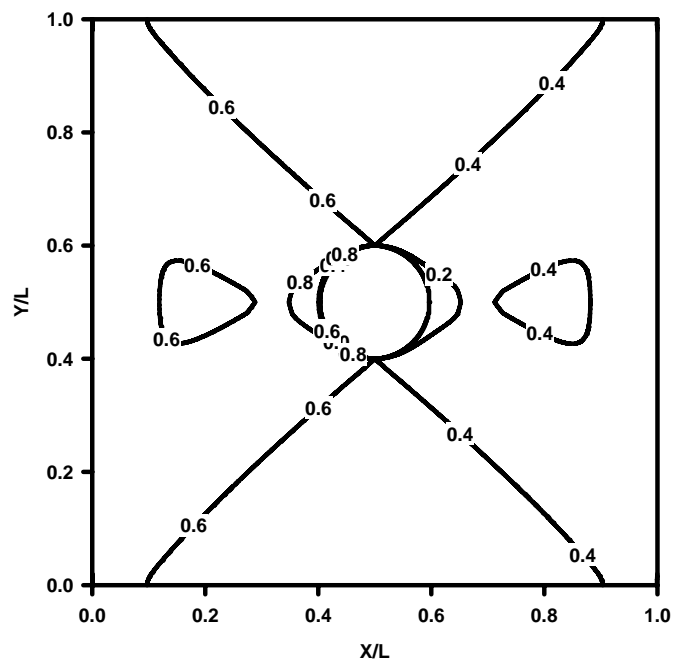
低溫範圍最大，因此聲子被散射量達到最大。當 $32\text{nm} > L_C > 16\text{nm}$ 時，此時由孔隙 A 左端反射出來低能量的聲子開始影響到孔隙 B 右端的高溫聲子，使得散射量開始減低，因此在此範圍內熱傳導係數隨孔隙間距變大而上升，圖 4-18 為孔隙間距為 25nm 之無因次溫度分佈圖，圖中可發現在孔隙兩端的局部高(低)溫範圍再次變小，因此散射量減少，使熱傳導係數上升。

利用式 4-3 配合幾何關係可得：

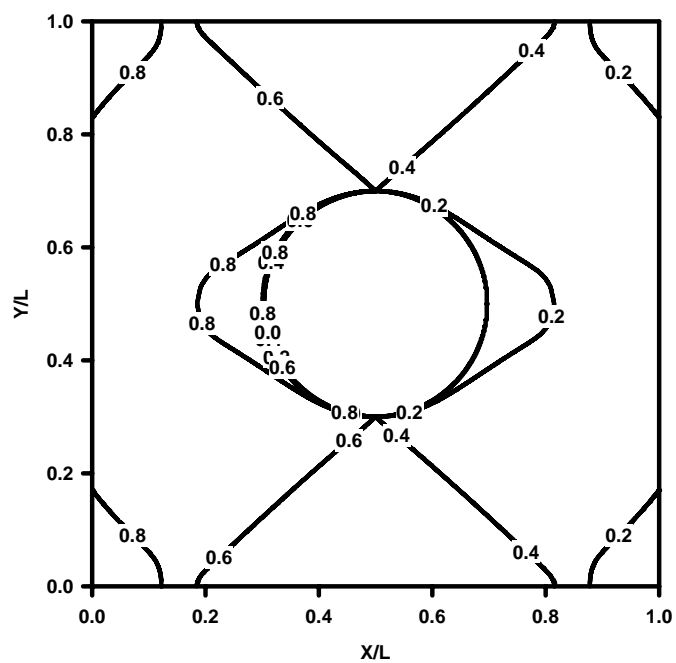
$$\frac{D/2 + L_C}{L/2\sqrt{2}} = 0.82 \quad (4-5)$$

當 $L_C = 32\text{nm}$ 時，孔隙 A 右端反射出低能量聲子對孔隙 B 左端高能量聲子的影響達到最大，圖 4-19 為孔隙間距為 32nm 之無因次溫度分佈圖，圖中可以發現孔隙兩端局部高(低)溫現象已不太明顯，此時散射量達到最低，因此熱傳導係數有相對極大值，當 L_C 大於 32nm 時，由於孔隙 A 對孔隙 B 的影響逐漸減少，此時散射量再度變大，因此熱傳導係數再次下降，圖 4-20 為孔隙間距為 40nm 之無因次溫度分佈圖，圖中可發現，在孔隙兩端局部高(低)溫範圍又開始變大，由此可知聲子被散射能量再次變大。

圖 4-21 為奈米線線寬為 200nm 、孔隙大小分別為 30nm 、 40nm 、 50nm 、 60nm 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖，可以發現熱傳導係數同時受到孔隙大小和孔隙間距的影響，圖中可以發現熱傳導係數隨孔隙變大而明顯下降，而熱傳導係數隨孔隙間距變化產生的震盪值相對較小，因此由此圖可以看出孔隙大小對熱傳導係數的影響遠較孔隙間距之影響明顯。

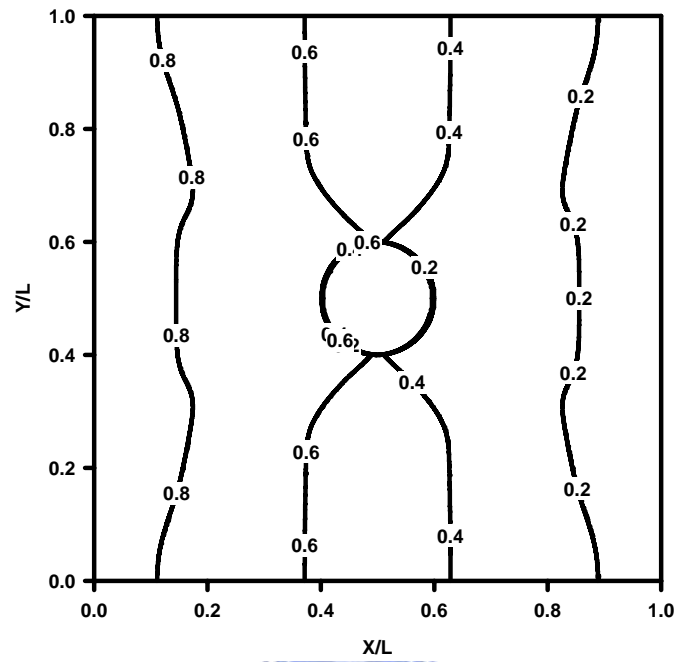


(a) $D=20\text{nm}$

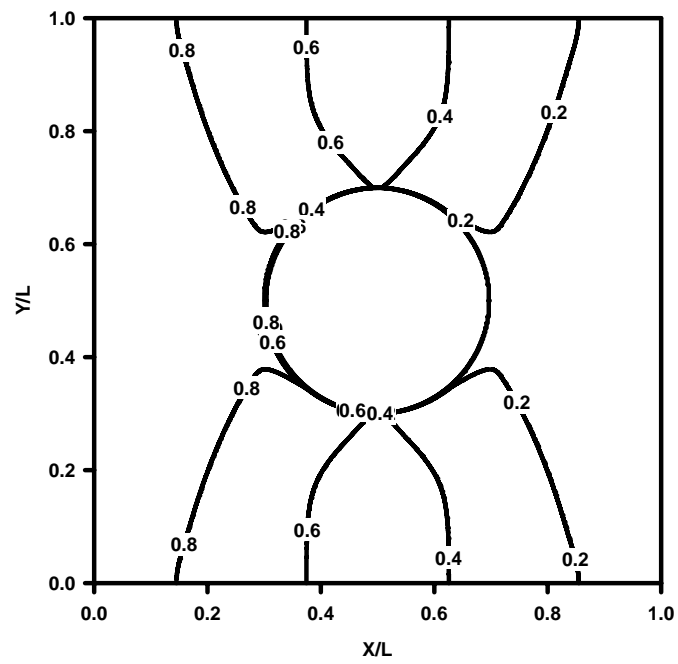


(b) $D=40\text{nm}$

圖 4-1 線寬 100nm 之單孔奈米線無因次溫度分佈圖



(a) $D=200\text{nm}$



(b) $D=400\text{nm}$

圖 4-2 線寬 1000nm 之單孔奈米線無因次溫度分佈圖

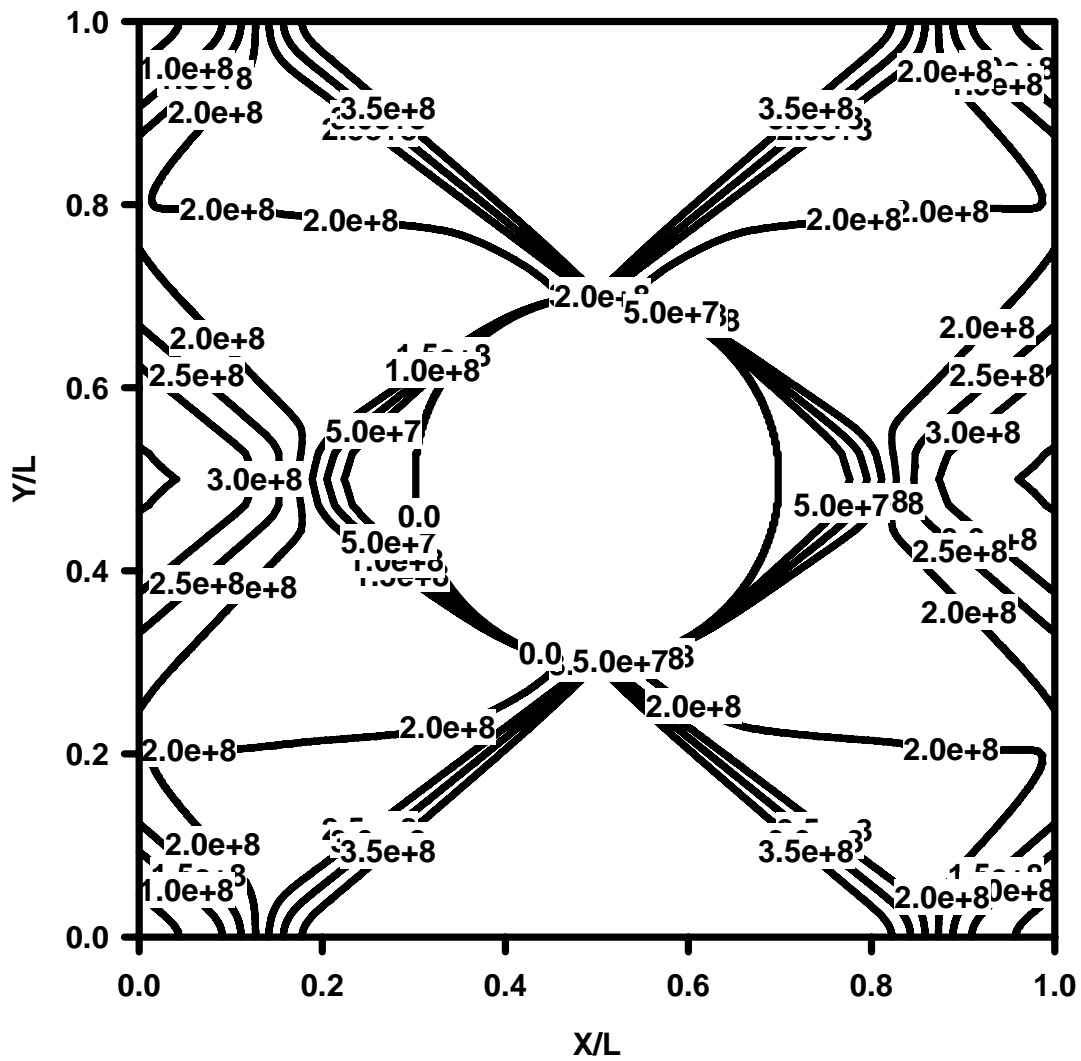


圖 4-3 線寬 100nm，孔隙直徑 40nm 之單孔奈米線之熱通量分佈

圖

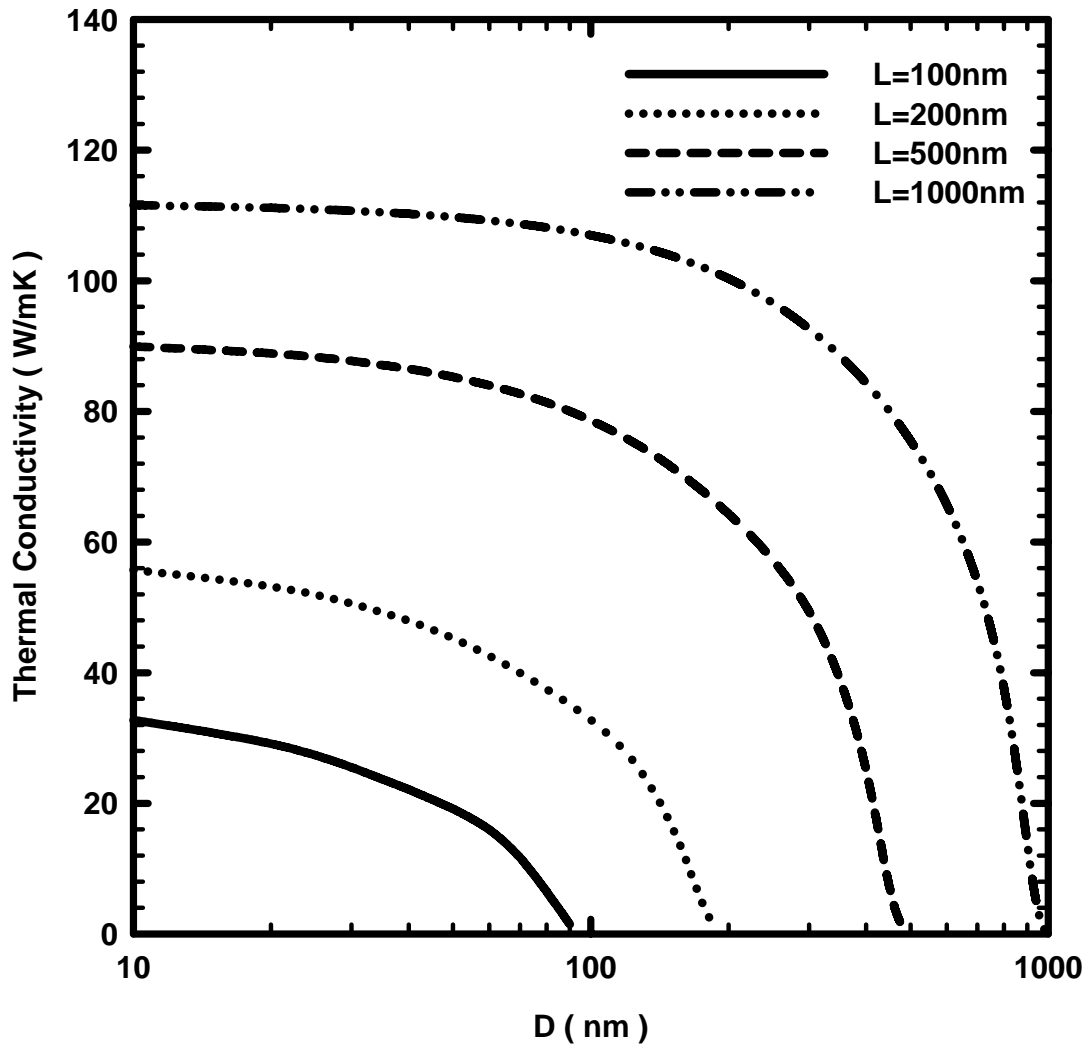


圖 4-4 單孔奈米線熱傳導係數隨孔隙直徑變化圖

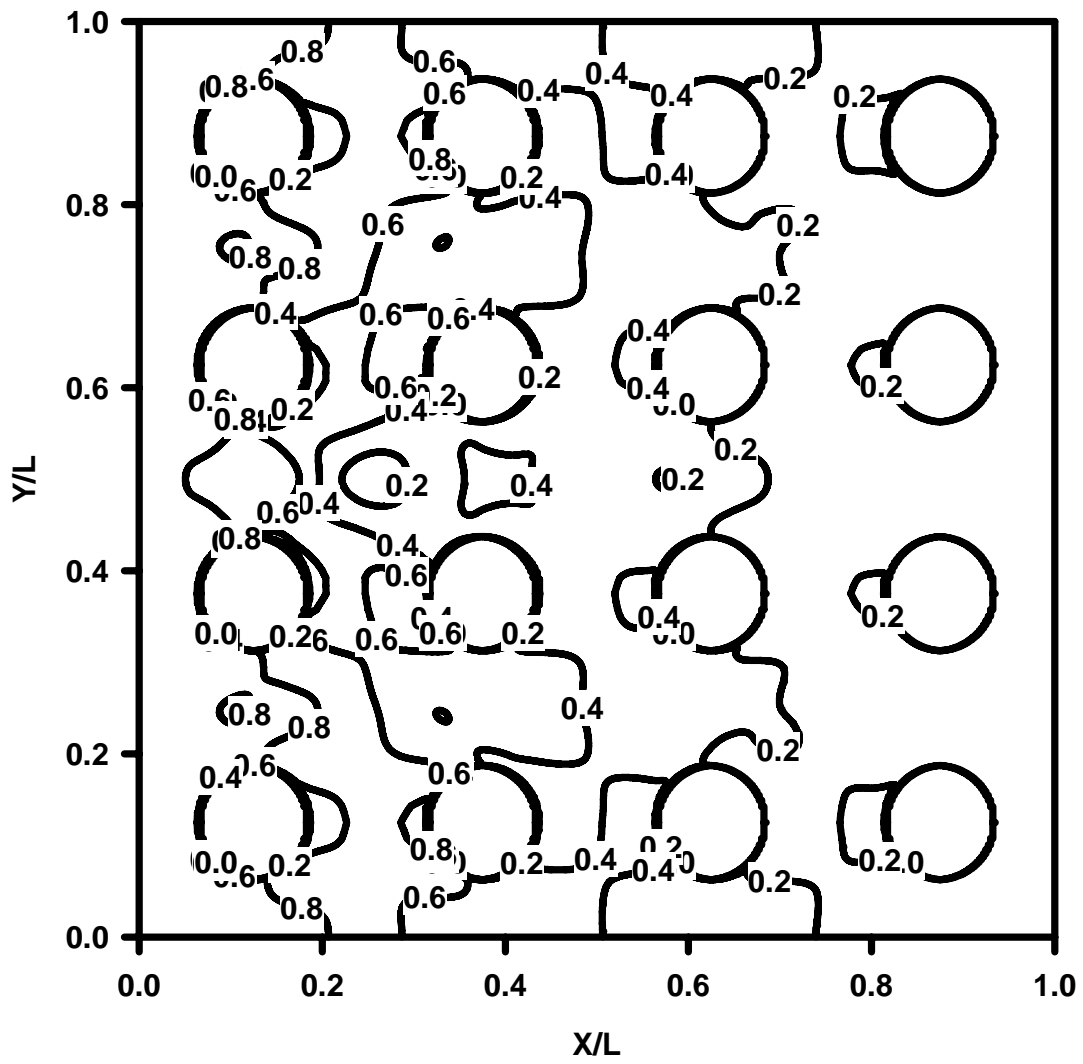


圖 4-5 線寬 400nm，孔隙直徑 50nm 之多孔奈米線無因次溫度分佈圖

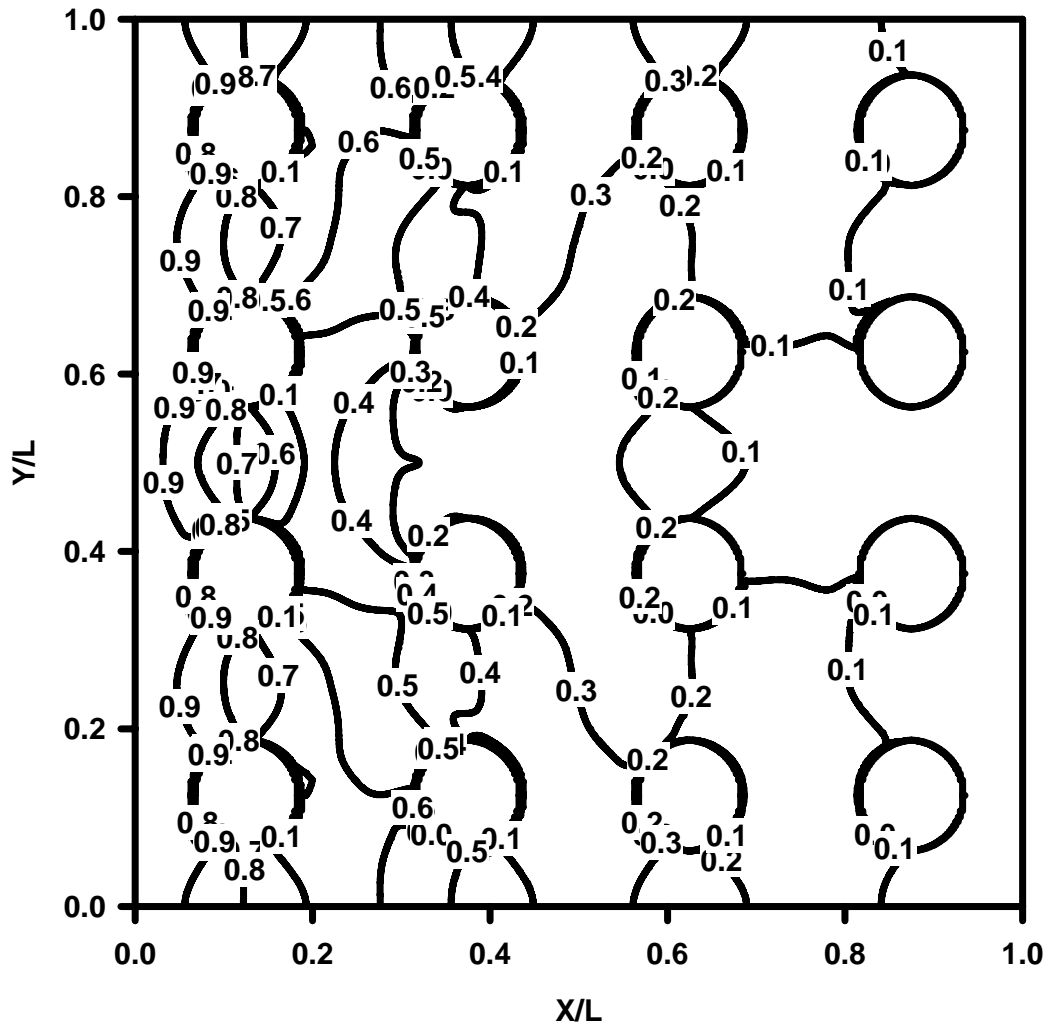


圖 4-6 線寬 4000nm，孔隙直徑 500nm 之多孔奈米線無因次溫度

分佈圖

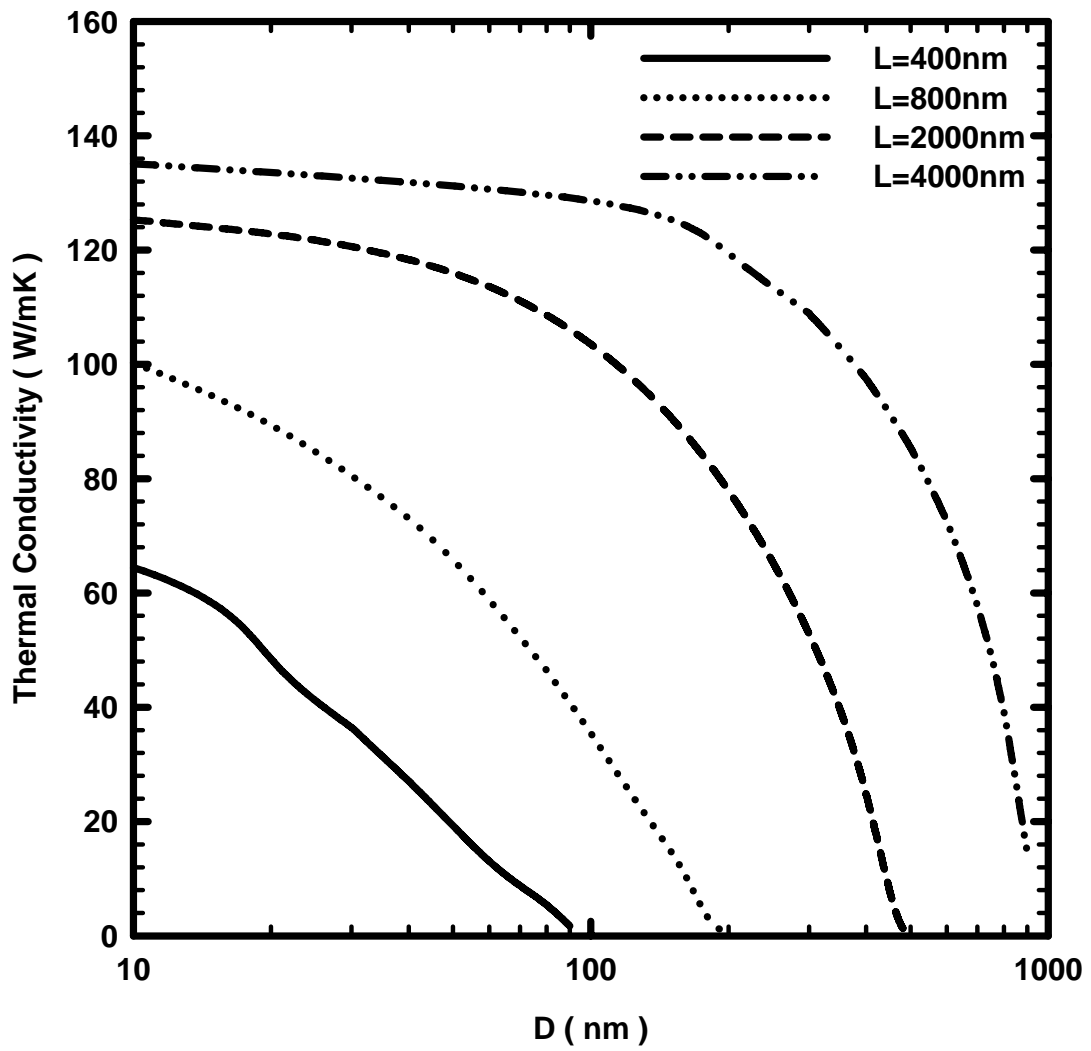


圖 4-7 十六孔奈米線熱傳導係數隨孔隙直徑變化圖

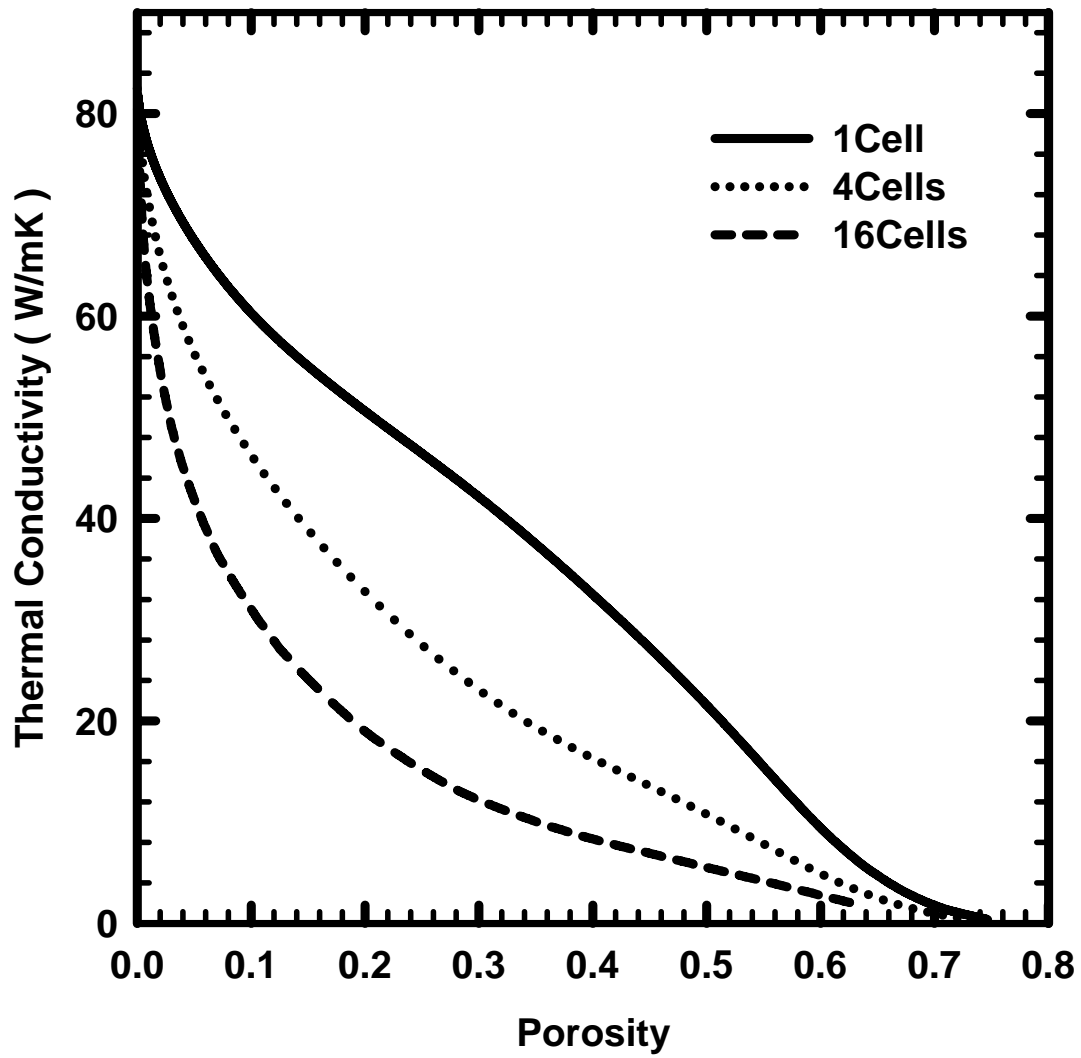


圖 4-8 熱傳導系數隨孔隙率變化圖

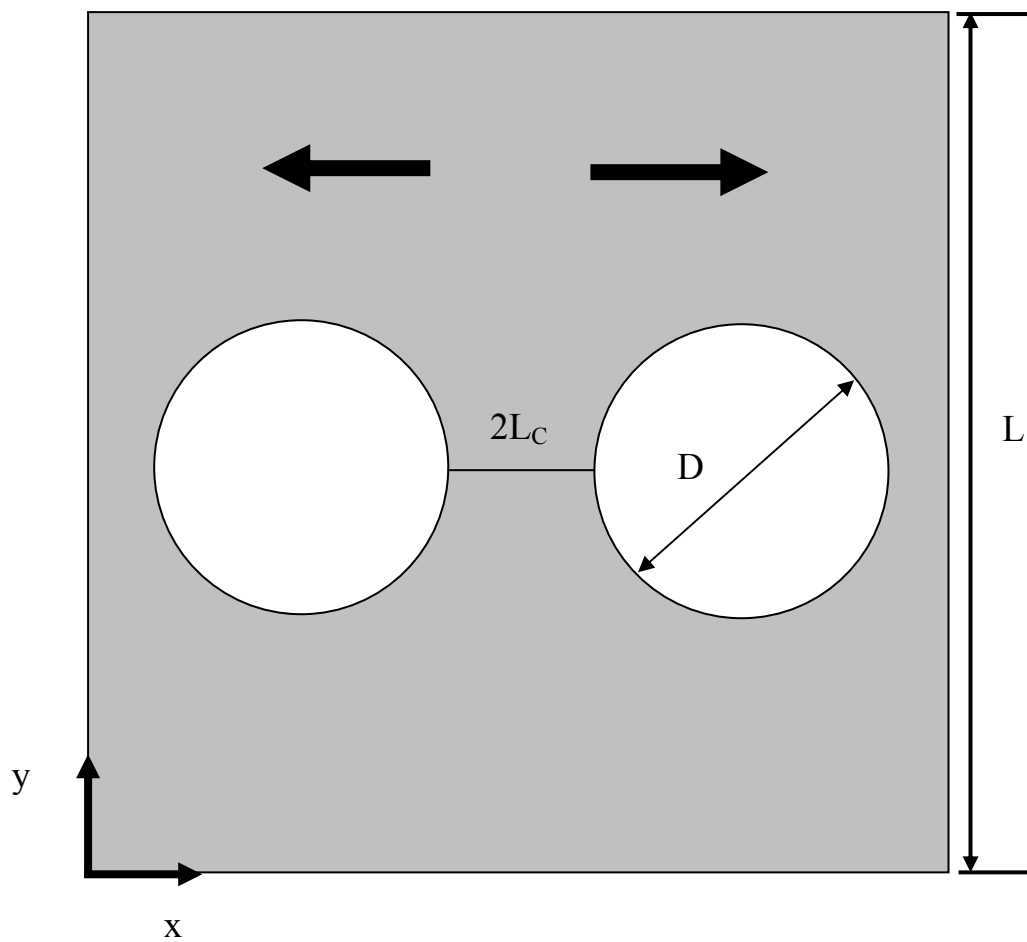


圖 4-9 雙孔奈米線物理示意圖

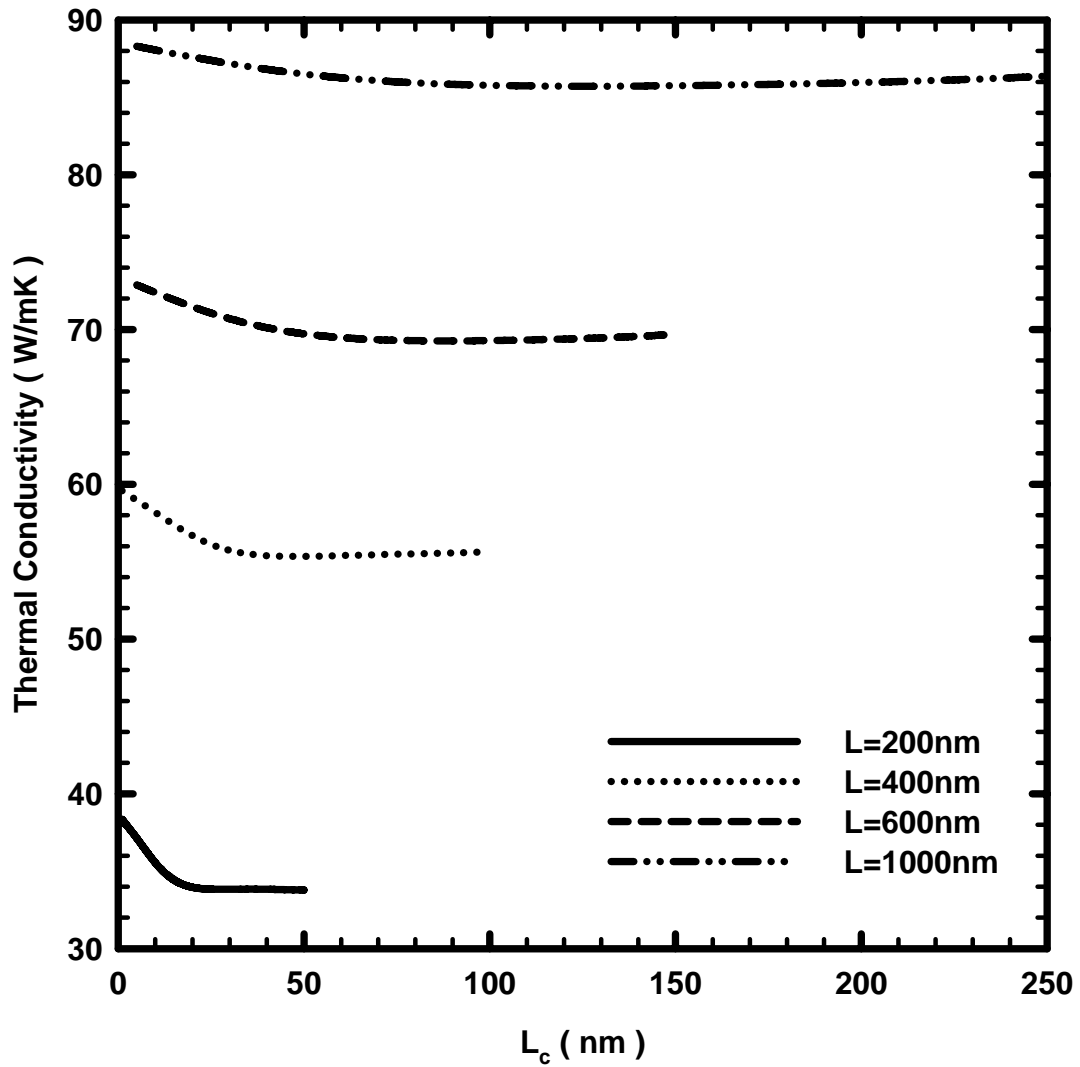


圖 4-10 奈米線線寬分別為 200nm、400nm、600nm、1000nm，

孔隙率為 0.19 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖

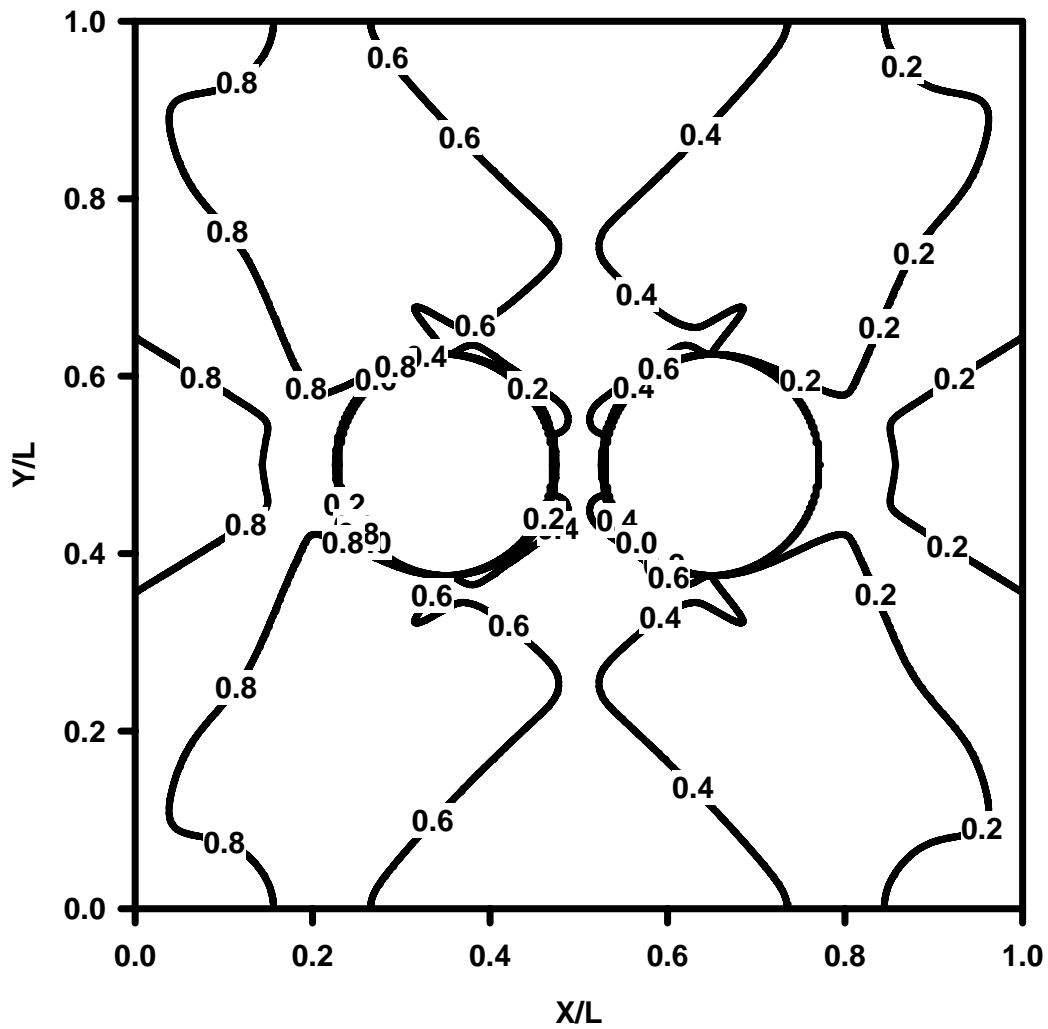


圖 4-11 雙孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_c=5\text{nm}$)

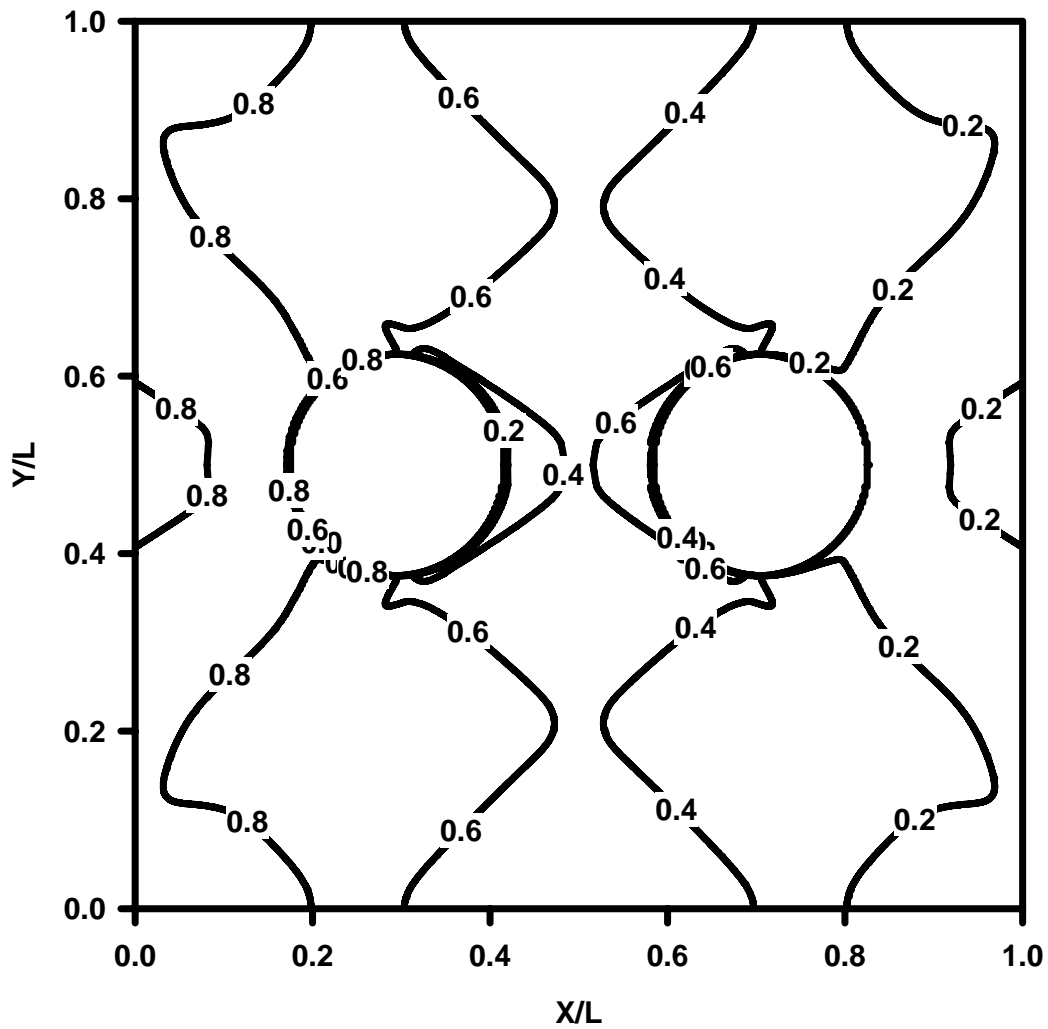


圖 4-12 雙孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_C=16\text{nm}$)

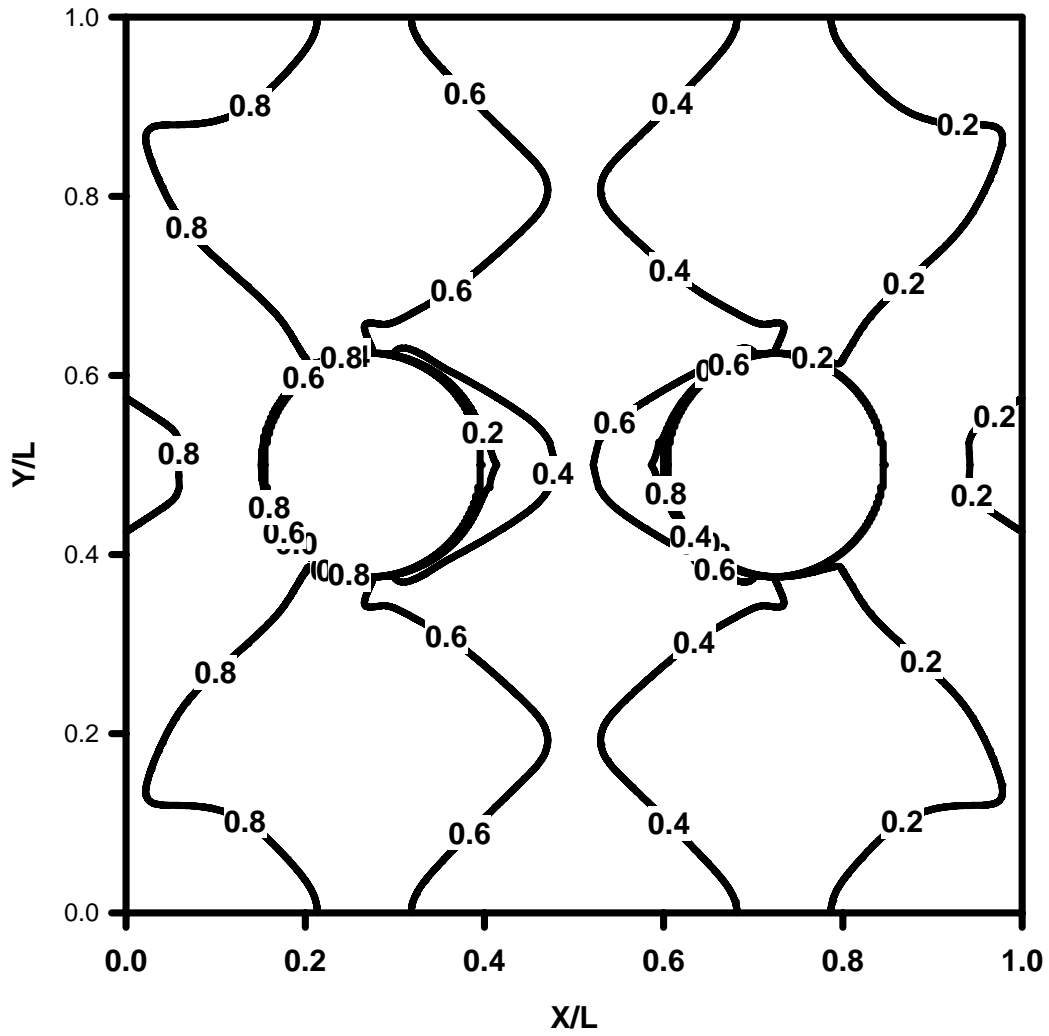


圖 4-13 雙孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_c=25\text{nm}$)

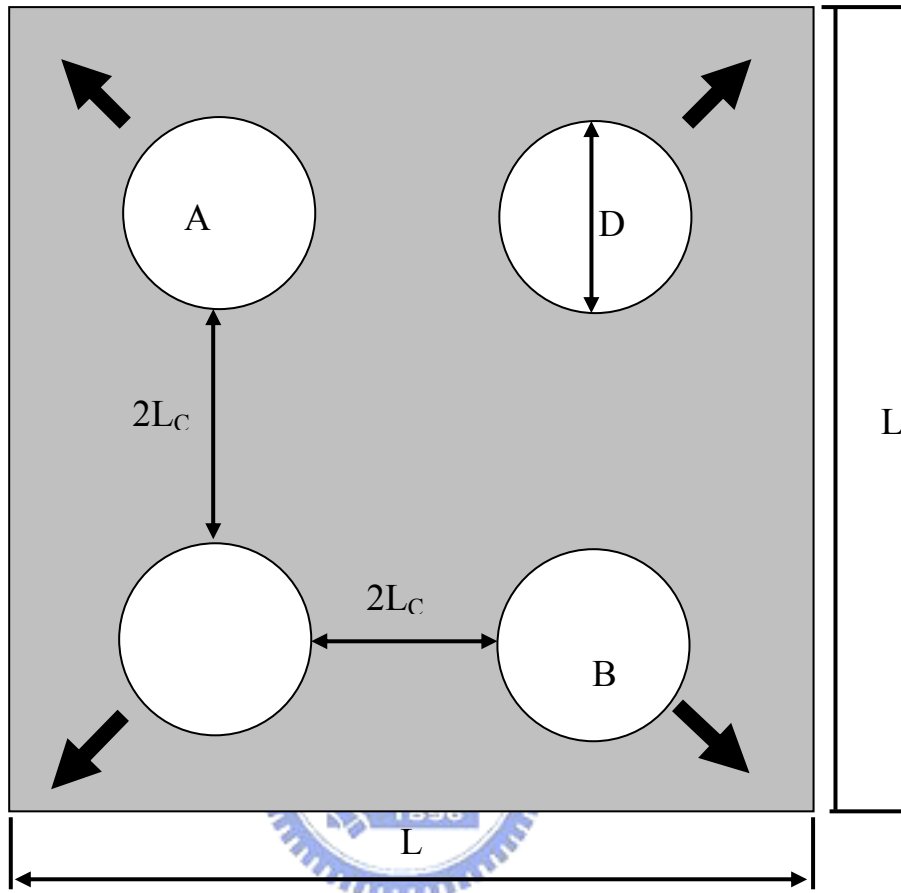


圖 4-14 四孔奈米線物理示意圖

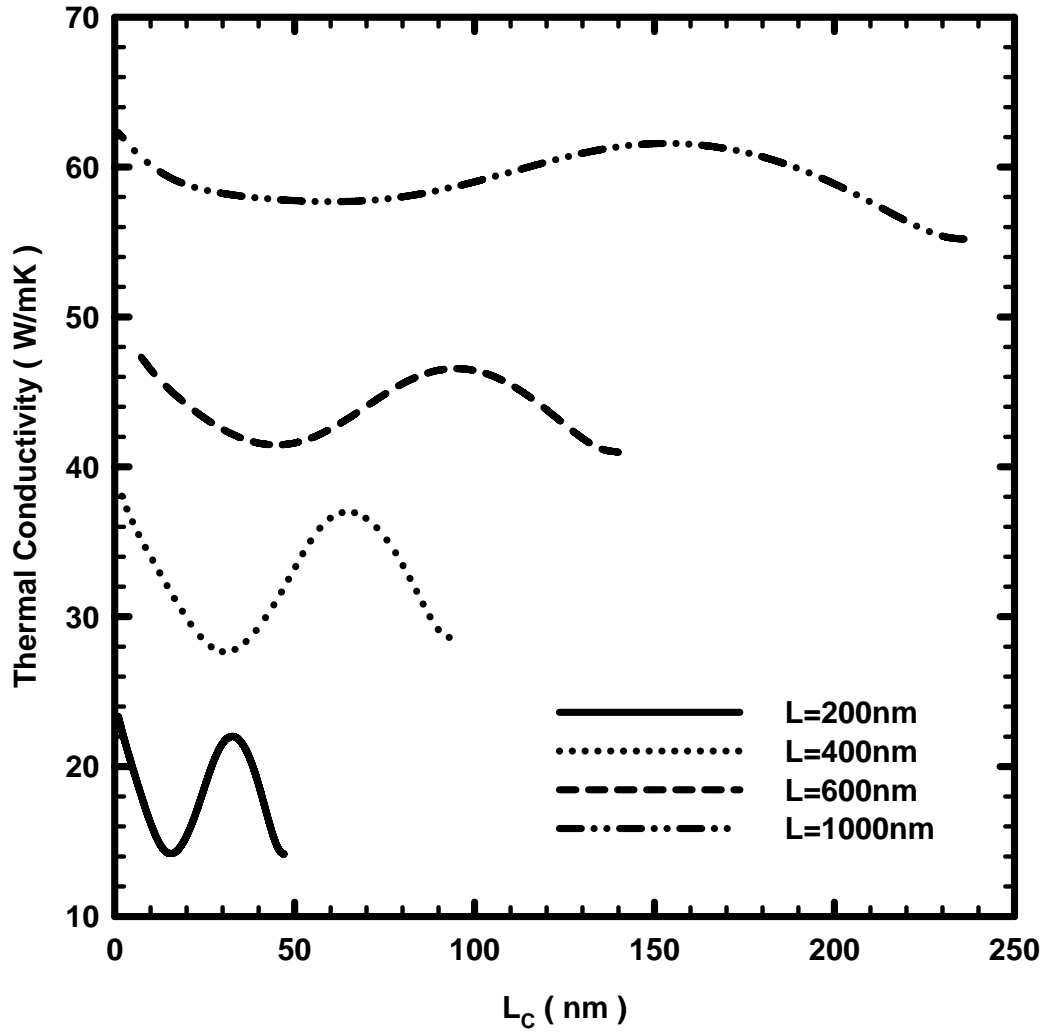


圖 4-15 四孔奈米線線寬分別為 100nm、200nm、400nm、600nm、1000nm，孔隙率為 0.19 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖

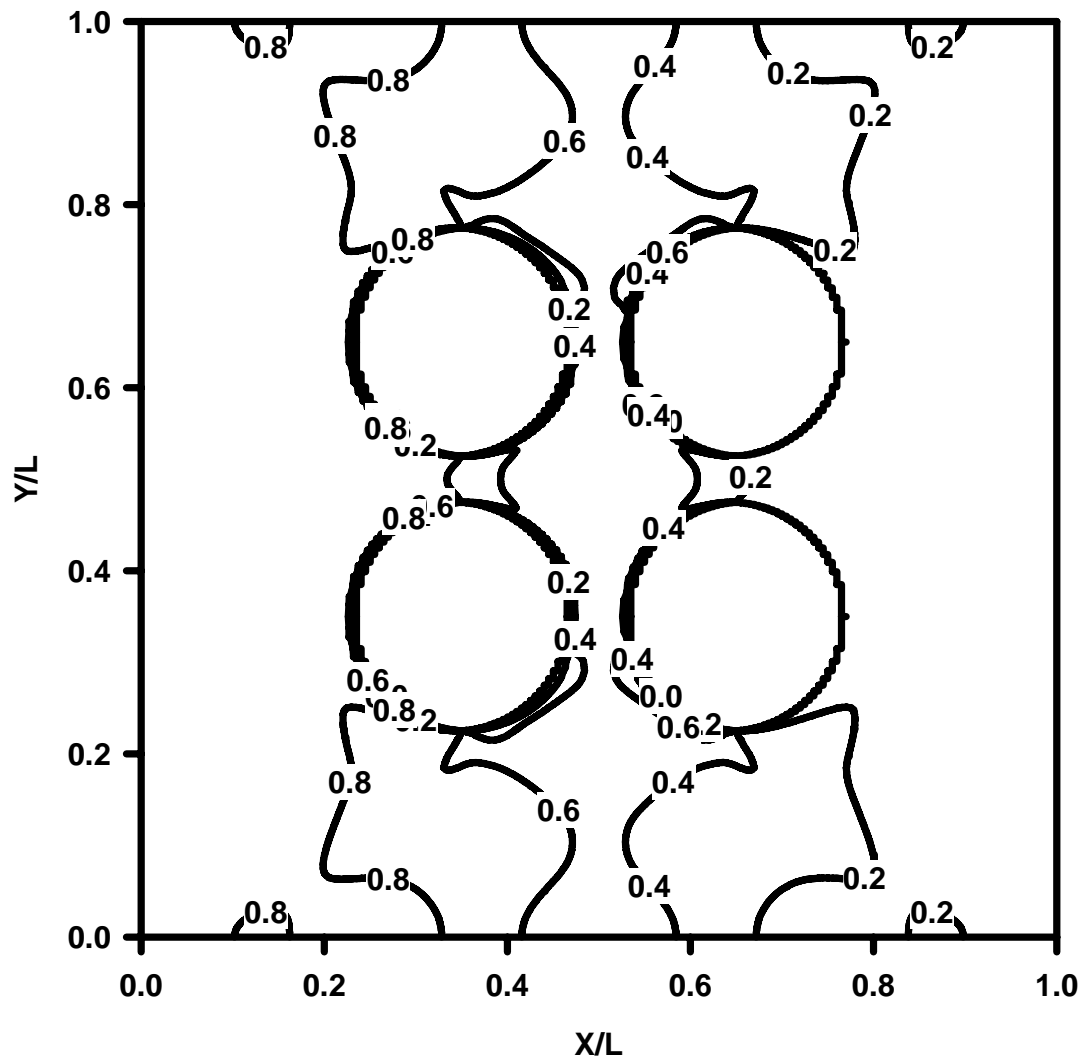


圖 4-16 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_c=5\text{nm}$)

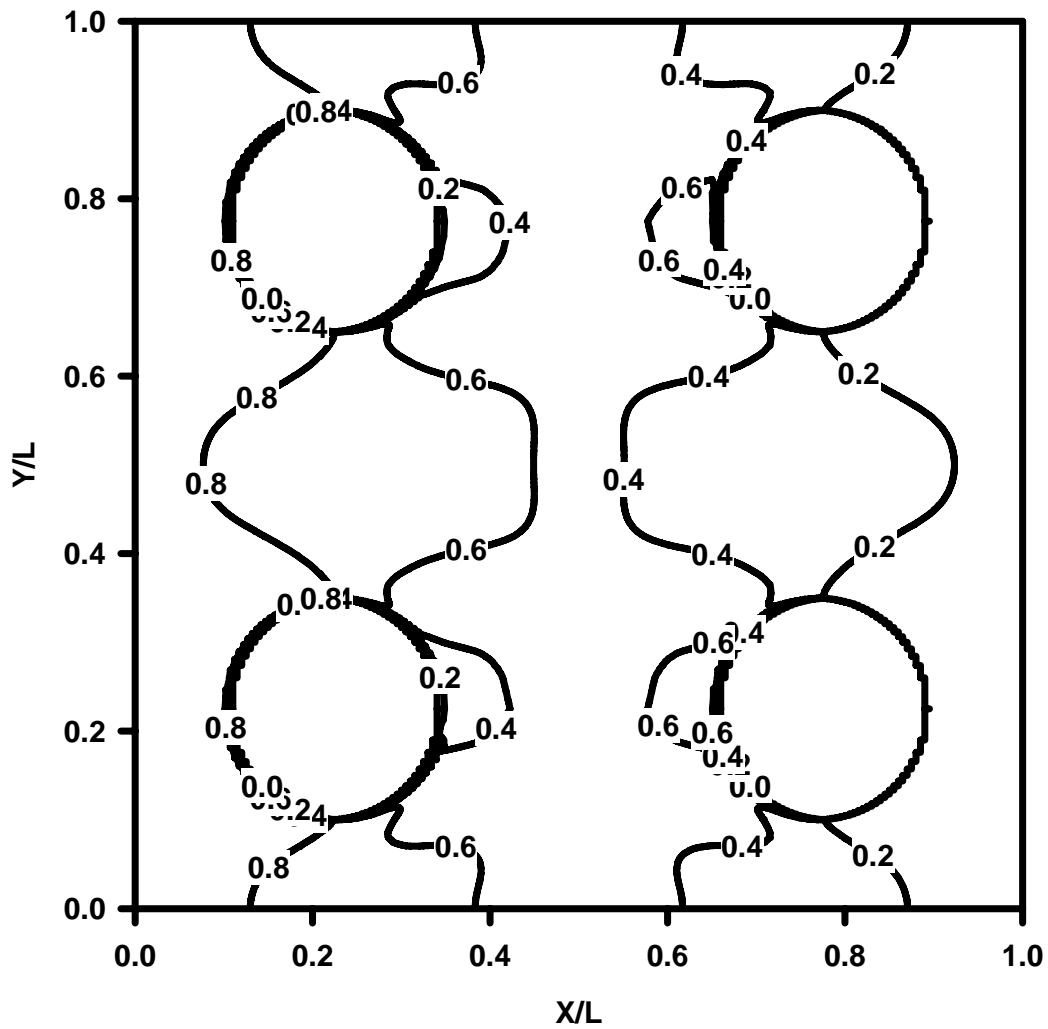


圖 4-17 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_c=16\text{nm}$)

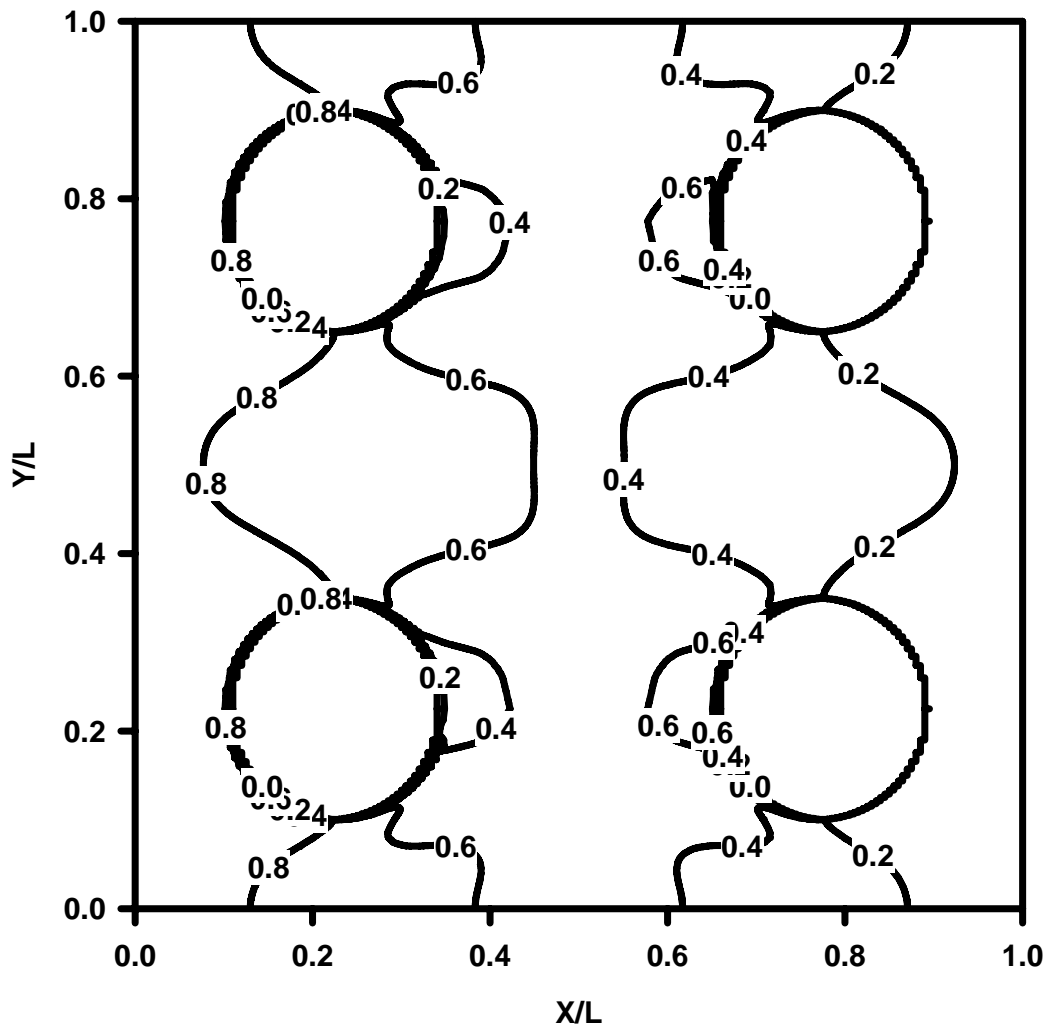


圖 4-18 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_c=25\text{nm}$)

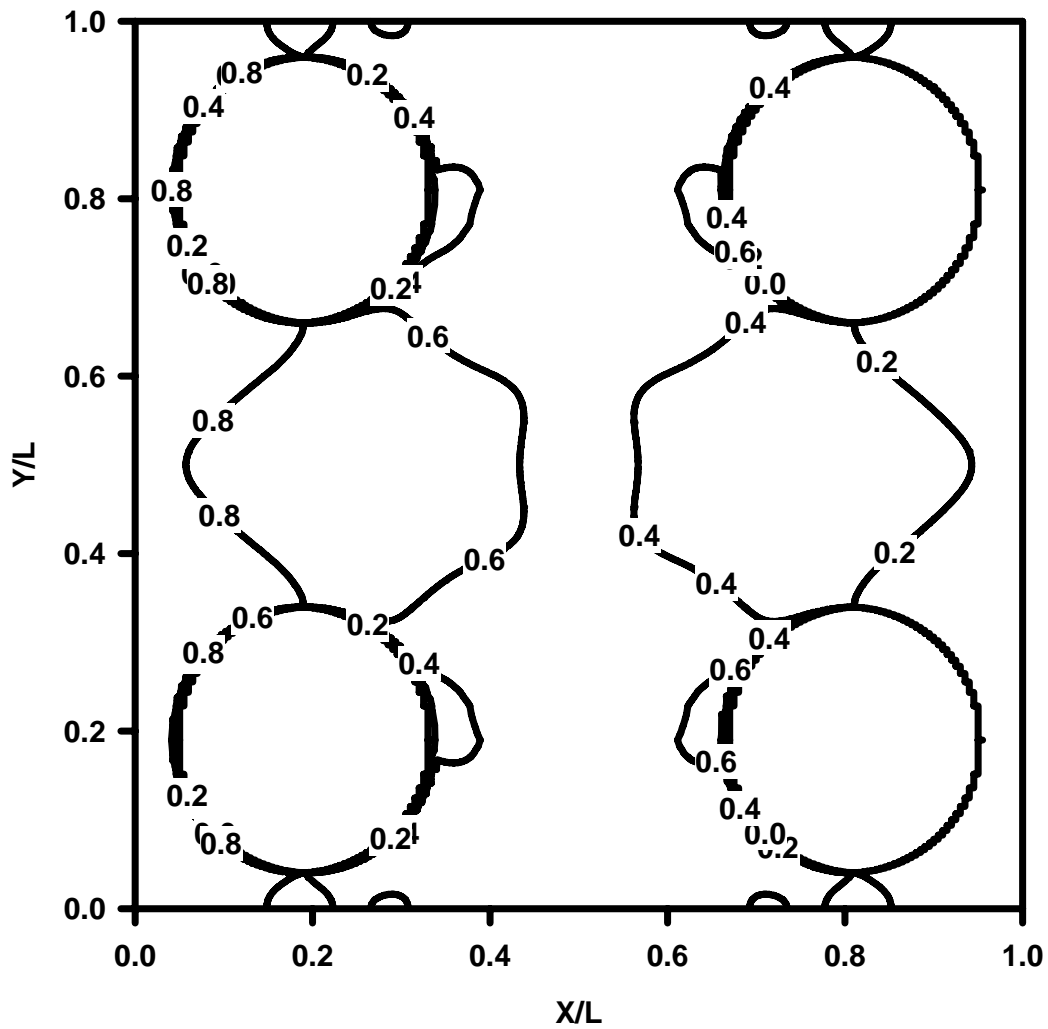


圖 4-19 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_c=32\text{nm}$)

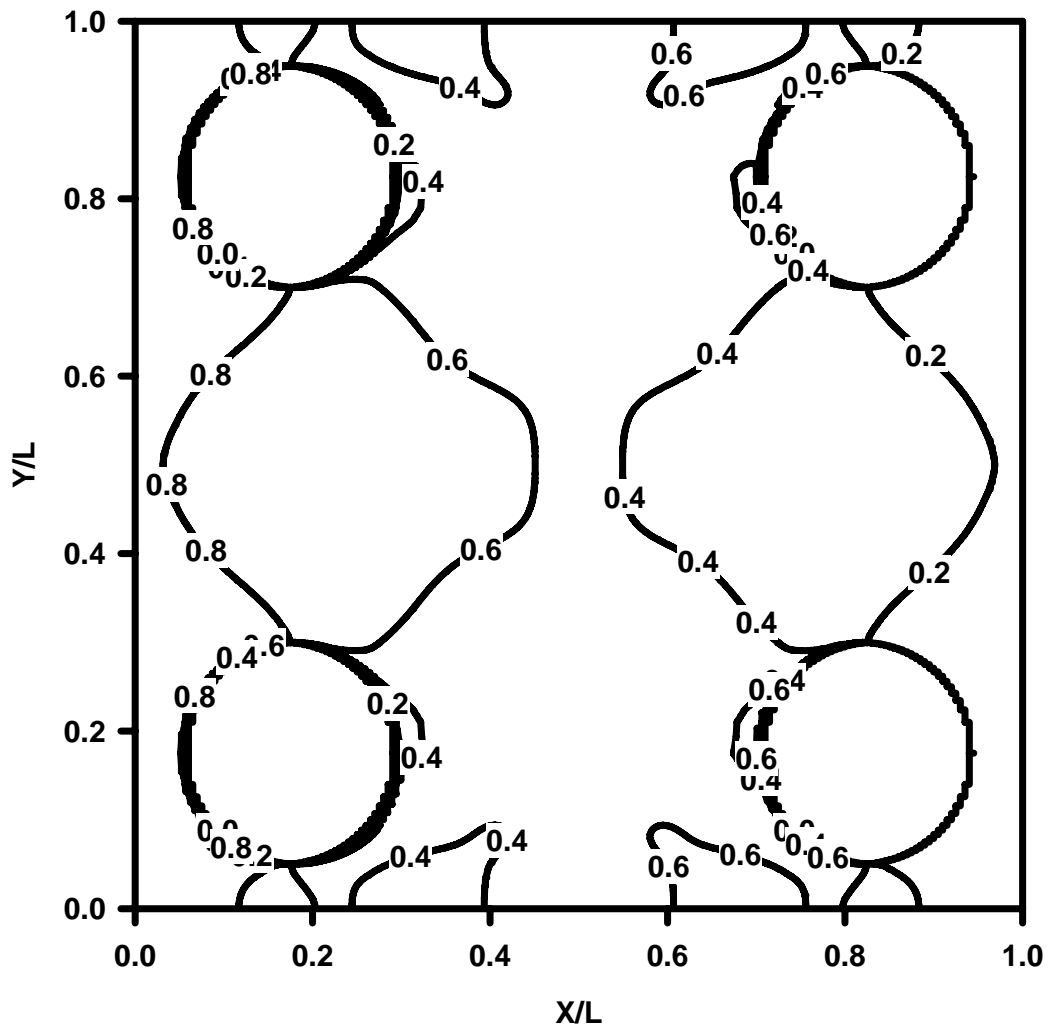


圖 4-20 四孔奈米線之無因次溫度分佈圖($L=200\text{nm}$ 、 $D=50\text{nm}$ 、 $L_c=40\text{nm}$)

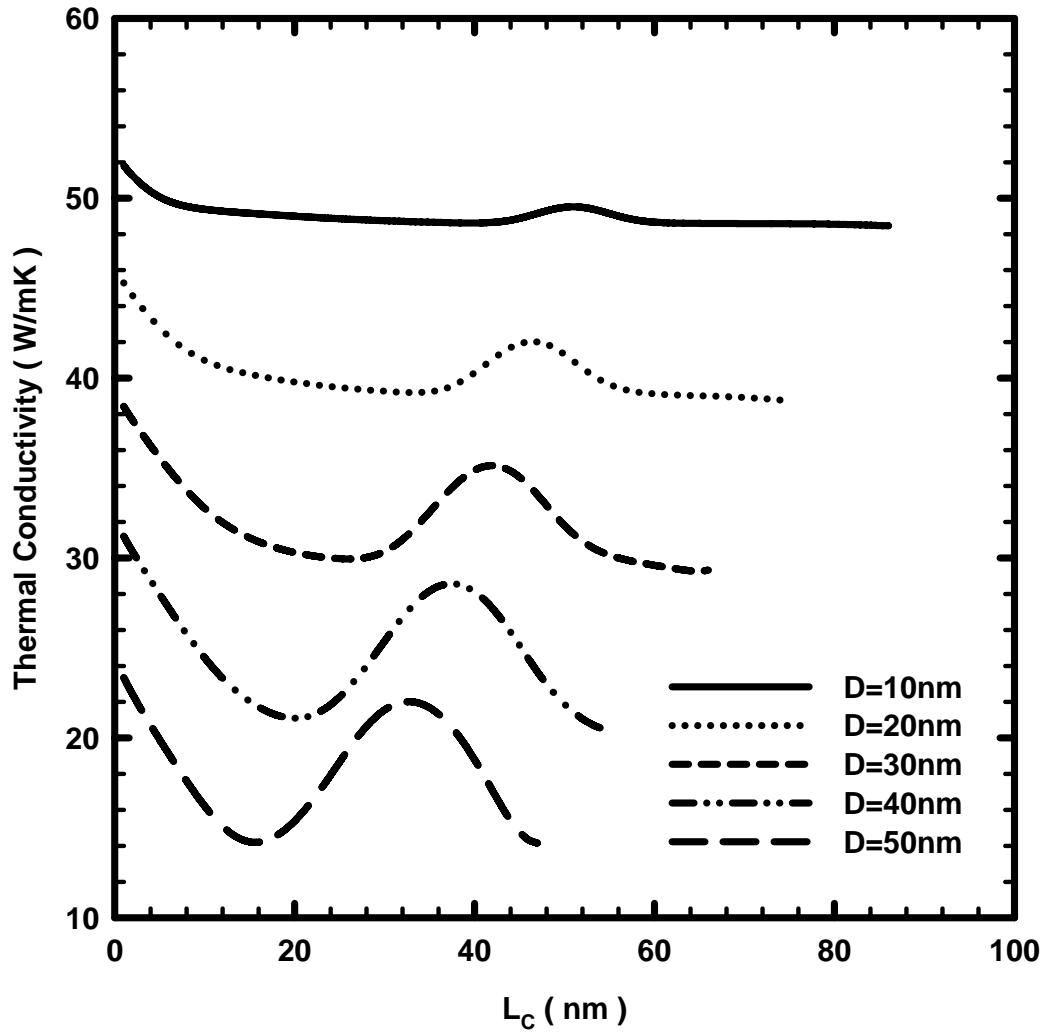


圖 4-21 四孔奈米線線寬為 100nm，孔隙直徑分別為 10nm、20nm、30nm、40nm、50nm 之熱傳導係數隨孔隙間距變化圖

第五章、結論與建議

由於熱電裝置需要低導熱性的半導體結構，但目前廣泛研究的超晶格結構製程複雜，導致價格過高，使得熱電裝置推廣受限。而多孔性奈米線能有效增加聲子阻抗、降低熱傳導係數，且製程較簡單、成本低，希望能應用在熱電裝置上，提高其應用價值。

本文討論孔隙大小、散射面積及孔隙間距對多孔奈米線的熱傳導係數影響，得到以下結論：

1. 尺寸效應使得孔隙邊界上存在能量密度較高的區域，降低熱傳導係數。
2. 材料中增加絕熱孔隙使聲子碰撞邊界後發生散射，攔阻聲子運動，使熱傳能力降低，孔隙尺寸越大，熱傳導係數越低。
3. 在同樣孔隙率的情況下，孔隙數越多，散射面積就越大，熱傳導係數就越低。
4. 當尺寸效應發生時，產生局部高(低)溫區域會影響孔隙散射面積，因此孔隙間距會對熱傳導係數產生影響。

對於未來研究方向有以下幾點建議：

1. 建立三維的物理模型，使模擬更接近真實的奈米結構。
2. 當尺寸小於 10nm 時，量子效應就會更明顯，因此希望能建立波的模型，來描述更小尺寸的奈米結構。

參考文獻

1. C.L. Tien and G. Chen, "Challenges in Microscale Conductive and Radiative Heat Transfer," ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 116, pp. 799-807, 1994.
2. A. Majumdar, "Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films," ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 115, pp. 7-16, 1993
3. H.J. Goldsmid, Semiconductors and Semimetals, Vol. 69, pp. 1-24, 2001.
4. D.M. Row, CRC Handbook of Thermoelectrics , CRC Press, 1995
5. M.S. Dresselhaus and L.D. Hicks, "Effect of Quantum-Well Structure on the Figure of Merit," Physical Review B, Vol.47, 1993
6. M.S. Dresselhaus, "Low-Dimensional Thermoelectric Materials," Physical on the Solid State, Vol.41,679-682,1999
7. S.Y. Ren and J.D. Dow, "Thermal Conductivity of Superlattices," Physical Review B, Vol.25, pp. 3750-3755, 1982.
8. T. Yao, "Thermal Properties of AlAs/GaAs Superlattices," Applied Physics Letters, Vol. 51, pp. 1798-1800, 1987.
9. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitt and B. Q'Quinn, "Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit," Natural, Vol. 413, pp. 597-602, 2001.
10. W. Fon, K.C. Schwab, J.M. Worlock and M.L. Roukes, "Phonon Scattering Mechanisms in Suspended Nanostructures from 4 to 40K," Physical Review B, Vol. 66, pp. 045302-045307, 2002.
11. D. Li, T. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar, "Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires," Applied Physics Letters, Vol. 83, pp. 2934-2936, 2003.
12. S.G. Volz and G. Chen, "Molecular Dynamics Simulation of the Thermal Conductivity of Silicon Nanowires," Applied Physics

- Letters, Vol. 75, pp. 2056-2058, 1999.
13. A. Khitun, A. Balandin, K.L. Wang and G. Chen, "Enhancement of the Thermoelectric Figure of Merit of Si_{1-x}Ge_x Quantum Wires Due to Spatial Confinement of Acoustic Phonons," *Physica E*, Vol. 8, pp. 13-18, 2000.
 14. J.M. Ziman, "Electrons and Phonons", Oxford University Press, London, 1960.
 15. R. Yang and G. Chen, 'Partially Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices,' *Physical Review B*, Vol. 67, 195311, 2003.
 16. R. Prasher, "Generalized Equation of Phonon Radiative Transport," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, pp. 48-50, 2003.
 17. T. Zeng and W. Liu, "Phonon Heat Conduction in Micro- and Nano-Core-Shell Structures with Cylindrical and Spherical Geometries," *Journal of Applied Physics*, Vol.93, pp. 4163-4168, 2003.
 18. R. Yang, G. Chen and M.S. Dresselhaus "Thermal Conductivity Modeling of Core-Shell and Tubular Nanowires," *Nano Letters*, Vol. 5, pp. 1111-1115, 2005
 19. G. Chen and M. Neagu, "Thermal Conductivity and Heat Transfer in Superlattices," *Applied Physical Letters*, Vol. 71, 2761-2763, 1997
 20. W.A. Little, "The Transport of Heat Between Dissimilar Solids at Low Temperature," *Journal of Physical.*, Vol. 37, pp. 334-349, 1959.
 21. E.T. Swartz and R.O. Poh, "Thermal Boundary Resistance," *Reviews of Modern Physics*, Vol. 61, pp. 605-668, 1989.
 22. P.E. Phelan, "Application of Diffuse Mismatch Theory to the Prediction of Thermal Boundary Resistance in Thin-Film High-Tc Superconductors," *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 120, pp. 37-43, 1998.

23. G. Chen, "Thermal Conductivity and Ballistic-Phonon Transport in the Cross-Plane Direction of Superlattice," *Physical Review B*, Vol. 57, 14958, 1998.
24. A. Khitun, A. Balandin, J.L. Liu and K.L. Wang, "In-Plane Lattice Thermal Conductivity of a Quantum-Dot Superlattice," *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, pp. 696-699, 2000.
25. J.L. Liu, A. Khitun, K.L. Wang, W.L. Liu, G. Chen, Q.H. Xie and S.G. Thomas, "Cross-Plane Thermal Conductivity of Self-Assembled Ge Quantum Dot Superlattices," *Physical Review B*, Vol. 67, 165333, 2003.
26. D. Song and G. Chen, "Thermal Conductivity of Periodic Microporous Silicon Films," *Applied Physical Letters*, Vol. 84, 687-689, 2004.
27. C. Dames and G. Chen, "Theoretical Phonon Thermal Conductivity of Si/Ge Superlattice Nanowires," *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, 682-693, 2004.
28. N. Mingo, "Thermoelectric Figure of Merit and Maximum Power Factor in III – V Semiconductor Nanowire," *Applied Physical Letters*, Vol. 84, 2652-2654, 2004.
29. C. Dames, M.S. Dresselhaus and G. Chen, "Phonon Thermal Conductivity of Superlattice Nanowires for Thermoelectric Applications,"
30. R. Yang and G. Chen, "Thermal Conductivity Modeling of Periodic Two-Dimensional Nanocomposites." *Physical Review B*, Vol. 69, PP. 195316, 2004
31. A. Majumdar, "Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures," *Science*, Vol. 303, 777-778, 2004.
32. Ali Shakouri, "Nanotechnology, Current Status and Future

- Prospects,” 19th Annual Semi-Therm Conference, San Jose, CA 2003
33. J. Sharp, “Thermo-electric”, Springer, New York, 2001
 34. S.B. Riffat and X. Ma, “Thermoelectrics: A Review of Present and Potential applications,” Applied Thermal Engineering, Vol. 23, pp. 913-935, 2003.
 35. C.L. Tien and A. Majumdar, F.M. Gerner., “Microscale Energy Transport”, 1998
 36. D.Y. Tzou and D. Y., “Macro- to Microscale Heat Transfer : the Lagging Behavior”, Taylor & Francis, Washington, DC, 1996.
 37. M.F. Modest, “Radiative Heat Transfer,” McGraw-Hill, New York, 1993.
 38. R. Siegel and J Howell, “Thermal Radiation Heat Transfer 4th” , Taylor and Francis, New York ,2002
 39. 李聖琰, “多孔奈米線之熱傳分析,” 國立交通大學機械工程研究所碩士論文, 2004
 40. F.P. Incropera and D.P. Dewitt, “Heat and Mass Transfer 5th” , John Wiley and Sons, New York ,2001