

國立政治大學理學院應用物理研究所

碩士論文

Graduate Institute of Applied Physics, College of
Science

National Chengchi University

Master Thesis

準單晶碲化鉍奈米線和薄膜的熱電性質研究

Thermoelectric properties in crystalline Bi_2Te_3 nanowires and
thin films

陳尚謙

Shang Chien Chen

指導教授:陳洋元博士

Advisor: Yang Yuan Chen

中華民國一百年七月

July, 2011

摘要

碲化鉍(Bi_2Te_3)是熱電材料轉換效率較高的元件，其優質係數 ZT 值約為 1。希望藉由奈米的量子效應提升它的熱電性質，我們製作一系列低維度的奈米線和薄膜來進行研究。本實驗使用的碲化鉍奈米線乃利用薄膜樣品與基板的熱膨脹係數不同，經由熱處理在碲化鉍的薄膜上長出奈米線。由掃描式電子式顯微鏡和穿隧式電子顯微鏡可以觀察到菱形晶胞(Rhombohedral unit cell)結構的碲化鉍奈米線沿著(110)方向生長，直徑約 150-330 nm 長度約 20-30 μm 。將碲化鉍奈米線轉移到矽晶片上，運用半導體製程中的熱蒸鍍(Evaporator)以及電子束曝光系統(E-Beam writer)製作電極、熱電偶和加熱器來量測席貝克(Seebeck) 係數、電傳導率和熱傳導率。最後成功的製作與量測出 p 型(107 $\mu\text{V}/\text{k}$) 和 n 型(-52.8 $\mu\text{V}/\text{k}$) 的奈米線，雖然其席貝克係數小於塊材，但奈米線的熱傳導率低於塊材兩倍以上，研究發現最好的碲化鉍奈米線的熱電優值(ZT value) 可達 1.18 略大於塊材。

碲化鉍薄膜是以分子束磊晶 (Molecular Beam epitaxy)成長，分子束磊晶是在高真空下以物理的方式將高純度的材料 4N (99.99%)將原子傳遞至基板上進行沉積反應形成，鍍率可低於 0.1 nm/秒以下，因此可以製備出高品質的薄膜樣品，製造出各種不同比例的 Bi-Te 的薄膜。藉由 X 光繞射儀可以得知薄膜是菱形晶胞結構並且延著(0,0,*l*)的平面所成長。並用熱電偶成功的量測出薄膜的席貝克係數在室溫下座落於 80-80 $\mu\text{V}/\text{k}$ ，電阻率 5-30 $\mu\Omega\text{-m}$ ，計算出功率因子(power factor)最高可達 2000 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ，與塊材相比低於一半，但是薄膜的熱傳導率同樣也低於塊材兩倍以上。最後得到最佳的碲化鉍薄膜的熱電優值(ZT value) 可達到 1.01 等同於塊材。

Abstract

Bismuth telluride (Bi_2Te_3) is the thermoelectric material used for high-efficiency energy conversion. The figure of merit ZT of bulk is around 1. To study the promising positive effects on the thermoelectric properties, low dimensional nanowires and thin films of Bi_2Te_3 were prepared and measurements were performed. Here the method applied to nanowires growth on Bi_2Te_3 thin films is the mismatch of thermal expansion between substrate and thin films. By annealing at $300\text{-}350^\circ\text{C}$ for a week, the nanowires were grown on the thin films. Rhombohedral structure of Bi_2Te_3 nanowires with diameter $\sim 150\text{-}330$ nm and length $\sim 20\text{-}30$ μm grew along (110) direction was confirmed by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Selected Area Electron Diffraction Pattern (SAED). To measure the Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity, Bi_2Te_3 nanowires were moved to silicon chips. Electrodes, thermometers and heaters were fabricated through thermal evaporation and E-Beam lithography processes. We successfully grew p-type (107 $\mu\text{V}/\text{k}$) and n-type (-52.8 $\mu\text{V}/\text{k}$) nanowires. Although Seebeck coefficient of nanowires is smaller than that of bulks, its thermal conductivity is less than half of that of bulks. The best ZT value of nanowires we obtained was 1.18, which was slightly larger than that of the bulks.

Molecular beam epitaxy (MBE) is a technique to grow Bi_2Te_3 thin films under extremely high vacuum, which is undergoing a physical vapor deposition to atomically grow thin films layer by layer. Due to the deposition rate is lower than 0.1 nm/s, we can deposit the high-quality thin films and adjust the ratio between bismuth and telluride. Rhombohedral structure of thin films grew along (110) plane was confirmed by X-Ray Diffraction (XRD). The Seebeck coefficient ($80\text{-}80$ $\mu\text{V}/\text{k}$) and electrical resistivity ($5\text{-}30$ $\mu\Omega\text{-m}$) in room temperature are obtained by the thermocouples. The highest power factor can reach to 2000 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$. While the

power factor of thin films is about half of bulk 's value, the thermal conductivity of thin films is also half of that of bulks. The best ZT value of thin films obtained was nearly as same as that of bulks, 1.01.



目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 導論	
1-1 研究背景及重要性.....	1
1-2 研究動機.....	1
1-3 碲化鉍(Bi_2Te_3)的性質.....	2
1-4 PN 參雜控制.....	3
第二章 熱電基本原理	
2-1 熱電原理介紹.....	5
2-1-1. 席貝克效應(Seebeck effect).....	5
2-1-2. 珀爾帖效應(Peltier effect).....	7
2-1-3. 湯姆生效應(Thomson effect).....	8
2-2. 熱電優值係數(Figure of Merit).....	9
2-3. 熱電材料簡介、分類與應用.....	10
第三章 Bi_2Te_3 奈米線的製作、量測及分析	
3-1 Bi_2Te_3 靶材的製作.....	13
3-2 Bi_2Te_3 奈米線的製作.....	14
3-3 Bi_2Te_3 奈米線的量測.....	19
3-3-1 電阻量測.....	19
3-3-2 Seebeck 係數量測.....	19
3-3-3 熱傳導量測(Self-heating 3ω method).....	19
第四章碲化鉍薄膜(Bi_2Te_3 thin films)的製作、量測	

4-1 分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)法系統之原理.....	21
4-2 分子束磊晶系統結構.....	22
4-3 分子束磊晶成長 Bi_2Te_3 薄膜之步驟.....	25
4-3-1 蒸鍍源處理.....	25
4-3-2 成長前基版處理步驟.....	26
4-3-3 Bi_2Te_3 薄膜成長的步驟.....	26
4-4 量測儀器.....	27
4-5 Bi_2Te_3 薄膜電阻量測、Seebeck 係數量測.....	32
第五章碲化鉍奈米線和薄膜的數據分析與討論	
5-1 Bi_2Te_3 奈米線 TEM 的分析.....	33
5-2 Bi_2Te_3 奈米線的數據分析.....	36
5-3 熱電優質(ZT value)估算.....	37
5-4 結論.....	38
5-5 Bi_2Te_3 薄膜的數據分析.....	39
5-6 熱電優質(ZT value)估算.....	50
5-7 結論.....	51
參考資料.....	52

圖目錄

圖 1-3-1.....	2
圖 1-4-1.....	3
圖 1-4-2.....	4
圖 2-1-1.....	6
圖 2-1-2.....	7
圖 2-1-3.....	8
圖 2-2-1.....	9
圖 2-3-1.....	10
圖 3-1.....	13
圖 3-2-1.....	14
圖 3-2-2.....	15
圖 3-2-3.....	16
圖 3-2-4.....	18
圖 4-2.....	24
圖 4-3-1.....	25
圖 4-4-1.....	27
圖 4-4-2.....	29
圖 4-4-3.....	30
圖 4-4-4.....	31
圖 4-5-1.....	32
圖 5-1-1.....	34
圖 5-1-2.....	35
圖 5-3-1.....	37
圖 5-5-1.....	39
圖 5-5-2.....	39



圖 5-5-3.....	40
圖 5-5-4.....	41
圖 5-5-5.....	42
圖 5-5-6.....	43
圖 5-5-7.....	44
圖 5-5-8.....	45
圖 5-5-9.....	46
圖 5-5-10.....	47
圖 5-5-11.....	48
圖 5-5-12.....	49
圖 5-9.....	50



表目錄

表 5-1.....	33
表 5-3.....	37
表 5-6.....	50



第一章 導論

1-1 研究背景及重要性

熱電材料是一種能將熱能轉換成電能，也可以利用電能產生溫差製冷的裝置，最早發現是在19世紀，一位德國的物理學家Seebeck所發現，將兩種不同金屬接合成的線路上，若兩接點間有溫差時，即會產生電位差。在十二年之後Peltier 則發現若於由兩種不同金屬接合成的線路上通電流，其中一接點會放熱而另一接點則會吸熱，產生溫差。而在那之後物理學家Thomson 建立了熱電現象的理論基礎，推導出Seebeck coefficient及Peltier coefficient之間的關係，並以實驗證明出來。熱電材料才真正的產生出來，並且熱電材料具備了體積小，輕便，耐久性高，無燥音和節約能源(可回收廢熱)的優點。在全球暖化，石油即將枯竭，能源短缺急需尋找替代能源的情況下，如何有效運用現有能源以及開發綠色能源其實是非常重要的方向。熱電材料不僅無污染又能降低排碳量，將在未來佔有很重要的地位。雖然從熱力學原理可以告訴我們並沒有零損耗能量，可以完全轉換的機器，然而我們也知道其實能源在使用的過程中絕大部份是因為儀器設計不當而被浪費掉，那麼如果能方法將這些被遺忘的能源收集起來甚至做轉移，是否我們可以更有效運用有限的資源呢？熱電材料的開發即思考將能源回收再利用的方法之一。

1-2 研究動機

近年來碲化鉍(Bi_2Te_3)被廣泛研究，根據最近的研究顯示，以 Bi_2Te_3 為基底的材料是目前在室溫下轉換效率最高的材料之一，因此除了元件的製程已達商業化， Bi_2Te_3 亦廣泛的被應用在各個領域。雖然塊材在室溫下的熱電優質(ZT Value)接近 1，但是相對於其他高溫的熱電材料仍然存在提升的空間。並且在奈米尺度下理論方面或實驗方面皆還有很大的研究空間。因為物質在奈米尺度下，特性都會改變，我們得知當塊材的尺度縮小至奈米尺度時，會具有比塊材更多的界面，造成表面積的改變，以及量子尺寸效應的產生。因此奈米科技為找尋更高熱電優質係數(Figure of Merit) 的希望，而當材料在一維以及二維的尺度下，變化將更加的明顯，因此利用不同的物理或化學方法提升 Bi_2Te_3 之ZT值為近幾年研究學者

極欲突破之瓶頸，我們期待可以利用奈米結構所衍生出的物理機制與新的晶面現象能帶給熱電研究一個新的契機。

1-3 Bi₂Te₃ 的性質

Bi₂Te₃結構屬於菱形晶胞(rhombohedral unit cell)，也可稱作六方晶胞(hexagonal unit cell)，是具有較窄能階的半導體。它的熔点是585 °C，密度為7.819 g/cm³，其線性膨脹係數 $13.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。空間群為 $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$ ，由共價鍵結的五層原子網狀結構組成，沿著c軸方向，原子以—Te¹—Bi—Te²—Bi—Te¹—週期性的堆疊方式排列下去。Te層被認為是傳導層(conducting layer)，Bi則被視為絕緣層(insulating layer)，Te¹—Bi之間是以共價鍵和離子鍵結合，Bi—Te²則是以共價鍵結合。由於Bi₂Te₃中的a軸與c軸長短差距很大(a=4.384 Å; c=30.487 Å)，而鄰近的Te原子僅靠著凡得瓦力鍵結著，所以碲化鉍沿著c軸的方向相當脆弱。同時碲化鉍具有結構的異向性，屬於完整的結晶體，擁有良好的導電性；而另一方面因為鄰近Te原子的凡得瓦力所連結的層狀結構亦可發揮降低熱傳導的效果，因此是相當適合作為熱電元件的材料。

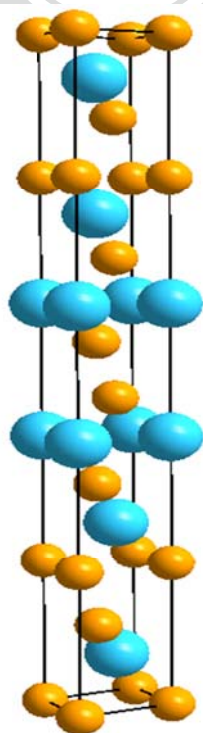


圖 1-3-1 Bi₂Te₃ 結構圖

1-4 P-type N-type 參雜控制

Bi_2Te_3 的成分比例相當重要，從 Te 佔據的百分比從 55 % 到 70 %，所表現出的熱電性質便有所不同。若 Te 含量較少則會形成 p-type，相反的，若含量較多便是 n-type。p-type 和 n-type 因為組成的比例不同 Seebeck 係數的值都不盡相同，但最低與最高的值都大約落在 100~250 $\mu\text{V}/\text{K}$ 之間。決定熱電優質係數 (Figure of Merit, $1/\text{K}$) 的因子取決於 Seebeck 係數 (Seebeck coefficient $\mu\text{V}/\text{K}$)、電導率 (electrical conductivity, $1/\Omega\cdot\text{m}$) 和熱傳導 (thermal conductivity, $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)。在一般的材料中，很難同時具有高導電性以及低熱傳導的性質。所以在兩者的相互影響之下，通常半導體材料具有較好的熱電優值。因此我們選擇適當的載子濃度來提高 Seebeck 係數、電導率以及用改變晶格的方式來增加聲子散射，以降低熱傳導率。

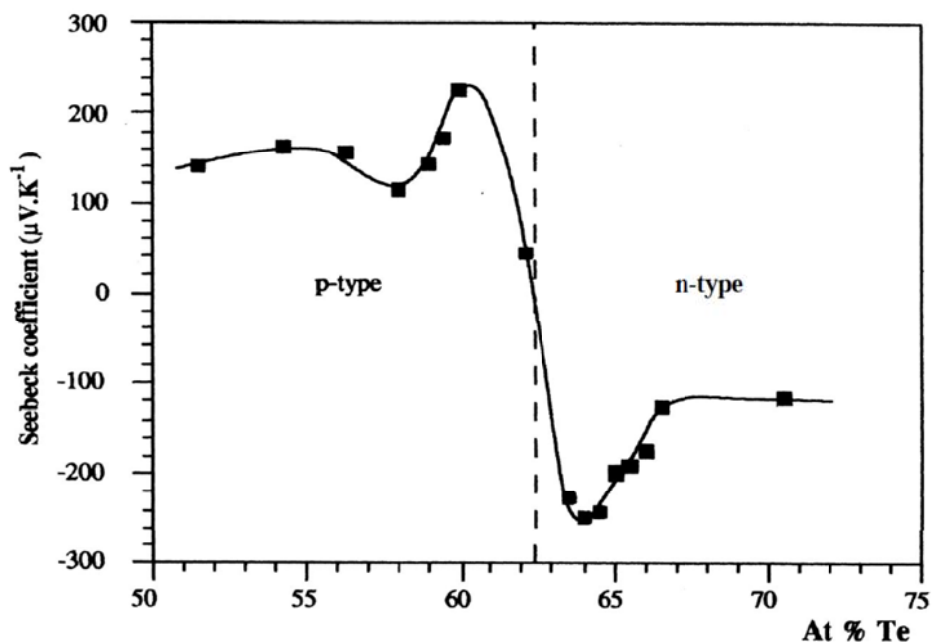


圖 1-4-1 參考文獻[7]

Te 原子所佔成份比與 p-type 和 n-type 碲化鉍(Bi_2Te_3)的 Seebeck 係數變化圖

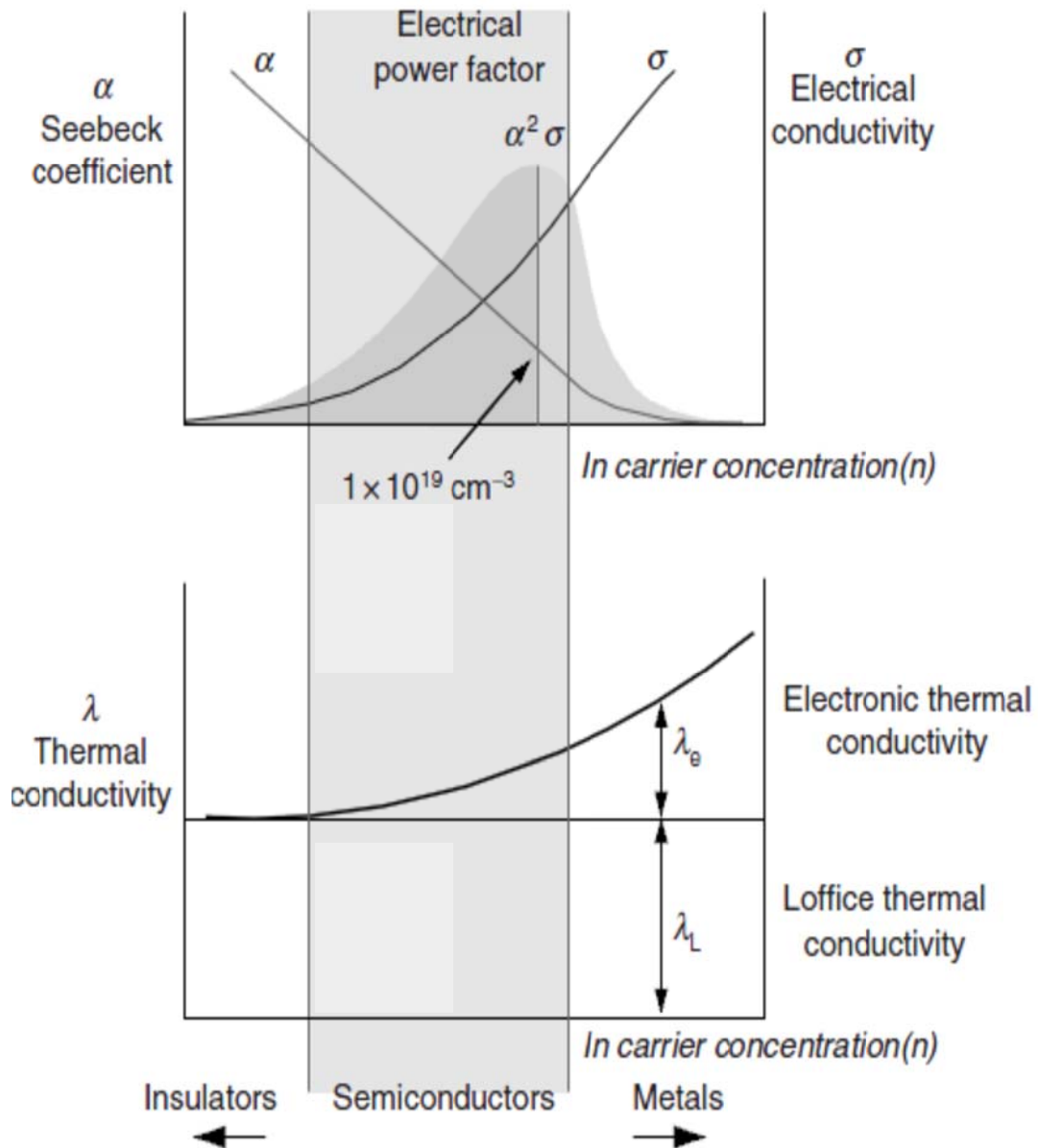


圖 1-4-2 參考文獻[7]

上圖為載子濃度與 Seebeck 係數 α (Seebeck coefficient, $\mu\text{V/K}$)、電傳導率 σ (electrical conductivity, $1/\Omega\text{-m}$)和熱傳導 λ (thermal conductivity, W/m-K)的關係圖。由此可看出在半導體的範圍區間，只要選擇適當的載子濃度就能找到最好的組合，得到最高的 ZT 優質係數 ($\frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$)。

第二章 熱電基本原理

2-1 熱電原理介紹

當兩種不同材料或半導體互相接觸，且溫度不同時，便會產生熱電效應。熱電效應大致上可以分為以下三大類: Seebeck effect、Peltier effect、Thomson effect，以下有原理的介紹:

2-1-1. 席貝克效應(Seebeck effect)

Seebeck effect 是描述當兩個不同種類的金屬所形成的迴路因為溫度的不同會產生電流的熱電現象。是在 1821 年，由德國科學家 Seebeck 所察覺。他發現如果將兩種不同的金屬形成迴路，他們所接觸的點如果溫度不同的話，便會產生電流。並且在金屬的迴路旁邊放置一個指南針，當兩個金屬有溫度梯度時，指針就會受到影響產生偏移，而當溫差越來越大時，指針所偏移的角度就越大，代表著電動勢的產生與溫差成比例關係。同時席貝克效應是可逆的，當溫差相反時，電動勢也將往另一個方向，且大小不變。席貝克效應產生的原因是由於兩種金屬中所搭載電流的電子數不同，當兩個接點接觸時，電子的擴散效率不一樣，就像受到非靜電場的影響一樣，造成有電荷運動產生電動勢，當溫差越大影響就更劇烈。此電場繞迴路一圈的線積分為 Seebeck 電動勢：

$$\varepsilon_{ab} = \int_{T+\Delta T}^T (S_a - S_b) dT$$

Seebeck 係數(Seebeck coefficient): $S = \frac{\Delta\varepsilon_{ab}}{\Delta T}$

其中 S_a 與 S_b 是一種與溫度有關的複雜函數，隨著不同的材料和分子結構有不同的形式，通常是透過實驗量測決定這個數值。為了方便起見科學家就稱 S_a 與 S_b 為材料的 Seebeck 係數。此係數代表著當一個導體均勻受熱時，受測的兩點若有 1°C 的溫差時，所產生的電壓。Seebeck 係數代表了材料之熱能與電能轉換的能力，因此 Seebeck 係數是判斷材料熱電效率的其中一個重要的指標。

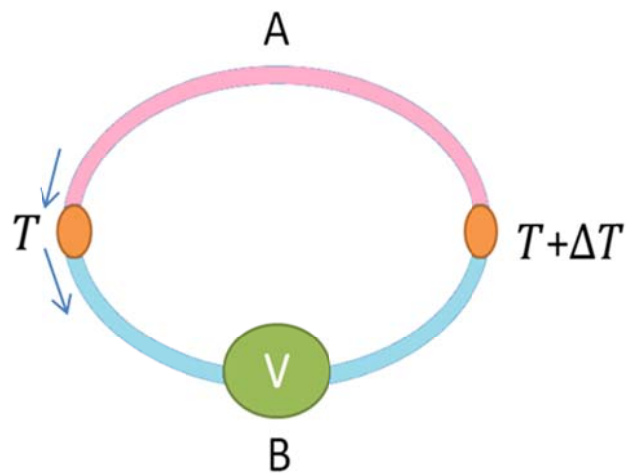


圖 2-1-1 Seebeck 效應示意圖

T 和 ΔT 是兩塊金屬結合處的溫度，而 V 為 Seebeck 效應產生的電壓

而熱電偶(Thermocouple)是目前最常見並且簡單耐用的應用 Seebeck effect 來量測溫度的裝置，在我們的量測中也佔了很重要的部分，使用兩種不同的金屬細線，使其一端結合，一端分開。分開的兩端當作輸出端，當結合的一端因為溫度而改變時就會產生電壓，並且溫度會與電壓成比例關係。所以利用 Seebeck effect 我們可以同時量測溫度與電壓。

2-1-2. 珀爾帖效應(Peltier effect)

Peltier effect 是 Seebeck effect 的衍生，是法國科學家 Peltier 實驗發現當兩個接觸的金屬溫度相同時，外加一個電流源時，兩端的金屬接觸點的溫度將會產生改變。如果此迴路是由 p 型和 n 型半導體構成，則在電流由 n 型流向 p 型的那個接觸點，將會吸熱。相反的，電流由 p 流向 n 的那個接觸點，將會放熱。並且珀爾帖效應也是可逆的，若是電流的方向相反，則變成原來的吸熱點變放熱，而原來的放熱點將變成吸熱。外加電流所產生或吸收的熱量稱為 Peltier 熱量，若電流從 n 流到 p 時為吸收熱量，則取 π_{np} 為正， π_{np} 叫做 Peltier 係數。定義為單位電流在單位時間內流經導體 n、p 的介面造成熱量的改變，及 $Q = \pi_{np}I$
Peltier effect : $\pi_{np} = T(S_n - S_p)$

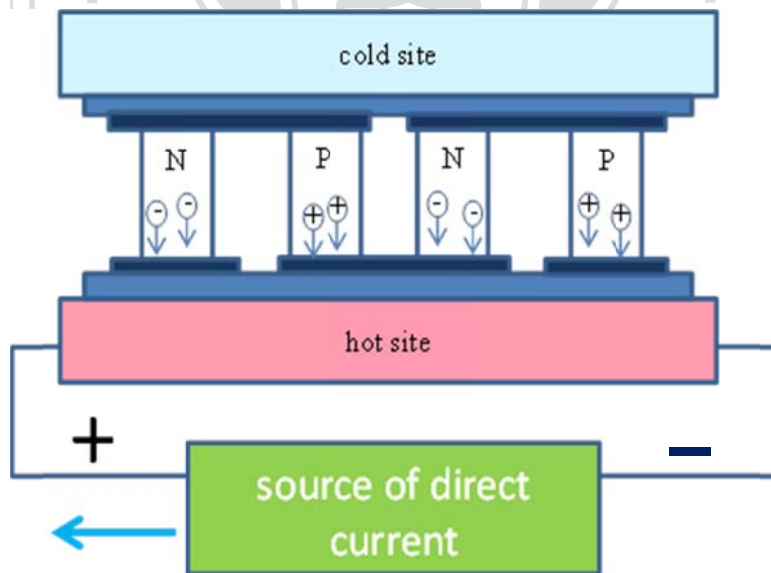


圖 2-1-2

此為運用 Peltier effect 原理完成，珀爾帖致冷器(Peltier Cooler)示意圖

2-1-3. 湯姆生效應(Thomson effect)

Thomson effect 是由英國物理學家 Thomson 所發現，當導體或半導體在兩端具有溫差且有外加電流的情況下，此導體或半導體上會產生吸熱或放熱的現象。原因為電流通過有任何溫度的導體時，會在導體周圍的環境之間進行能量的交換，這種由導體本身就存在溫度的差異，所以會造成電子通過導體產生吸放熱的效應，而沿著導體邊緣為了回復本來的溫度分布所需要取出或加進的熱量就稱為 Thomson 熱量。若導線的一小段範圍內的電流是 I ，而溫差是 dT ，則 Thomson 熱量傳遞速率為 μIdT ， μ 為 Thomson 係數

Thomson effect: $\mu_A - \mu_B = -T \frac{d}{dT} (S_A - S_B)$

0

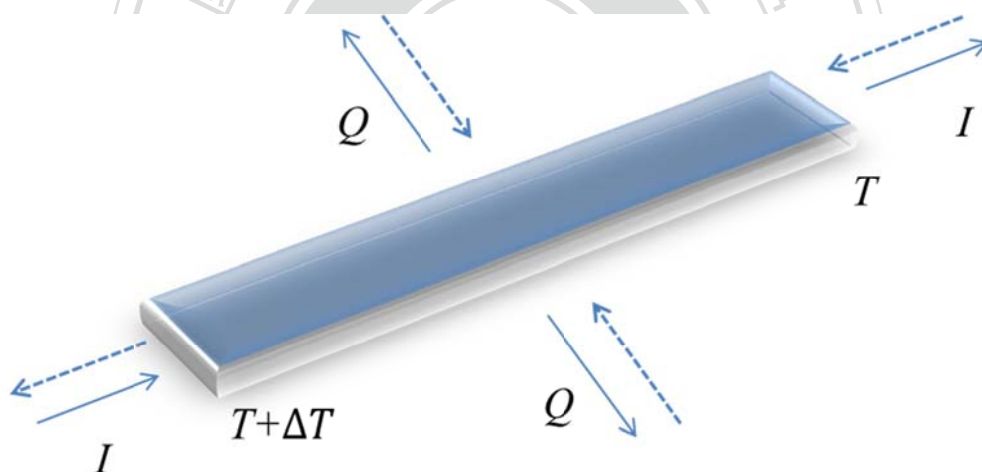


圖 2-1-3

金屬材料的兩端本身具有溫度梯度時，金屬裡的電荷載子移動方向和溫度梯度的方向相同時，載子必須放熱以釋放能量；若電荷載子移動方向與溫度梯度的方向相反時，載子就必須吸熱以提升能量。

2-2. 熱電優值係數(Figure of Merit)

熱電材料最重要的物理性質就是熱電優值係數 (Figure of Merit)，而熱電優值 (ZT value) 其定義如下:

$$ZT = \frac{S^2}{\rho k} T$$

其中，Z 為熱電優值係數(Figure of Merit, 1/K)

α 為 Seebeck 係數(Seebeck coefficient , V/K)

ρ 電阻率(electrical resistivity , $\Omega\cdot m$)

κ 熱傳導率(thermal conductivity , W/m-K)

T 為絕對溫度(absolute temperature , K)

其中， $\frac{S^2}{\rho}$ 又稱之為功率因子(power factor)，通常熱電材料的實用性都以 ZT 做為依據，因此 ZT 決定了熱電材料的優劣與否。一個良好的熱電材料要有良好的導電性，以減少電阻發熱造成的電功率的損失；低的熱傳導率，容易維持冷端及熱端的溫差；高的 Seebeck 係數，有較好的熱能與電能互換的能力。

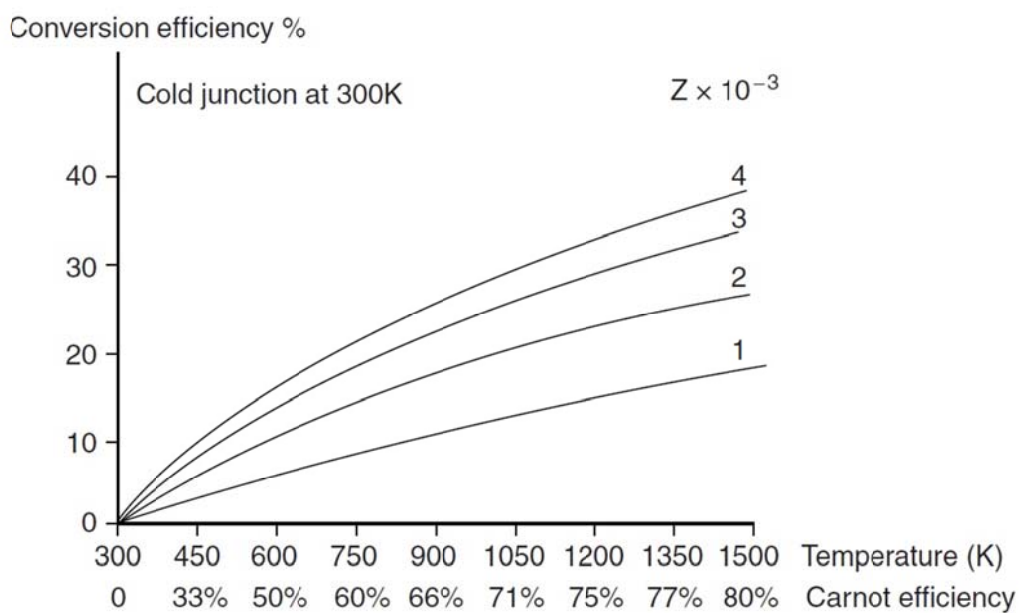


圖 2-2-1 參考文獻[7]

2-3. 熱電材料簡介、分類與應用

從歷史上的研究可得知熱電現象存在於各種材料，惟存在熱電轉換效率的差異而已。在早期由於材料製程技術上的限制，因此只對各種金屬與合金來研究其熱電特性，但是熱電轉換效率依舊還是很低。直到了十九世紀中，發現了半導體化合物具有多變組成及可人為操控等等的物理特性，因而預期半導體材料將有助於改善熱電效率不佳的困境。由於熱電材料的熱電轉換效率與當時的環境溫度有關，而 ZT value 與熱電轉換效率成正比，因此目前電熱材料的選擇可依其運作溫度分為三類，其 ZT 隨溫度的變化如圖

- 一. 碲化鉍 (Bismuth Telluride) 及其合金: 這是時下被廣為使用於熱電致冷器的材料，其最佳運作溫度約低於 280°C 。
- 二. 碲化鉛 (Lead Telluride) 及其合金: 這是時下被廣為使用於熱電產生器的材料，其最佳運作溫度大約為 400°C 。
- 三. 矽鍺合金 (Silicon Germanium): 此材料亦常應用於熱電產生器，其最佳運作溫度大約為 900°C 。

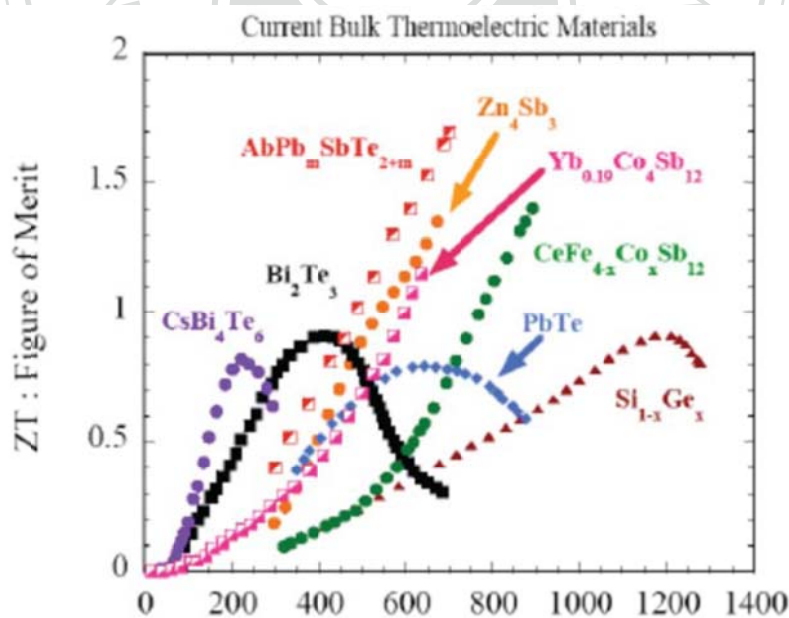


圖 2-3-1 參考文獻[7]

欲提昇熱電材料 ZT 的方式一般有兩種，一種為提升其功率因子(Power Factor = $\frac{S^2}{\rho}$)，另一種為降低熱傳導係數(κ)。其中會影響功率因子的物理機制包括散射參數(Scattering Parameter)，能態密度(Density of State)，載子移動度(Mobility)及費米能階(Fermi Level)等四個項目。前面三項一般被認為是材料的本質，通常只能藉由製造更好更純的樣品來改進，或著是找尋新的合成物。然而實驗上能控制功率因子的物理量即是藉由改變摻雜的比例與濃度(Doping Concentration)調整費米能階(Fermi Level) 試著達到最大的 $\frac{S^2}{\rho}$ 值。熱電材料熱傳導係數 κ 包含了晶格熱傳導係數(κ_L) 以及電子熱傳導係數 (κ_e)，即 $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ 。因為熱電材料之熱傳導大部份是透過聲子 (Phonons)來傳遞，因此理論上發現 κ_L 正比於樣品定容比熱，聲速及平均自由徑 (Mean Free Path)等三個物理量。因此前二個物理量為是材料的本質無法改變，但是平均自由徑卻可隨材料中雜質或晶界(Grain Boundaries)的多寡而改變。由於奈米結構的塊材具有奈米層級或部份奈米層級的微結構，所以當晶粒大小減小到奈米尺寸時就會產生新的界面。此界面上的局部原子排列為短程有序，有異於一般均質晶體的長程有序狀態或是玻璃物質的無序狀態，因此材料的性質不再僅僅由晶格上原子間的作用來決定，而必須考慮界面的貢獻。因此將熱電材料奈米化之後，由於奈米結構晶面的影響將有效的增加聲子在材料中傳遞時的散射機率，因此能有效降低材料本身的熱傳導率，可藉此提升材料的熱電特性。最近研究發現用熱電材料製成之奈米線、薄膜、超晶格、奈米複合材料確實能提升 Seebeck 係數與熱電效率，使得此一困境之突破綻露了一線曙光，亦再次帶動了全球研究熱電材料之熱潮。不論由理論或實驗方面均已證實，具奈米結構之熱電材料要比塊材有更好的熱電性質，故而近年來世界各地正投入大量人力物力於低維度熱電材料的研發上，期待能製造出高 ZT 值的熱電材料以改善能源短缺和全球暖化日益嚴重的問題。

熱電材料其優點如下：

1. 溫度控制可在 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之內
2. 不必使用 CFC's (CFC 被認為會破壞臭氣層)
3. 可回收熱源(廢熱)轉變成電能(節約能源)

雖然其優點眾多，但目前利用熱電材料製成的裝置其效率 ($< 5\%$) 仍遠比傳統冰箱或發電機小。所以若能大幅提升這些熱電材料的效率，將對廣泛用於露營的手提式致冷器，太空應用和半導體晶片冷卻等產生相當重要的影響。

常見的熱電材料應用：

- 行動電源:手錶,行動冰箱
- 汽車領域:座椅加熱/冷卻器....
- 電子元件的散熱:顯示晶片.CPU 的散熱...
- 生醫領域:熱循環器,醫療儀器的冷卻....
- 感應器:溫度/氣體/紅外線感測.....
- 發電:工廠/汽車引擎廢熱回收.....

第三章 Bi₂Te₃ 奈米線的製作、量測及分析

3-1 Bi₂Te₃ 靶材的製作

使用 Alfa Aeser stock # 44077 純度為 99.98 % 的粉末，將粉末倒入一內徑為 10 mm 的石墨的模具，再放入 Spark Plasma Sintering (DR.SINTER SPS-515S) 高溫高壓的系統內。抽真空至 2~6 Pa 後加 50 MPa 的壓力於石墨模具上並通電流使樣品加熱，升溫條件為兩分鐘升至 400 °C，持溫 7 分鐘後以自然的速度降回室溫並取出樣品，即完成了 Bi₂Te₃ 的靶材製作。

註:SPS 高溫加壓系統，其內部 punch 的部分亦為電極，利用通電流加熱樣品使得樣品在某溫度下開始燒結，在石墨模具外有插一支熱電偶(thermocouple)可以隨時透過面板來監控樣品的溫度，而加在模具上的壓力可透過面板來調變。模具選擇石墨的原因是由於石墨導電性好，又可以承受較高的電流密度。



圖 3-1

3-2 Bi₂Te₃ 奈米線的製作

使用市售厚度 525 \pm 25 microns 直徑 100 \pm 0.5 mm 的矽基板(Silicon Test wafer)，晶格方向為(100)。矽基板上方已利用化學沉積法(CVDP)氧化一層厚度約 200 nm 的 SiO₂ 氧化層。以鑽石切割刀將其切割為面積大小約 4 mm² 不等的長方形和正方形，並以丙酮、乙醇、純水(DI water)於超音波震洗機震洗各二十分鐘，之後以高壓氮氣將表面吹乾，避免水漬殘留在矽基板上造成水痕影響鍍膜的品質。將切割好洗淨的矽基板背後沾上銀膠，固定在雷射真空腔體內的樣品座上，接上 AC 交流電線以及熱電偶。再將先前所製作好的 Bi₂Te₃ 靶材放入樣品旋轉台上，調整雷射焦距以及樣品座和靶材之間的距離。就緒後便可抽真空，利用機械幫浦(mechanical pump)和冷凍幫浦(cryo pump) 將其真空度抽至 10⁻⁷ torr。並使用 AC 電流將樣品座控溫至 170~200 °C 以熱電偶觀測其溫度變化，熱處理兩小時後，在雷射出口處通入氮氣(N₂)避免雷射光與空氣中氧氣作用變成臭氧(O₃)。開啟雷射以 150 mJ、10 Hz、靶材與基板之間距離為 8 cm 的條件下鍍 40 mins，形成厚度約 100 nm 的碲化鉍薄膜(Bi₂Te₃ thin film)。

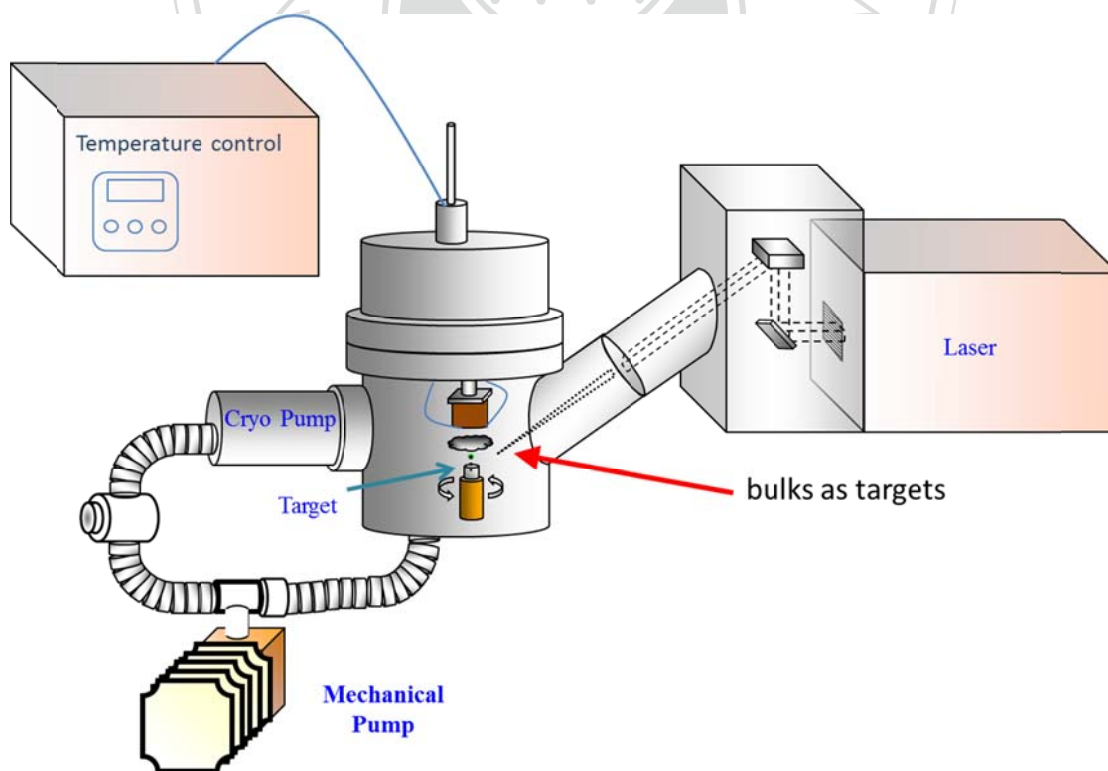


圖 3-2-1 雷射鍍膜示意圖

將鍍好的薄膜取下，放入石英管內以機械幫浦及渦輪抽真空至 10^{-5} torr，用氫氧焱高溫加熱石英塞，使石英管與石英塞密合，便封管完成，石英管將保持真空。而後將石英管放入烤箱內，以溫度 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熱處理(annealing)12-14 days 不等。在加熱的過程當中，由於熱膨脹係數的不同(Bi_2Te_3 $13.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、 SiO_2 $0.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、 Si $2.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)，造成了基板之間的互相推擠，應力的產生。因為加熱使得碲化鉍薄膜(Bi_2Te_3 thin film)的膨脹，但是基板的熱膨脹係數較小，因此限制了薄膜的膨脹，產生了變形。 Bi_2Te_3 薄膜受到一個內壓的應力，於是 Bi_2Te_3 奈米線便自發性的形成，以緩和向內的應力。

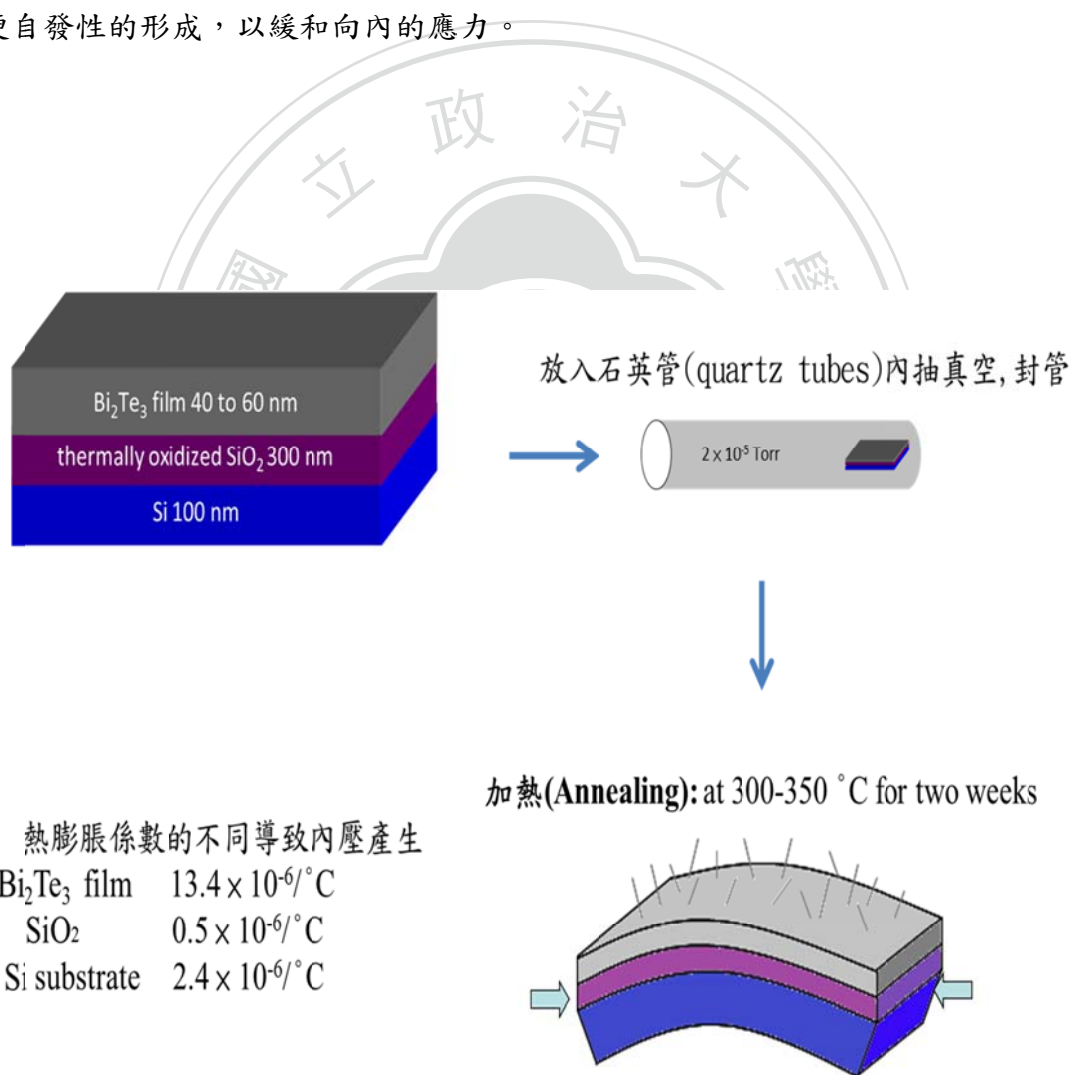


圖 3-2-2

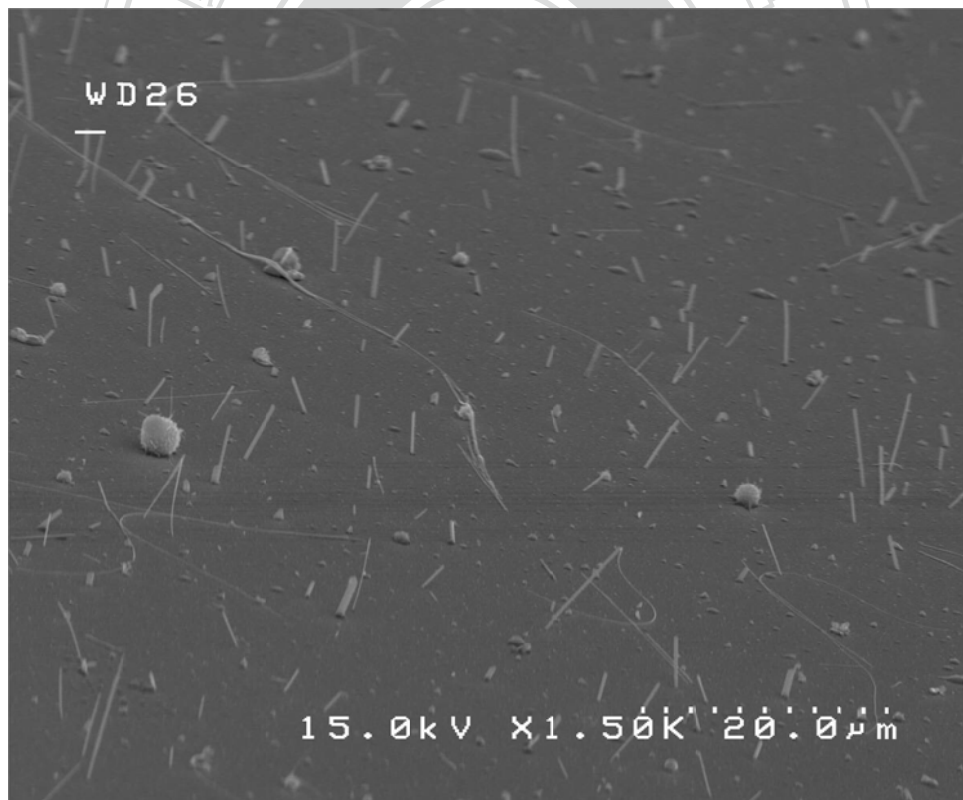
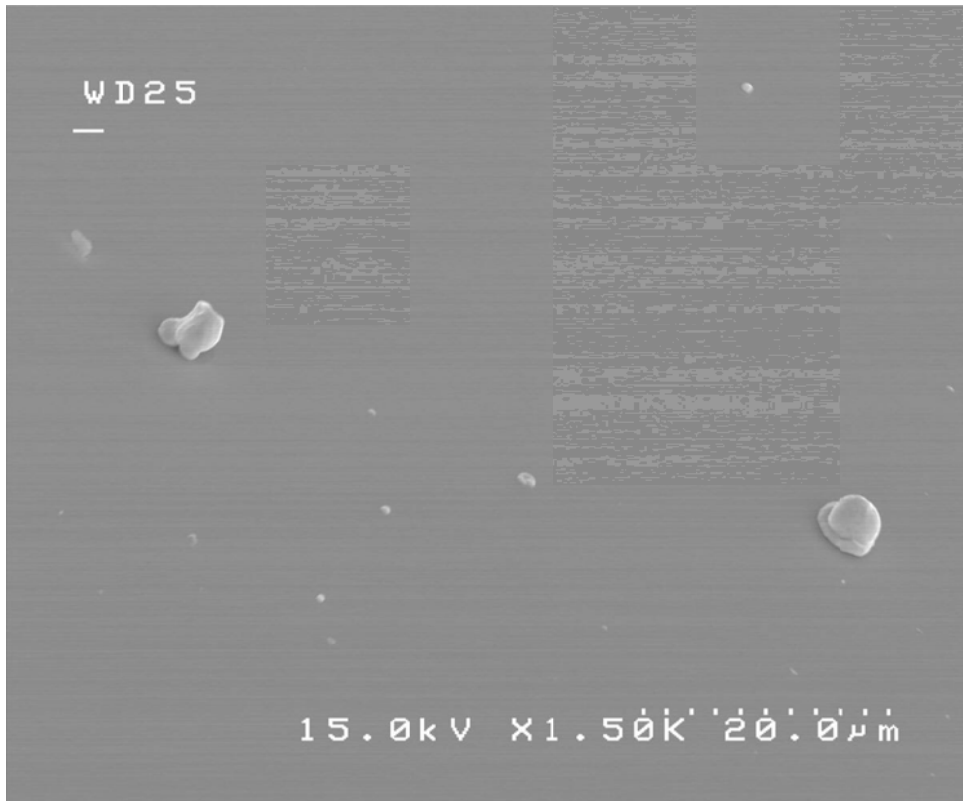


圖 3-2-3

SEM 俯視圖(a)尚未熱處理 (b)熱處理過後

單根準單晶 Bi_2Te_3 奈米線的電阻及 Seebeck 係數的量測準備過程

同樣使用市售厚度 525 ± 25 microns 直徑 100 ± 0.5 mm 的矽基板(Silicon Test wafer)，晶格方向為(100)。以鑽石切割刀將其切割為面積大小約 15 mm^2 的正方形，並以丙酮、異丙醇、純水於超音波震洗機震洗各二十分鐘，以高壓氮氣將表面吹乾。將已長出碲化鉍奈米線的薄膜表面放在已洗淨的矽基板上，輕壓幾下，因為凡德瓦力的緣故，碲化鉍奈米線就會附著在矽基板上。之後進入顯影製程，旋塗上正光阻 S1813 以每秒 4000 轉的高速旋轉 25 秒，以 110°C 的烤盤烘烤 1 分半，得到我們想要的光阻厚度，放入曝光機(Mask Aligner)內選用我們所訂製的光罩，於紅外線顯微鏡下找出碲化鉍奈米線，對準光罩內圖案的中心，使用汞燈曝光，並浸泡顯影液 MF-319 顯影，便可得到我們所要的外圍大電極圖案。而後利用熱蒸鍍(Evaporator)，鍍上鉻(Cr)10 nm、金(Au)50 nm，移除光阻(leave off)後大電極便完成。

用來連接碲化鉍奈米線的小電極，則是旋塗正光阻 PMMA6A，同樣以轉速 4000 的高速旋轉 25 秒，再以 135°C 的烤盤烘烤 10 分鐘，得到我們預期的光阻厚度，便可放入電子束曝光系統(E-Beam writer)，以電子束曝光寫電極。之後利用 MIPA 顯影液顯影，異丙醇和純水清洗，用反應式離子蝕刻機(RIE)進行蝕刻，清除殘餘的光阻以及可能的氧化物。再一次使用熱蒸鍍，鍍上鉻(Cr)10 nm、金(Au)200~300 nm，移除光阻後，準備量測的顯影製程便結束。

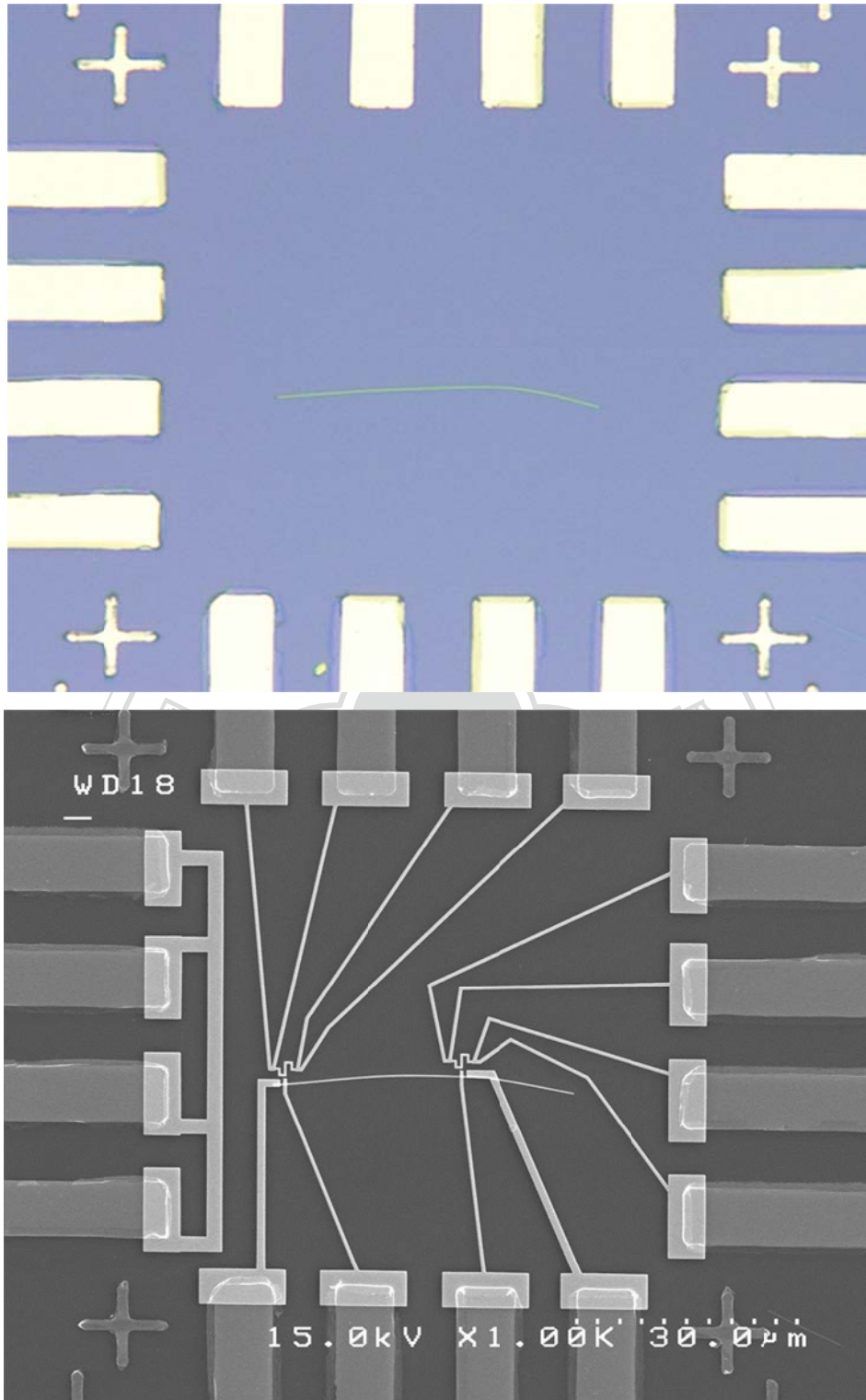


圖 3-2-4

(a) 圖為以曝光機曝光後蒸鍍外側大電極

(b) 圖為電子束曝光系統曝光後蒸鍍小電極

3-3Bi₂Te₃ 奈米線的量測

3-3-1 電阻量測

電阻的量測，使用四點量測，如圖 3-2-4 連接在奈米線的外側的兩端，為電流源於量測時通交流電流(AC Current)0.2 μ A、頻率，7.1 Hz，連接在奈米線的內側的兩端則用來量測樣品的電壓，利用鎖相放大器(lock-in amplifier)讀取放大量測電壓的交流訊號之頻率以及樣品的電壓差。經由計算 $R=\Delta V/I$ 便可得到樣品的電阻，由於讀值為電壓的峰值，因此在除以 $\sqrt{2}$ 得到電壓差方均根。

3-3-2 Seebeck 係數量測

Seebeck 的量測，利用靠近奈米線的加熱源(heater)和熱電偶來建立溫差和量測溫度。首先確認樣品座的溫度平衡，之後通電流到加熱源，使得奈米線的兩端存在一溫度梯度，以熱電偶來確認其溫度變化，建立 0.2 K、0.6 K、0.8 K、1 K 的溫差，同時量測其電壓和溫度的變化做圖，及可得到斜率為 Seebeck 係數的圖。

3-3-3 熱傳導量測 (Self-heating 3 ω method)

熱傳導 3 ω 量測要求樣品本身必須為導體，電阻與溫度要有一相依性。並且使用樣品本身做為加熱源以及溫度計，輸入交流電流訊號 $I_0\sin\omega t$ 到樣品上，產生頻率為 2ω 的溫度變化(temperature fluctuation)，以及與它相應的 2ω 的電阻變化(resistance fluctuation)，進一步會導致樣品產生頻率 3ω 的電壓變化(voltage fluctuation)。此熱傳導 3 ω 量測方法的優點是能同時量測一維奈米線的電導率、熱傳導係數以及比熱。由於穩定態熱流量測方法要知道流經奈米線之熱流和量測奈米線兩端溫度十歐姆接觸電阻的問題，是會造成實驗誤差的主要因素，所以熱傳導 3 ω 量測方法比較起來更為方便和精準。四點量測外部兩端輸入 AC 電流到奈米線上中間兩端量測電壓訊號，電壓端之間的樣品為騰空不讓它與基板接觸，才能使通入電流時產生自我加熱效應，造成奈米線兩端與中間具有明顯的溫度差。為了具備明顯的溫度梯度，必須使用熱傳導很好的材料來當電壓端。並且了避免熱對流和熱輻射到週圍環境，必須在高真空下量測。當樣品輸入一 AC $I_0\sin(\omega t)$ 通過時，樣品上所產生的熱以及擴散方式可通過一偏微分方程表示：

$$\rho C_p \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) - k \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) = \frac{I_0^2 \sin^2 \omega t}{LS} (R + R' T(x, t) - T_0)$$

其中 k 、 C_p 、 ρ 、 R 、 L 、 S 分別為樣品於溫度 T_0 基板上的熱傳導係數、比熱、電阻、質量密度、長度以及截面積。

令 $\Delta(x, t) = T(x, t) - T_0$ 則上式可改寫為

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta(x, t) - \alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Delta(x, t) - c \sin^2 \omega t \cdot \Delta(x, t) = b \sin^2 \omega t$$

其中為熱擴散係數 $\alpha = k / \rho C_p$ 、 $b = I_0^2 R / \rho C_p L S$ 、 $c = I_0^2 R' / \rho C_p L S$

樣品上溫度分布遵守下式

$$T(x, t) - T_0 = \Delta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^n]}{2n^3} \times \sin \frac{n\pi x}{L} \left[1 - \frac{\sin(2\omega t + \varphi_n)}{\sqrt{1 + \cot^2 \varphi_n}} \right]$$

其中 $\cot \varphi_n = 2 \frac{\omega \gamma}{n^2}$ 而 $\Delta_0 = \frac{2\gamma b}{\pi} = \frac{2I_0^2 R L}{\pi k S}$ 為樣品中心最大溫度只與熱傳導係數有關

解偏微分方程時，電阻的函數可寫為

$$\delta R = R' \Delta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^n]}{2\pi n^4} \times \left[1 - \frac{\sin(2\omega t + \varphi_n)}{\sqrt{1 + \cot^2 \varphi_n}} \right]$$

總電阻 $R + \delta R$ ，電流 $I_0 \sin(\omega t)$ 於是樣品兩端電壓差包含了 3ω 因子 $V_{3\omega}(t)$ 。只有取 $n=1$ ，在低頻區間電壓的 3ω 項可寫為

$$V_{3\omega}(t) = \frac{2I_0^3 L R R'}{\pi^4 k S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \sin(3\omega t - \varphi)$$

$V_{3\omega}(t)$ 的方均根植為 $V_{3\omega} \approx \frac{4I^3 L R R'}{\pi^4 k S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}}$

式中將 I 表為 $I_0 \sin(\omega t)$ 的方均根值，其中 k 與 γ 分別表示熱傳導係數(thermal conductivity)以及熱時間常數(thermal time constant)。

比熱可依 $C_p = \frac{\pi^2 \gamma k}{\rho L^2}$ 計算。

第四章 Bi₂Te₃ 薄膜的製作、量測與分析

4-1 分子束磊晶法(Molecular beam epitaxy)系統之原理

分子束磊晶成長法是在超高真空(10^{-9} torr)系統中進行，適當地控制晶膜元素的蒸氣壓使之撞擊在加熱的基板上產生吸附及反應。是由 20 世紀中的 J.R Arthur 和 A.Y Cho 首先發展出一種歸類於物理氣象磊晶方法(PVD)，與一般常見的化學氣象磊晶(CVD)之間所不同的重點是分別以物理及化學的方式，將磊晶核種傳遞至基板表面進行成長。整個反應過程均在一超高真空腔體中進行，將一或多種原素的熱分子束傳遞至加熱的單晶基板上進行磊晶沉積反應。在超高真空(內壓 $<10^{-10}$ torr)環境下，加熱(對於 cell 的控溫精密掌握)材料源蒸鍍其分子，氣體分子在成長腔體內的平均自由路徑大於蒸鍍源至基板之間的距離，因此可視為使蒸鍍物質以分子束依直線行走而直接到達基板進行磊晶成長。

採用分子束磊晶成長技術來成長具有下列之優點

- (1) 藉由超高真空之技術，可減少附著在基板表面的雜質數目，使基板表面盡可能不受汙染。
- (2) 可以選擇基板的成長溫度高或低並且穩定及均勻。
- (3) 蒸鍍源的供應具有穩定及快速開關控制，可嚴格控制組成和雜質濃度，因此可製造出具有陡峭變化的參雜濃度和組成比的元件。
- (4) 可以精準控制薄膜的厚度，成長速率每秒可低於 $0.1\sim 1 \text{ \AA}$ ，遠低於其他磊晶技術。
- (5) 重製性高。
- (6) 易於調變出不同組成的薄膜。

缺點為

- (1) 過程複雜，且成本高。
- (2) 成長過程太慢，沒辦法大量生產。
- (3) 均勻度難掌握。

4-2 分子束磊晶系統結構

此系統包含成長腔體(growth chamber)，基版升降載台(manipulator)，操作面板(controlling racks)，蒸鍍源瓶(effusion cell) 以及緩衝腔體(load lock chamber)。

(1) 成長腔(growth chamber)和緩衝腔(load lock chamber)

兩個腔體以機械幫浦(mechanical pump)和渦輪分子幫浦(turbo molecular pump)抽氣後真空度可達 10^{-7} torr，腔體中間以閥門(gate valve)隔開，在成長腔體經烘烤(baking)後，待冷卻後再打開冷凍幫浦(cryo pump)可以使其真空度達到 10^{-9} 。成長腔體將一直維持在超高真空的狀態下，當樣品放入緩衝腔體經過分子幫浦抽氣後，真空度達 $2-5 \times 10^{-7}$ torr 時，再打開閥門以傳送棒(transfer rod)送入成長腔體中，避免放置樣品時受到不必要的汙染。

(2) 基版升降載台 (manipulator)

以不鏽鋼製成，用來固定，移動和加熱樣品座。利用直流電(DC power supply 0 ~ 30 mA) 供給加熱器來改變樣品座溫度，其最高加熱溫度可達 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。並用 WRe 5-26 熱電偶(thermo-couple)來量測溫度。可動範圍 $x:\pm 10\text{ mm}$, $y:\pm 10\text{ mm}$, $z:\pm 20\text{ mm}$, tilt : $\pm 3^{\circ}$, Rotation : $\pm 90^{\circ}$ 。

(3) 樣品座 (substrate holder)

大小為寬 33 mm×長 42 mm×高 2 mm 的長方形，使用無氧銅製成，可固定在傳送棒(transfer rod)上，送至基版升降載台上。

(4) 蒸鍍源瓶(Effusion cell)

放置於蒸鍍源瓶的坩堝(crucible)有兩個，一個是內坩堝，材料為氧化鋁 (Al_2O_3)，用來放置塊材，另一個是外坩堝，材料為精密陶瓷，兩種坩堝皆以鉬線 (Ta wire)做為加熱電阻線，再於坩堝外圍包覆鉬箔 (Ta Foil)以阻隔熱源往外擴散，以維持坩堝之溫度恆定。為了防止蒸鍍源間的相互熱干擾，將所有的蒸鍍瓶都放置在獨立的冷水阱(cold trap)中。

蒸鍍源流量之控制，利用溫控計監控和加熱改變蒸鍍源的溫度，控制分子束流量強度維持在定值。

理想的蒸鍍源瓶(Effusion cell)分子束流量的強度公式

$$J = \frac{A P}{\pi L^2 (2 \pi m k T)^{1/2}} \cos \theta$$

A= 蒸鍍源瓶的孔洞大小

P= 蒸鍍源瓶內的平衡蒸氣壓

L= 蒸鍍源瓶的頂端到基板的距離

m= 蒸鍍源瓶內材料的原子量

k= 波茲曼常數

T= 蒸鍍源瓶的溫度

θ = 蒸鍍源瓶中心線與基板的平面法線夾角

此分子束磊晶系統共可裝置六組蒸鍍源，目前已裝置三組蒸鍍源：Bi, Te, Sb
容量各 16c.c. 熱偶極使用 K 型，所有源瓶溫度皆可控制在目標正負 0.5 度 C 內

(5) 氣動遮版 (shutter)

控制各源瓶以及樣品之遮版皆由不鏽鋼製成，由手動控制，可完全關閉或完全打開蒸鍍源。

(6) 膜厚計(film thickness gauge)

使用膜厚計來偵測比對蒸鍍源分子束的流量，在每次成長薄膜之前，紀錄量測各個蒸鍍源之流量比，以藉此調配薄膜的比例。

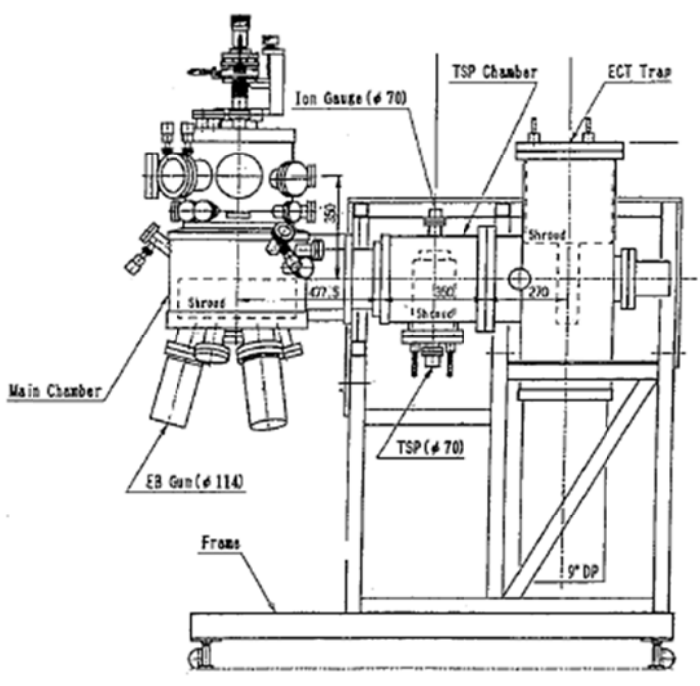
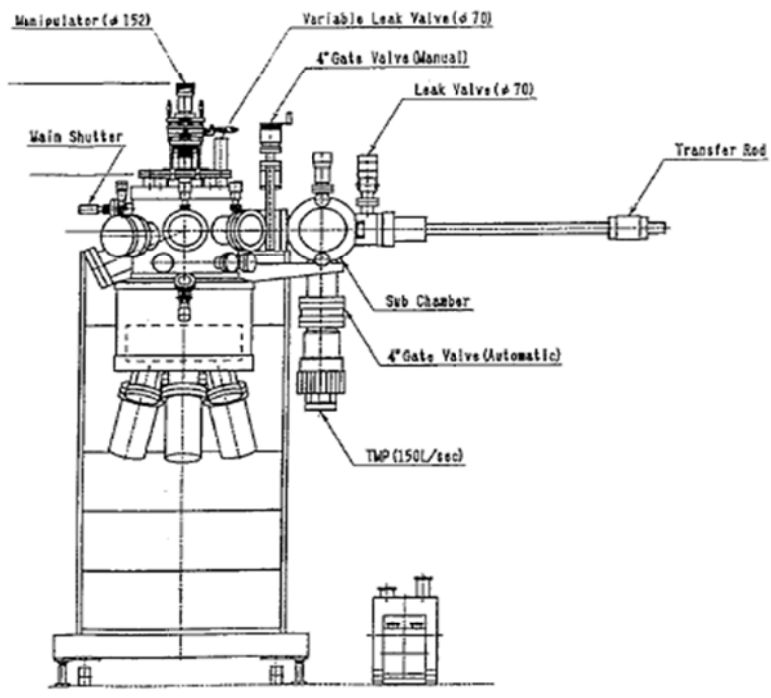


圖 4-2 分子束磊晶系統構造

4-3 分子束磊晶成長 Bi_2Te_3 薄膜之步驟

4-3-1 蒸鍍源處理

分子束磊晶系統要求達到超高真空，所以我們使用 Bi(3N)、及 Te(4N)的純度做為蒸鍍源，以防止其他雜質的污染。在放入新的蒸鍍源材料後，必須將蒸鍍源熔化及釋氣(outgasing)，在真空下，慢慢的加熱蒸鍍源瓶，觀察成長腔內的真空值變化，當真空度開始變差時，代表塊材開始釋氣，比塊材熔點低的材料都將釋放出來，並且觀察膜厚計，當膜厚計開始產生讀數時，代表以達到材料的蒸氣壓，塊材已經熔解，此時便可以開始降溫，塊材將會形成圓錐狀，緊密的填滿於坩堝中，便可均勻的受熱，穩定的控制其鍍率。

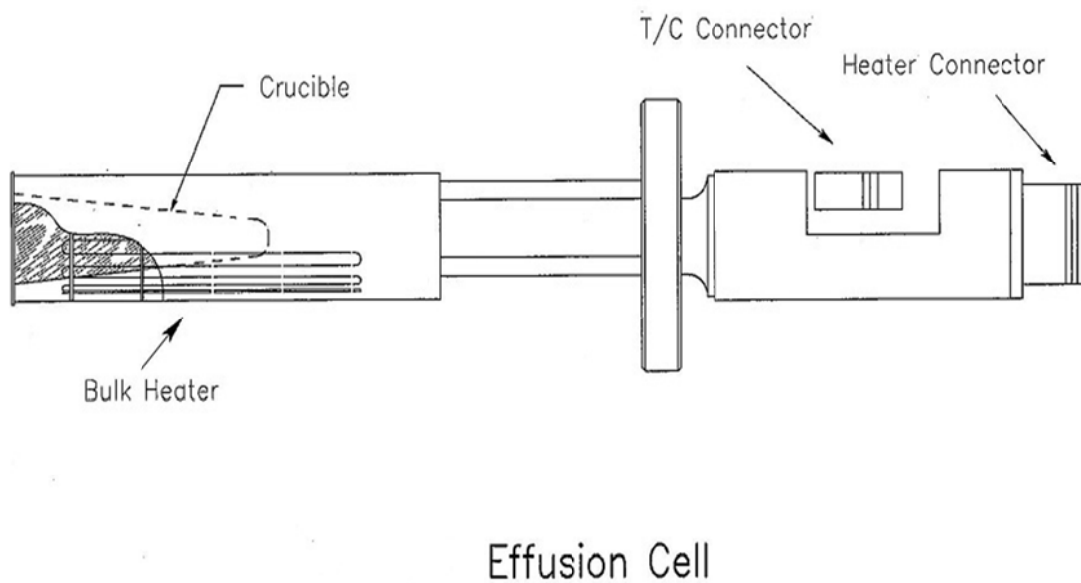


圖 4-3-1 蒸鍍源瓶構造圖

4-3-2 成長前基板處理步驟

使用厚度 0.12~0.17 mm 的薄玻璃來成長薄膜，在放入緩衝腔前，須先經過以下過程處理：

- (1) 丙酮(acetone) 超音波震洗 15 分鐘，去除極性有機污染物(polar organic)
- (2) 乙醇(Alcoholic) 超音波震洗 15 分鐘，去除水分
- (3) 去離子水(DI water) 超音波震洗 15 分鐘

以上步驟重複兩次

最後以氮氣吹乾,並使用無氧銅製成的螺絲將玻璃固定在樣品座上，放入緩衝腔體內抽真空

4-3-3 Bi₂Te₃ 薄膜成長的步驟

- (1) 打開液態氮使其通過蒸鍍源瓶以及腔體，維持腔體的超高真空以及避免蒸鍍源瓶之間的熱干擾。
- (2) 將 Bi(鉍) 和 Te(碲)的蒸鍍源瓶升溫，先預熱至比預定的蒸鍍溫度高 20 °C，維持 20 分鐘，後降至預定溫度來量測分別的流量，利用膜厚計的讀數調配薄膜的比例，以達到所要的陡峭變化。
- (3) 基板 and 樣品座升溫，使用電源供應器供給 2.5 安培左右的 DC 直流電，手動控制溫度維持在 130 °C 上下。
- (4) 當樣品座達到目標溫度時，停留半小時 annealing，以確保樣品均勻受熱。
- (5) 操作面板打開在樣品下方的主要擋板(Main shutter)，並打開蒸鍍源瓶的遮版便開始成長薄膜，耗時 2 - 4 個小時。
- (6) 當蒸鍍完畢後，關閉所有擋版，將樣品座和蒸鍍源瓶降溫，打開成長腔體和緩衝腔體中間的閥門，用傳送棒(transfer rod)將樣品送至緩衝腔內。
- (7) 樣品在緩衝腔內降溫兩小時後，打開氮氣使緩衝腔破真空，即可取出樣品。

4-4 量測儀器

(1) X 光繞射儀(X-Ray Diffraction)

當薄膜製作完成之後，必須要以 X 光繞射儀(XRD)確定其薄膜裡的成分，確保在沒有其他元素摻雜在樣品裡，以及其組成的晶格是否正確。

依據布拉格繞射定律(Bragg's law):

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

d 為晶面間距、 λ 為入射光的波長、 θ 為繞射角

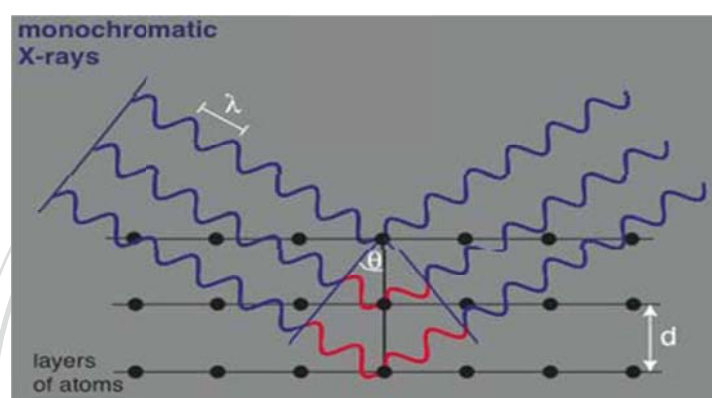


圖 4-4-1 X 光繞射示意圖

所以當入射光的光程差相差 $2d\sin\theta$ 時，則反射光就會產生建設性干涉。當特定波長的入射光入射至不同結構的樣品，則會產生不同的特徵光譜，因此利用特徵光譜來跟這個材料的 database 來做分析，以確定薄膜的結構和成分。本實驗所用的是飛利浦公司的 X 光繞射儀，其 X 光的產生是利用高電壓加速電子撞擊銅靶，使銅原子裡的內層 1s 軌域的電子受到激發，而外層 2p 及 3p 軌域的電子會躍遷到 1s 軌域，其軌域間的能量差會以光的形式釋放出來。而銅靶所釋放出的特徵光譜有： $K\alpha_1(\lambda=1.54051 \text{ \AA})$ 、 $K\alpha_2(\lambda=1.54433 \text{ \AA})$ 、 $K\beta(\lambda=1.3922 \text{ \AA})$ ，而主要是利用 $K\alpha_1$ 的光線，由於 $K\alpha_1$ 的強度最大，用鎳片來消除 $K\beta$ 的貢獻，而 $K\alpha_2$ 的貢獻是由 X-ray 分析軟體(Highscore)來消去，因此最後只得到 $K\alpha_1$ 的特徵波長。本實驗的繞射角 2θ ： $15^\circ\sim 50^\circ$ 。

(2) 電子掃描式顯微鏡(scanning electron microscope)

為了瞭解薄膜上的顆粒大小，利用電子掃描式顯微鏡(SEM)來觀察其表面的

粗糙程度。是使用高能量的電子束掃描樣品來成像，利用電子與原子產生反應得到訊號，藉此得知樣品的組成與特性，因此樣品本身須為導體，影像才會清晰。

(3) Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (E-DAX)

EDX 原理為入射電子束與物質作用，激發元素內層的電子而外層電子會產生特徵光譜(如 K 層電子被激發，L 層電子便躍遷，躍遷過程會放出 $K\alpha$ 射線)由於特徵光譜與原子序有關，因此透過檢測器我們可以得知 Bi_2Te_3 薄膜所含的元素成分以及比例。

(4) 原子力顯微鏡(atomic force microscope)

原子力顯微鏡 (AFM) 屬於掃描探針顯微技術 (SPM) 的一支，此類顯微技術都是利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等等，然後使用一個具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面做左右前後掃描 (或樣品做掃描)，並利用此掃描器的垂直微調能力及迴饋電路，讓探針與樣品間的交互作用在掃描過程中維持固定，此時兩者距離在數至數百 \AA (10^{-10} m) 之間，而只要記錄掃描面上每點的垂直微調距離，便能得到樣品表面的等交互作用圖像，這些資料便可用來推導出樣品表面特性。系統主要結構可分為探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路及電腦控制系統五大部分，距離控制方式為光束偏折技術，光係由二極體雷射產生出來後，聚焦在鍍有金屬薄膜的探針尖端背面，然後光束被反射至四象限光電二極體，在經過放大電路轉成電壓訊號後，垂直部份的兩個電壓訊號相減得到差分訊號，當電腦控制 x、y 軸驅動器使樣品掃描時，探針會上下偏移，差分訊號也跟著改變，因此迴饋電路便控制 z 軸驅動器調整探針與樣品距離，此距離微調或其他訊號送入電腦中，記錄成為 X、Y 的函數，便是其影像。在實驗中利用來檢測膜厚是否與預測相符，藉此計算出電阻率。

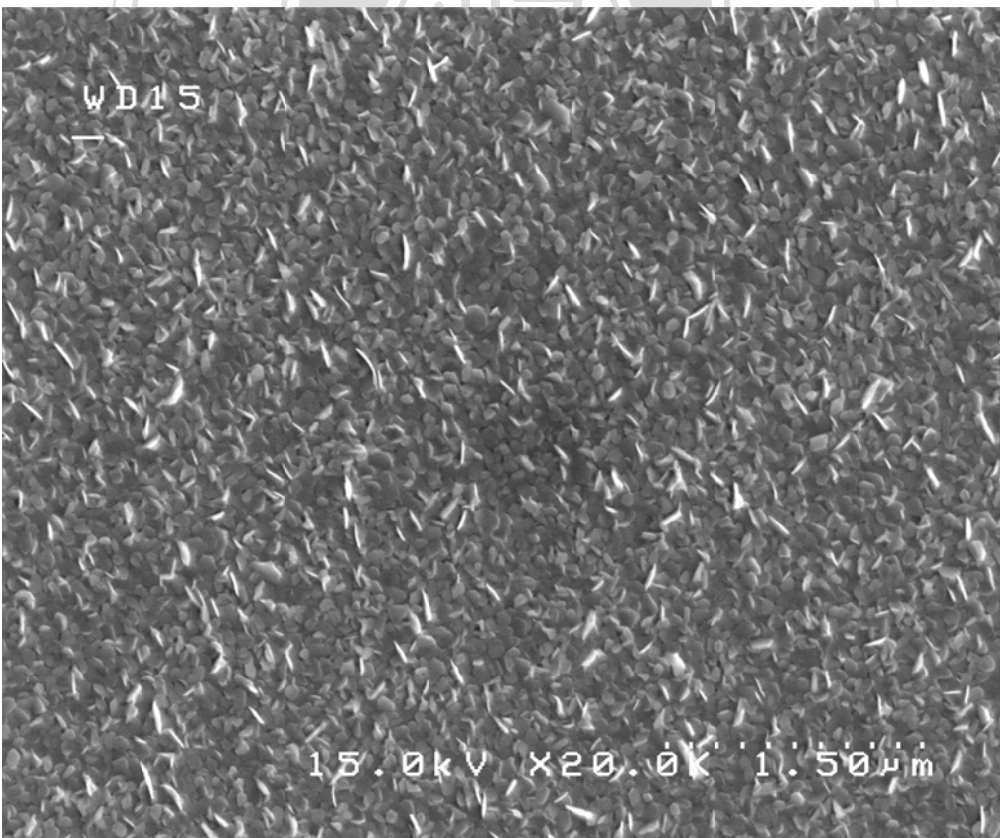
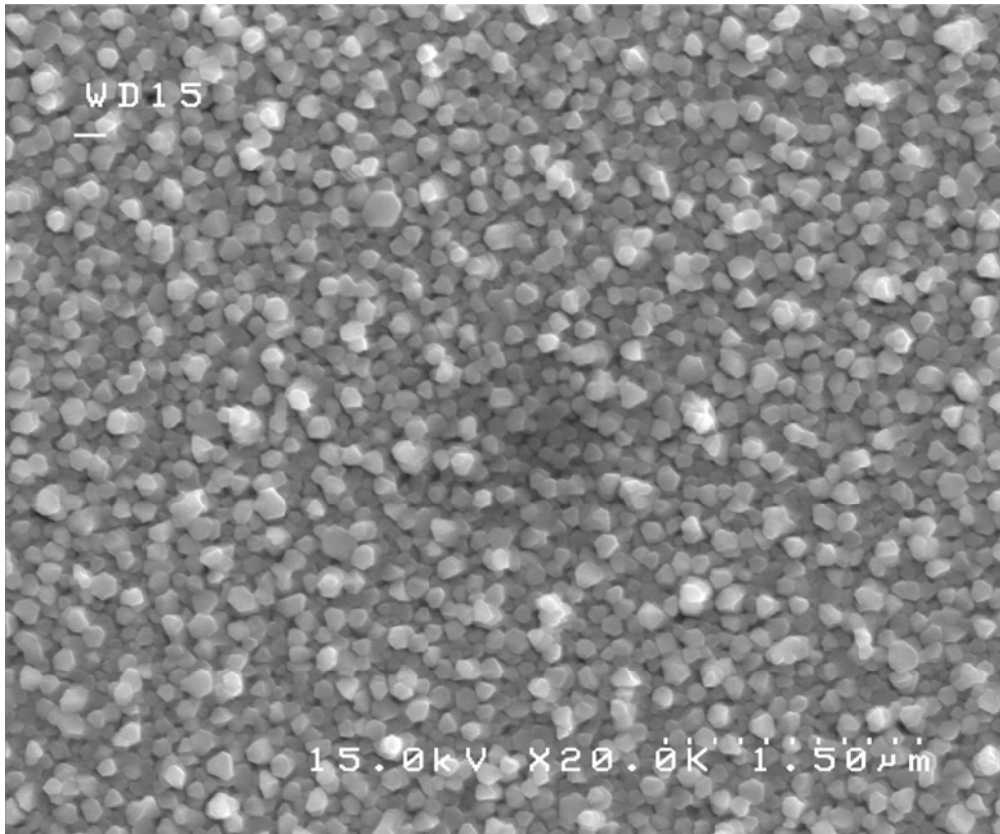


圖 4-4-2 SEM 圖：不同的鍍率以及比例，所形成表面的顆粒就不相同

Spectrum processing :
 No peaks omitted
 Processing option : All elements analyzed
 (Normalised)
 Number of iterations = 2
 Standard :
 Te HgTe 1-Jun-1999 12:00 AM
 Bi Bi 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Te L	52.09	64.04
Bi M	47.91	35.96
Totals	100.00	

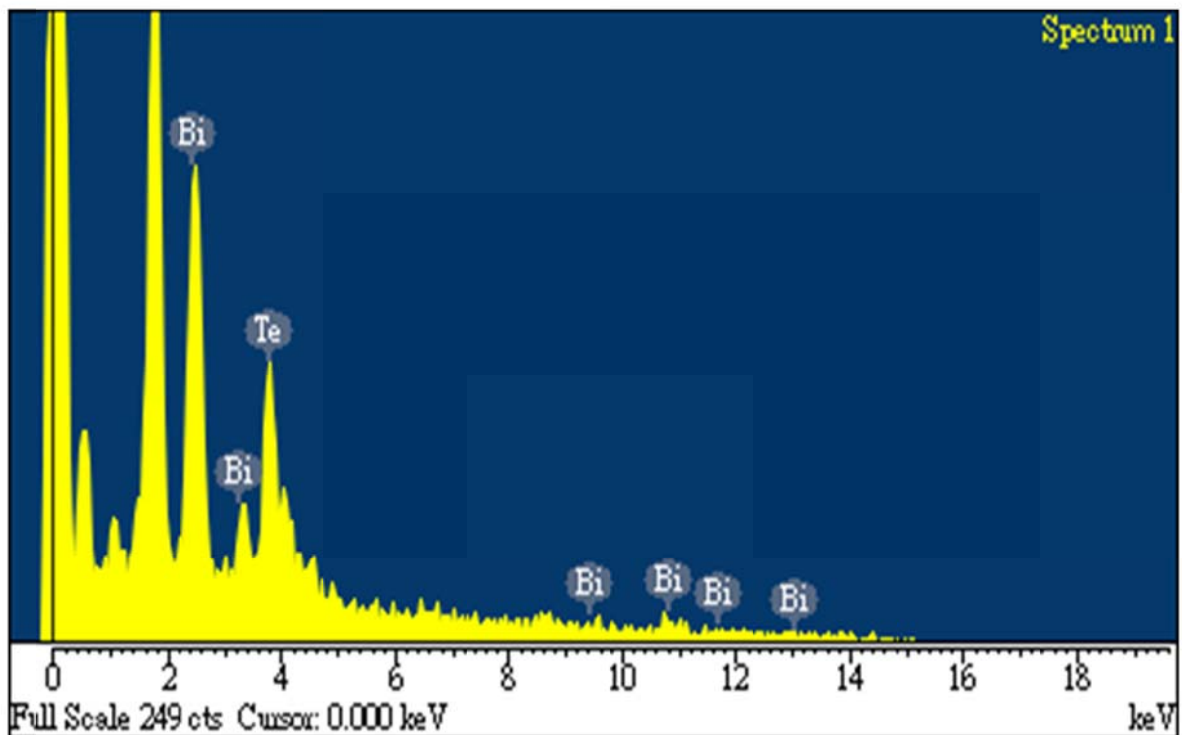
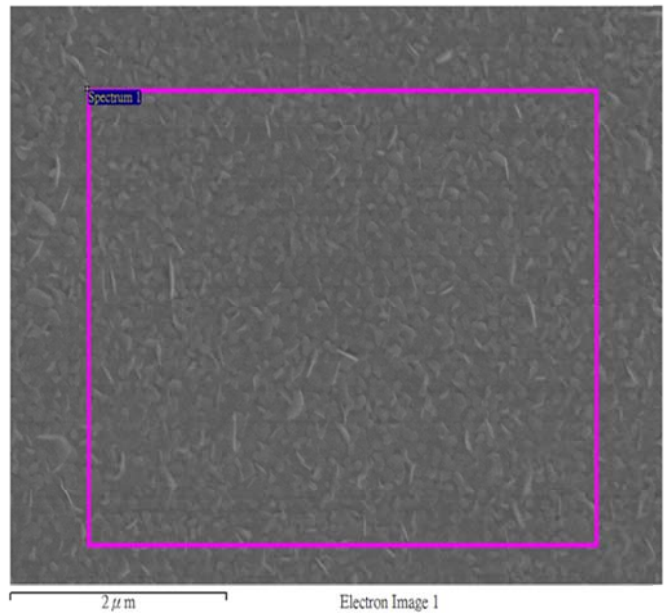


圖 4-4-3 E-DAX 圖 :用來分析 Te 的含量比

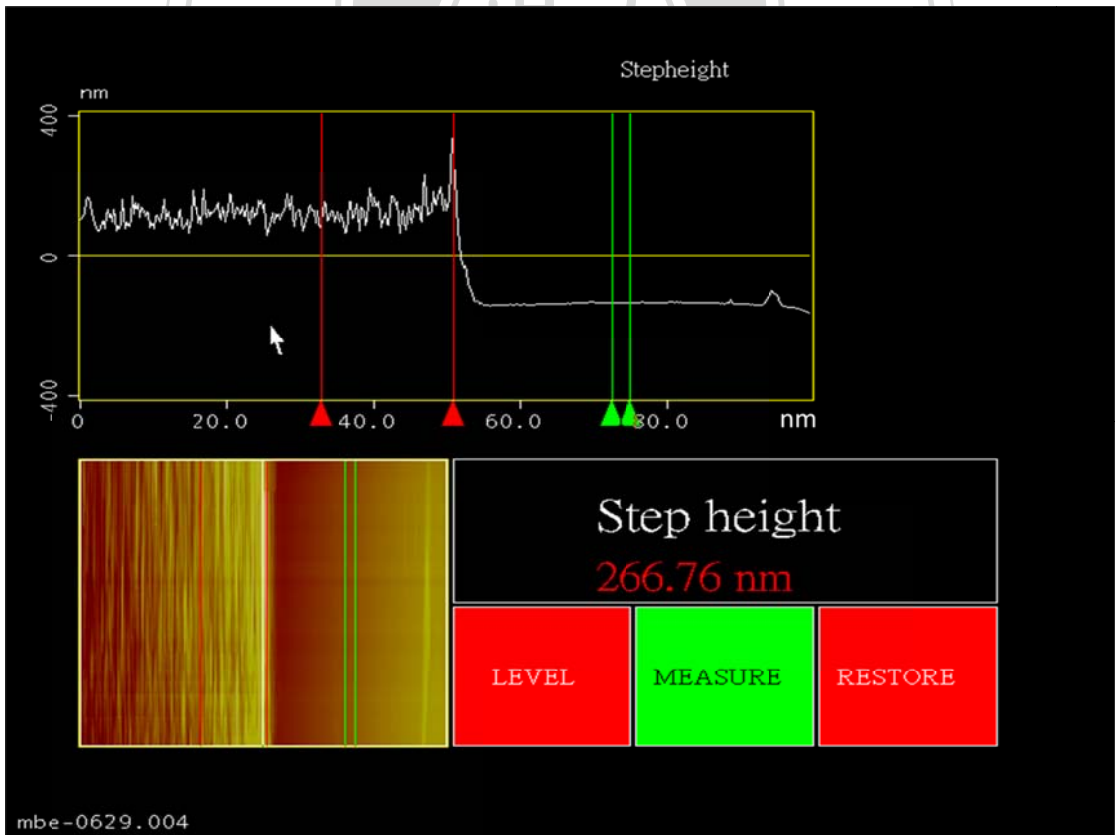
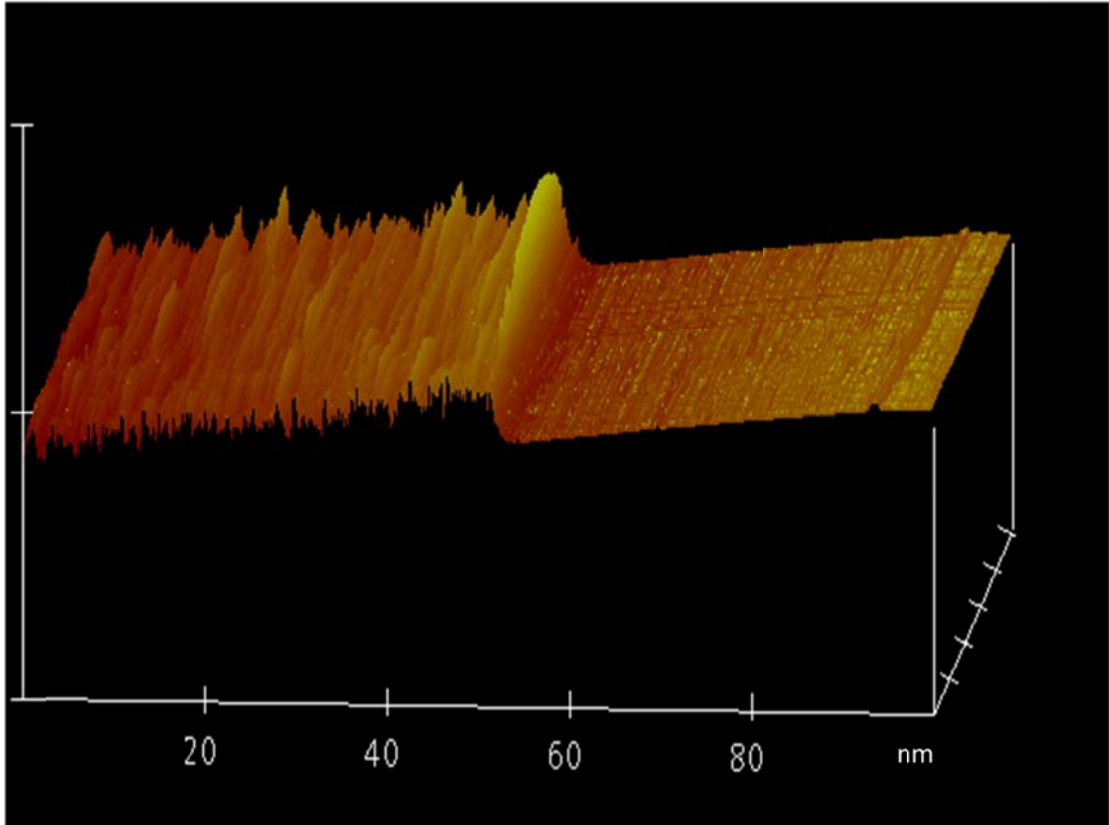


圖 4-4-4 AFM 圖：可得出膜厚，並計算出電阻率

4-5 Bi₂Te₃ 薄膜的電阻、Seebeck 係數量測

Seebeck 係數與電阻的量測，利用自製熱電偶(thermocouple)來量測。首先確認樣品座的溫度平衡，之後通電流到薄膜利用熱電偶量測電阻。之後使用 heater 建立 0.2 K、0.6 K、0.8 K、1 K 的溫差，以熱電偶來確認其溫度變化，同時量測其電壓和溫度的變化做圖，就可得到斜率為 Seebeck 係數的圖。

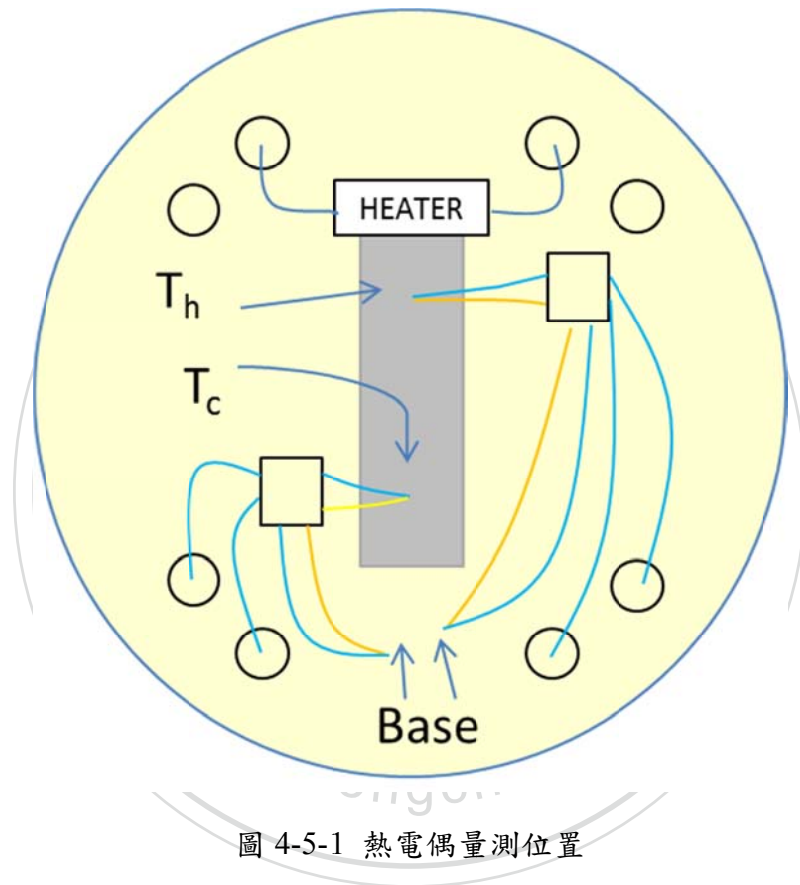


圖 4-5-1 熱電偶量測位置

靠近 heater 端的熱電偶為 T_h ，靠近 base 的熱電偶為 T_c 。

第五章 Bi₂Te₃ 奈米線和薄膜的數據分析與討論

5-1 Bi₂Te₃ 奈米線 TEM 的分析

使用 Gatan Digital Micrograph 軟體所拍攝的電子繞射圖可用軟體直接計算繞射點所對應的 d-spacing 以及強度找到奈米線結構的詳細資訊，模擬電子繞射所需數據，得到每一繞射點所對應的(h,k,l)。

單根準 Bi₂Te₃ 奈米線結構為 Rhombohedral

Reference code: 01-089-4302

Space group: (R $\bar{3}m$)

Space group number:166

a(Å): 4.3852

b(Å): 4.3852

c(Å): 30.4830

Alpha(°):90.00

Beta(°):90.00

Gamma(°):120.00

表 5-1 元素原子位置

Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck
Bi	0.000	0.000	0.399	0.500	1.000	6c
Te	0.000	0.000	0.208	0.500	1.000	6c
Te	0.000	0.000	0.000	0.500	1.000	3a

參數為用 TEM 模擬軟體為 CaRIne v3.1 所模擬電子繞射

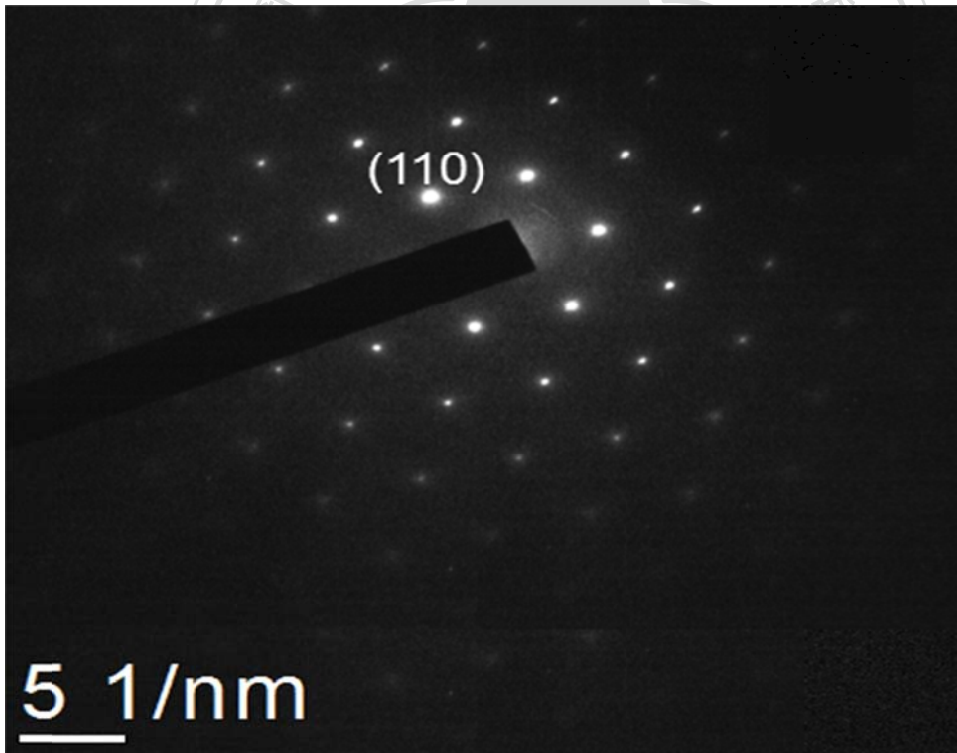
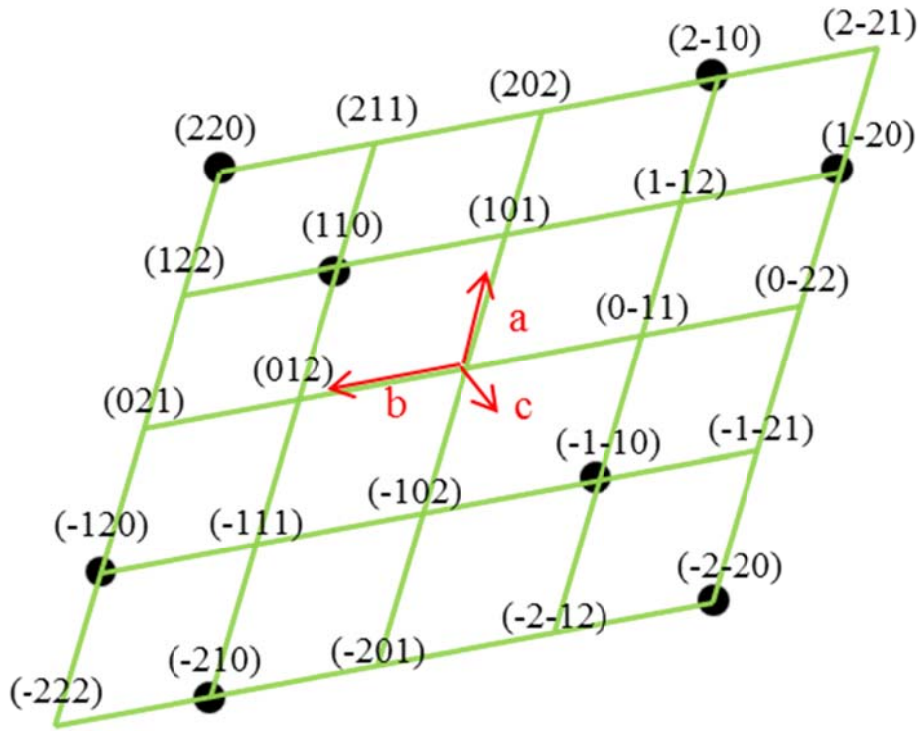


圖 5-1-1(a)模擬電子繞射結果(b)實際電子繞射結果

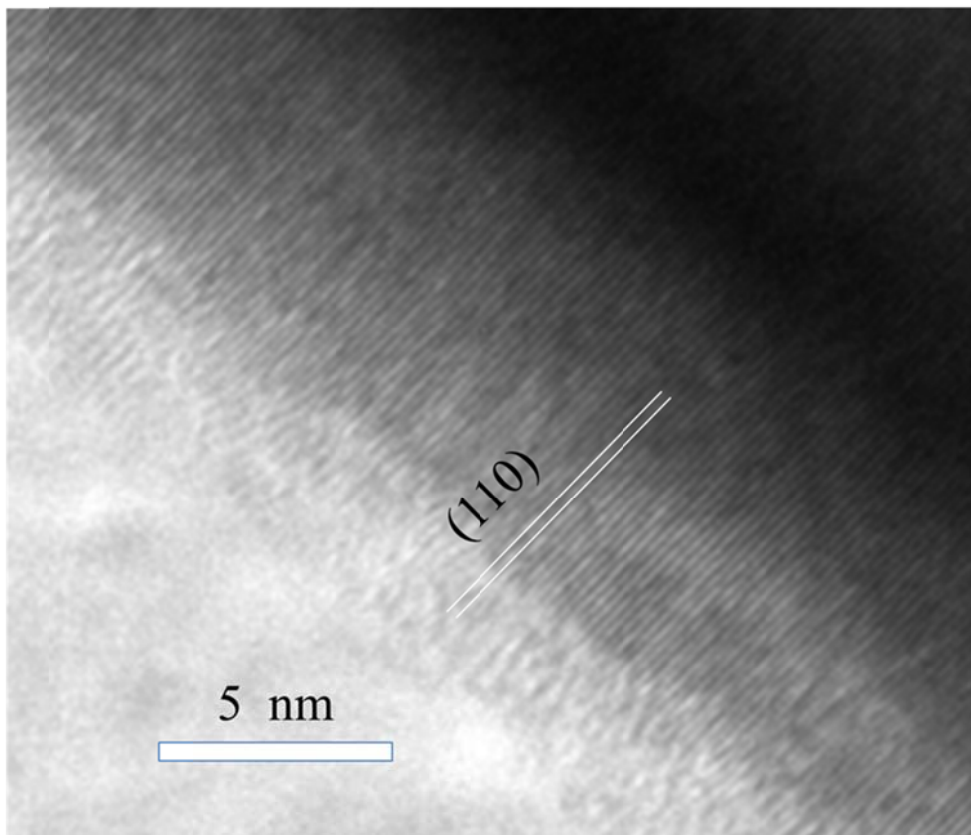
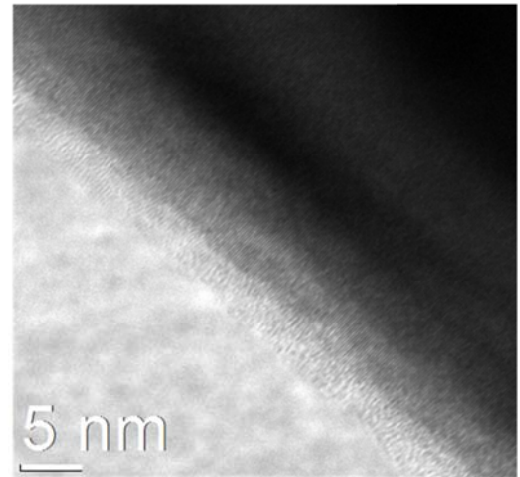
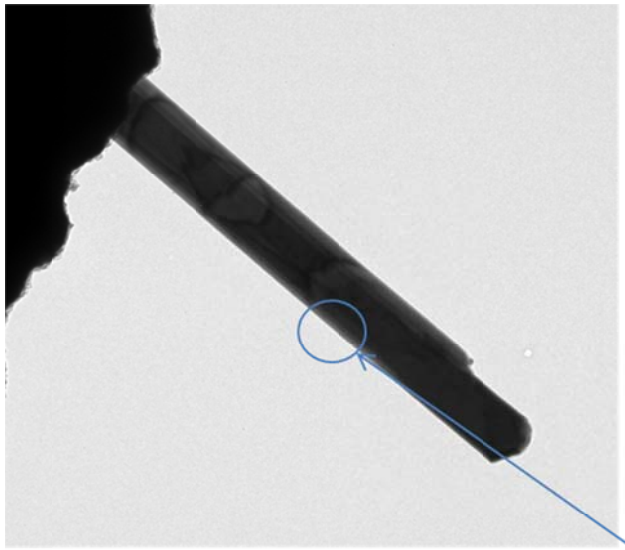


圖 5-1-2 TEM 圖

5-2 Bi₂Te₃ 奈米線的數據分析

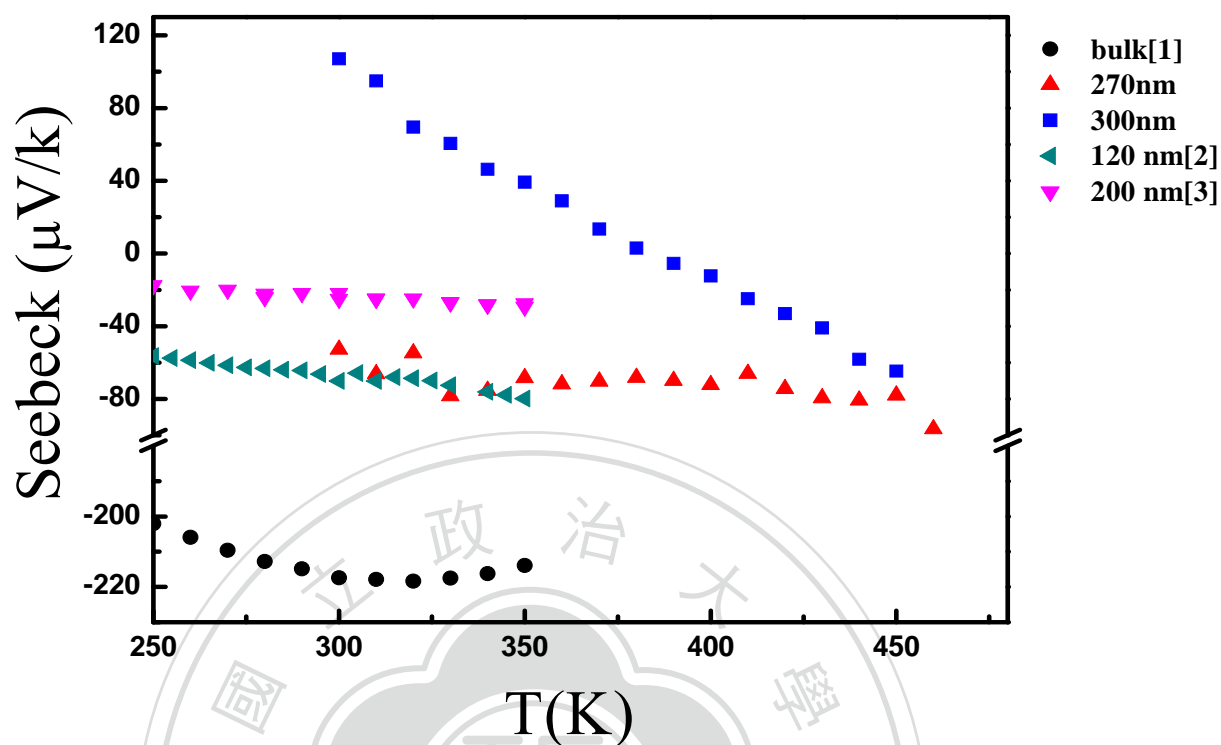


圖 5-2 Bi₂Te₃ 奈米線 Seebeck 係數

實驗成功的量測到了直徑 270nm 和 300 nm 的 Bi₂Te₃ nanowires 的 Seebeck 係數，並且在室溫 300 k 時，兩條 Bi₂Te₃ 奈米線的 Seebeck 係數相差了兩倍之多。表示著 Bi₂Te₃ 奈米線與塊材相同，Seebeck 係數在不同的 Te 含量比上變化也相當劇烈，同時也觀察到 300 nm 的 Bi₂Te₃ 奈米線隨著溫度的升高 Seebeck 係數跟著轉變，從 p-type 轉換到 n-type，代表奈米線內具有電子跟電洞的濃度相同。雖然與塊材相比，Bi₂Te₃ 奈米線的 Seebeck 係數還是相差了兩倍以上，但是這次所量測出的 Seebeck 係數，比用同樣方法長奈米線的參考文獻[3]大了許多，同時也比用電化學所長出的奈米線大(參考文獻[2])。

5-3 熱電優質(ZT value)估算

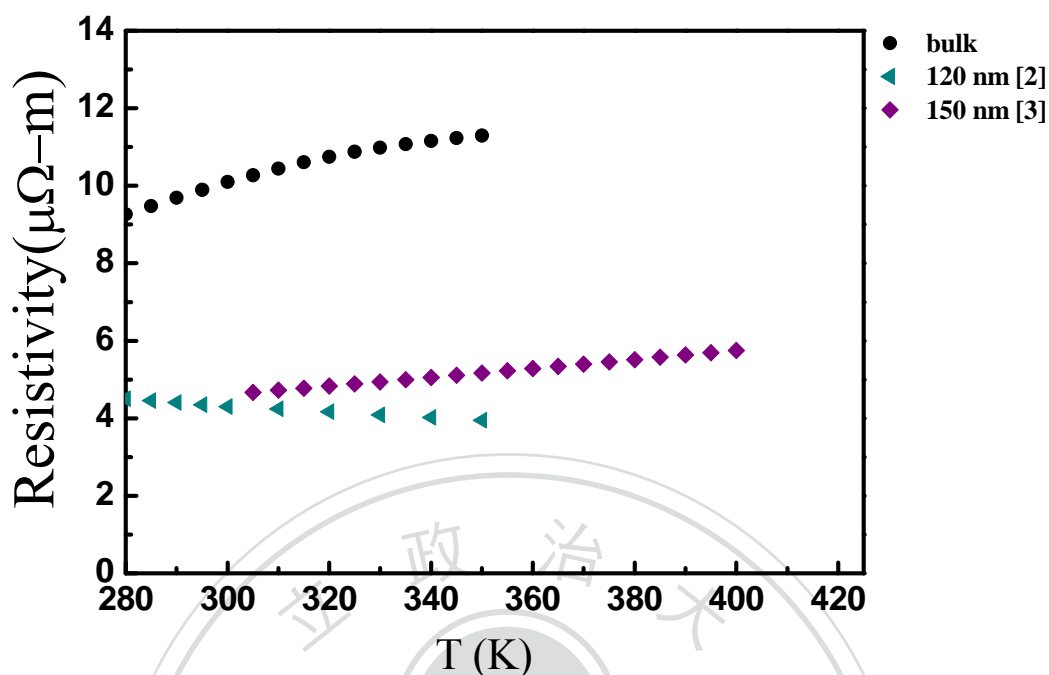


圖 5-3-1 Bi₂Te₃ 奈米線的電阻率

表 5-3 ZT value 參考數據

	Growth direction	S (μV/K)	ρ (μΩ-m)	κ (W/mK)	ZT value
Jianhua Zhou et al. Ref [4]	<1120> 80 nm	-32.5	13.3	1.2	0.023 (350 K)
Cheng-Lung Chen et al. Ref [2]	[110] 120 nm	-79.76	3.95	0.62	0.9 (350 K)
熊德智 et al. Ref [3]	[110] 150 nm	-29.1	4.66	X	X
This study	[110] 300 nm	107 (p-type)	4.66	0.62	1.18 (300 K)
	[110] 270 nm	-52.8 (n-type)	4.66	0.62	0.28 (300 K)

雖然成功的量測了 Seebeck 係數，並且得到 p-type 和 n-type 的奈米線，但本實驗並未量測出電阻率以及熱傳導率，因此採用同樣成長方向[110]的文獻來估算 ZT 值，文獻[3]中的製程方法與我們相同，所以採用一樣的電阻率。而熱傳導採用同樣為[110]方向的文獻[2]來計算，最後得出 ZT 值最高可得到 1.18。

5-4 結論

我們可以使用簡易的方法長出 rhombohedral 結構的 Bi_2Te_3 奈米線，成功的量測了 Seebeck 係數，並且得到 p-type 和 n-type 的奈米線。同時以 SEM 和 TEM 顯微鏡確認為幾何形狀均勻的 single crystal 單晶奈米線，直徑約落在 120 ~ 330 nm 左右，膜的厚度越厚直徑越大。本實驗的奈米線比文獻[2]和[3]的 Seebeck 係數大，並且在得到在室溫下 Seebeck 係數為 $107\mu\text{V/K}$ 的 p-type 奈米線。利用物理方法所製程的奈米線通常會比使用化學法所製備的乾淨以及更加均勻，但是與塊材的 Seebeck 係數仍然相差了兩倍以上，原因是來自原子百分比 Bi 和 Te 的百分比的差異導致 Seebeck 係數的改變，而利用此方法所製備的奈米線，並不能夠控制 Bi 與 Te 在奈米線中的含量成分比。熱電優質 ZT value 取決於 Seebeck 係數、電阻率和熱傳導。以目前來看，現今所製備出 Bi_2Te_3 奈米線的 Seebeck 係數普遍偏低，但是由於尺寸的縮小，在奈米尺度下分佈在表面的原子迅速增加，產生表面積效應，以及在一維情況下透過增加聲子於邊界散射，使得電阻率與熱傳導率也相對的低了許多。相信如果能製備出與塊材相同大小 Seebeck 係數的 Bi_2Te_3 奈米線，ZT 值將可以大幅的提升。

5-5 Bi₂Te₃ 薄膜的數據分析

為了得到 Bi₂Te₃ ZT value 最大的值，首先必須找出真正的 rhombohedral 結構，可以從 X 光繞射儀來確認。由於分子束磊晶系統是延著(0,0,*l*)的平面所成長，所以從 data base 可以得知所有(0,0,*l*)平面的繞射峰(diffraction peak)。

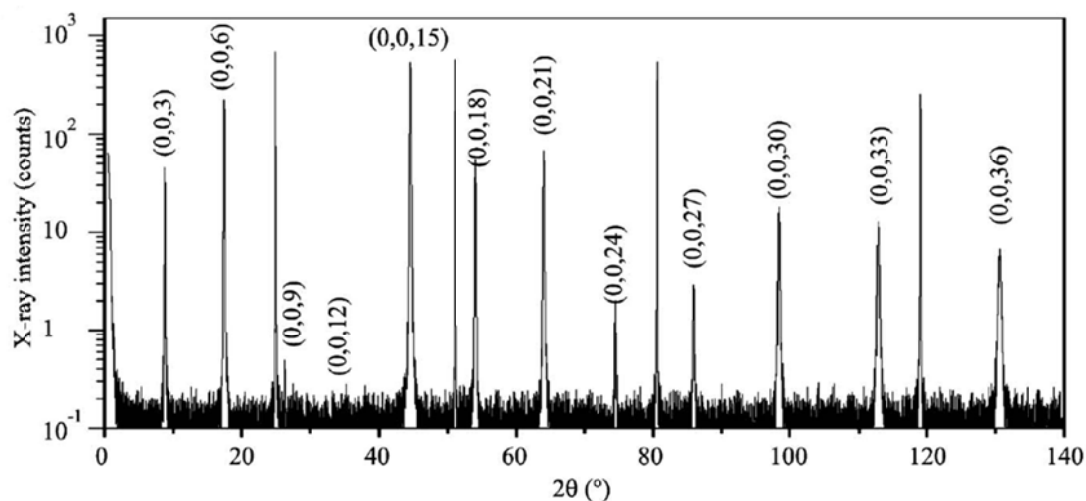


圖 5-5-1 Bi₂Te₃ 的 X 光繞射光譜 參考文獻[8]

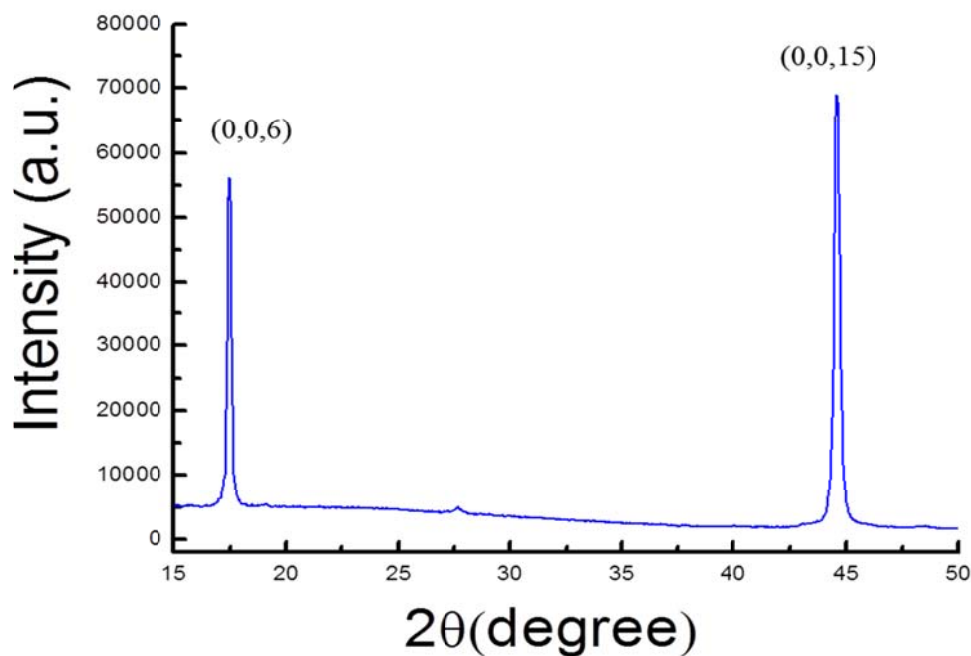


圖 5-5-2 X 光繞射

比照 data base 的繞射峰，可以確認薄膜是否為 rhombohedral 結構

繞射峰分別為 (0,0,6) : 17.4 ° ; (0,0,15) : 44.5 °

Sample01 Bi 635 °C Te 490 °C Temperature 130 °C Deposit 4 hours

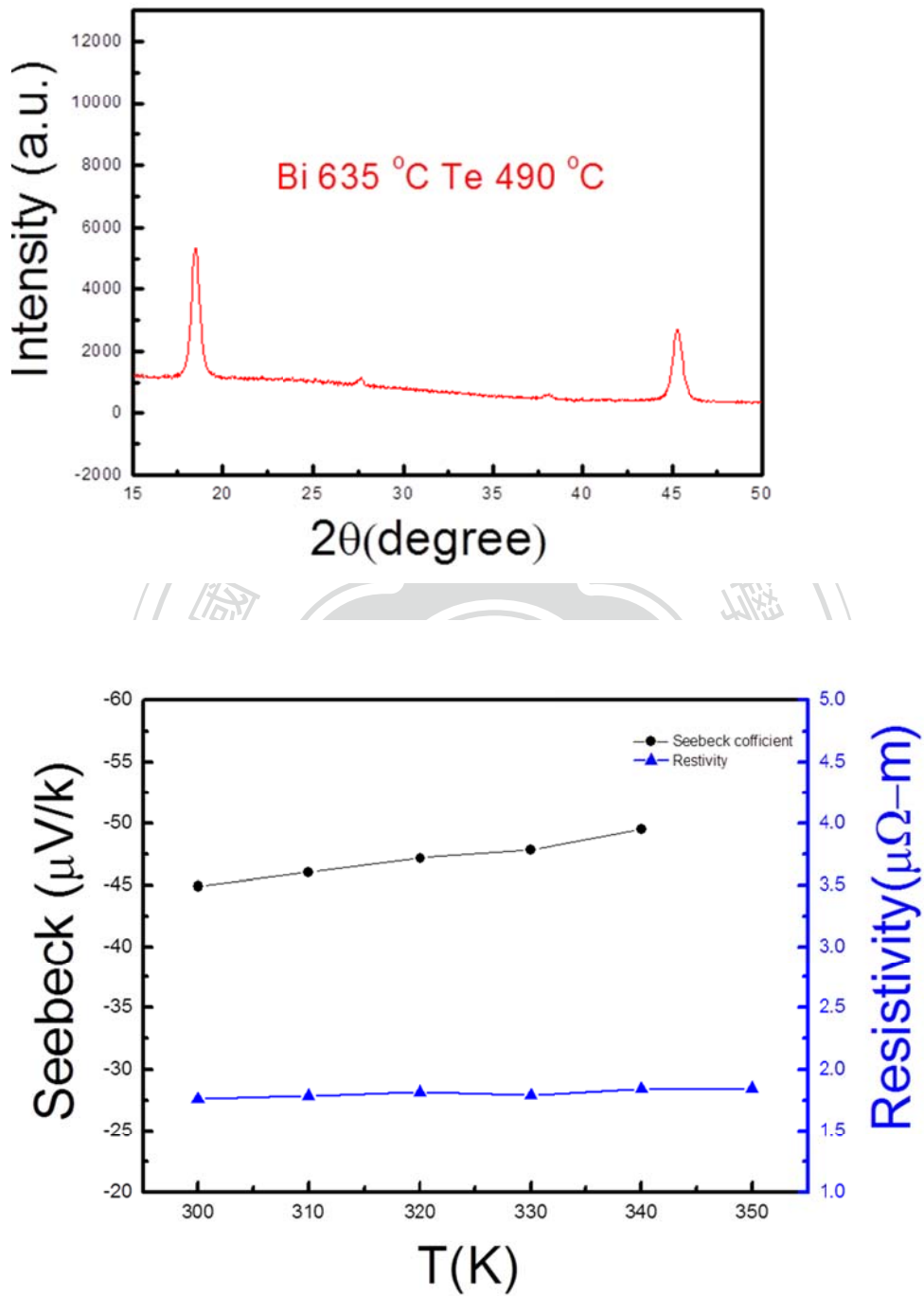


圖 5-5-3

此 sample 結構不是 rhombohedral，繞射峰落在不同的位置，兩大峰值並未座若於 17.4° 和 44.5°，所以得到的 Seebeck 係數太低，並不是一個好的熱電材料。

Sample02 Bi 610 °C Te 480 °C Temperature 130 °C Deposit 4 hours

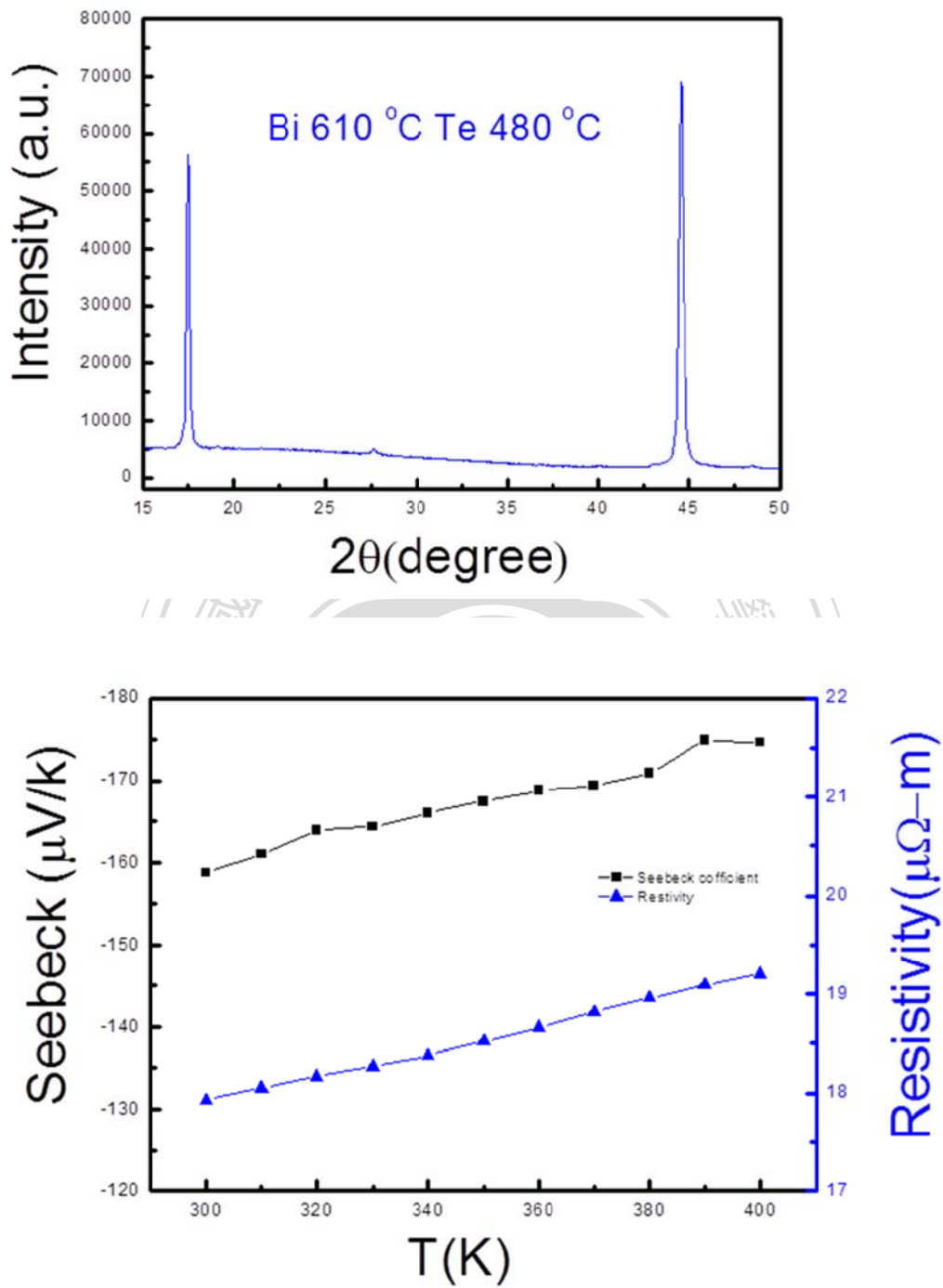


圖 5-5-4

此 sample 兩大峰值座若於，確定為 rhombohedral 結構，Seebeck 係數較前一個 sample 大了許多，但電阻率也相對了大了不少。

Sample03 Bi 610 °C Te 480 °C Temperature 130 °C Deposit 4 hours

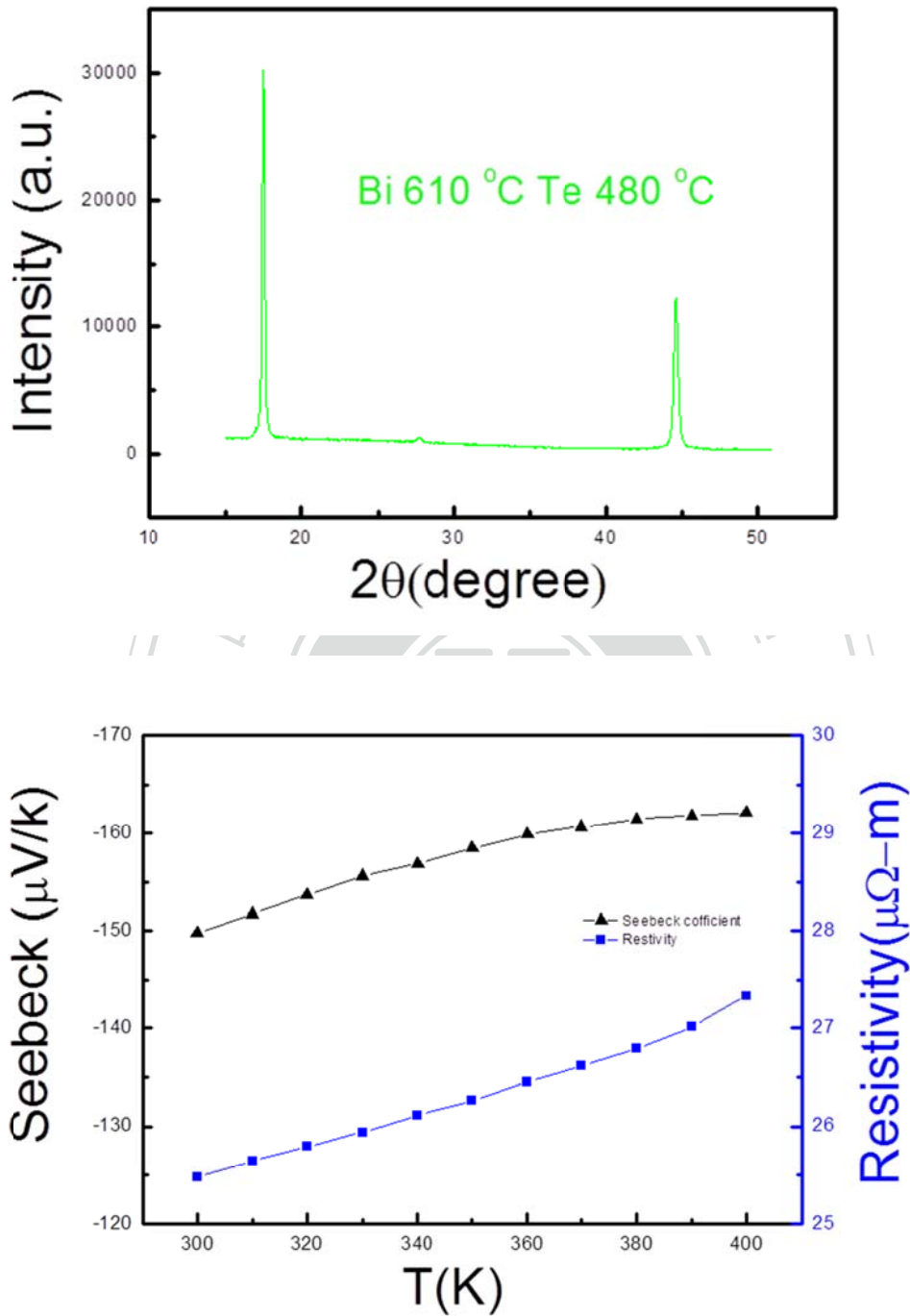


圖 5-5-5

此 sample 與前一個 sample 屬於同樣條件，但是在腔體內的擺放位置不同，得到的 Seebeck 係數小了一點，電阻率也大了一點。證明分子束磊晶系統內的位置會造成均勻度不同，載子濃度不同。

Sample04 Bi 610 °C Te 438 °C Temperature 130 °C Deposit 4 hours

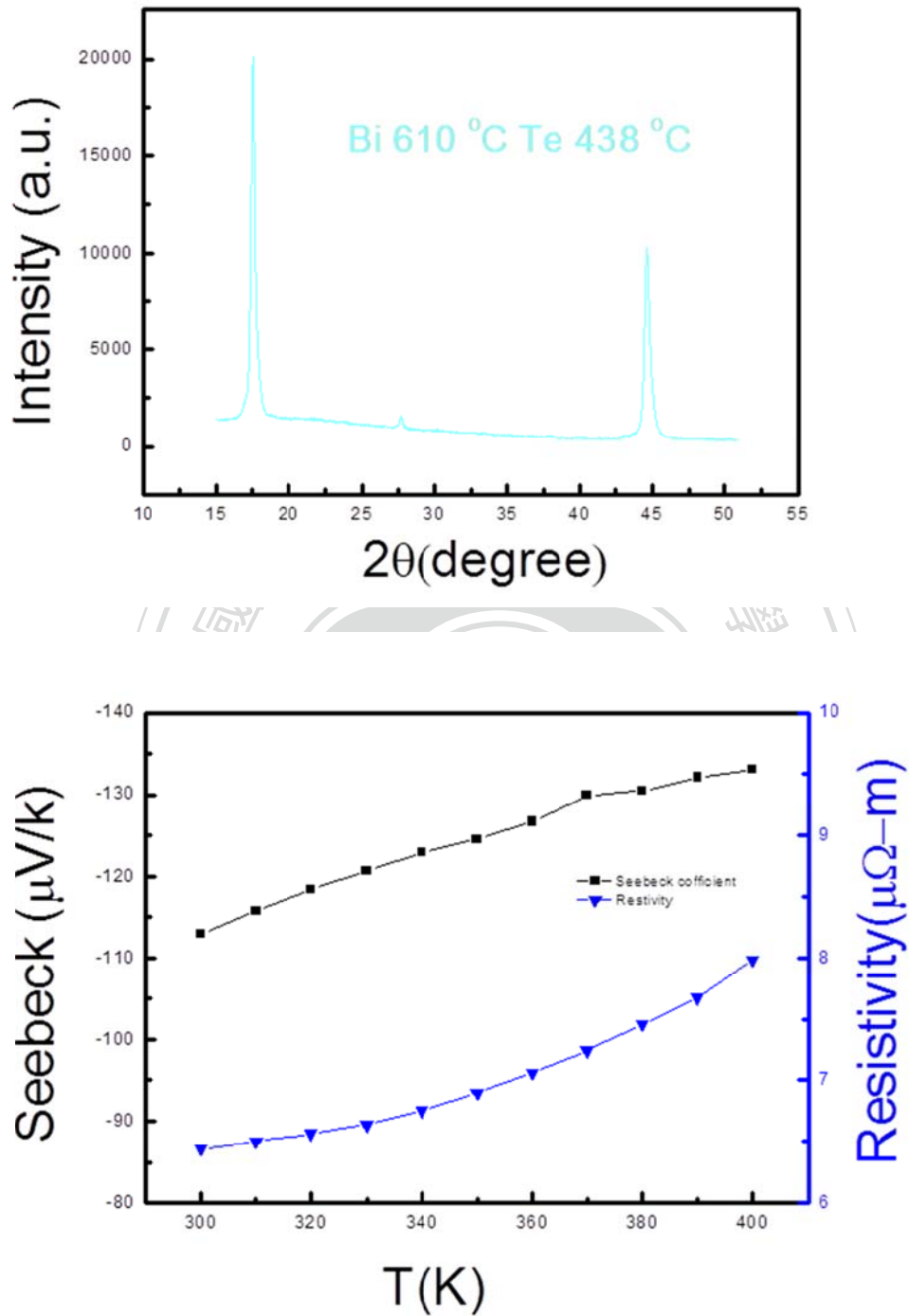


圖 5-5-6

由於換過了靶材，因此改變了溫度對鍍率的影響，得到了雖然接近 rhombohedral 結構，但晶格常數不同的樣品，Seebeck 係數偏低，但是電阻率也下降了許多。

Sample05 Bi 615 °C Te 480 °C Temperature 130 °C Deposit 4 hours

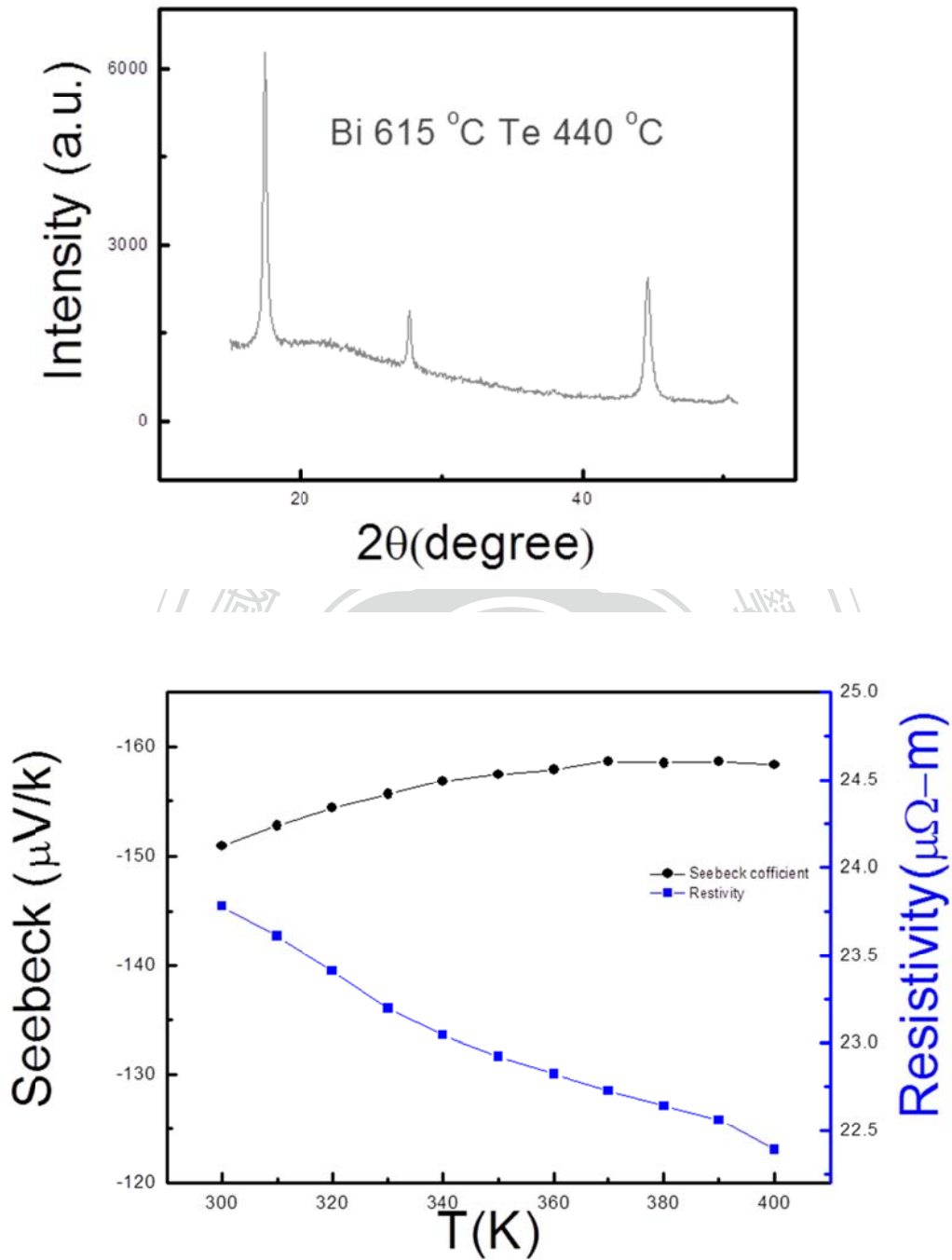


圖 5-5-7

提升了Bi的溫度以及鍍率，得到了 rhombohedral 結構。Seebeck 係數回升，並且從電阻率隨著溫度而下降可得知，樣品偏半導體性質，是我們想要的半導體特性，預估熱傳導會較低。

Sample06 Bi 605 °C Te 480 °C Temperature 130 °C Deposit 4 hours

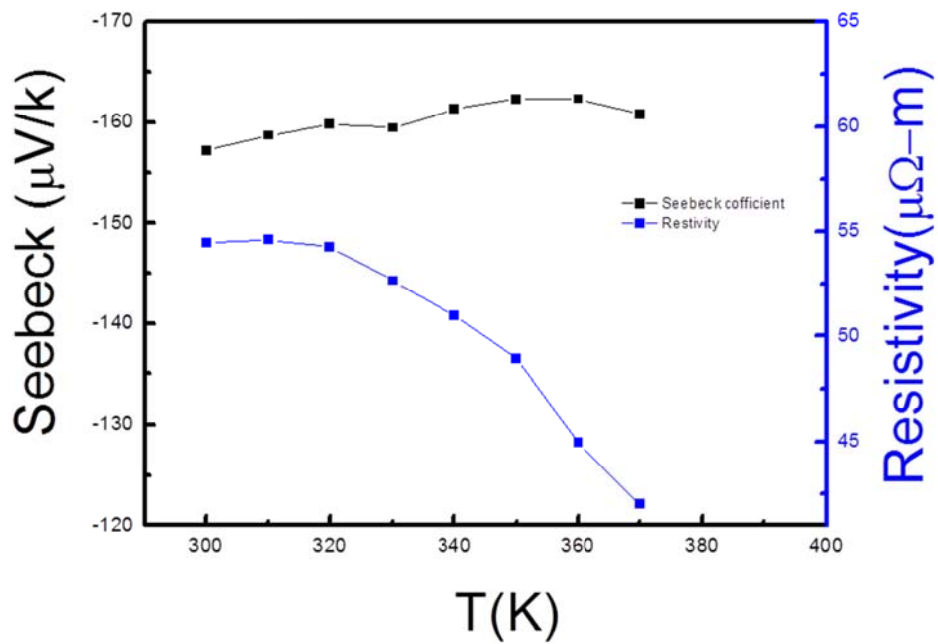
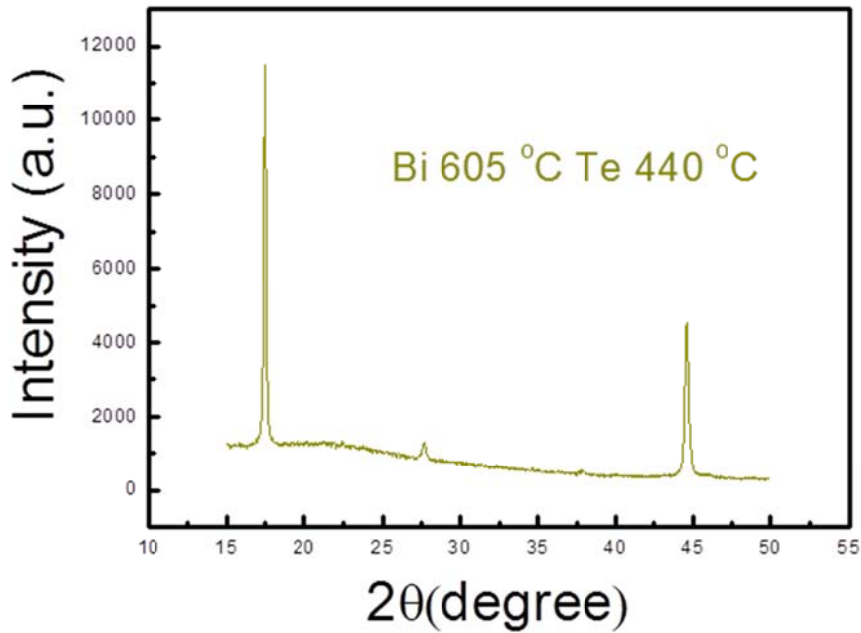


圖 5-5-8

降低了Bi的溫度以及鍍率，同樣得到了 rhombohedral 結構。雖然樣品偏半導體性質，但是電阻率偏高，不是一個好的熱電材料。

Sample07 Bi 615 °C Te 440 °C Temperature 130 °C Deposit 1 hour

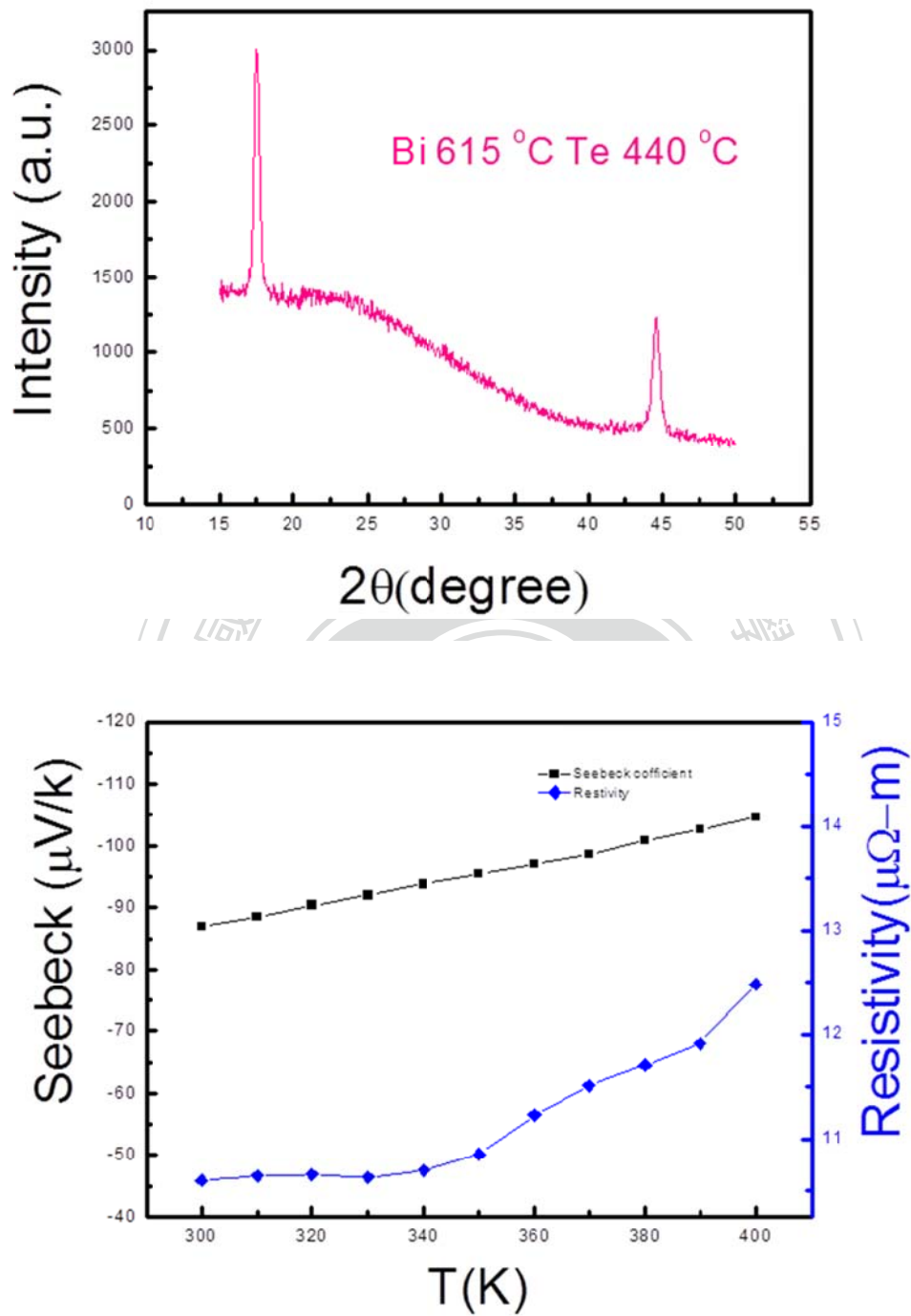


圖 5-5-9

改變了樣品的膜厚，與之前的厚度不同，縮減到 1/4 的時間，膜厚只有約 35nm 的大小，樣品的不均勻度增加，同時鍍出的樣品，卻得出與 sample08 不一樣的繞射峰，代表其結構不同，並且 Seebeck 係數，電阻呈現金屬性。

Sample08 Bi 615 °C Te 440 °C Temperature 130 °C Deposit 1 hour

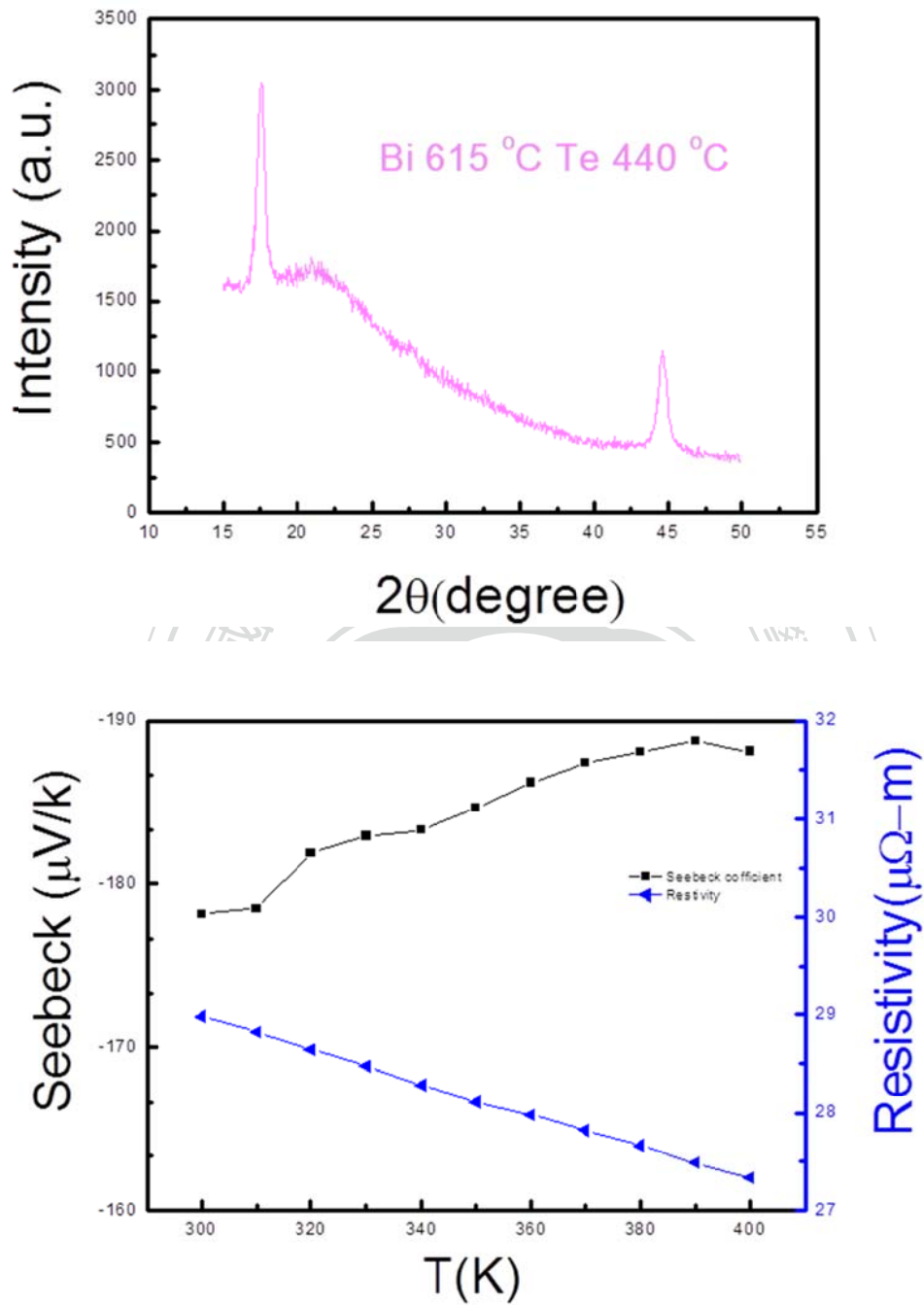


圖 5-5-10

與 sample07 同時鍍出的樣品，但卻得到 Seebeck 係數高達 180 μV 以上，並且電阻呈現半導體性，顯示出 MBE 系統的不均勻度在膜厚越薄的情況下越明顯。

Sample09 Bi 615 °C Te 440 °C Temperature 130 °C Deposit 1 hour

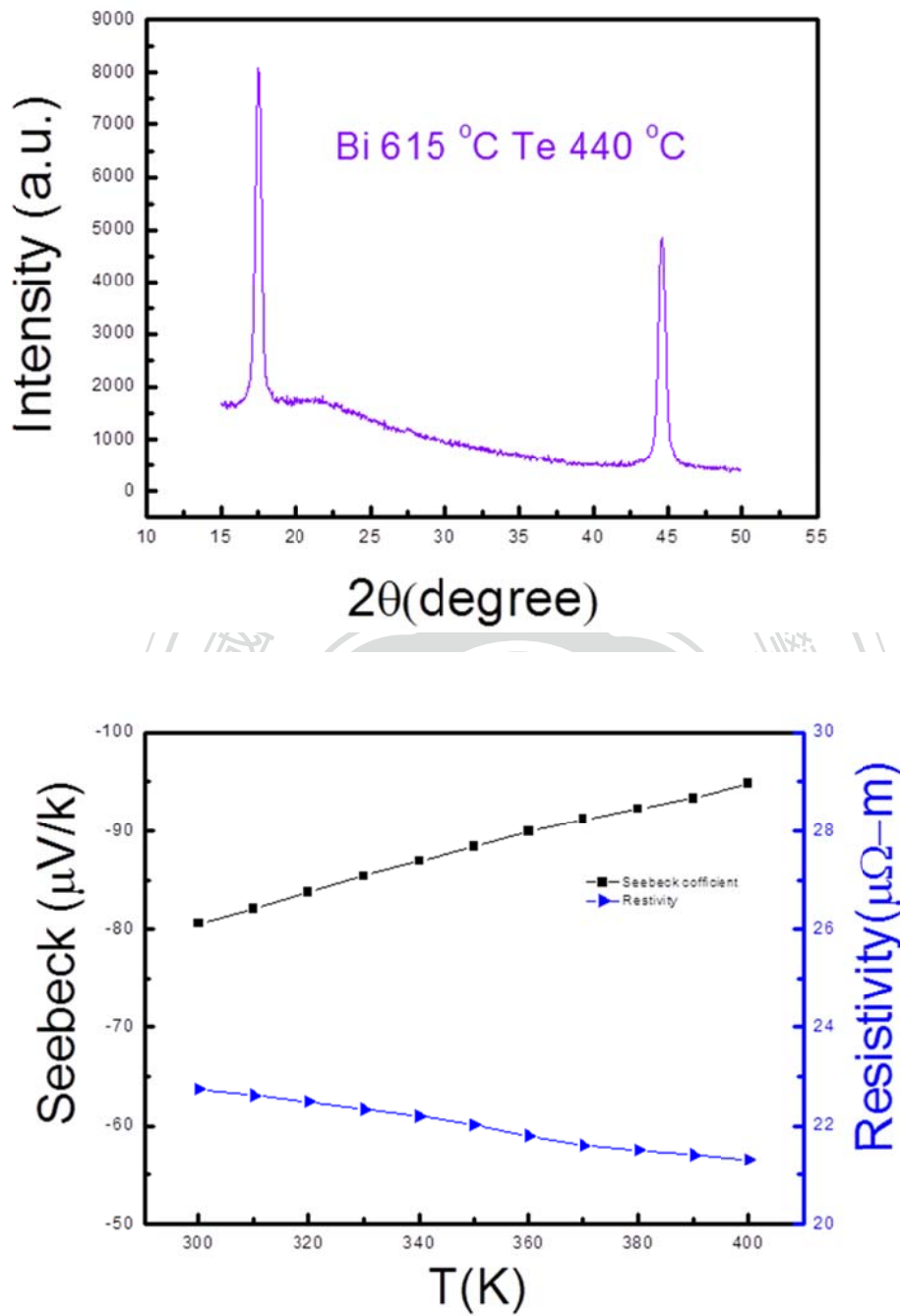


圖 5-5-11

使用 sample07,08 相同的條件，只有改變樣品的溫度，並且得到的繞射峰確定為 rhombohedral 結構。但是 Seebeck 係數偏低，電阻沒有相對的較低。顯示出製備薄膜時樣品的溫度也會影響 Bi_2Te_3 薄膜。

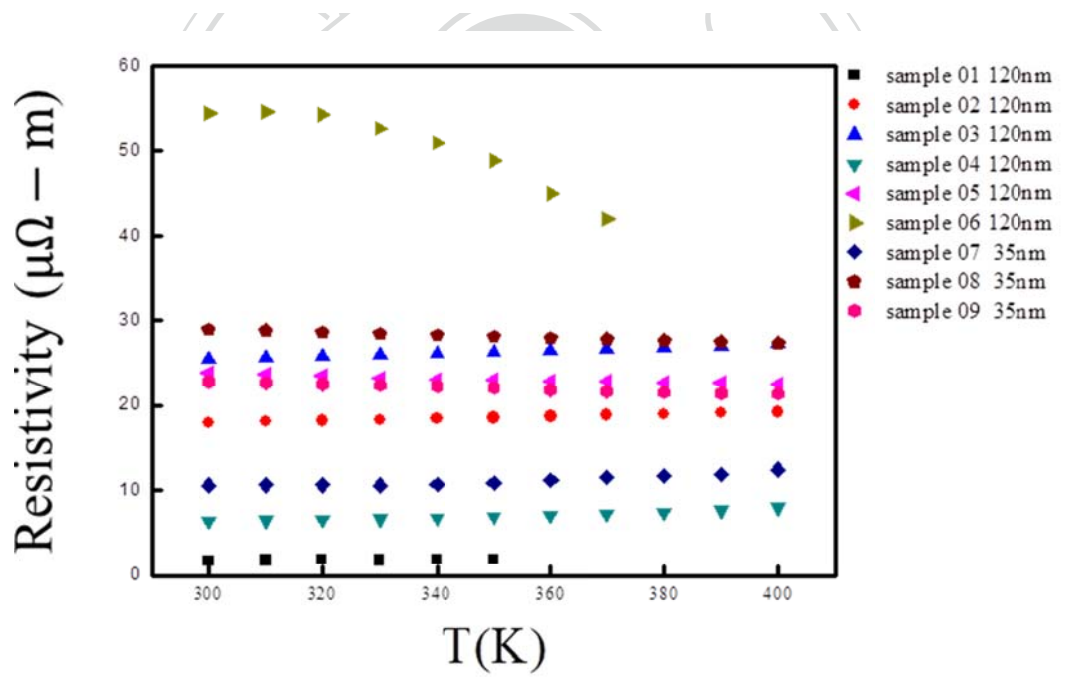
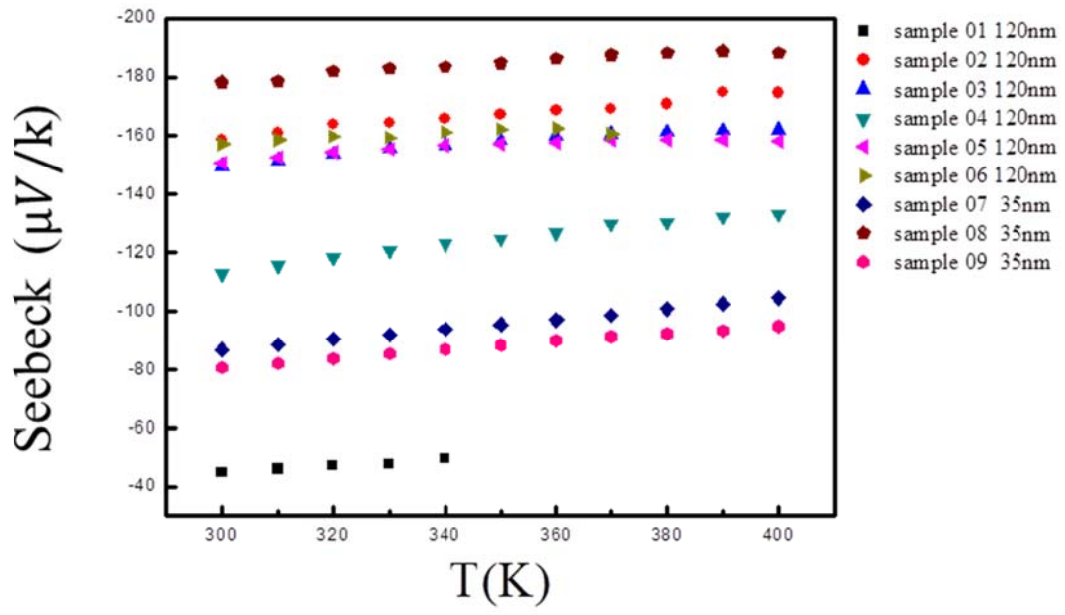


圖 5-5-12

5-6 優質係數 ZT value 估算

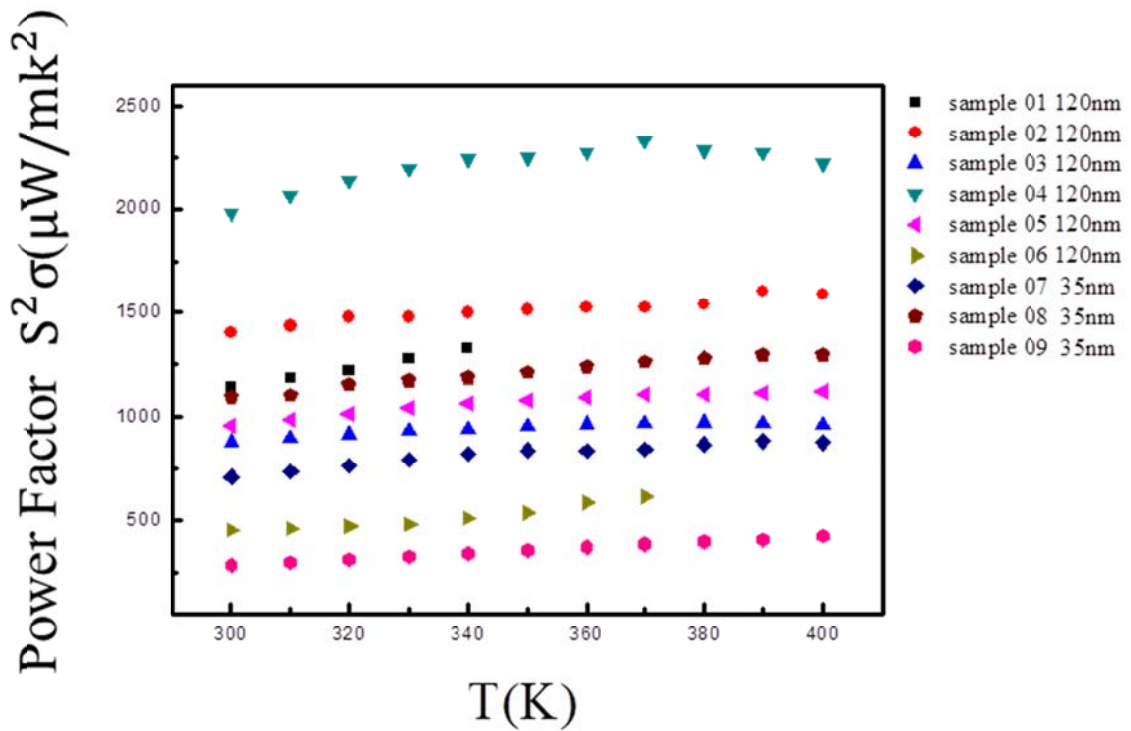


圖 5-9

表 5-6 ZT value 估算

	Seebeck 係數 ($\mu\text{V/K}$)	電阻率 $\rho(\mu\Omega\text{-m})$	熱傳導率 $\kappa(\text{W/mK})$	ZT value (300K)
sample04	112.9	6.4	H. Jitsukawa et al. ref [5] 0.61-1.2	0.49 - 1.01
sample02	158.7	17.9	H. Jitsukawa et al. ref [5] 0.61-1.2	0.35 - 0.71

由於本實驗並未量測熱傳導，因此利用參考文獻[5]，薄膜的熱傳導率比塊材小約 2.4 ~ 3.5 倍之間做估算。可以發現 Seebeck 係數最高的樣品並不是功率因子最好的樣品，電阻率必須同樣的要減低才行。因此計算兩個功率因子最高的樣品，sample02 以及 sample04，最後得到在室溫下的最高 ZT 值為 1.01。

5-7 結論

在實驗中我們測試了不同的 Bi 和 Te 比例、膜厚、樣品以及溫度，因為純原素 Te 在加熱的基板上無法附著，所以固定 Te 的溫度以及鍍率，改變 Bi 的比例來製成薄膜。利用參考文獻[5]估算出最高的熱電優質 ZT value 為 1.01，與塊材幾乎相同。不過由於 Bi₂Te₃ 成分比例從 Te 的百分比占 55~70% 的 Seebeck 變化急遽。所以 Seebeck 係數還有進步的空間，並且也發現使用分子束磊晶系統所製成的薄膜都具有偏向 n-type 的特性，電子比電洞的濃度較高，從參考資料也可得知 n-type 通常也具備較低的熱傳導。同時載子濃度的變化也會影響 Seebeck 係數和電阻率，但是根據公式 $\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$ ， $1/\rho = \sigma = ne\mu$ n: 載子濃度 σ : 電阻 α : Seebeck 係數，雖然載子濃度高會降低電阻率，但同時也會降低 Seebeck 係數，所以必須取得平衡得出最高的功率因子。使用分子束磊晶系統製作薄膜的過程中，雖然抓到了正確的 Bi 和 Te 的成分比，成功的作出 rhombohedral 結構，但是並未成功的作出 p-type Bi₂Te₃ 薄膜，代表著沒有達到樣品所需配合的溫度，所以仍然有很多需要嘗試改變的條件。從實驗中也觀察到鍍率越低會更增加薄膜的平整性，基板與靶材的距離大於 Bi 和 Te 的平均自由路徑導致樣品的擺放位置會影響鍍膜的條件以及溫度會改變其薄膜的結構。儘管分子束磊晶製作薄膜雖沒有辦法大量的製作薄膜，但是卻能夠做出高品質的薄膜，以便觀察不同的條件變化對 Bi₂Te₃ 薄膜有何改變，對熱電性質會造成甚麼樣的影響，是個研究出如何製造出高優質係數的好方法。

參考文獻

- [1] C. M. Lin, T. L. Hung, Y. H. Huang, K. T. Wu, M. T. Tang, C. H. Lee, C. T. Chen and Y. Y. Chen, Phys. Rev. B. 75,125426 (2007)
- [2]Cheng-Lung Chen et al. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 3385 (2010)
- [3]熊德智 , 碲化鐵奈米微粒之超導及碲化鉍奈米線之熱電物性研究, 中央大學, 碩士論文, 2010
- [4]Jianhua Zhou et al. Appl. Phys. Lett. 87, 133109 (2005) along $\langle 1120 \rangle$ direction
- [5] H Jitsukawa, Y Nagasaka Development of measurement technique to evaluate thermal conductivity of thermoelectric Bi_2Te_3 submicron thin films by photothermal radiometry 1School of Integrated Design Engineering, Keio University
- [6]J.Ham,W.Shim,D.H.Kim,S.Lee,J.Roh,S.W.Sohn,K.H.Oh,P.W.Voorhees,and W. Lee, NANO LETTERS.9,No.8 2867 (2009)
- [7] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectric;
CRC Press: New York, 1995
- [8] N. Peranio , O. Eibl, J. Nurnus J. Appl. Phys. 100, 114306 2006