

熱電材料與台大凝態中心

研究簡介

張之威助理研究員的興趣為研究奈米尺度的物理現象，尤其對於奈米熱傳導、奈米機械共振元件、與奈米光學上的研究有頗多心得。這些研究課題在國際上很多是具有機械工程、光電工程的研究學者的研究主軸，具有物理背景的人相對而言反而居少數。因此跨領域的觀念交流與知識交換是必須的，但其實也是最困難的。凝態中心則提供了絕佳的平台讓跨領域的突破可以更容易發生。

張之威

台大凝態中心助理研究員



引言

雖然本人目前是凝態中心最菜的助理研究員，但是其實我念碩士時就已經在凝態中心跟黃昭淵、林昭吟從事高溫超導與超大磁阻氧化物材料的研究了。想當初凝態物理館還沒建立時，當時的實驗室借住在台大全球變遷中心內。每每下大雨時因為當時排水設計不良，常常要涉水回實驗室關儀器，暑假時還汗流浹背寫論文，真是苦不堪言。之後到美國念博士與作博士後研究時正逢奈米科技的熱潮，進入研究奈米熱傳導、奈米機械共振、與奈米光學的領域。2009年加入凝態中心任助理研究員後，被許多人溫暖地照顧與支持，感覺上就像是回到家一

樣。

不過創業維艱，想當初實驗室剛建立時幾乎每個零件都是我和學生們一個個拼湊起來。回想起來，當初也野心太大，高估了自己的能力與台灣學界能給予的人力與物力資源。經過四年的努力，今日終於在奈米熱傳導的研究上做出自豪的結果。我也期盼這些新熱傳導現象的發現能為熱電材料的研究注入新的活力。

凝態中心二十週年慶時，本人與學生負責製作紀念影片。看者中心走過二十年與自己實驗室走過三年的影片[1][2]，感覺真是光陰似箭。

熱電原理簡介

根據熱力學原理，我們知道熱能不可能 100% 轉化成能夠利用的功。舉例來說：如果有一台熱機在高溫 600 K 與低溫 300 K 的狀態下工作，其熱力學理論上的最高效率只能達到 50%。而目前的實際情形是：全世界有約 90% 的能源是透過熱能轉化成電能而來的，而且這些熱機的運轉效率又比熱力學的效率低。這造成了目前全世界的火力電廠、核能電廠、汽車引擎、乃至我手上的熱咖啡都在產生一堆不能再回收利用的廢熱。這些廢熱如果能回收幾個百分點對於全球能源的有效運用將會有重大的影響。而這正是熱電材料有可能作為能源材料的潛力：將廢熱變成電。

熱電效應是一種將熱能轉化為電能的凝態物理現象。熱電效應首先被 Thomas J. Seebeck 於 1821 年所發現，雖然一開始被誤認為磁的現象（因為當時觀察到熱電效應在迴路產生的電流造成指南針偏轉），但事後經研究改正得到了下列熱電效應的關係式：

$$V = S\Delta T \quad (1)$$

其中 V 為電壓， ΔT 為溫度差，而 S 便是 Seebeck coefficient（或稱為 thermopower 或 thermoelectric power）。對於常見的金屬而言， S 的絕對值通常不超過 $100\mu\text{V/K}$ ，但是 S 可以是正數（p type）或是負數（n type）。

將 p type 與 n type 的熱電材料以如圖一 (a) 的方式相連，可以在固定溫度差的情形下得到很大的電位差，其最明顯的應用便是可以用來量溫度，我們今日常常用到的電偶式溫度計的工作原理即便是如此。可以想像的是：如果熱電效應所造成電壓差夠大，所產生的電流夠大，這個原理還可以用來發電。

除了發電之外，熱電元件還可以反向操作（如圖一 (b)）；亦即利用通一外加電流以把在 p type 與 n type 的接點位置的熱能吸走，就如同電冰箱一樣。這個效應為法國科學家 Jean C. A. Peltier 於 1834 年

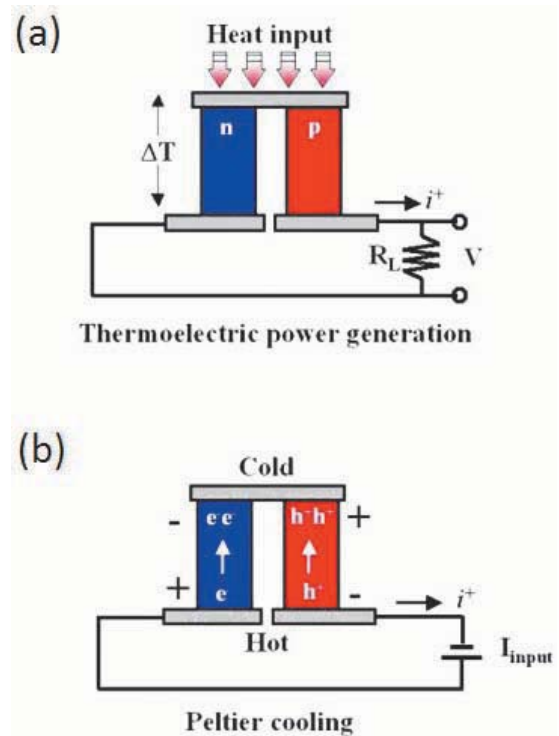
發現，又稱為 Peltier 效應，但後來發現其實是熱電效應的一體兩面。值得注意的是在此情形外加的電流方向必須由 n 流到 p 才有電冰箱的致冷效果。熱電材料不管作為發電材料或是電冰箱都有一些傳統能源材料沒有的優點；像是它們因為是固態元件所以可以做得很小；它們運作時沒有像引擎那般的運動裝置所以可以很安靜且很長壽；它們也不需要用到電冰箱那種會破壞地球臭氧層的冷媒，為綠色能源材料。

將熱電材料置於有溫度差（ $\Delta T = T_H - T_L$ ）的環境下用於發電，可以得到的最佳效率（ η_{\max} ）為：

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T (\sqrt{ZT + 1} - 1)}{T_H \sqrt{ZT + 1} + T_C} \quad (2)$$

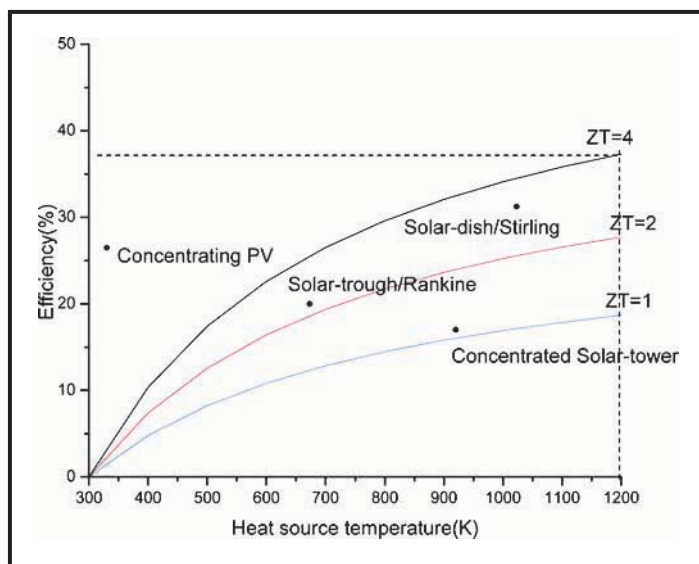
其中 $T = (T_H + T_L)/2$ ，而 ZT 為一無量綱的參數，其可以寫為：

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (3)$$



圖一：熱電材料的兩種運作模式：(a) 作為將廢熱轉化為電的發電機 (b) 作為通電流以致冷的冷氣機。

其中 S 為 Seebeck coefficient、 σ 為材料的電導率、 κ 為材料的熱導率。注意 κ 為電子熱導率 (κ_e) 與聲子熱導率 (κ_p) 的總和，亦即 $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$ 。由上式中可以看到 η_{\max} 是 ZT 的函數，其關係可以從圖二中看出來。雖然 η_{\max} 與 ZT 並非線性關係，但是 ZT 愈高 η_{\max} 愈大，因此人們利用 ZT 來衡量不同熱電材料的好與壞。如果要得到很高的 ZT 值，我們必須要找到一個材料具備 S 很大（這樣產生的電壓才夠大）、 σ 很高（很會導電才能減低熱電材料發電時產生的廢熱）、 κ 很低（很難導熱才能維持住發電時所需的溫度差）。符合這些性質的特殊材料亦即熱電學界裡人們常常稱的「熱玻璃，電晶體」（phonon-glass, electron-crystal）。



圖二：不同 ZT 的熱電材料其理論工作效率與 T_H 的關係 (T_C 固定為 300K)。此圖將不同的太陽能發電裝置的效率也作一比較。

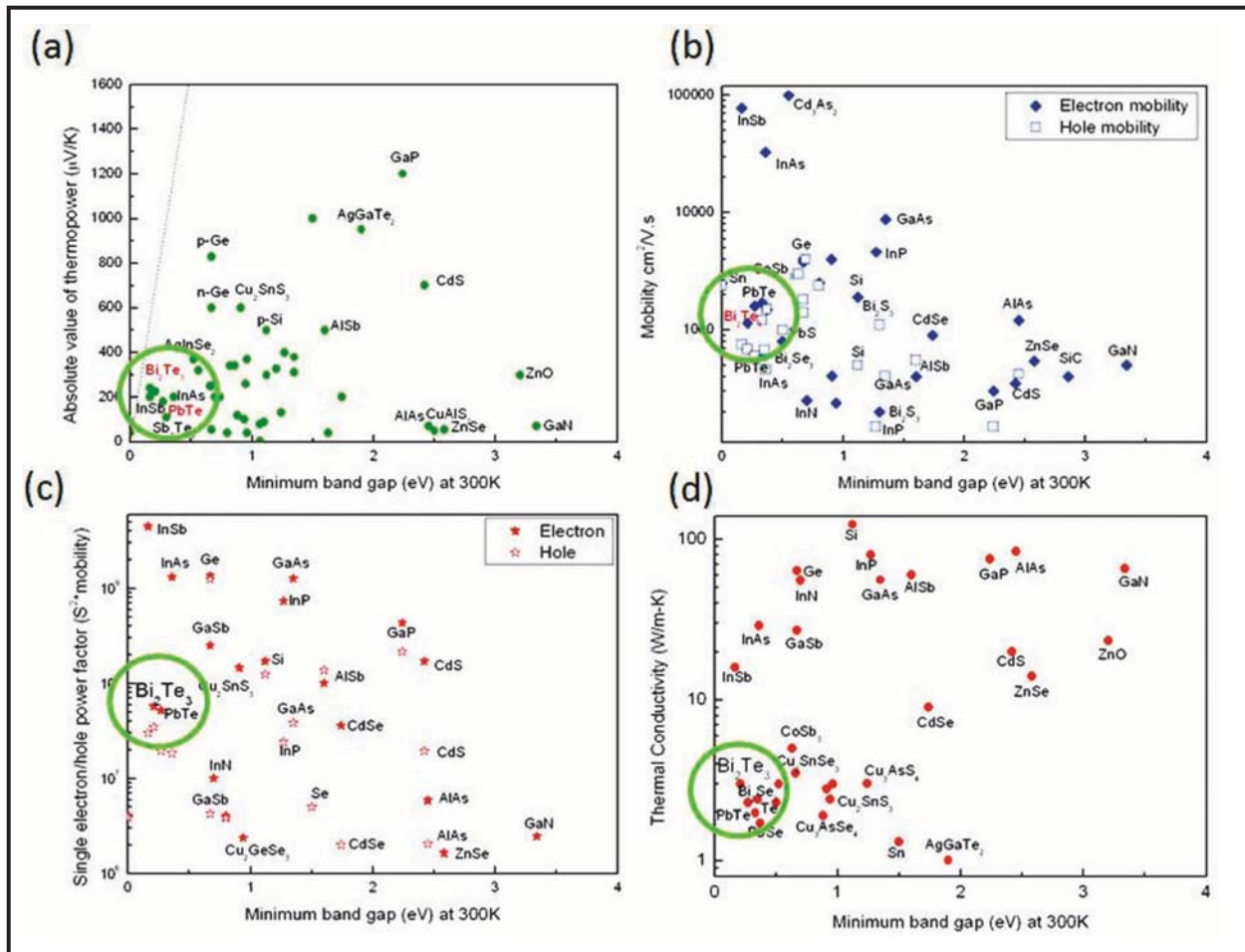
奈米科技重新引燃對熱電材料的研究

一般初次進入熱電材料的研究學者或學生看到上述對熱電材料的要求之後也許認為 ZT 的關係式中對於 S 是平方的關係，所以誤認為手邊一些 Seebeck coefficient 很高的材料（有些半導體的 S 可以超過 $1000\mu\text{V/K}$ ）就有可能是好的熱電材料了。很不幸的是，經驗告訴我們這個想法通常是錯的。因為 S 很

高的材料其 σ 通常很低，兩者的效應互相抵消，而且 ZT 只會更低。因此儘管基礎物理理論並沒有對 ZT 的上限有所限制（ ZT 為無限大時即為熱力學中的卡諾機），但實際上找到 ZT 很高的材料卻是困難無比。這個困難使得對熱電材料的研究從 1960 年代找到 $ZT \sim 1$ 的材料之後幾乎停滯了將近 30 年 [3]。

由事後聰明來看，很多對於傳統熱電材料的研究也多多少少被誤導到錯誤的方向去了。由於過去對材料電性的研究直接關係到許多電子學應用，因此在凝態物理的實驗研究上，對 S 與 σ 的量測通常會比對 κ 的量測簡單且成熟。相同地，凝態物理理論在對電子的行為的研究也通常比對熱傳導的研究來得成熟。因此不令人意外地，很多對於傳統熱電的材料研究都集中在電性的研究，以為找到一個材料具有很高的 σS^2 （通常稱為 power factor）就可以解決熱電材料的問題了。有趣的是，圖三是筆者在過年期間無聊時從 CRC handbook 整理各種半導體材料在室溫的 S （通常是微量參雜的值）、mobility、single-electron power factor、還有跟半導體能隙的關係。從圖三可以看出，我們現在熟知的熱電材料 Bi_2Te_3 在 S 、mobility、與 power factor 上並沒有比其他材料突出或特別之處。它唯一特別之處就是能隙很小，而且它的 κ 比其他材料來得低。這個經驗性的結果暗示好的熱電材料並不是去找具有超高的 S 或超高的 σ ，但是一定要是很小能隙的半導體且具備很低的 κ 。

1990 年代後對於熱電材料重新開始的研究熱潮實際上也是因為認識到很低的 κ 是突破熱電材料困境的關鍵。1993 年 Mildred S. Dresselhaus 與她的合作者發表了一系列理論文章預測低維度的奈米材料由於量子侷限 (quantum confinement) 的關係會造成 power factor，尤其是 S 的大幅提昇 [4-6]，在他們的計算中甚至預測有希望將 ZT 提升到超過 10。這些工作再加上當時對於奈米科技的狂熱引起了對熱電材料新一波的研究。經過二十年後，我們現在檢視當初 Mildred S. Dresselhaus 的預測有點像是歪打正著。因為事後來看，這二十年的研究工作對於 ZT 的



圖三：由 CRC Handbook of Chemistry and Physics 整理出來的不同半導體的 (a) Seebeck coefficient、(b) mobility、(c) single-electron power factor、(d) thermal conductivity 與能隙的關係。由圖中可看出，目前最通用的熱電材料 Bi_2Te_3 在電性上並沒有比其他半導體突出，唯獨在能隙與熱傳導率上比大多數的半導體低（圖中以綠色圈圈表示）。

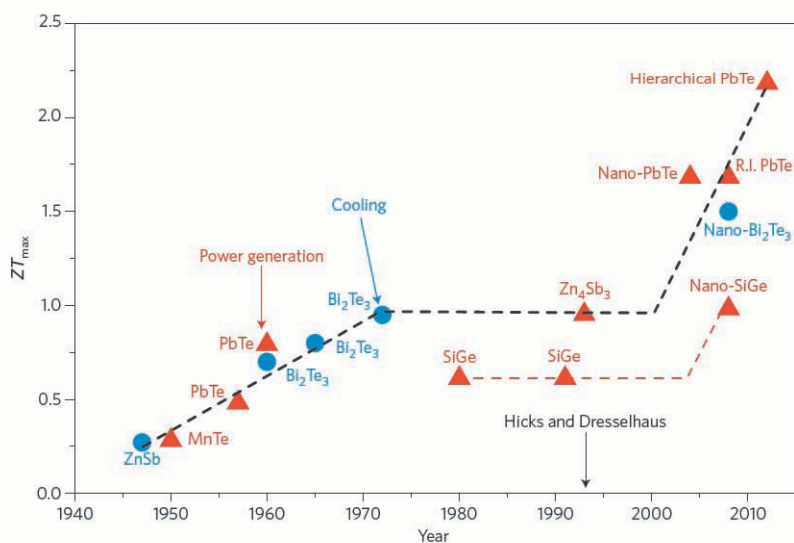
提升大多數是由於奈米材料能夠有效降低材料的 κ ，而對於 power factor 的提升卻不如當初預期。不過這個結果也暗示著要解決熱電材料的問題必須從了解熱傳導的基本問題中著手。

究竟奈米材料跟熱傳導有什麼關係呢？我們知道熱電材料必定需要很低的 κ ，而一般認為的半導體材料其攜帶熱能的聲子 (phonon) 平均自由徑約在 100 奈米左右。如果能將此材料奈米化則聲子在傳播中被不斷受到散射，從而降低其 κ 、提昇 ZT 值。過去二十年來，全世界有非常多的熱電研究團隊以此想法為導引，以各式各樣的合成或製程技術製作多層膜、奈米混和物等等材料。這些努力將目前的

ZT 值提高到 2 左右（如圖四所示）[7]。一般認為，熱電材料如果要能廣泛應用則 ZT 必須大於 3。很可惜的是，自 2010 年之後，ZT 的紀錄似乎達到 2 就有一點停滯了。Mildred S. Dresselhaus 也認識到這個停滯現象，因此她在 2013 年的舊金山材料年會中表示希望 2020 年能看到 ZT=2 的熱電材料能被開始運用，反應了這個領域學者的看法比 2000 年代時的樂觀態度保守很多。

凝態中心的熱電材料研究

凝態中心的研究人員由於背景與興趣相近，這幾



圖四：熱電材料的 ZT 與年代關係。經過長達將近 30 年的遲滯不進後，1993 年 Hicks 與 Dresselhaus 的論文引發了以奈米材料增加 ZT 的研究熱潮（此圖取自於 Nature Nanotechnology 8, 471 (2013), copyright permission granted）。

年來對於熱電材料的研究也已經合作展開。目前熱電材料的研究計畫是由凝態中心的合聘研究員、中央研究院原子與分子研究所副所長陳貴賢研究員擔任總主持人，結合了中研院物理所、原分所、與凝態中心林麗瓊主任、周方正研究員、與張之威助理研究員等專家學者參與執行中研院永續科學計畫的熱電材料研究。在凝態中心部分，陳貴賢與林麗瓊的團隊將利用其實驗室多年來在合成奈米材料的技術尋找低污染與低價的熱電材料，並在進一步仔細量測其 S 、 σ 、 κ 三個物理量前發展快速為其熱電潛力作篩選的實驗方法。因為早期熱電材料的製備都是先將稀有元素的合金或化合物的元素先做高溫預熔，再利用各種長晶技術進行單晶成長，其所耗費的時間非常長。更遑論接下來量測 S 、 σ 、 κ 三個物理量曠日廢時。因此發展可以快速合成與快速檢測的方法（又稱為 Harman 方法）將可以急遽縮短研發所需的時間。這將是陳貴賢與林麗瓊的研究團隊尋找低污染與低價的熱電材料所不可或缺的研究策略。

熱電材料的研究歷史表明，由於 ZT 中的 S 、 σ 、 κ 三個物理量是密切相關，改動一個會跟著影響其他兩個，造成尋找高 ZT 的熱電材料變得如此困難與複

雜。而過去二十年來由於奈米製程技術的精進，人們學習到熱傳導係數中聲子的貢獻是可以透過實驗室手段獨立變化的。此一觀念上與技術上的突破造成過去二十年來對熱電研究的突破。這個結果也告訴我們找到一個獨立且可透過實驗方法改變的物理量對熱電的研究是很重要的。不過，是不是還有其他可以獨立變化的物理參數呢？在傳統的熱電材料研究中自旋或磁的貢獻一直是被忽略的對象。近幾年來人們開始認識到電子的自旋可能會對 S 有額外的貢獻（稱為自旋熵）。如果自旋或磁有不可忽略的貢獻且能

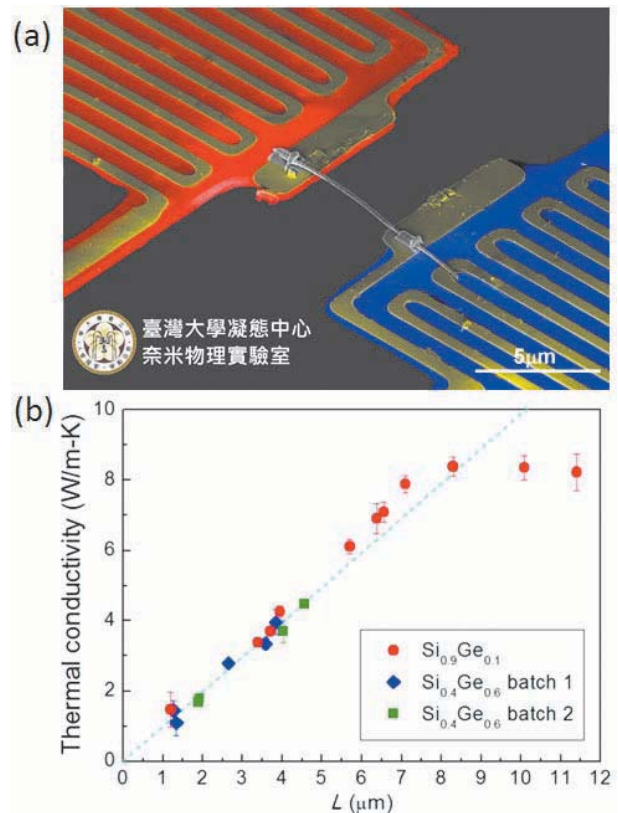
被引入成一個可以獨立變化的物理量，我們將更有機會可以增加一個材料的 ZT 值。另外更有趣的是：許多熱電材料都有奇特的磁性性質。如最近當紅的拓撲絕緣體也恰好是熱電材料。熱電材料與磁性材料有什麼關係？這究竟是恰巧還是背後有更深的道理？都是很耐人尋味的研究課題。周方正的研究團隊多年來在新穎材料的單晶生長有許多寶貴經驗，同時對於具有層狀結構的晶體與磁性材料的研究也一直有很多研究，目前正在深入了解熱電材料與磁性的關係。

另外，我們認識到目前對於熱電材料的停滯不前實際上是因為我們對於這些材料的認識還不夠。過去二十年熱電領域的研究學者忙於合成製作新的奈米材料，對於在這些材料中發生什麼事情實際上還不太清楚。舉例而言，之前我們提到的導引想法：「熱能的聲子平均自由徑約在 100 奈米左右。如果能將此材料奈米化則聲子在傳播中被不斷受到散射，從而降低其 κ 」，這短短一句話中實際上有非常多的問題和連結還未釐清。凝態中心的張之威研究團隊最近的重大發現即是證明上述的第一句話是大有問題的；我們發現了一個已經被研究了超過 50 年的傳統熱電材料：矽鎢合金半導體，其在室溫的

聲子平均自由徑實際上超過 8.3 微米（如圖五所示）[8]，遠遠大於以前人們所認為的幾奈米長。這個發現暗示著我們對於許多熱電材料的熱傳導基本性質的認識嚴重不足，同時這個前所未有的波動型熱傳導現象也開啟了在室溫研究熱波動學的大門；許多以往只限定於低溫的物理現象將有機會在室溫中被觀察到，而且許多波動光學的知識與觀念將可以被轉移到熱波動學上，或製造出新的量子元件等等。當然，這個新的發現也將為熱電材料的研究注入新的想法與發明。而這些都是張之威的研究團隊的主要研究課題。

作者

張之威
台大凝態中心助理研究員



圖五：凝態中心張之威研究團隊最近利用如 (a) 的自製奈米熱傳導量測裝置證明了矽鍺奈米線具有長達 8.3 微米的室溫波動型熱傳導現象 (圖 (b))。

參考資料與註解

- [1] 凝態中心二十週年影片：<https://www.youtube.com/watch?v=GeM1A1TxqU0>
- [2] 奈米物理實驗室三週年影片：https://www.youtube.com/watch?v=_D2LEg5GC60
- [3] A. Majumdar. *Science* **303**, 777 (2004).
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
- [5] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- [6] L. D. Hicks, T. C. Harman, and M. S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3230 (1993).
- [7] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli. *Nature Nanotech.* **8**, 471 (2013).
- [8] T. K. Hsiao, H. K. Chang, S. C. Liou, M. W. Chu, S. C. Lee, and C. W. Chang. *Nature Nanotech.* **8**, 534 (2013).