

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

(有機/無機)混合奈米結構材料熱電特性研究

The Study of Thermoelectric Properties for Organic/Inorganic
Hybrid Nanostructure Materials

計畫編號：1062001INER024

受委託機關(構)：逢甲大學 光電系

計畫主持人：羅仕守 博士

聯絡電話：

E-mail address：sslo@fcu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 106 年 2 月至 106 年 12 月

研究經費：新臺幣 肆拾玖 萬元

核研所聯絡人員：

報告日期： 106 年 12 月 31 日

目 錄

目 錄.....	i
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、研究計畫背景.....	3
二、研究目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	7
一、研究方法.....	7
二、研究過程.....	8
三、數據分析.....	11
參、主要發現與結論.....	12
一、(有機/無機)奈米結構複合材料製作.....	12
二、(有機/無機)奈米結構複合材料熱電元件製作.....	15
三、(有機/無機)奈米結構複合材料熱電元件熱電參數變溫量測.....	17
肆、參考文獻.....	24

中文摘要

本研究透過氧化鋅(ZnO)無機材料，將其製備成不同奈米結構(如管狀、柱狀與筆狀等)，然後搭配有機物材料(聚甲基丙烯酸甲酯, Polymethyl methacrylate, PMMA)填充於奈米結構間距中，透過大氣電漿製程，形成一個(有機/無機)混合奈米複合結構材料，研究中藉由這個新穎的奈米複合材料，觀察其物理與結構特性，並量測(氧化鋅/PMMA)不同奈米結構(奈米柱，奈米管與奈米筆)複合材料在不同溫度(300K~600K)下的熱電壓與電導值，藉以推導新式(有機/無機)複合材料的熱電相關參數，以評估這個(有機/無機)奈米複合材料未來在溫度 300K~600K 做為熱電元件應用的可能性。研究結果發現，當氧化鋅形成奈米筆形狀與有機材料 PMMA 形成奈米複合結構材料時，它的功率因子(Power factor)在溫度 600 K 時，可達到 $1.26 \times 10^{-4} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，這個數值遠比本研究原先預期設定的目標值 $4 \times 10^{-7} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 要高出許多，我們認為這是由於無機奈米管結構的奈米筆尖端 (<15nm)與有機 PMMA 材料低熱導值(k)特性結合在一起所導致，這個結果對未來各式熱電材料開發具有很大參考價值。

Abstract

In this study, the ZnO is used with its various morphologies. Its morphologies include nanorod, nanotube and nanopencil. The organic material, polymethyl methacrylate (PMMA), was filled into the space between the ZnO nanostructures. The plasmas technology was used to treat the top surface of the sample before the electrode pads were deposited. Therefore, a new organic/inorganic nanostructure can be fabricated. The physical 、 structural properties and thermosoelectric properties of the as-fabricated samples were investigated. Finally, the thermoelectric properties of thermoelectric device were measured under temperature 300K~600K.

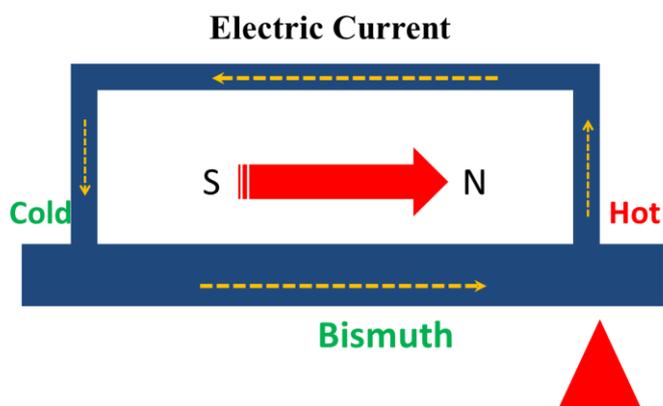
When the ZnO nanopencil and PMMA were used to form a (organic/inorganic) hybrid nanostructure, the power factor $1.26 \times 10^{-4} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ was obtained. This value is more superior than the goal of the project. This nanopencil nanostructure can be used for the thermoelectric device in future.

壹、計畫緣起與目的

一、研究計畫背景

有效的能源開發與管理是人類文明在科技發展過程中，面臨的一個重要問題，而能源的管理不外乎產能與儲能的相關工作，然而現代人類文明生活環境卻跟能源密切有關，因此尋求有效的能源管理，藉由控制溫度而產生電力的熱電技術相關研究似乎是一個科技必然的趨勢。

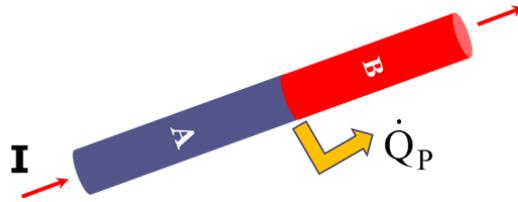
自從 1821 年，德國物理學家 Thomas John Seebeck 發現[1]，一個由兩種不同導電體所組成的封閉迴路，如果在迴路中放一個指南針，當兩端接點處有明顯溫度差時，會使得指南針出現偏轉的現象，以電磁理論來看，造成指南針偏轉是因為有電流在迴路中流動，若依據安培定律去描述這個電流產生的磁場，剛好對指南針造成影響，如圖一。



圖一 Seebeck effect 示意圖

所以得知，若材料兩端點有一溫度差，將產生一定的電壓差，此為材料的熱電壓(Thermal voltage)。

西元 1834 年，法國物理學家 J.Peltier 發現，當電流通過不同材料的接面時，接面處會有吸熱或放熱情形發生，如圖二，這個現象取決於電流的方向，而我們稱這一現象為 Peltier heating，關係式為:[2]



圖二 Peltier 效應示意圖

$$\dot{Q}_p = (P_A - P_B)I \quad (1)$$

$$(P_A - P_B) = \frac{\dot{Q}_p}{I} = \frac{\dot{Q}_A - \dot{Q}_B}{I} \quad (2)$$

$$(P_A - P_B) = \frac{\dot{Q}_p}{I} = \frac{\dot{Q}_A - \dot{Q}_B}{I}; \quad P_A = \frac{\dot{Q}_A}{I} \quad (3)$$

西元 1854 年，William Thomson 提出假設，如果有一電流流過一導體，導體中也存在一定溫度梯度，則導體產生的單位時間單位體積的熱量應為:[3]

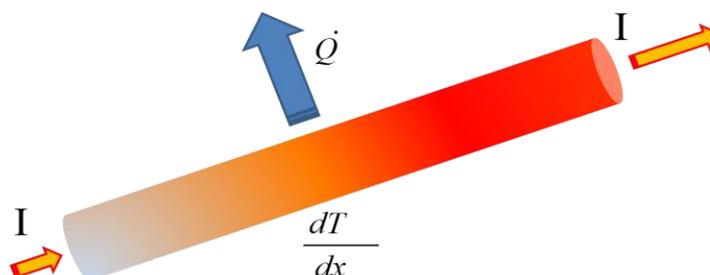
$$\dot{Q}_p = \frac{J_x^2}{\sigma} - \mu J \frac{dT}{dx} \quad (4)$$

$$Q = \frac{q^2 R}{t} - \mu q \Delta T \quad (5)$$

可以很清楚了解熱量的吸收或排放，取決於載子被傳輸的速率;如果傳輸所需時間長，即表示載子傳輸的速度相當緩慢，所以(4)式可寫為:

$$Q = -\mu q \Delta T \quad (6)$$

從上式得知熱量與 Thomson Heat 有最直接關係。



圖三 Thomson effect 示意圖

由上得知材料的兩端有不同的溫度，內部自由電子會有擴散情形發生，熱電子由熱端擴散至冷端，相反的，冷電子由冷端擴散至熱端，由 Fermi-Dirac distribution 可知[4]，冷熱兩端在 Fermi level 以上的電子濃度不同，也造成擴散速率(Diffusion velocity)不同，將形成一淨(net)電子流由熱端流向冷端，因為冷熱電子所具備的熱量不同，因此熱也將從熱端傳遞到冷端，形成熱流。因此藉由材料的溫差產生電能相關研究工作，已給研究人員帶來相當大的興趣。

從這三種理論中，可以清楚看出材料因熱而產生的是可以預期的，如果能夠對其相關原理探討並開發應用，有可能成為新的潔淨能源。

二、研究目的

經過多年的研究發展，現今大多數熱電材料由於受限於成本與工作溫度，始終無法在中低溫下(<600K)實現有效熱電元件，我們亦發現在常用半導體材料 ZnO 薄膜的熱電特性研究中，呈

現了即使採用高濃度摻雜，亦無法實現中低溫下的熱電特性。在1996年學者提出利用超晶格的概念也許可以有效提升熱電特性，因此有很多學者就將熱電的研究朝向這個超晶格的發展[4-6]，因此對於奈米結構在熱電的應用起了很大的作用；但這些奈米結構始終為無機半導體材料、它的熱導係數 k 過高，因此熱電特性還是無法彰顯，因此又有學者提出，藉由降低材料的熱導係數的方式實現熱電[7]，然而自然界中多數低熱導材料均為有機物，因此如何引進有機物進入熱電材料，則是我們想要了解。因此我們執行這個研究計畫~(無機/有機)混合奈米結構材料熱電特性研究，透過不同的無機奈米結構使低熱導的有機物填入高電導的無機奈米結構中，藉由有機物的低熱導與無機物的高電導互相結合，促使晶粒變小，有效限制聲子的散射，改善整體半導體的薄膜熱電特性，以增加熱電薄膜的品質因子 (Figure of Merit)。

因此我們在這個計畫中藉由無機物的奈米結構發展，搭配有機物的製程，藉以探索在中低溫度下(300K~600K)的(有機/無機)混和奈米結構複合材料的熱電特性，以評估未來熱電元件的未來發展。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

執行本研究計畫方法採取實作驗證與歸納法，過程包含一般研究上相同之學術文獻收集與分析、實驗規劃與歸納結論。

(一)、文獻蒐整

有關本研究文獻蒐整主要以下四個方向主題進行：

- 1.材料熱電參數量測平台架設;
- 2.氧化鋅半導體奈米結構開發與製作;
- 3.(有機/無機)奈米複合材料特性;
- 4.(有機/無機)奈米複合材料熱電特性;

隨時關注文獻報導有關研究主題，可以使我們執行本研究不會重複相關研究者所犯的錯誤。

(二)、實驗規劃

為產出本研究樣品進行熱電量測，必須先掌控無機半導體材料的奈米結構變化與有機材料的結合，因此有關本研究的無機半導體，我們選用價格較為便宜的氧化鋅材料，同時由於氧化鋅的奈米結構多樣性，此研究中採用較為簡單的水熱法製程 (Hydrothermal method)，我們開發出三種不同的氧化鋅 (Zinc Oxide, ZnO) 奈米結構: 奈米柱、奈米管和奈米筆，並獲得穩定製程參數。

隨後透過大氣電漿製程，以氧氣電漿和氮氣電漿破壞奈米材料的表面能，使有機材料聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly Methyl Methacrylate, PMMA) 得以與無機半導體材料奈米結構緊密結

合，最後再經過加熱，讓 PMMA 融化，形成一個穩定且緻密的(有機/無機)奈米結構複合材料。

為了瞭解此(有機/無機)奈米結構複合材料應用在熱電的特性，研究中我們規劃使用冷場發射式電子顯微鏡、光致發光光譜、四點探針和熱重分析儀(DSC)等儀器，分析和探討複合材料不同特性。

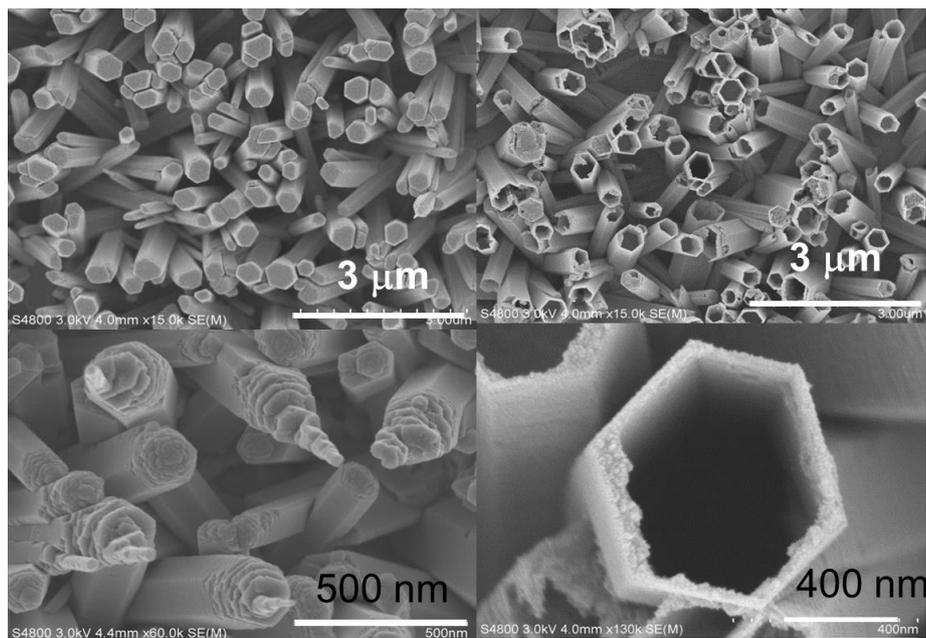
(三)、歸納結論

利用研究過程中所取得的各項製程參數與量測數據，我們針對不同的(有機/無機)奈米結構複合材料的賽貝克係數(Seebeck coefficient)與電導參數進行分析，並將這些數據妥善計算，求得各種結構變化的熱電元件，在不同溫度下功率因子(Power factor)，將這些功率因子與原先計畫規劃數值比較，評估實驗中這種結構在未來熱電應用的可行性。

二、研究過程

(一)不同氧化鋅奈米結構製作

研究中利用水熱法，藉由控制調製出的水溶液濃度與反應時間，可製備出不同的氧化鋅奈米結構，如圖四。



圖四 不同氧化鋅奈米結構材料的 SEM 俯視圖

由圖四中分別為氧化鋅奈米柱、奈米管以及奈米針的奈米結構，由 SEM 圖知，其尺寸管徑在 500 nm，管壁厚度僅剩在 20 nm，這個結構可以做為研究中所需無機半導體的奈米結構。

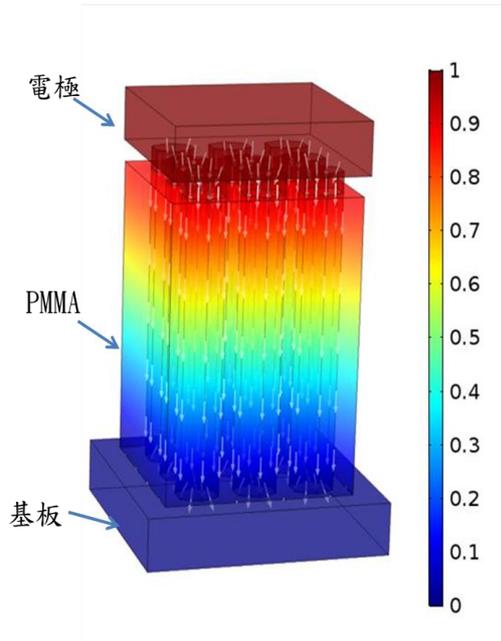
(二)(有機/無機)奈米結構材料結合

為使有機材料 PMMA 能順利與無機奈米結構材料結合，研究中以有機溶劑氯仿溶解 PMMA，並調整氯仿中的 PMMA 含濃度含量，成為 PMMA 溶液。接著將製備的氧化鋅奈米結構材料，首先藉由大氣電漿處理其表面；隨後泡入 PMMA 溶液，並取出乾燥，即獲得(有機/無機)奈米結構複合材料。

(三)(有機/無機)奈米結構材料元件製備

為量測研究樣品的熱電特性，研究中在複合奈米材料上方，透過大氣電漿製程，將樣品表面清潔，並鍍上一層銀電極，即

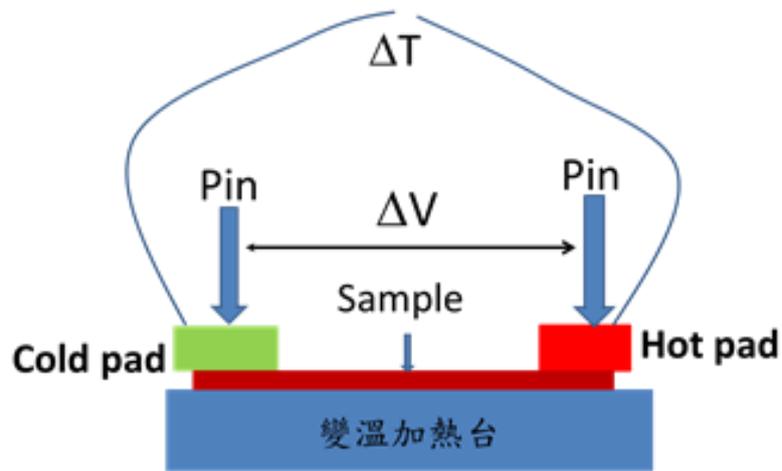
形成一個可以量測熱電特性的元件，如圖五所示。



圖五 (有機/無機)奈米結構複合材料熱電元件示意圖

(四)變溫熱電元件量測平台架設

由於材料熱電特性的實用性評估參數主要係由其品質因子 (Figure of merit) 所決定，而品質因子係由材料電導、熱導、溫度與賽貝克係數所決定，其中溫度為一項重要參考指標，因此在樣品的量測上，評估研究樣品未來應用在中低溫(300K~600K)為主，為使本研究能得到完整的熱電參數，研究過程中架設一個簡易的變溫平台，使樣品得以受到不同溫度的環境下，真實量測其熱電參數(ZT)與電導 σ 值，如下圖六所示。



圖六 熱電元件變溫量測平台架設示意圖

三、數據分析

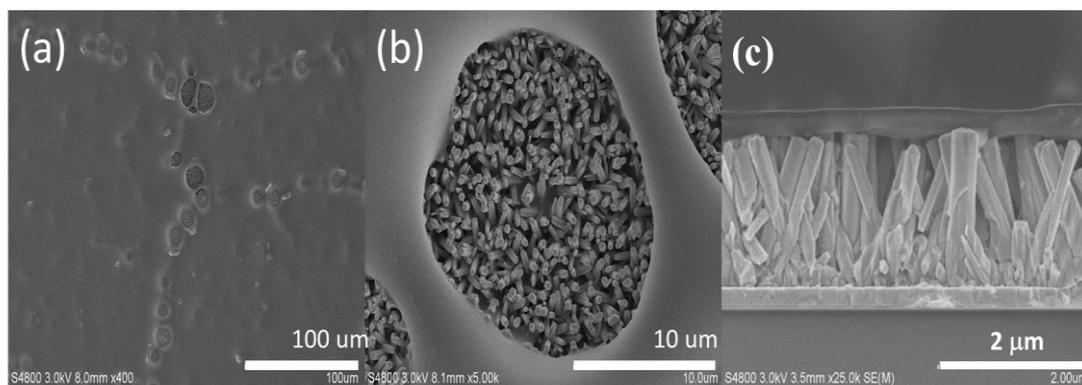
為評估不同氧化鋅奈米結構變化的複合奈米材料的熱電特性，研究中將針對樣品從製程(如結構品質、晶粒大小、載子濃度)到熱電參數(S, σ)的量測結果，進行數據連結，以分析推導熱電功率因子，評估實際數值與研究預期結果的差異與未來可能發展，做為未來熱電元件發展上所需的知識與研究能量。

參、主要發現與結論

一、(有機/無機)奈米結構複合材料製作

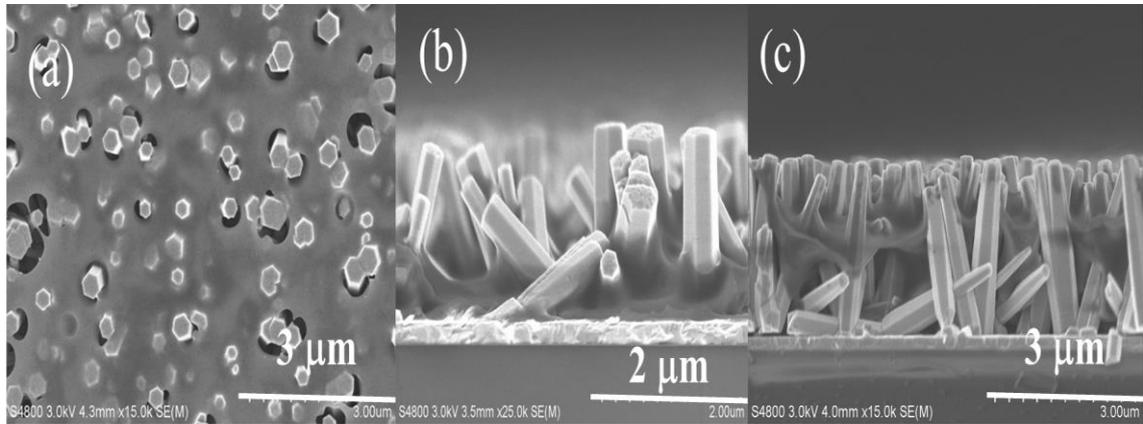
此研究成功利用簡單且低成本的水熱法製程，結合大氣電漿技術開發了不同的(有機/無機)奈米結構複合材料。首先研究中成功製備出不同的氧化鋅奈米結構:奈米柱、奈米管和奈米針，並且獲得穩定且有重複性的實驗參數。

研究過程發現，可以藉由引進大氣電漿製程，透過電漿的處理，破壞奈米結構的表面能，促使有機材料填入其間隙中。研究發現若氧化鋅奈米結構未經大氣電漿表面處理，破壞奈米結構的表面能，則含有 PMMA 的有機溶液，無法進入奈米尺寸的間隙，如圖七。



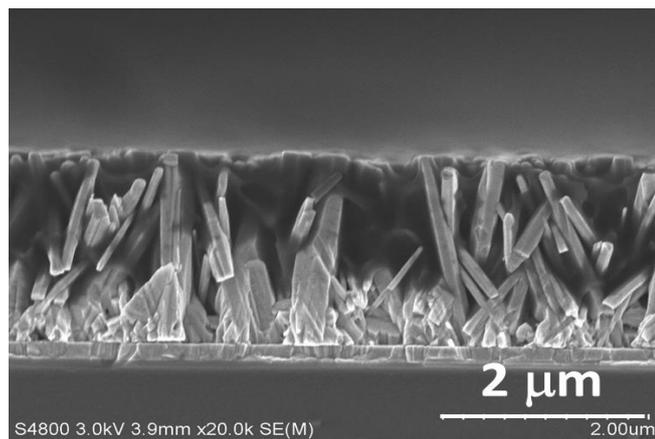
圖七 未經電漿表面處理，有機物 PMMA 與無機奈米結構結合 SEM 圖 (a)與(b)俯視 (c)剖面

研究發現，經過大氣電漿處理 30 秒後，得以成功將有機材料 PMMA 填入無機半導體結構中，如圖八。



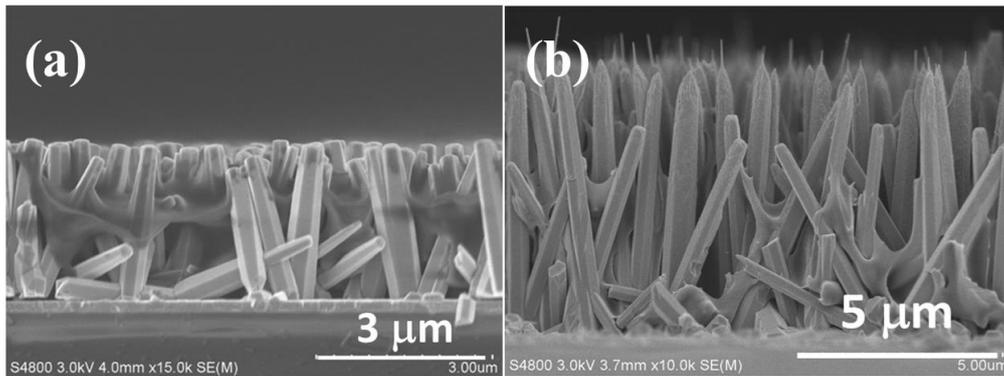
圖六 經電漿表面處理有機物 PMMA 與無機奈米結構結合示意圖 (a) 俯視圖 (b)與(C)剖面圖

為使有機物與無機物緊密結合，研究中利用加熱平台，調整溫度至 250 °C，使元件受熱有機物重新熔化，可完成(有機/無機)奈米複合材料的緊密結合，如圖七。



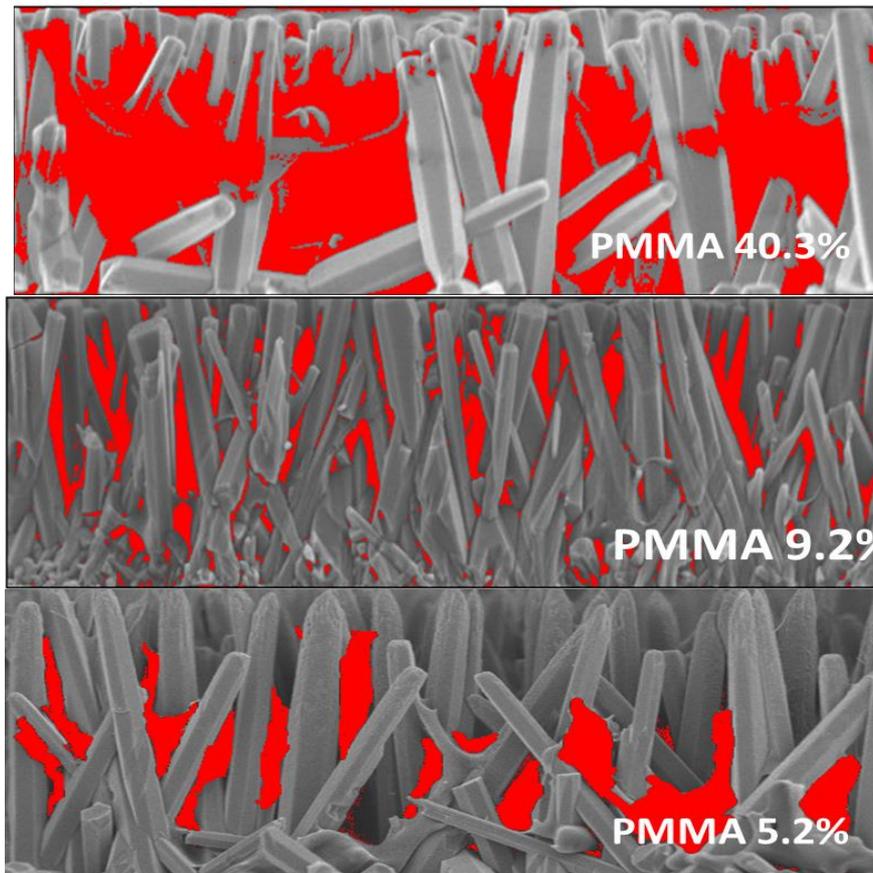
圖七 經過高溫處理(250 °C) 緻密(有機/無機)奈米結構複合材料 SEM 圖

研究中利用相同步驟與方法，研究顯示均可成功將 PMMA 與不同氧化鋅奈米結構結合，如圖七。



圖七 不同(有機/無機)奈米結構複合材料 SEM 圖

由於有機物 PMMA 溶於氯仿有機溶液中，不同溶液的濃度，將致使有機複合材料的不同的填充率(filling factor)，研究中透過影像分析軟體，可以精確計算有機物與無機物其含量比例，如圖八所示，這個影像的分析，可以進一步確認(有機/無機)奈米複合材料的填充特性，實驗發現 0.2(g)PMMA 溶於 4ml 的氯仿中可以達到較佳的填充效果。

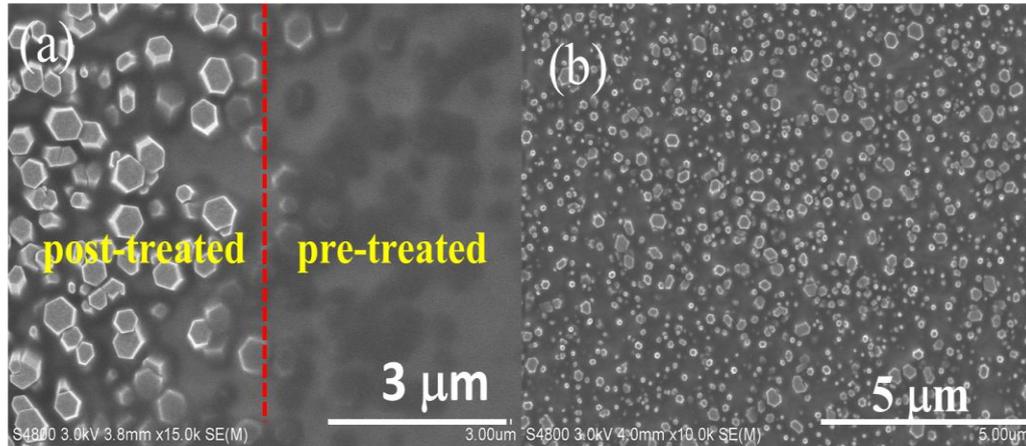


圖八 有機物 PMMA 與無機奈米結構的含量分析圖 (紅色部分為 PMMA)

二、(有機/無機)奈米結構複合材料熱電元件製作

由於有機材料在無機奈米材料的填充過程中，有機溶劑內的部分有機材料，將覆蓋在無機奈米材料外，為了使(有機/無機)奈米複合材料的熱電特性得以順利量測，因此在電極製作前，必須清除殘留材料表面的有機材料，因此研究中以電漿製程，對材料表面進行蝕刻，研究發現，以氧氣流通量 3 sccm，可以順利移除奈米柱體表面的 PMMA，使無機氧化鋅奈米材料頂端充分裸露於上方，以利電

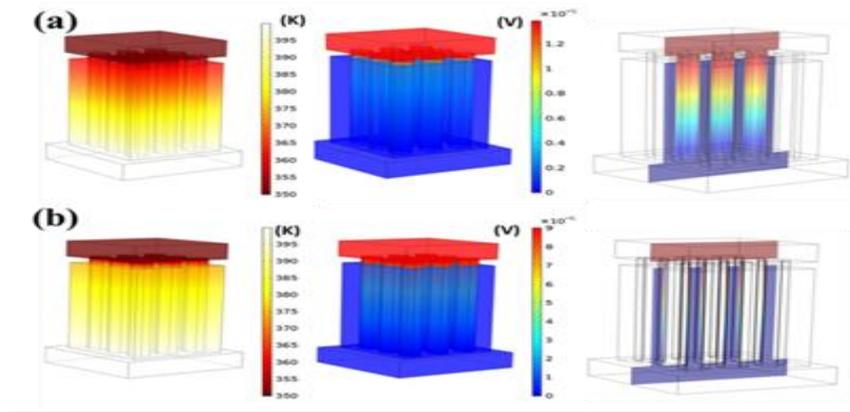
極鍍製於上方，如圖九。



圖九 (有機/無機)奈米複合材料電漿處理 SEM 圖 (a) 左:處理後 (b):處理前; (b)大面積處理過 SEM 圖

為了解電極覆蓋於(有機/無機)混合奈米複合材料上方，形成的熱電元件，在固定溫度梯度作用下，溫度與熱流的分布情形，利用多重物理變量模擬分析的軟體，可以對不同奈米結構下的熱電壓與溫度分析初步了解，在模擬分析中，以元件在冷端與熱端提供溫差 50 °C(冷端為 350 °C，熱端為 400 °C)，進行模擬分析，結果如圖十所示。

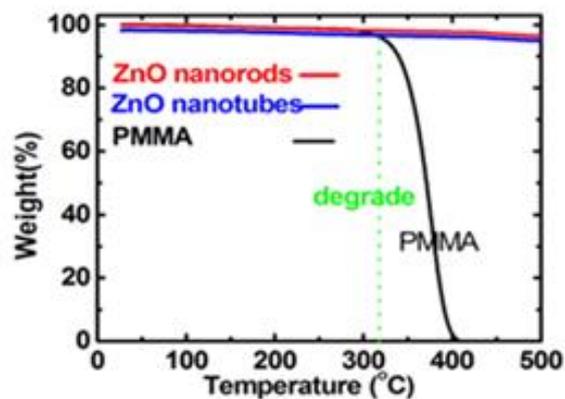
從圖十中可以看出，無機奈米管與有機物的結合，由於有機物 PMMA 具有較低的熱導係數 k ，元件的整體溫度分布較平均，推動 1 安培的電流，模擬分析顯示以奈米管製作的元件，其熱電壓為 9×10^{-9} (V)，較奈米柱製作的熱電壓 1.2×10^{-9} (V) 為大，即表示相同溫度差的條件下，可以獲得較佳的熱電壓，這個概略的模擬分析數據，提供元件進一步量測的基礎。



圖十 不同(有機/無機)奈米複合材料不同結構熱電壓模擬分析圖
 (左):溫度分布圖 (中)熱電壓分布圖 (右)熱流分布圖 (a) 奈米柱 (b)奈米管

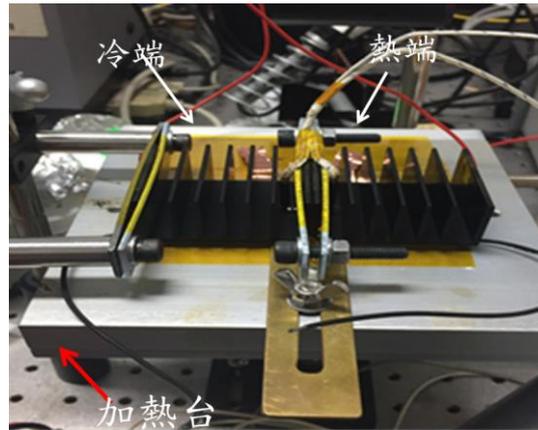
三、(有機/無機)奈米結構複合材料熱電元件熱電參數變溫量測

有機材料，由於不耐高溫，而無機材料卻具有相對的熱穩定性，為評估研究中所製作熱電元件的熱電參數，研究中針對元件所使用的無機材料(氧化鋅)與有機材料(PMMA)先分別進行基本的材料熱重分析，結果顯示，在溫度 600 K(330 °C)以下，兩種材料仍具備熱穩定性，如圖十一。因此，顯示本研究中這個材料的組合，適合於評估元件在溫度 600K 以下的熱電特性。



圖十一 氧化鋅與 PMMA 的熱重(DSC)分析圖

熱電元件最主要考量，在於元件因為所處的環境溫差(ΔT)所引起的熱電壓值(ΔV)，因此若給予元件兩端溫度，可以量測薄膜兩端的電壓差異；然而不同溫度的熱導係數不同，因此量測熱電特性時常以變溫方式，求取元件最適合熱電工作的溫度，將製備好的元件裝置於熱電壓量測平台，量測示意圖如圖十一所示。



圖十一、(有機/無機)混合奈米結構熱電壓量測示裝置圖

經過變化加熱平台溫度設定(300~400K)與致熱、致冷加熱片兩端的溫度設定，對於不同結構的樣品，可以量得一組隨溫度變化的熱電壓值，並把這些數據紀錄如表一~表三所示。由於熱電參數中最重要者為賽貝係數 S ($S=\Delta V/\Delta T$)，如果要獲得較大的賽貝係數，在相同的溫差條件下，其熱電壓值要較高為佳。

表一、(有機/無機)混合奈米柱結構複合材料熱電壓隨溫度變化表

平台溫度(K)	冷熱端溫差 Δ (K)	熱電壓(μ V)
300	10.87	350
350	12.28	380
400	16.42	362
450	22.78	400
500	27.03	478
550	28.16	711
600	26.48	935

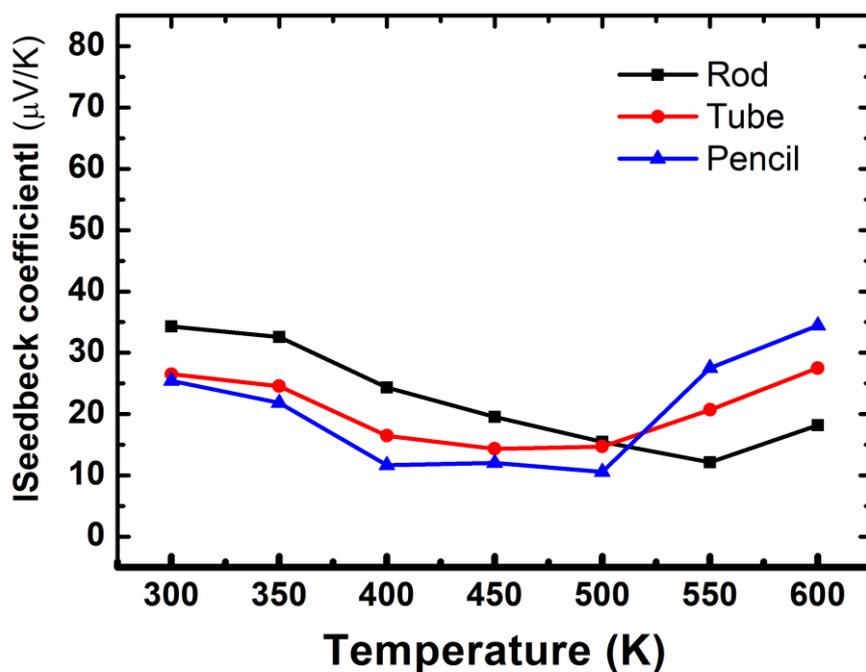
表二、(有機/無機)混合奈米管結構複合材料熱電壓隨溫度變化表

平台溫度(K)	冷熱端溫差 Δ (K)	熱電壓(μ V)
300	373	19.3
350	400	20.63
400	400	30.14
450	445.3	37.22
500	418	45.03
550	342	47.95
600	482	47.95

表三、(有機/無機)混合奈米筆結構複合材料熱電壓隨溫度變化表

平台溫度(K)	冷熱端溫差 $\Delta K(K)$	熱電壓(μV)
300	13.2	491
350	15.48	450
400	21.96	352
450	27.88	447
500	32.48	475
550	34.33	1320
600	34.01	1652

將表一~表三中所獲得的量測數據，轉換為熱電參數的塞貝克係數 S ，其結果如圖十二所示。



圖十二 (有機/無機)不同奈米結構混合複合材料塞貝克係數隨溫度變化圖

從圖十二得知，單獨從塞貝克係數 S 隨溫度的變化可以得知奈米筆與奈米管的結構在溫度 $T > 500\text{K}$ 時，比奈米柱製作的結構賽貝係數要好，其中明顯看出在低溫端 ($300\text{K} \sim 450\text{K}$) 反而是奈米柱體的塞貝克係數較大，但影響熱電元件的熱電參數因素並非只有 $seedback$ 係數，因此研究中進一步量測其他相關參數。

一個好的熱電元件在應用於熱電功率的產生，最主要的熱電參數為 ZT 值:[13]

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad (4)$$

其中 $k = k_e + k_p$ ，分別為由電子所引起的熱導與聲子所引起的材料熱導係數值： σ 為熱電材料的電導係數、 S 為 $seeback$ 係數。因此進一步量測研究中所製作的電導係數 σ 。

研究中利用四點探針量測系統做為量測製作樣品的電導係數，由於有機材料 PMMA 並不導電，因此這個量測結果，反而可以提供我們萃取出奈米管、奈米柱與奈米筆的電導值 σ ，圖十三為樣品在不同溫度下所量得的電導係數。由電阻的公式知

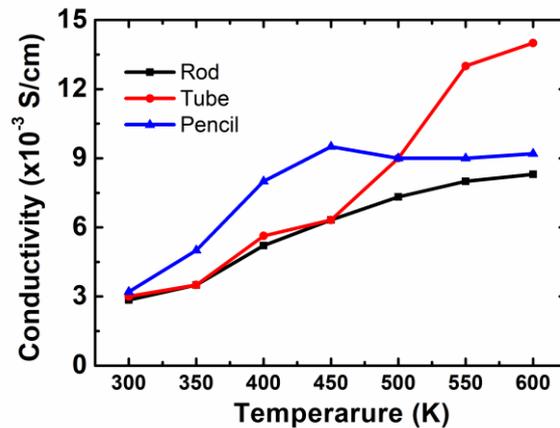
$$R = \rho \frac{l}{A}; \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

其中 A 為材料截面積， l 為材料長度， R 為電阻， ρ 為導電率
經整理後得知

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} \quad (6)$$

從圖中可以看出，在相同載子濃度下與結構尺寸下，由於電導率與電阻互為導數，由於研究中所製作的樣品奈米管與奈米柱的長度相同，奈米筆的長度較兩者為長，而奈米管的有效截面積較奈米柱為

小，因此所測得的元件在不同的電阻數值下，所呈現出的電導值(σ)以奈米筆與奈米筆較佳。

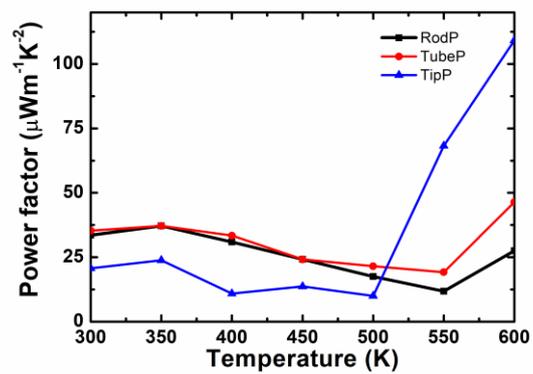


圖十三 (有機/無機)不同奈米結構混合複合材料電導隨溫度變化圖

結合所量測的電導與塞貝克係數，可以計算研究中三種不同奈米結構的功率因子(power factor):

$$P = \sigma^2 S \quad (7)$$

圖十四為不同奈米結構(有機/無機)混合材料不同溫度下的功率因子，很明顯的，在溫度高過 500K 時，因為奈米筆尖具有極小的線寬，符合晶格中有效控制晶體的熱散射與電流傳導的特性，此類型的奈米結構滿足高熱電的需求，在 600K 時，它的功率因子可達 1.26×10^{-4} ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)，遠高於本研究計畫所設定的目標值 4×10^{-7} ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)。



圖十四 (有機/無機)不同奈米結構混合複合材料功率因子隨溫度變化圖

肆、参考文献

1. Nolas, G. S. , Sharp, J. W. and Goldsmid, H. J. Thermoelectric: Basic principle and new materials development, Springer-Verlag, Heidelberg, (2001).
2. T. C. Harman, J. H. Cahn, and M. J. Logan, Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect, J, App. Phys.30, 1063 (1954)
3. William Thomson, On the Dynamical Theory of Heat. Part V. Thermo-electric, 21, 123-171 (1857)
4. Jonathan A. Malen, Shannon K. Yee, Arun Majumdar, and Rachel A. Segalman, Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic-inorganic heterojunctions, Chem. Phys. Lett.491109-122 (2010)
5. Hicks LD, Dresselhaus MS. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. Phys. Rev. B47:12727-31 (1993)
6. Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III & James R. Heath, Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials, Nature, 451, 168-171 (2007)
7. Allon I. Hochbaum Renkun Chen, Raul Diaz Delagado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar and Peidong Yang, Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, Nature, 451, 163-167 (2007)