

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

低維孔隙結構對熱電優值影響之研究

EFFECTS OF LOW-DIMENSIONAL POROUS STRUCTURES
ON THE THERMOELECTRIC FIGURE-OF-MERIT



研究生：李式堯

指導教授：陳俊勳

曲新生

中華民國九十七年七月

低維孔隙結構對熱電優值影響之研究

Effects of Low-Dimensional Porous Structures on the Thermoelectric Figure-of-Merit

研 究 生：李式堯

Student : Shih-Yao Lee

指導教授：陳俊勳

Advisors : Chiun-Hsun Chen

曲新生

Hsin-Sen Chu

國 立 交 通 大 學

機 械 工 程 學 系

碩 士 論 文



Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

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 李式堯 君

所提論文(中文) 低維孔隙結構對熱電優值影響之研究

(英文) EFFECTS OF LOW-DIMENSIONAL POROUS STRUCTURES

ON THE THERMOELECTRIC FIGURE-OF-MERIT

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：

陳朝志 曲新生

陳俊強 黃志

指導教授：

陳俊強 曲新生

系主任：



教授

中華民國九十七年七月十八日

獻給

雙親

感謝您無盡的養育之恩



低維孔隙結構對熱電優值影響之研究

研究生：李式堯

指導教授：陳俊勳
曲新生

國立交通大學機械工程學系

摘要

本論文旨在探討奈米線線寬、孔隙密度及孔隙間距高寬比對多孔矽奈米線徑向熱電優值之影響。輻射傳輸方程式將被用來同時描述電子和聲子於介質中的運動行為，並佐以鬆弛時間近似的假設來簡化能量載子之間複雜的碰撞機制。當載子運動至材料內任一界面時，採用彈性鏡面式散射直接對其動量造成改變來反映出界面阻力將成為尺寸效應下傳輸係數變化的關鍵因素。研究結果顯示，於散射相依的區間中，多孔奈米線的熱電優值將會隨著孔隙間距高寬比增加而出現週期性震盪遞減的行為，此時載子的紐森數、孔隙密度以及孔隙間距高寬比三者被用來綜合判斷孔隙界面是否有效地被散射所利用。當奈米線線寬為 10 奈米，孔隙間距高寬比介於 0.72 及 1.38 之間時，運動於孔隙間的能量載子彼此破壞其入射時的狀態而呈現出較窄的能量分佈，這使得熱電優值在此區間不降反升；當孔隙間距高寬比介於 1.38 及 2.13 之間時，孔隙間的載子能夠持續地保持入射時的本徵態來提高其返回原材料入射邊界的機率，這會降低材料能量傳遞的能力而使熱電優值再度下滑。於本文研究中所發現到多孔奈米線的徑向熱電優值將隨著孔隙參數變化而產生震盪的行為，此結果可以用來給予低維孔隙結構應用於熱電製程時之結構性參數最佳化上的建議。

Effects of Low-Dimensional Porous Structures on the Thermoelectric Figure-of-Merit

Student : Shih-Yao Lee

Advisors : Chiun-Hsun Chen

Hsin-Sen Chu

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the effects of wire thickness, pore density and interpore aspect ratio on the radial thermoelectric figure-of-merit in porous nanowire systems, which incorporate the description of electrons and phonons transport behaviors into radiative equations due to their ballistic nature. Constant relaxation time approximation and elastic specular scattering on the boundaries are utilized to simplify the complicated collision mechanisms for carrier-carrier and carrier-boundary interactions. Although the nanoporous matrix is a connected system where perfect confinement cannot take place, we show how the difference in the magnitude of carrier-boundary scattering give the possibility to obtain relative high thermoelectric figure-of-merit. These results suggest that carefully choosing a set of parameters composed of Knudsen number, pore density and interpore aspect ratio will be very crucial to optimize thermoelectric processes in low-dimensional porous structures, and it could be advantageous for power generation or cooling applications in the near future.

誌 謝

於此階段完成之際，承蒙恩師 曲教授新生引領下進入極具前瞻性的研究領域而拓展了我的視野，老師膽大心細、積極且熱情的個人特質，對我在求知精神及待人處事上兼備言教和身教的意義，在此願致上最誠摯的謝忱與敬意。

感謝陳教授俊勳長期對師門有形無形的照顧；感謝陳教授朝光在風雨交加的颱風天前來給予學生許多寶貴的建議和討論，以及黃教授吉川對論文的指正都使我獲益匪淺。

感謝時明、建新、旭昉、孝彥、木勝、鵬樟、建評、清益、家瑜、孟熹、子淵、智堡、文耀、彥成學長及純怡學姊在這段日子裡的愛護；感謝同儕榮祥、祥哲、建宏、炳坤、迪翰、耀文的幫助，和我多年的老友志煌、允程、子鈞、迪傑、建智、富凱、文聖、定罡、穎志、育奇，謝謝你們的支持。

特別感謝曾經啟迪我思想的許教授淙慶、王教授星豪、李教授正中、陳教授特良以及我最親愛的家人，因為有您，也才会有現在的我。

至此，要感謝的人有太多了，請原諒我無法一一表達對您的謝意，您對我的關懷均將永銘於心。

最後，我要再次感謝恩師無比的耐心、愛心和持續對我的鼓勵，謝謝您給我扭轉生活態度的動力，以及即將帶來的改變。

目 錄

摘要	i
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
符號說明	xi
一	緒論	1
1.1	前言.....	1
1.2	熱電應用及原理簡介.....	2
1.2.1	發電機及致冷器之應用概況.....	2
1.2.2	熱電效應及熱電優值侷限.....	3
1.2.3	傳輸係數之微觀探究.....	5
1.3	文獻回顧.....	7
1.4	本文探討主題.....	10
二	理論分析	20
2.1	統御方程.....	20
2.1.1	波茲曼方程式.....	20
2.2	熱電優值分析.....	21
2.2.1	熱導率分析.....	21
2.2.2	功率因子分析.....	25
2.3	奈米線徑向二維導熱系統.....	29

2.3.1	聲子傳輸方程式	29
2.3.2	邊界條件	30
2.3.3	熱導率計算	31
2.4	奈米線徑向二維導電系統	31
2.4.1	電子運動方程式	31
2.4.2	邊界條件	32
2.4.3	電導率計算	33
2.4.4	塞貝克係數計算	33
三	數值方法	39
3.1	有限差分法	39
3.2	S_N 近似法	40
3.3	奈米線徑向熱電系統	41
3.3.1	二維輻射傳輸差分方程式	41
3.4	收斂條件	43
3.5	數值方法驗證	44
3.5.1	格點測試	44
3.5.2	結果比較	45
四	結果與討論	54
4.1	奈米線結構之熱電優值分析	54
4.1.1	熱導率之尺寸效應	54
4.1.2	功率因子之尺寸效應	55
4.2	單孔奈米線結構之熱電優值分析	55
4.2.1	線寬對傳輸係數之影響	56
4.2.2	孔隙密度對熱電優值之影響	56
4.3	多孔奈米線結構之熱電優值分析	57
4.3.1	線寬及高寬比對傳輸係數之影響	57
4.3.2	孔隙密度對熱電優值之影響	59

4.4	孔隙式奈米線結構之綜合分析.....	60
五	結論與建議	94
5.1	綜合結論	94
5.2	建議研究與未來展望	95
	參考文獻	96



表目錄

表 2-1	不同空間尺度下之傳輸理論分類.....	34
表 2-2	能量載子特徵.....	35
表 3-1	S_N 近似法之不同方向數與其相應權重關係.....	46
表 3-2	數值計算參數.....	47



圖目錄

圖 1-1	晶片熱通量變化趨勢.....	11
圖 1-2	各式致冷器性能比較.....	12
圖 1-3	放射性同位素熱電發電機結構.....	13
圖 1-4	熱電致冷晶片裝置.....	14
圖 1-5	塞貝克效應示意.....	15
圖 1-6	珀爾帖效應示意.....	16
圖 1-7	湯姆森效應示意.....	17
圖 1-8	熱電優值發展走勢.....	18
圖 1-9	熱電文獻發表篇數統計.....	19
圖 2-1	奈米線徑向系統示意.....	36
圖 2-2	多孔奈米線徑向系統示意.....	37
圖 2-3	鏡面反射示意.....	38
圖 3-1	有限差分法示意.....	48
圖 3-2	數值計算流程.....	49
圖 3-3	熱導率格點測試.....	50
圖 3-4	功率因子格點測試.....	51
圖 3-5	熱導率驗證.....	52
圖 3-6	電導率及塞貝克係數驗證.....	53
圖 4-1	奈米線徑向二維系統示意.....	61
圖 4-2	二維系統之無因次化溫度分佈(L=10nm).....	62
圖 4-3	功率因子及熱導率隨奈米線線寬變化.....	63
圖 4-4	無因次化熱電優值隨奈米線線寬變化.....	64
圖 4-5	單孔奈米線徑向二維系統示意.....	65
圖 4-6	單孔系統之無因次化溫度分佈(L=100nm , L _P =50nm).....	66
圖 4-7	單孔系統之無因次化截面溫度分佈(L=100nm , L _P =50nm).....	

	67
圖 4- 8	單孔系統之無因次化溫度分佈($L=1\ \mu\text{m}$, $L_P=50\text{nm}$)68
圖 4- 9	單孔系統之功率因子及熱導率隨孔隙尺寸變化69
圖 4- 10	單孔系統之無因次化熱電優值及孔隙密度隨孔隙尺寸變化70
圖 4- 11	單孔系統之無因次化熱電優值隨孔隙密度變化71
圖 4- 12	雙孔奈米線徑向二維系統示意72
圖 4- 13	雙孔系統之功率因子及熱導率隨孔隙尺寸變化73
圖 4- 14	雙孔系統之無因次化熱電優值及孔隙密度隨孔隙尺寸變化74
圖 4- 15	雙孔系統之無因次化熱電優值及孔隙間距高寬比隨孔隙密度變化75
圖 4- 16	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=1.5\text{nm}$)76
圖 4- 17	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=2.1\text{nm}$)77
圖 4- 18	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=2.7\text{nm}$)78
圖 4- 19	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=2.9\text{nm}$)79
圖 4- 20	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=3.2\text{nm}$)80
圖 4- 21	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=3.4\text{nm}$)81
圖 4- 22	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=3.6\text{nm}$)82
圖 4- 23	雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=3.7\text{nm}$)83
圖 4- 24	四孔奈米線徑向二維系統示意84
圖 4- 25	四孔系統之功率因子及熱導率隨孔隙尺寸變化85
圖 4- 26	四孔系統之無因次化熱電優值及孔隙密度隨孔隙尺寸變化86
圖 4- 27	四孔系統之無因次化熱電優值及孔隙間距高寬比隨孔隙密度變化87
圖 4- 28	四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_P=2.1\text{nm}$)88

圖 4- 29	四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=2.9\text{nm}$)	89
圖 4- 30	四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.4\text{nm}$)	90
圖 4- 31	四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.7\text{nm}$)	91
圖 4- 32	多孔系統之無因次化熱電優值隨孔隙密度變化交叉比對 ..	92
圖 4- 33	多孔系統之無因次化熱電優值隨孔隙間距高寬比變化交叉 比對	93

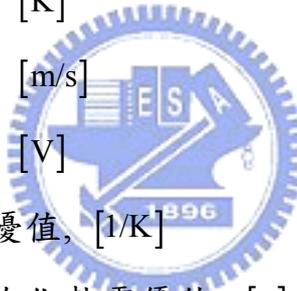


符號說明

字母

a	加速度, [m/s]
A	截面積, [m]
A_r	孔隙間距高寬比, L_p/L_w [-]
c	比熱, [J/kg-K]
c_v	體積比熱, [J/m ³ -kg-K]
C	熱容量, [J/K]
D	狀態密度, [1/cm ³]
e	基本電荷, 1.602×10^{-19} [C]
E	電場, [V/m]
f	分佈函數, [1/cm ³]
h	普朗克常數, 6.626×10^{-34} [J-s]
\hbar	狄拉克常數, $h/2\pi$ [J-s]
I	輻射強度, [W/m ² -sr]
J	電通量, [A/m ²]
k	熱導率, [W/m-K]
k_B	波茲曼常數, 1.381×10^{-23} [J/K]
K_n	紐森數, Λ/L [-]
l	材料長度, [cm]
L	奈米線特徵長度, [nm]
L_p	孔隙尺寸, [nm]
L_w	孔隙間距, [nm]

m^*	有效質量, [kg]
n	數量密度, [1/cm ³]
P	功率因子, [W/m-K ²]
Pd	孔隙密度, L_p^2/L^2 [-]
q	熱通量, [W/m ²]
Q	熱流率, [W]
r	空間座標, [m]
R	電阻, [Ω]
S	塞貝克係數, [V/K]
t	時間, [s]
T	溫度, [K]
v	速度, [m/s]
V	電位, [V]
Z	熱電優值, [1/K]
ZT	無因次化熱電優值, [-]
β	湯姆森係數, [V/K]
Π	珀爾帖係數, [V]
ε	單位能量, [J]
ε_F	費米能量, [eV]
η_{Carnot}	卡諾效率, [-]
η	方向餘弦, $\sin\theta\cos\phi$ [rad]
θ_D	德拜溫度, [K]
λ_C	相干波長, [nm]
μ	方向餘弦, $\cos\theta$ [rad]



ν	頻率, [Hz]
ρ	電阻率, [$\Omega\text{-cm}$]
σ	電導率, [S/cm]
τ	鬆弛時間, [s]
Λ	平均自由徑, [nm]
ω	角頻率, $2\pi\nu$ [Hz]
Ω	立體角, [sr]

標號

e	電子
ph	聲子
C	低溫
H	高溫
$collision$	碰撞
o	平衡狀態
$\langle \rangle$	平均



一 緒 論

1.1 前言

2007 年，前美國副總統 高爾(Al Gore)及聯合國跨政府氣候變遷小組(IPCC)獲頒諾貝爾和平獎，諾貝爾委員會於頌詞中表揚其長期致力於建立及散播人為氣候變遷的知識，並奠定採取必要對策的基礎，可見得氣候變遷問題已受到極大的關注。目前所知，氣候異常的原因以六大關鍵性溫室氣體中的二氧化碳影響最甚，其內碳氧雙鍵的共振頻率正好落於紅外線區，能有效地吸收太陽輻射熱而促進地球暖化。

輻射熱能若是被物質吸收後，根據熱力學第二定律，其運動是屬於較不具有特定方向性的低品質能量，因此，如何將熱能轉化成高品質的電能來提供生活所需，除了直接影響各國的經濟發展外，更能減緩暖化對生態上的衝擊。

熱電裝置亦即能夠直接進行熱電轉換，其內無移動件、環境友善、反應迅速、無方向性限制及安靜等諸多相對優勢，在發電的應用端，利用核能熱能直接照射熱電模組產生電力的方式，早已實行於 1960 年代登陸月球的阿波羅太空船中，之後如伽利略號等太空任務皆可見其蹤跡；在致冷的應用上，需要快速或精準的溫控領域都有發揮的空間，如醫療器材、實驗設備及計算機工業等。根據英代爾 45 奈米製程技術下產出的微處理器，其內單位晶片上的電晶體數量及生熱密度分別可達近 10^9 顆及每平方公分 40 瓦以上，如圖 1-1 所示，因此迅速地分散或是移除局部高熱將有助於降低熱阻對電訊傳遞的耗損，甚至是由熱應力所造成的材料破壞。由此可知，於致冷、發熱及環境保護層面，熱電裝置均展現出極佳的應用潛力。

1.2 熱電應用及原理簡介

熱電裝置是根據熱電原理發展而成的能量轉換工具，然而其能量轉換效率僅約為傳統壓縮機的 1/3 [1]，因此造成了廣泛應用上的困難，如圖 1- 2 所示。在本節中，將首先提及熱電裝置於發電和致冷上的應用後，從基本原理的角度切入瞭解熱電性能難以提昇的原因，再進一步探討能量載子對於構成材料熱電性能的物理性質有何影響，期望能由宏觀及微觀的趨近找出提升熱電性能的著眼點，以及研究方向上的建議。

1.2.1 發電機及致冷器之應用概況

熱電於應用上可以區分為以環境提供的高低溫差來產生電流的發電機，或是提供電流給熱電模組來製造溫差的致冷器兩大類。實際應用分別簡述如下：

熱電發電廣泛被使用的場合包含有溫度量測系統、交通運輸工具的廢熱回收系統及太空船的電力系統等[2,3]。以應用於太空船的電力系統為例，其利用放射性同位素(Radioisotope)進行核分裂反應時所放射的輻射熱來提供熱電轉換所需要的熱能來源，此種產生電力的方式早已被美國太空總署(NASA)應用於超過 20 艘航宇飛行的太空船中，如圖 1- 3 所示。根據 1989 年發射升空的伽利略號(Galileo)太空船，其內使用兩組放射性同位素熱電發電機(GPHS-RTG)，並以鈾(^{238}Pu)和矽鍺(Silicon-Germanium, Si-Ge)分別作為核燃料及熱電材料，單組熱電發電機的發電功率及能量轉換效率分別為 285 W 和 6.6 % 即足以提供太空船於木星軌道運行 14 年間所需要維持系統運作的基本電力，由此可見得熱電裝置擁有極高的耐久度。

熱電致冷常見的應用場合包含有空調系統、汽車座椅溫控系統及

電子裝備冷卻系統等。以電子裝備的冷卻為例，根據英代爾提供的新型散熱設計中，將熱電致冷器置於散熱片與微處理器之間來加速散熱以提供更低的晶片表面溫度，若是在有致冷器的情況下($ZT=1$, $COP=2$)，提供其 60 W 來移除晶片上 120 W 的熱能，相較於沒有致冷器之下能夠使得晶片表面溫度下降達 12°C 之多，而散熱片與環境間的熱阻(θ_{SA})將由 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 降低至 $0.08^{\circ}\text{C}/\text{W}$ [4]；抑或將熱電材料埋入晶片用以降低熱點(Hot spot)對微處理器運算效能及材料上的影響，如圖 1-4 所示，都是近年來被廣泛討論的話題[4-8]。

1.2.2 熱電效應及熱電優值侷限

1822 年，德國科學家塞貝克(Thomas Johann Seebeck)為熱電研究揭開序幕後，同法國錶匠珀爾帖(Jean Charles Athanase Peltier)及英國物理學家湯姆森(William Thomson, Lord Kelvin)的發現奠定了熱電效應的基礎。就目前所知，熱電效應可分為：塞貝克效應(Seebeck effect)、珀爾帖效應(Peltier effect)和湯姆森效應(Thomson effect)。

塞貝克效應：

A 和 B 兩種導體串聯形成封閉迴路，若是材料相接觸的兩端點具有溫度差，則可於封閉迴路內量測到電位差及其所伴生的電流，如圖 1-5 所示，且相異接觸端點上的溫度差和電位差成正比的關係：

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1-1)$$

其中 S 為塞貝克係數(Seebeck coefficient)或稱之為熱電勢(Thermoelectric power)，起因於塞貝克效應是描述熱發電的物理現象，同時也是熱電偶(Thermocouple)的基本原理。

珀爾帖效應：

A 和 B 兩種導體串聯形成封閉迴路，若在導線中施予電位差，則當

電流通過材料相異接觸點時，分別會出現吸熱或放熱的反應，如圖 1- 6所示，且吸收或釋放的熱量正比於電流大小：

$$Q = \Pi J \quad (1- 2)$$

其中 Π 為珀爾帖係數(Peltier coefficient)， Q 為熱流率， J 為電流。珀爾帖效應是描述電流能夠製造高低溫差的物理景象，即熱電致冷器(Thermoelectric cooler)的基本原理。

湯姆森效應：

導體內同時存在溫度梯度及電流的情形下，其內不同位置皆會有有吸熱或放熱的行為稱之。當電子行進的方向與溫度遞減的方向一致時，則電子於運動過程中將不斷地釋放能量來與環境達成熱平衡，此時材料會向外界釋放其多餘的熱能；反之，若電子流動與溫度遞減的方向相反，則其於傳輸過程中將向材料吸收能量來增加自身的位能而使得材料對外界進行吸熱反應，如圖 1- 7所示。湯姆森並找出三種熱電係數之間的關連性，如下所示：

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

$$\beta = T \frac{dS}{dT} \quad (1- 4)$$

式(1- 3)及式(1- 4)合併稱為凱爾文關係(Kelvin relation)，其中 β 為湯姆森係數(Thomson coefficient)。

上述之熱電效應皆是以導體為研究對象時所發現到的物理定律，且皆為可逆並具有相關性(Correlation)，根據熱電裝置的需要，定義出熱電優值(Thermoelectric figure-of-merit, Z)[2]為其性能指標， ZT 為無因次化形式：

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

其中 k 為熱導率(Thermal conductivity)、 σ 為電導率(Electrical

conductivity)、 S 為塞貝克係數、 T 為材料平均溫度。由式(1-5)可知，提高材料的電導率、塞貝克係數或是降低熱導率皆能增加 ZT ，然而以導體為材料時，根據維德曼-夫蘭茲定律(Wiedemann-Franz law)[9]，熱導率與電導率成正比關係：

$$\frac{k}{\sigma} = LT \quad (1-6)$$

其中 L 為勞倫茲常數(Lorenz number)， T 為絕對溫度。從上式中發現到熱導率與電導率將同時上升或下降，而電導率和塞貝克係數卻往往呈現相反的變化趨勢，此三個參數相互耦合的結果對於 ZT 在高導電、低導熱及高塞貝克係數的要求上，造成了嚴重的限制。

1.2.3 傳輸係數之微觀探究

影響熱電性能的傳輸係數，由下而上(Bottom-up)的面向將能夠對其有更具體的認識。以電導率來說，決定導電的載子僅為電子，而且位於原子核束縛合力愈小的能級區間中愈有機會受到外界刺激而產生群體移動，甚至有脫離功函數(Work function)的可能。從固態物理發展出的能帶理論(Band theory)得知，處在費米能階(Fermi level)附近的價電子對導電最有貢獻，因此藉由摻雜(Doping)來提高費米能階，或者改變材料溫度等增加導帶電子數量的技術，都能直接提升電導率。在金屬中，導帶與價帶部分重疊的結果，電子並不被束縛於特定的原子核作用力範圍，這使得導體與絕緣體在電導率的差異上，足足橫跨有 25 個數量級(Order of magnitude)之多[10]。

電子受力行進期間，能量及動量的變化與散射的機制有關，散射若是以輻射的說法，包含有反射(Reflection)、折射(Refraction)及繞射(Diffraction)三種改變量子狀態的過程[11]，而能夠造成電子散射的作用力有電子-電子、電子-聲子，電子-晶格缺陷、電子-異種原子、電子

-晶界及電子-晶體表面邊界等諸多影響因素。當材料溫度遠小於德拜溫度時($T \ll \theta_D$)，電子主要受到晶格缺陷等結構性阻礙而多發生彈性碰撞，則電導率與溫度的關係並不顯著；當材料溫度接近於德拜溫度時($T \sim \theta_D$)，聲子與電子的交互作用嚴重影響了電子的平均自由徑(Mean free path, Λ)，此時電導率與溫度成五次方反比的急遽變化關係($\sigma \propto T^{-5}$)；當材料溫度遠大於德拜溫度($T \gg \theta_D$)，電子的散射幾乎是以聲子為主，電導率將與溫度成一次方反比的關係($\sigma \propto T^{-1}$)[9,10]。因此，室溫下材料的導電能力深受聲子的密度影響，而聲子(Phonon)為晶格振動能的量子單位，其允許的量子態能量為 $\varepsilon_n = hv(n + \frac{1}{2})$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ，不同的量子態將對應到相異的振動頻率，反過來說，材料內的高溫區會具有高能且高密度的聲子來進行能量傳送，由於聲子在傳遞的本質上即是晶格間相互影響的熱波行為，晶格內原子間位能的非諧和本性(Anharmonic nature)導致聲子間的作用多屬於非彈性散射，亦即碰撞前後要發生能量上的變化，此種非彈性碰撞可分為正常過程(Normal process)及變向過程(Umklapp process)。

於正常過程中，二聲子碰撞後合而為一或是一分為二皆不對動量造成影響，在這種狀況下，雖然聲子能量獲得了重新分配，但是在材料內傳遞時並無對其動量造成阻礙，這將會得到熱導率趨近於無限大的結果；而變向過程的模式認為聲子碰撞前後在能量及動量上都要進行交換，此種解釋與實驗瞭解到有限的熱導率是一致的，然而影響熱導率的重要參數尚有材料比熱(Specific heat, c)。當材料溫度小於德拜溫度時($\theta_D > T$)，比熱對溫度的三次方成正比變化趨勢($c \propto T^3$)，遵守德拜模型(Debye model)預測的結果，隨著溫度逐漸升高，聲子之間的變向過程對於降低聲子平均自由徑的影響，將由逐漸增高的比熱來決定熱導係數增加的現象，但是當材料溫度高於德拜溫度時($T > \theta_D$)，比熱

趨近於杜龍-柏帝定律(Dulong-Petit law)預測的常數($c=3R$)，此時聲子平均自由徑的降低將會直接造成導熱率下降。除了聲子之間的非彈性碰撞過程，如同電子一般，聲子與材料內缺陷及邊界的作用多為不造成能量上衰減的彈性碰撞[9,10]。

前述聲子在熱導率上的貢獻，同樣發生於電子。在導體中，自由電子(Free electron)同時具備導電以及導熱的能力，但是在非導體中，雖然並無自由電子來進行傳熱，但聲子卻實質地幫助了熱能的傳遞，這使得熱導率在材料上的變化範圍僅達到五個數量級左右。

另外，當導體兩端具有溫度差時，熱端能量只需要達到一定數量級($\sim O(k_B T)$)，即足以提供電子由價帶躍遷至導帶所需要的能量，此時熱端的電子會自發性地往低能量的冷端流動而造成材料內電荷分佈不均的現象，這種類似霍爾效應(Hall effect)的結果將導致材料內電勢的產生來阻擋電子持續地由熱端向冷端擴散，一旦電子所受之庫倫力與熱擴散力達成平衡時，材料內電勢不再增加，塞貝克係數正好用來衡量二者的平衡位置。

1.3 文獻回顧

自從 19 世紀初期發現熱電效應以來，熱電在應用上的發展相當緩慢，起因於金屬中的自由電子同時支配傳熱及傳電而無法改善 ZT 參數耦合的問題，當代的困境於百年後獲得重要舒緩。1950 年代半導體工業發展之初，利用半導體本身在導熱及導電載子上的差異，配合摻雜異質的合金技術來增強導電降低導熱，以當時最好的熱電材料碲化鉍合金(Bi_2Te_3 alloy)為例，就算其室溫下的 ZT 成功地被提升至 1 左右 ($\sim 10\% \eta_{\text{Carnot}}$)，仍舊無法與傳統壓縮機的性能相比[12]，如圖 1-8 所示。根據 ISI 科學資料庫統計，熱電相關文獻在重要期刊中的數量從 1960 年代後持續下滑近 30 年之久，其研究不受學界重視的程度可見一斑，

如圖 1- 9所示，在此期間，零星的研究仍然著重於如何獲得更低的熱導率上，然而所採取的策略卻已經大不相同。例如Yao[13]以分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)的技術，沈積出砷化鋁/砷化鎵(AlAs/GaAs)薄膜交互堆疊的超晶格(Superlattices)結構來研究材料特徵尺寸方向的熱傳情形。其研究指出，較高的堆疊週期數能夠降低材料的傳熱能力，並且隨著堆疊週期數不斷地上升，熱導率將會接近於鋁鎵砷三元合金($\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ alloy)所能提供的低導熱係數，事實上，在此之前以人工的(Man-made)方式製備而成的超晶格結構已經開始受到了學界的注意。1982年Ren和Dow即對超晶格結構進行研究，其基於卡拉威模式(Callway's model)下，考慮三聲子的變向散射(Umklapp scattering)後認為相異的薄膜堆疊週期數的確造成熱傳係數下降，至此以後，利用調整結構的方式來改變材料熱物理性質上的研究從 1990 年代起逐漸蓬勃發展。

1993年，Hicks和 Dresselhaus[14,15]探討當時最好的熱電材料碲化鉍合金，若是將其製作成量子井結構，則當薄膜厚度由 1nm 下降至 0.5nm 時，ZT可從2.5上升至5；若是製作成量子線結構，則當線寬為 0.5nm 時，ZT更可高達14。此種低維度結構之所以能夠突破1960年代無法有效提升熱電優值的瓶頸，在於低維結構能改變塊材(Bulk)的態密度(Density of state)來提高功率因子(Power factor)同時降低熱導率。在降低導熱的研究上，Majumdar[16]探討鑽石薄膜特徵尺寸方向的傳熱時認為固態材料在微尺度中的熱傳行為並無法利用宏觀下發現的傅立葉定律來描述，其依循能夠描述局部非平衡態區域內載子運動的波茲曼方程式，認為當薄膜達到微米級厚度時，能量載子在特徵尺寸方向上的傳輸可類比為輻射來處理。在其研究中指出，當聲子的平均自由徑與材料特徵尺寸接近時，傅立葉定律將高估熱通量達133%

之多，此種低維材料的物理性質隨著材料尺寸變化的現象被稱之為古典尺寸效應(Classical size effect)。基於聲子輻射的概念下，聲子在界面處的散射將會嚴重地影響低維材料的傳熱能力，而界面熱阻的理論模式早於 1950 年代末期被提出用來分析當熱能流經兩塊材之間時，Little[17]考慮彈性鏡面反射的模式來描述聲子穿越界面所遭遇到的阻力。Swartz 和 Pohl[18]於 1989 年再根據同一個主題進行探討後認為聲子行經界面時，應該發生不具有能量損耗的彈性漫射較為合理。以上兩種界面熱阻的基礎模式成為了 1990 年代以後一系列低維材料的熱傳研究中所不可忽略的重要關鍵[19-27]，因此，低維傳熱的主題開始由二維結構往更低維度前進[28-30]，並探討於材料內添加異質結構來增加散射面積的效應，例如將矽奈米線週期排列於鍍基材中，研究矽鍍奈米線徑向傳熱時發現當固定矽奈米線線寬，隨著鍍的莫爾分率下降並無法獲得導熱增強的效果，表示宏觀中由材料本身的物性來決定其傳輸係數的大小在介觀(Mesoscope)下已經完全不同，這是由於載子在介觀中的運動傾向於彈道式(Ballistic)傳輸，因此界面對聲子運動造成的阻力將會直接影響材料熱物理性質的變化。導熱率的尺寸效應同樣受到實驗上的證實，2004 年 Song 和 Chen[31]量測多孔單晶矽薄膜時發現到當薄膜長寬各為數毫米及數百微米，微米級的孔隙間距已經使得導熱率出現強烈的尺寸效應，其於隨後的研究更進一步提出若是以添加孔隙的方式來提升材料的 ZT，則孔隙尺寸座落於聲子及電子二者平均自由徑之間較佳[32]。

在功率因子的研究方面，Hicks 和 Dresselhaus[14,15]同時對低維度線材及面材進行研究後指出 ZT 將隨著材料尺寸縮小而急遽的上升，其理論假設電子處在無限深的位能井中運動且其自身位能不發生任何變化，並以有效質量和鬆弛時間近似來簡化熱電優值計算上的複

雜度。Sofa 和 Mahan[33]認為超晶格結構中兩層薄膜間應該考慮電子的穿遂效應，其應用克若尼-潘尼模型(Kronig-Penny model)來描述固體中電子的能量隨著動量變化的色散關係(Dispersion relation)，此作用是來自於晶體內原子排列的週期性將使得電子運動受到以布里淵區(Brillouin zone)為週期的有限位能屏障影響，再配合鬆弛時間假設後求解波茲曼方程發現到 ZT 隨著薄膜厚度及薄膜間距變化會有極值出現。Boido 等[34-38]同樣從量子井、量子線延伸至複合材料的研究，由於複合結構具有穩定其內線材以及降低製作成本等優勢，可能有助於增強熱電材料於應用端的發展。

近年在實驗上的研究，如 2001 年 Venkatasubramanian 等[39]製作碲化鉍/碲化銻($\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$)超晶格，量測其室溫下 ZT 可達到 2.4；Harman 等[40]將鉍摻雜入 N 型鉛碲碲/碲化鉛(N-type $\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$)形成量子點超晶格結構，其最佳 ZT 值更可高達 3.5。

1.4 本文探討主題

綜合過去研究得知，提高熱電優值的概念有(1)選擇傳熱和傳電機制差異大的材料(2)材料物性要具有容易被調整的潛力(3)以摻雜的技術提高電荷載子的濃度增強導電(4)利用低維度結構產生較差的能帶重疊性來獲得不連續的狀態密度或者較不對稱的載子能量分佈，皆能提供較高的塞貝克係數(5)增加材料界面的方式來破壞晶格間的交互作用降低導熱。因此，本文選擇極具發展潛力的本徵半導體矽為材料[41,42]，以增加界面的方式探討低維奈米線結構內含孔隙的情況下，奈米線線寬、孔隙密度、孔隙數量及孔隙間距高寬比對奈米線徑向熱電優值的影響，期望能夠提供未來多孔奈米線應用於熱電製程時，孔隙參數最佳化上的建議。

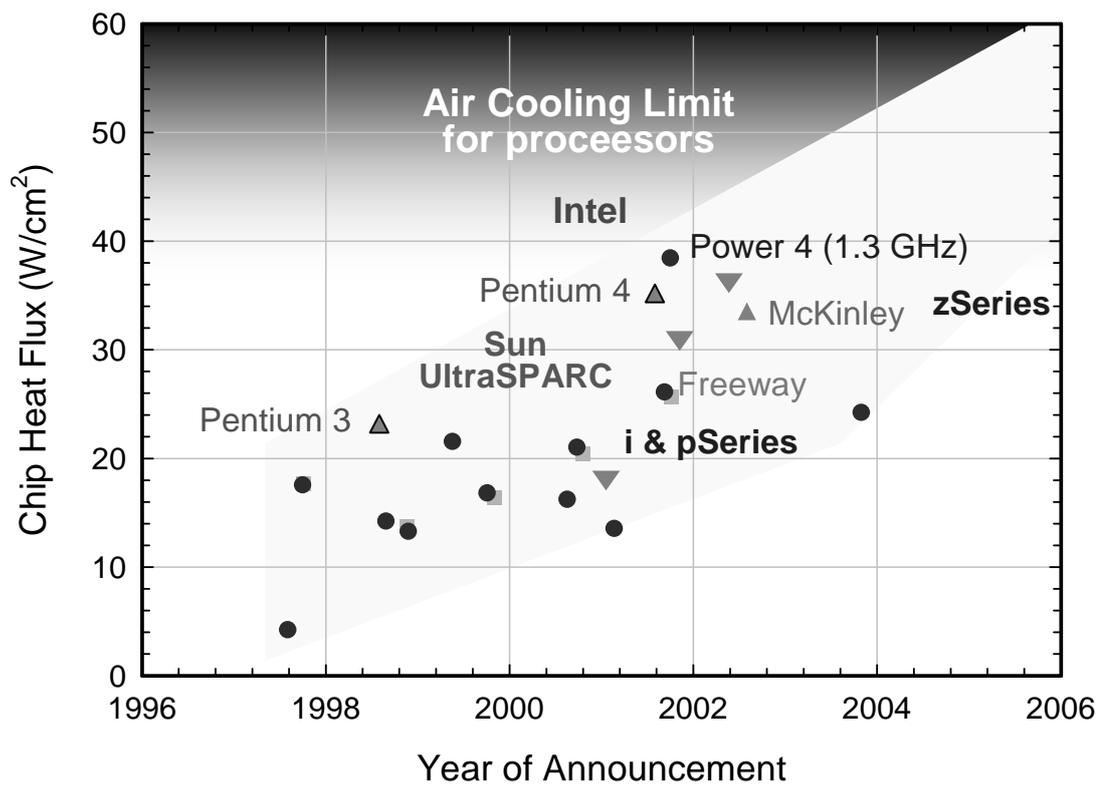


圖 1-1 晶片熱通量變化趨勢[8]

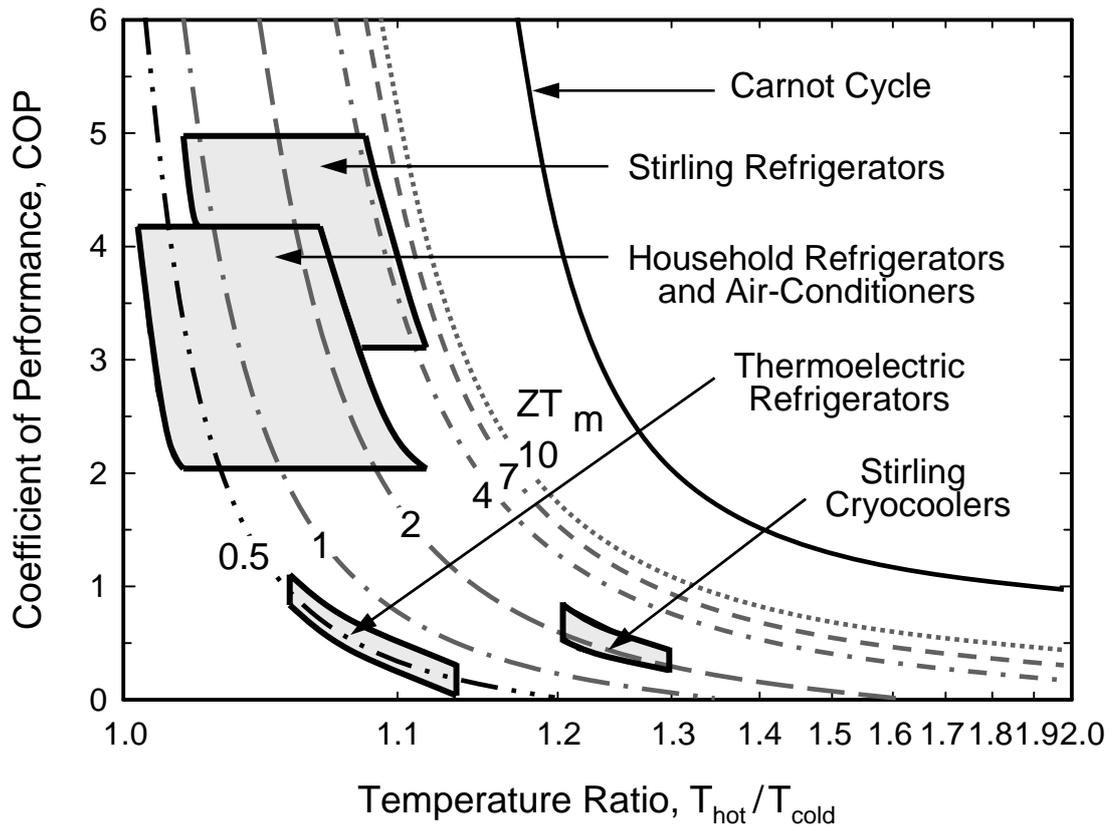


圖 1-2 各式致冷器性能比較[19]

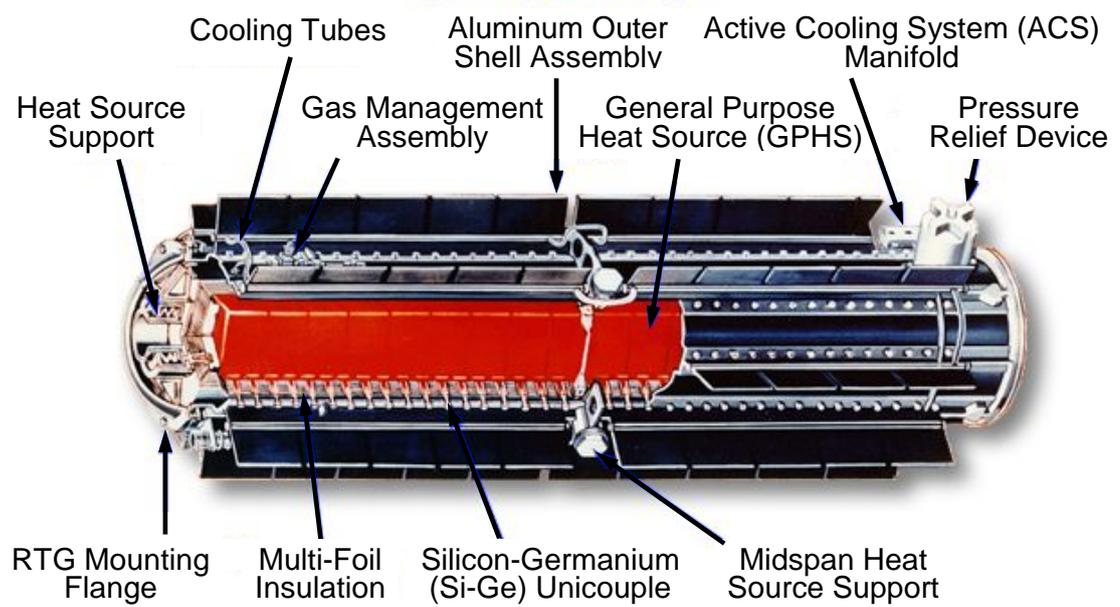


圖 1-3 放射性同位素熱電發電機結構[2]

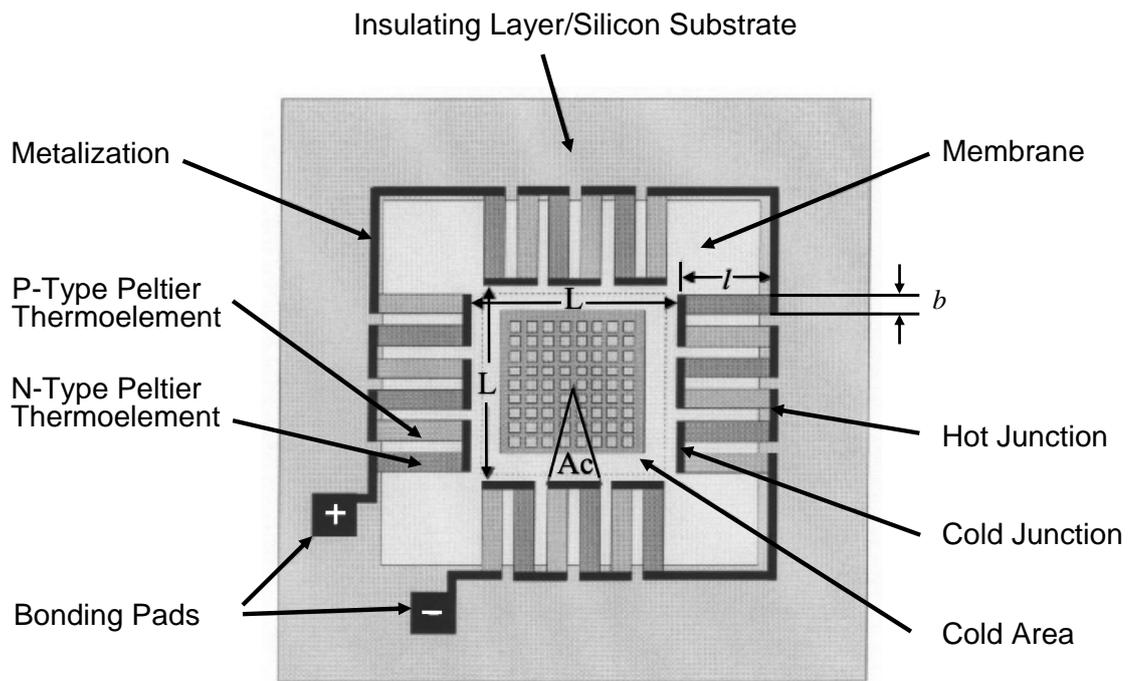


圖 1-4 熱電致冷晶片裝置[5]

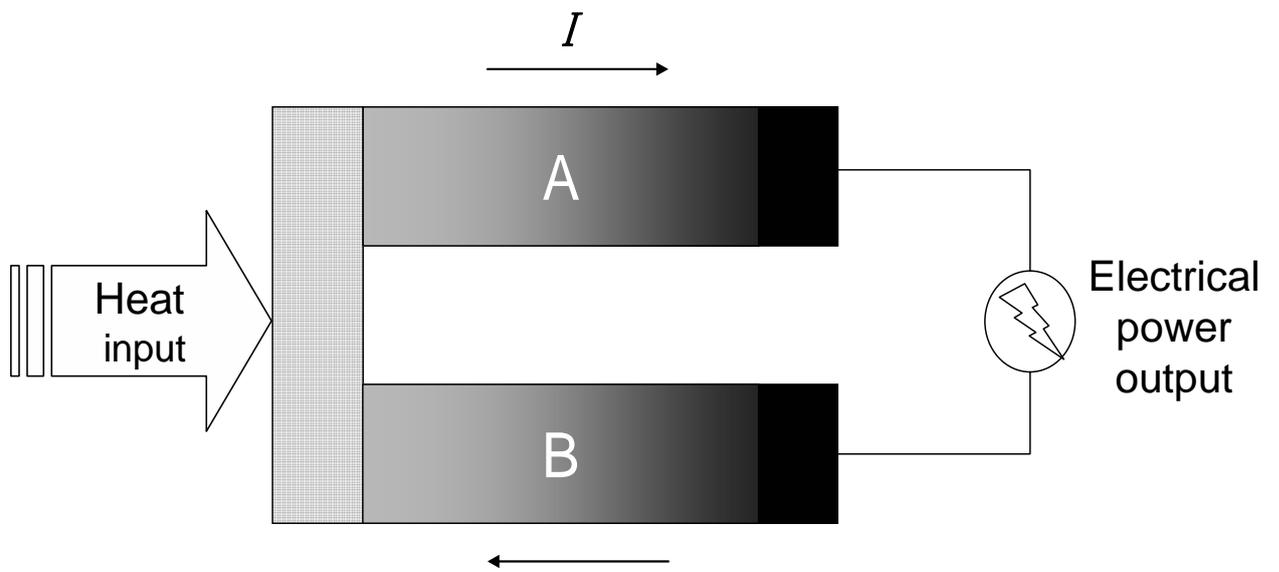


圖 1-5 塞貝克效應示意[2]

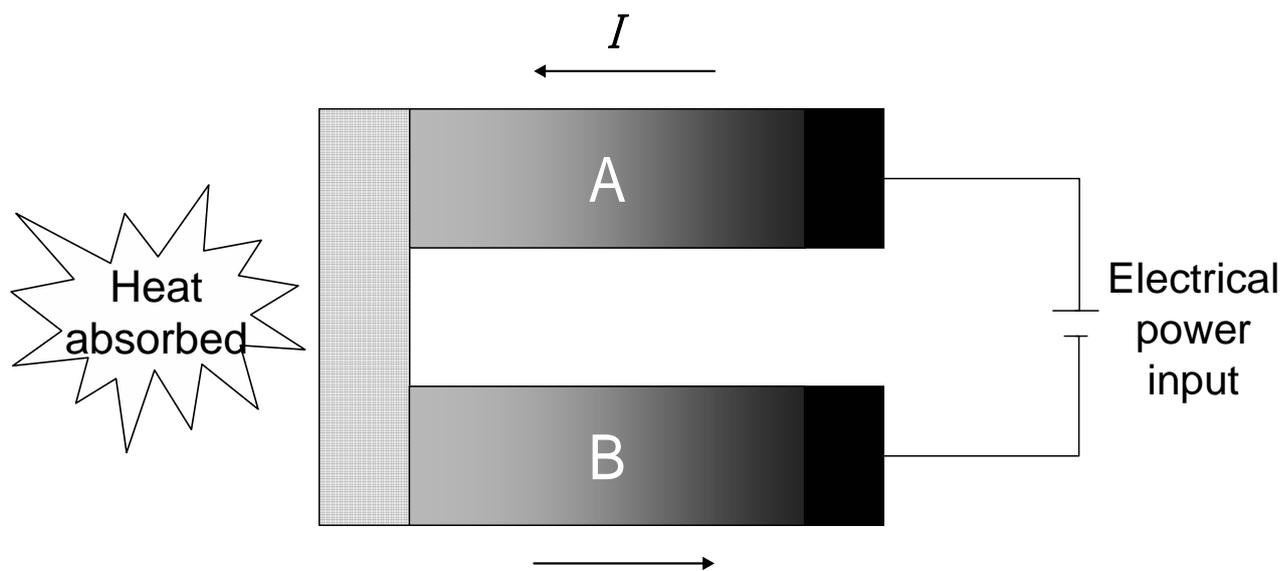


圖 1-6 珀爾帖效應示意[2]

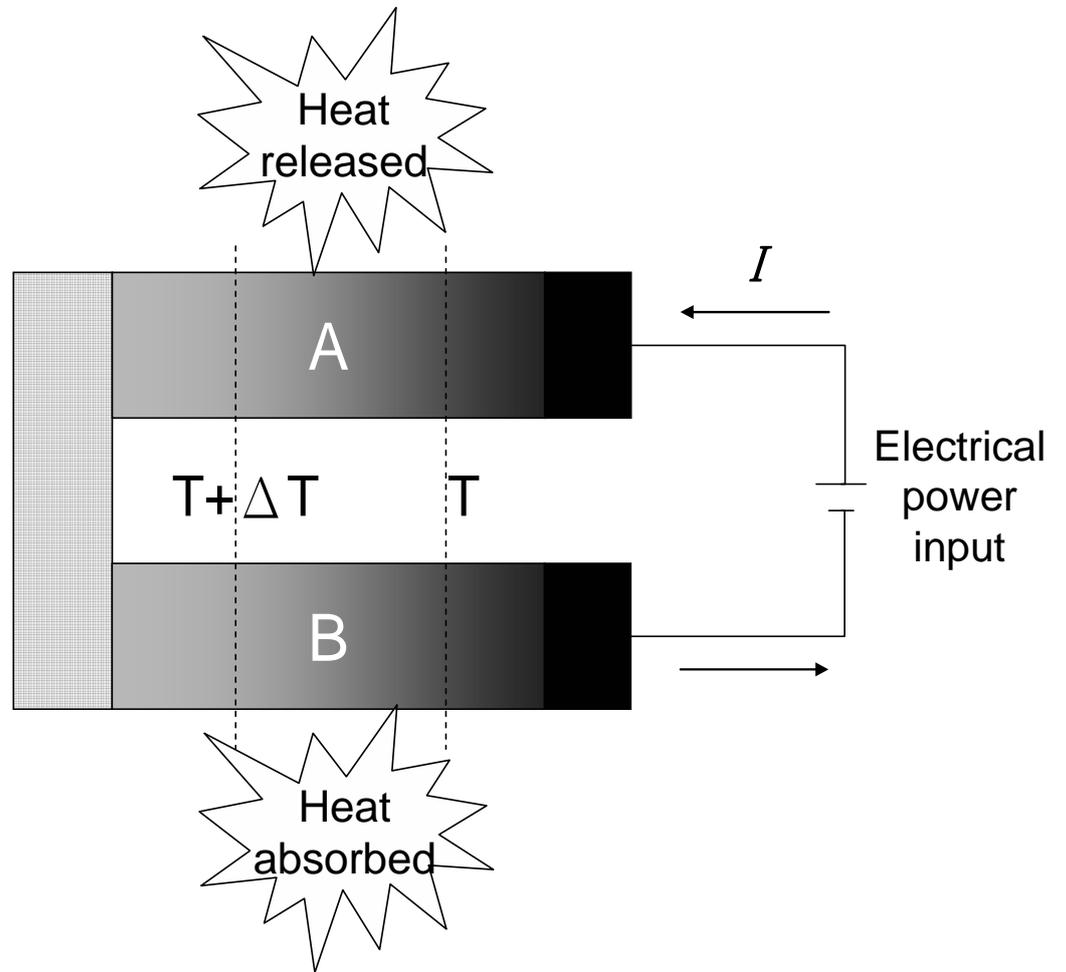


圖 1-7 湯姆森效應示意[2]

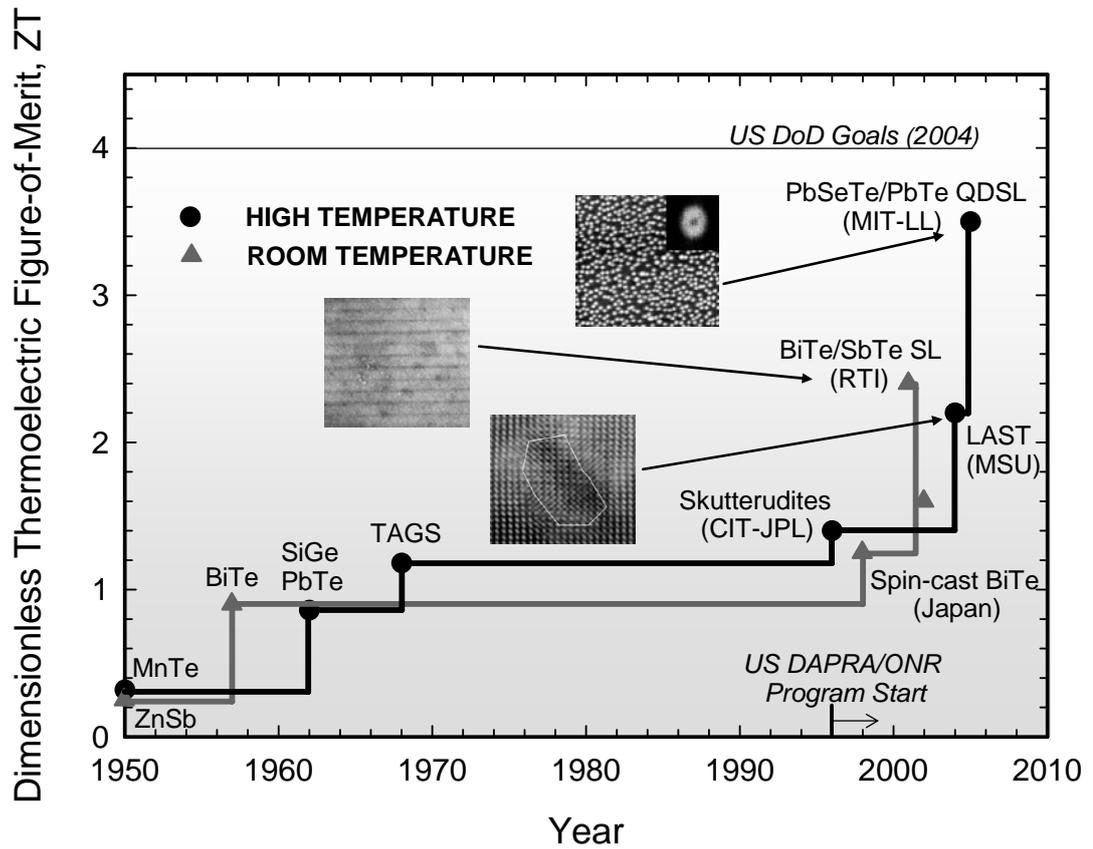


圖 1-8 熱電優值發展走勢[2]

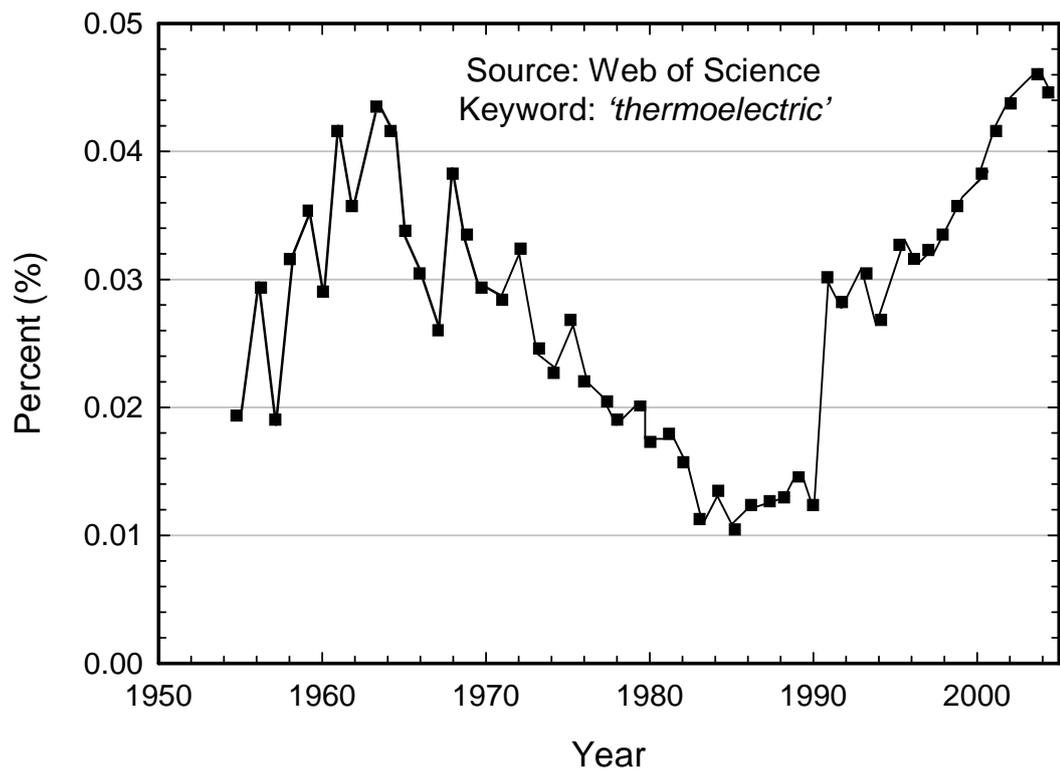


圖 1-9 熱電文獻發表篇數統計

二 理論分析

當材料特徵尺寸下降至微奈米級時，能量載子在局部區域內不一定滿足平衡態分佈，此時傳輸方程的對象將由局部平衡態性質，轉變成對載子分佈的探討。以下首先介紹本研究依循之統御方程，進而說明傳輸係數的計算模式。

2.1 統御方程

於不同空間尺度下描述相同物理量之變化時，Chen[43]以材料特徵尺寸(L)、粒子平均自由徑(Λ)及其相干波長(λ_c)來界定出相應的傳輸方程，如表 2-1 所示。當 $L \gg \Lambda$ ，粒子在運動期間不斷地發生碰撞，而使其傳遞類似以擴散的方式進行，基於此宏觀角度下，如牛頓剪應力定律、傅立葉定律及歐姆定律等皆可因應而生；當 $\Lambda > L > \lambda_c$ ，粒子間的碰撞距離可能大於其與界面的距離，此時界面效應足以改變材料的物性；當 $L \ll \lambda_c$ ，粒子的相位訊息將影響其動力學性質。以下便針對廣泛使用於介觀中的粒子性波茲曼方程作介紹。

2.1.1 波茲曼方程式

根據呂維爾定理(Liouville's theorem)，粒子狀態若於傳輸時不發生任何變化，則其相空間分佈函數(Phase space distribution function, f)守恆於同一條流線上，可表示為：

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

其中 $\frac{\partial f}{\partial t}$ 為 f 在控制體積中隨著時間的變化項， $v \cdot \nabla_r f$ 為粒子群對流項， $a \cdot \nabla_v f$ 為其受力作用下之加速度變化項，而 v 與 a 分別為粒子群速

及加速度。

若考慮粒子於運動過程中發生碰撞，則其分佈函數將於傳遞時發生變化，表示如下：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f + a \cdot \nabla_v f = \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{collision} \quad (2-2)$$

上式即為波茲曼傳輸方程式(Boltzmann transport equation)。其中 $\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{collision}$ 為粒子發生碰撞時分佈函數的時變項，此粒子碰撞變化項極為複雜，而使得欲直接求得波茲曼方程之解析解幾乎是不可能的。在氣體分子動力學領域中，Bhatnagar、Gross 和 Krook 於 1954 年提出的近似法(BGK approximation)是以鬆弛時間(Relaxation time)的概念來簡化粒子於真實情況下碰撞的複雜度，除此之外，Fokker 和 Planck 提出的近似法(Fokker-Planck approximation)也普遍使用於該領域中 [44]。

由於波茲曼方程式並不受限於局部平衡態的假設，因此可被用來描述局部非平衡區域內的傳輸現象。本研究即是依循粒子性波茲曼方程，探討局部非平衡系統中能量載子的傳輸性對熱電優值的影響。

2.2 熱電優值分析

熱電優值是綜合傳熱、傳電及熱電三種物理現象所得到用來衡量材料熱電轉換能力的優劣指標，構成熱電優值的性質分別為熱導率、電導率和塞貝克係數，其中電導率與塞貝克係數又可合併稱為功率因子，各傳輸係數的內涵將分述如下。

2.2.1 熱導率分析

當給予材料兩端不同溫度時，相異的材料會展現出不同的傳熱能力，在相同溫度梯度下若能夠傳輸較多熱量，則此材料將具有較高的

熱導率。根據熱能在全頻電磁波之波長區間的定義為 $0.1 \sim 100 \mu m$ [11]，能夠在此波長區間中幫助傳熱發生的熱載子，可以是電子、聲子、光子及分子四種[43]，各別特徵如表 2- 2 所示。在固態和室溫下，並無分子的對流熱傳且隱含光子輻射於電子與聲子之中後，一旦高溫施加於材料一端時，Kaganov 等[45]認為比熱較小的電子會將熱能先行吸收後再傳遞給聲子，被稱為兩階段模式(Two-step model)，此時熱能將從高溫端往材料低溫端傳送，這種逐漸影響的熱波行為，在利用短脈衝雷射加熱(Short-pulse laser heating)金屬的研究中佔有極其重要的影響力，隨著系統達到穩態時，傅立葉定律(Fourier's law)則可用來描述宏觀下的熱傳行為。

因此，傅立葉定律是在穩態及滿足局部熱平衡條件下才成立的，從宏觀的角度來說，熱導率是由材料的本性來決定，以下將基於古典動力學理論，在局部熱平衡的假設下對熱導率的本质進行初步瞭解。

根據熱通量的定義為單位時間下通過單位面積的熱流量，若以朝向 x 方向的熱通量 q_x 為例，每單位體積中的熱載子數目 n 具有 x 方向的速度 $\langle v_x \rangle$ 和能量 ε ，則 x 方向的熱通量可表示為：

$$q_x = n \langle v_x \rangle \varepsilon \quad (2-3)$$

其中熱載子的能量 ε 可以用材料的熱容量(Heat capacity, C)置換後得到：

$$q_x = n \langle v_x \rangle C \Delta T \quad (2-4)$$

由於溫度為 x 的函數，且利用鬆弛時間 τ 近似來表示溫度變化之距離，上式改寫為：

$$q_x = n \langle v_x \rangle C \frac{dT}{dx} \cdot \langle v_x \rangle \tau \quad (2-5)$$

配合能量均分定理(Equipartition theorem)，則熱載子在 x 方向能量為總

能量的 $\frac{1}{3}$ ，即 $\langle v_x \rangle^2 = \frac{1}{3} \langle v \rangle^2$ 。式(2-5)整理後可得：

$$q_x = \frac{1}{3} n C \langle v \rangle^2 \tau \frac{dT}{dx} \quad (2-6)$$

再以體積比熱(Volumetric specific heat, c_v)及平均自由徑(Mean free path, Λ)取代後得到：

$$q_x = \frac{1}{3} c_v \langle v \rangle \Lambda \frac{dT}{dx} \quad (2-7)$$

上式為熱通量的展開形式，雖然前述的推導過程仍然是在古典動力學理論之下，卻已經足以發現一些有趣的性質來作為宏觀與微觀的連接橋樑。其與傅立葉定律比較後可將熱導率表示：

$$k = \frac{1}{3} c_v \langle v \rangle \Lambda \quad (2-8)$$

其中 c_v 為材料體積比熱， $\langle v \rangle$ 為熱載子的平均群速， Λ 為熱載子的平均自由徑。在純金屬中，傳熱主要是藉由電子來進行的，然而於合金或是摻雜半導體(Doped semiconductor)中，電子及聲子皆為熱載子，此時熱導率表示如下：

$$k = k_{electron} + k_{phonon} = \frac{1}{3} c_v^e \langle v \rangle_e \Lambda_e + \frac{1}{3} c_v^{ph} \langle v \rangle_{ph} \Lambda_{ph} \quad (2-9)$$

由 1.2.3 節分析可知，構成熱導率的三個參數彼此並非完全獨立的，若從平均自由徑的面向來看，熱載子於傳遞時所受到的散射將會直接影響其平均碰撞距離，而馬賽厄斯法則(Mattheisen's rule)正可用來簡化複雜的散射行為，其使用的是阻力串聯的概念，可表示為：

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad , i=1,2,\dots \quad (2-10)$$

其中 τ 為粒子由非平衡至平衡態所經過的時間，即鬆弛時間。從上式可以瞭解到，馬賽厄斯法則的重要假設為各種阻力彼此是獨立的，因此可藉由相加成來表示總體受阻的情形，雖然此種假設並非完全正確，卻也沒有偏離太多[46]。若將上式除以粒子平均速度 $\langle v \rangle$ 後，則

可轉化成平均自由徑的形式，而各種散射機制的影響可以從平均自由徑與散射截面積(Scattering cross section)的關連，延伸至散射截面積與粒子尺寸參數(Particle size parameter)的關係來一探究竟。

以上是在滿足局部平衡態的情況下對熱導率所進行的探討，若是當材料尺寸降低至粒子平均自由徑的數量級時，局部非平衡態的描述將更具有實質上的意義。從微觀的角度切入，以本文研究之 4A 族本徵半導體(Intrinsic semiconductor)矽為例，聲子為其主要熱傳載子，則式(2-3)中朝向 x 方向熱通量 q_x 將改寫為：

$$q_x = \int v_x \hbar \omega f_\omega D(\omega) d\omega \quad (2-11)$$

其中每單位體積下的熱載子數目 n ，已經由處於能量區間 $[\omega, \omega + d\omega]$ 的載子狀態數目 $D(\omega)$ 及其單位狀態的機率密度函數 f_ω 兩者取而代之。其中 \hbar 為狄拉克常數(Dirac constant)， ω 為角頻率(Angular frequency)，而分佈函數 f_ω 必須從波茲曼方程式推衍得到。

由於聲子傳播速度約為定值($\sim O(10^2) \frac{m}{s}$)，因此可忽略 f_ω 隨著速度變化的影響($\nabla_v f_\omega$)，並考慮穩態的情形，則波茲曼方程式變化成：

$$v \cdot \nabla_r f_\omega = \left(\frac{\delta f_\omega}{\delta t} \right)_{collision} \quad (2-12)$$

再將粒子間的碰撞以鬆弛時間近似之後，朝向 x 方向變化的分佈函數展開為：

$$v_x \frac{df_\omega}{dx} = \frac{f_\omega^\circ - f_\omega}{\tau} \quad (2-13)$$

假設分佈函數 f_ω 隨著 x 的改變接近於平衡態變化，而 f_ω° 又是溫度的函數，上式左項可近似為：

$$\frac{df_\omega}{dx} \approx \frac{df_\omega^\circ}{dx} = \frac{df_\omega^\circ}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (2-14)$$

式(2-13)經過整理後，則分佈函數 f_ω 變成：

$$f_{\omega} = f_{\omega}^{\circ} - \tau v_x \frac{df_{\omega}^{\circ}}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (2-15)$$

再將其帶回 x 方向熱通量的表示式，則式(2-11)改寫如下：

$$q_x = -\frac{dT}{dx} \int \tau v_x^2 \frac{df_{\omega}^{\circ}}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (2-16)$$

上式即為傅立葉定律的微觀形式，熱導率為：

$$k = \int \tau v_x^2 \frac{df_{\omega}^{\circ}}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (2-17)$$

由於聲子為玻色子(Boson)，因此平衡態分佈函數滿足玻色-愛因斯坦分佈(Bose-Einstein distribution)：

$$f^{\circ} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (2-18)$$

其中 ε 為能量， μ 為化學勢(Chemical potential)， k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， T 為材料局部溫度。在一般情況下， μ 可利用費米能量 ε_F 來取代[9,10]。

經過以上在多重尺度下對熱導率的分析後，相同的邏輯將應用於下節對電導率及塞貝克係數的探討。

2.2.2 功率因子分析

當施加不隨時變的電位差於材料兩端時，材料內部電子會由低電位往高電位移動，此時歐姆定律(Ohm's law)正好用來描述宏觀穩態下，電流與電位差之間的關係，表示為：

$$\Delta V = RI \quad (2-19)$$

其中 R 為電阻(Electric resistance)， ΔV 為材料兩端電位差， I 為材料內的電流。若材料自身的電阻較高，則外加電位差所能驅動的電荷流量就會較低，而電阻的大小可進一步表示如下：

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2-20)$$

上式可見，沿著電子行進方向的材料長度 l 增加或者縮減材料截面積 A ，都會使得材料內電阻上升，而 R 與長度參數 $\frac{l}{A}$ 之間的關係稱之為電阻率(Electric resistivity, ρ)。再帶回式(2-19)中得到：

$$\Delta V = \rho \frac{l}{A} I \quad (2-21)$$

由電場 E 的定義為單位長度所能產生的電位差，則可進一步改寫為：

$$E = \rho \frac{I}{A} \quad (2-22)$$

此時，形同於傅立葉定律的通量形式已呼之欲出。定義電導率 σ 為電阻率之倒數，上式將可變化成：

$$J = \sigma E \quad (2-23)$$

其中 J 為電通量(Electric flux)，即每單位時間下通過單位面積的電量， E 為外加電場， σ 為材料的電導率。由此可見， σ 在宏觀下是材料的物質本性。

根據電通量的定義為單位時間通過單位面積的電荷量，若以朝向 x 方向的電通量 J_x 為例，每單位體積中的電荷載子數目 n 具有 x 方向的速度 $\langle v_x \rangle$ 和各別攜帶的電量 e ，則 x 方向的電通量可表示為：

$$J_x = n \langle v_x \rangle e \quad (2-24)$$

電荷載子所擁有的方向性運動速度以加速度置換後得到：

$$J_x = n a_x \tau e \quad (2-25)$$

其中 τ 為粒子發生碰撞的平均時間，即鬆弛時間。將電荷載子受力運動與電場的關係帶入整理後可得：

$$J_x = \frac{ne^2\tau}{m^*} E \quad (2-26)$$

上式為電通量的展開形式，其中 m^* 為電荷載子在電場中運動時，類比於自由電子所定義出的質量，又被稱為有效質量(Effective mass)。與式(2-23)相比較後則電導率為：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (2-27)$$

由上可知，較小的有效質量、較高的載子密度及較長的散射距離都能有效提高電導率。若是從散射距離切入來討論電子的散射機制，大致可分為晶格缺陷(Defect)、雜質(Impurity)或是與聲子間交互作用的影響，再利用上節提及的馬賽厄斯法則，則電子傳輸過程時所遭遇到的阻力表示如下：

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_{ph}} \quad (2-28)$$

其中 τ_o 為晶體不完美造成的結構性散射項， τ_{ph} 是由晶格震動所提供。根據能帶理論，當電子運動於完美晶體內則能夠持續地處於某個本徵態(Eigenstate)而不受到任何影響，一旦材料溫度升高，晶格振動將破壞週期性位能場，則電子平均自由徑的大小就會開始從晶體結構性缺陷轉向由與聲子作用的劇烈程度來決定。

以上是基於局部平衡態假設下對電導率的描述，同樣地，由下而上的探討將從分佈函數開始。考慮朝向 x 方向運動的電荷載子，則其電通量 J_x 可以表示為：

$$J_x = \int v_x e f_\epsilon D(\epsilon) d\epsilon \quad (2-29)$$

式(2-24)中之每單位體積下的電荷載子數目 n ，已經由能量區間 $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ 中載子的狀態數目 $D(\epsilon)$ 及其單位狀態的機率密度函數 f_ϵ 兩者取而代之，而分佈函數 f_ϵ 必須從波茲曼方程式推衍得到。另外，電荷載子可以為帶負電的電子抑或帶正電的電洞，往後將持續以電子來簡化說明。

穩態時，電子波茲曼方程式表示如下：

$$v \cdot \nabla_r f_\epsilon + a \cdot \nabla_v f_\epsilon = \left(\frac{\delta f_\epsilon}{\delta t} \right)_{collision} \quad (2-30)$$

其中 $v \cdot \nabla_r f_\epsilon$ 為電子淨通過控制表面(Control surface)的對流項， $a \cdot \nabla_v f_\epsilon$ 為

分佈函數隨著速度變化的加速度項。將電子的加速度置換成與電場的關係，並以鬆弛時間近似來描述分佈函數的碰撞時變項，朝向 x 方向變化的分佈函數展開為：

$$v_x \frac{\partial f_\varepsilon}{\partial x} + \frac{eE}{m} \frac{\partial f_\varepsilon}{\partial v_x} = \frac{f_\varepsilon^o - f_\varepsilon}{\tau} \quad (2-31)$$

假設分佈函數 f_ε 隨著 x 的改變接近於平衡態變化，而 f_ε^o 又是費米能階的函數，上式左項可近似為：

$$v_x \frac{\partial f_\varepsilon}{\partial x} + \frac{eE}{m} \frac{\partial f_\varepsilon}{\partial v_x} = v_x \frac{\partial f_\varepsilon^o}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon_F}{dx} + \frac{eE}{m} \frac{\partial f_\varepsilon^o}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_x} \quad (2-32)$$

式(2-31)經過整理後，則分佈函數 f_ε 變成：

$$f_\varepsilon = f_\varepsilon^o + \tau v_x \left(\frac{d\varepsilon_F}{dx} + eE \right) \frac{\partial f_\varepsilon^o}{\partial \varepsilon} \quad (2-33)$$

再將上式帶回 x 方向電通量的表示式，整理後則式(2-29)改寫如下：

$$J_x = \frac{e^2}{3} \frac{dV}{dx} \int \tau v^2 \frac{\partial f_\varepsilon^o}{\partial \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-34)$$

上式即為電通量的微觀形式，其中 V 為材料端電位。與式(2-23)相比較後則電導率為：

$$\sigma = \frac{e^2}{3} \int \tau v^2 \frac{\partial f_\varepsilon^o}{\partial \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-35)$$

由於電子為費米子(Fermion)，因此平衡態分佈函數滿足費米-狄拉克分佈(Fermi-Dirac distribution)：

$$f^o = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2-36)$$

其中 ε 為能量， μ 為化學勢， k_B 為波茲曼常數， T 為材料局部溫度。在一般情況下， μ 可利用費米能量 ε_F 來取代[9,10]。

最後，當施加相異溫度於導體兩端時，除了發生前述的熱傳導之外，塞貝克效應也將同時發生。此時處於熱端的高動能電子，一旦行至冷端後便開始建立內電場阻擋持續擴散而來的熱電子，而材料內電

子的分佈梯度可由費米能階及溫度展開後表示為：

$$\frac{\partial f_{\varepsilon}^o}{\partial x} = -\frac{\partial f_{\varepsilon}^o}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon_F}{dx} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \frac{\partial f_{\varepsilon}^o}{\partial \varepsilon} \frac{dT}{dx} \quad (2-37)$$

代回式(2-32)整理後再帶入式(2-34)，則來自於溫度差所產生的電流為：

$$J_x = \frac{-e}{3} \int \tau v^2 \left(\frac{d\varepsilon_F}{dx} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \frac{dT}{dx} + eE \right) \frac{\partial f_{\varepsilon}^o}{\partial \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-38)$$

上式可再改寫成如下形式：

$$J_x = L_{11} \left(-\frac{dV}{dx} \right) + L_{12} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (2-39)$$

其中電場已由電位梯度 ∇V 取代， L_{11} 為電導率， L_{12} 為溫度梯度與電流之間的關係係數，又被稱為耦合係數(Coupling coefficient)。當材料冷端電荷密度達到飽和時，於此形同開路電路(Open circuit)的情況下定義出塞貝克係數：

$$S = \frac{-dV/dx}{dT/dx} = \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{1}{eT} \frac{\int v^2 \tau (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f_{\varepsilon}^o}{\partial \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon}{\int v^2 \tau \frac{\partial f_{\varepsilon}^o}{\partial \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (2-40)$$

上式即為塞貝克係數的微觀形式，其所代表的物理意義為材料端電位達穩態時，每個熱電子擁有的平均動能大小。

2.3 矽奈米線徑向二維導熱系統

本文研究系統之二維傳熱統御方程式、邊界條件及熱導率的計算方法，將分述如下。

2.3.1 聲子傳輸方程式

1993年，Majumdar[16]於研究鑽石薄膜內聲子傳熱行為時，將聲子運動類比為輻射傳輸後，提出聲子輻射熱傳方程式(Equation of phonon radiative transfer, EPRT)，其重要的假設包含聲子的狀態變化有

別於光子傳輸時所受到的散射、吸收及放射效應，而改以近似平衡態的鬆弛時間處理，並且忽略頻率的影響，即灰體假設。

EPRT 使得原先處理粒子分佈 f_ω 的問題，轉變成對能量 I_{ph} 的探討，轉換如下：

$$I_{ph} = \int v(\theta, \phi) \hbar \omega f_\omega D(\omega) d\omega \quad (2-41)$$

其中 I_{ph} 為聲子輻射強度(Intensity)， $\hbar \omega$ 為聲子的能量單位， $v(\theta, \phi)$ 為聲子的運動速度，而 $D(\omega)$ 為其狀態密度。

二維穩態時，EPRT 將會變成如下形式：

$$v_x \frac{\partial I_{ph}}{\partial x} + v_y \frac{\partial I_{ph}}{\partial y} = \frac{I_{ph}^o - I_{ph}}{\tau} \quad (2-42)$$

其中 I_{ph}^o 為平衡態的聲子強度， τ 為鬆弛時間。若將平均自由徑引入上式並展開平衡態聲子強度後，則上式可改寫為：

$$\mu \frac{\partial I_{ph}}{\partial x} + \eta \frac{\partial I_{ph}}{\partial y} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I_{ph}^o d\Omega - I_{ph}}{\Lambda} \quad (2-43)$$

其中 $d\Omega$ 為曲面所對應之單位球心角，或稱之為單位立體角，該項所代表的物理意義為局部平衡態成立時，此區域內朝向各個單位立體角的輻射強度皆必須相同。 μ 和 η 為相應於 x 軸及 y 軸的方向餘弦。

($\mu = \cos \theta$, $\eta = \sin \theta \cos \phi$)

2.3.2 邊界條件

二維穩態系統中，四個邊界條件將會直接地影響聲子強度於二維平面上的分佈情形，本研究之邊界條件給予如下：

$$(I) \quad X = 0, \quad I_{ph} = I_{ph}(T_H) \quad (2-44)$$

$$(II) \quad X = L, \quad I_{ph} = I_{ph}(T_C) \quad (2-45)$$

$$(III) \quad Y=0, \quad \frac{\partial I_{ph}}{\partial y} = 0 \quad (2-46)$$

$$(IV) \quad Y=L, \quad \frac{\partial I_{ph}}{\partial y} = 0 \quad (2-47)$$

當奈米線內存有孔隙時，則給予孔隙邊界絕熱的假設。

2.3.3 熱導率計算

於局部非平衡區域內，若從溫度的角度來探討材料熱導率的尺寸效應並不恰當，而應從熱通量的角度下來進行較為合理，則系統所涵蓋空間中的任何一點在 x 方向的熱通量表示如下：

$$q_x(x, y) = \int \mu I_{ph}(x, y) d\Omega \quad (2-48)$$

上式描述了空間中的輻射強度 $I_{ph}(x, y)$ 在 x 方向的淨能量通量即為 x 方向的熱通量，其中 μ 為相應於 x 軸的方向餘弦。

在二維穩態系統中， x 方向的熱通量將隨著 y 軸位置而變，因此 x 方向的平均熱通量可以表示為：

$$\bar{q}_x = \frac{1}{L} \int_0^L q_x(x, y) dy \quad (2-49)$$

則熱導率的計算方式如下：

$$k = \frac{\bar{q}_x}{(T_H - T_C)/L} \quad (2-50)$$

2.4 矽奈米線徑向二維導電系統

本文研究系統之二維傳電統御方程式、邊界條件及電導率和塞貝克係數的計算方法，如下分述之。

2.4.1 電子運動方程式

於本文研究中，將電子的運動類比為輻射傳輸後，同樣使得原先

處理粒子分佈 f_e 的問題，轉變成對電量 I_e 的探討，轉換如下：

$$I_e = \int v_d(\theta, \phi) e f_e D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-51)$$

I_e 被稱為電子輻射強度，其所代表的意義為單位時間單位面積單位能量區間中，往單位立體角傳遞的電量，因此電子的輻射強度有別於以能量為單位的聲子輻射強度。其中 $v_d(\theta, \phi)$ 為電子的漂移速度(Drift velocity)， $D(\varepsilon)$ 為電子的狀態密度，而 e 為其電量單位。

在本系統條件下，忽略電子於二維空間中的加速度效應，並以鬆弛時間近似的概念來簡化電子複雜的碰撞機制，則二維穩態電子輻射傳輸方程式表示如下：

$$v_x \frac{\partial I_e}{\partial x} + v_y \frac{\partial I_e}{\partial y} = \frac{I_e^o - I_e}{\tau} \quad (2-52)$$

其中 I_e^o 為平衡態的電子強度， τ 為鬆弛時間。若將平均自由徑引入上式並展開平衡態電子輻射強度後，則上式可改寫為：

$$\mu \frac{\partial I_e}{\partial x} + \eta \frac{\partial I_e}{\partial y} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I_e d\Omega - I_e}{\Lambda} \quad (2-53)$$

其中 $d\Omega$ 為曲面所對應之單位球心角，或稱之為單位立體角，該項所代表的物理意義為局部平衡態成立時，此區域內朝向各個單位立體角的輻射強度皆必須相同。 μ 和 η 為相應於 x 軸及 y 軸的方向餘弦。

2.4.2 邊界條件

二維穩態系統中，四個邊界條件將會直接地影響電子輻射強度於二維平面上的分佈情形，本研究之邊界條件給予如下：

$$(I) \quad X=0, \quad I_e = I_e(T_H) \quad (2-54)$$

$$(II) \quad X=L, \quad I_e = I_e(T_C) \quad (2-55)$$

$$(III) \quad Y=0, \quad \frac{\partial I_e}{\partial y} = 0 \quad (2-56)$$

$$(IV) \quad Y=L, \quad \frac{\partial I_e}{\partial y}=0 \quad (2-57)$$

其中 x 方向的邊界條件隱含了電場對電子的作用， y 方向則使用不穿透材料表面的彈性鏡面式反射假設，若是當電子撞擊奈米線內孔隙邊界時，則以相同的散射模式來簡化處理。

2.4.3 電導率計算

根據電導率的定義為單位電場作用下通過控制表面的電流密度，或稱之為電通量，則系統所涵蓋空間中任何一點往 x 方向的電通量將表示成為：

$$J_x(x, y) = \int \mu I_e(x, y) d\Omega \quad (2-58)$$

上式描述了空間中的電子輻射強度 $I_e(x, y)$ 在 x 方向的淨電量通量即為 x 方向的電通量，其中 μ 為相應於 x 軸的方向餘弦。

於二維穩態系統中，電通量同時為 x 和 y 的函數，而 x 方向的平均電通量可表示如下：

$$\overline{J_x} = \frac{1}{L} \int_0^L J_x(x, y) dy \quad (2-59)$$

則電導率的計算方式為：

$$\sigma = \frac{\overline{J_x}}{E} \quad (2-60)$$

2.4.4 塞貝克係數計算

塞貝克係數為描述材料內電勢與載子熱擴散動能相同時的能量平衡位置，因此處於平衡位置以上的載子才能有效地於相同溫差下替材料創造更高的端電位差，基於此概念時，則塞貝克係數的計算方式可被表示為：

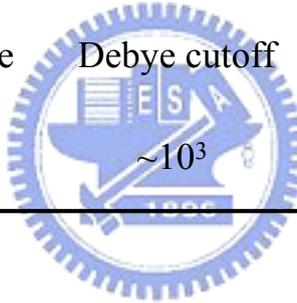
$$S = \frac{1}{eTL} \int_0^L (\varepsilon - \varepsilon_F) J_x(x, y) dy \quad (2-61)$$

表 2-1 不同空間尺度下之傳輸理論分類[43]

Regimes	Electrons	Phonons	Photons	Fluids	
Wave	$D < O(\ell_c)$	Quantum mechanics	Quantum mechanics	Maxwell EM theory	Super fluidity
	$D < O(\ell_p)$				
Particle	$D \sim O(\ell_c)$	Quantum Boltzmann equation		Coherence theory	
	$D \sim O(\ell_p)$				
	$D < O(\Lambda)$	Ballistic transport	Ray tracing		Free molecular flow
	$D \sim O(\Lambda)$	Boltzmann equation		Radiative equation	Boltzmann equation
	$D > O(\Lambda)$	Ohm's law	Fourier's law	Diffusion approximation	Newton's shear stress
Coherence length, ℓ_c	100 Å	10 Å	μm~km		
Mean free path, Λ	100 ~ 1000 Å		100 Å ~ 1 km		
Phase-breaking length, $\ell_p \geq \Lambda$					

表 2-2 能量載子特徵[43]

	Free Electrons	Phonons	Photons	Molecules
Source	Freed from nucleic bonding	Lattice vibration	Electron and atom motion	Atoms
Propagation Media	In vacuum or media	In media	In vacuum or media	In vacuum or media
Statistics	Fermi-Dirac	Bose-Einstein	Bose-Einstein	Boltzmann
Frequency	0-infinite	Debye cutoff	0-infinite	0-infinite
Velocity	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^8$	$\sim 10^2$



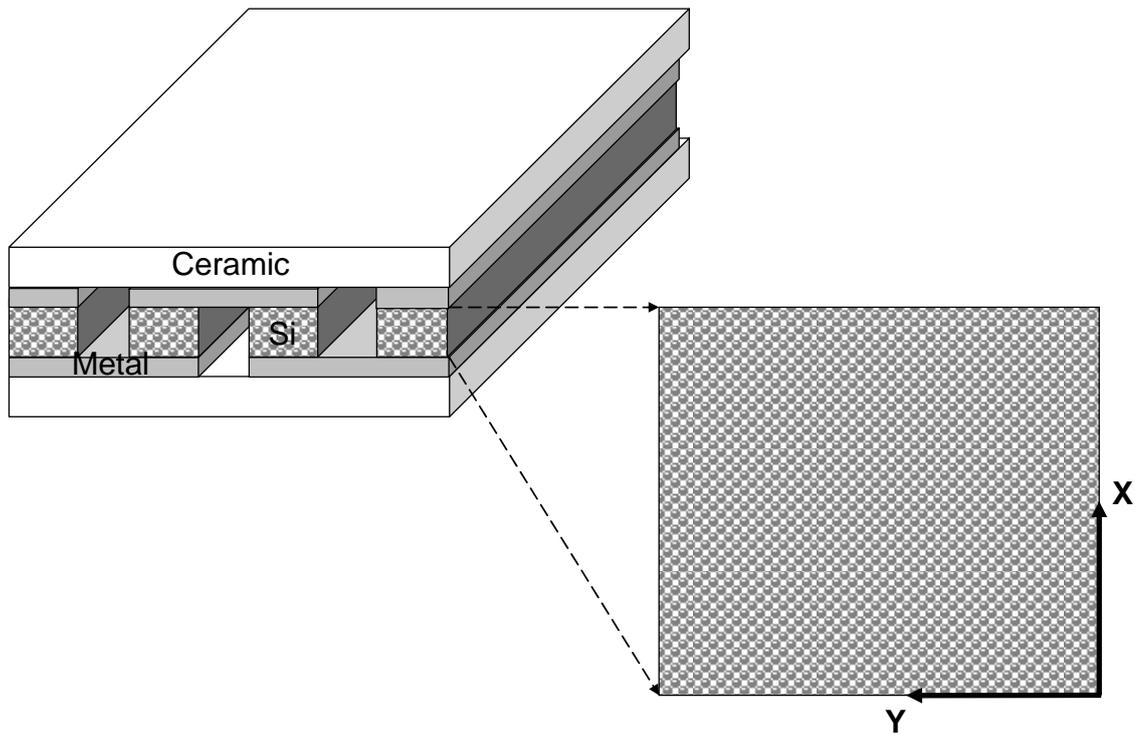


圖 2-1 奈米線徑向系統示意

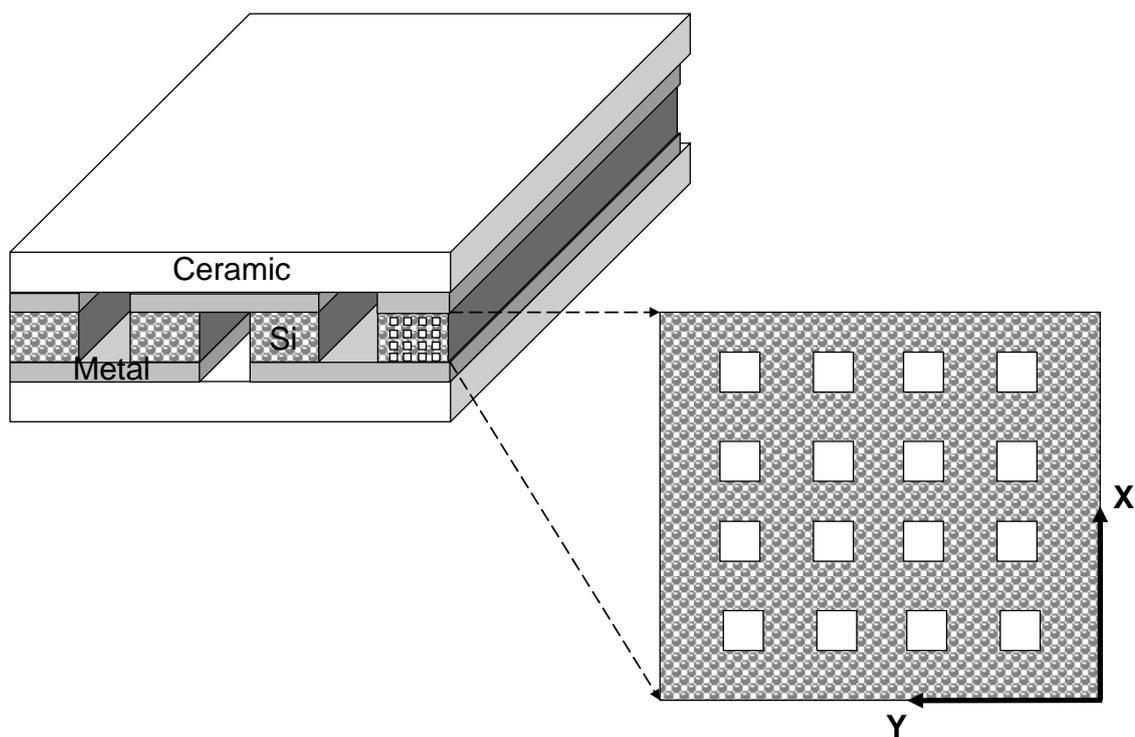


圖 2-2 多孔奈米線徑向系統示意

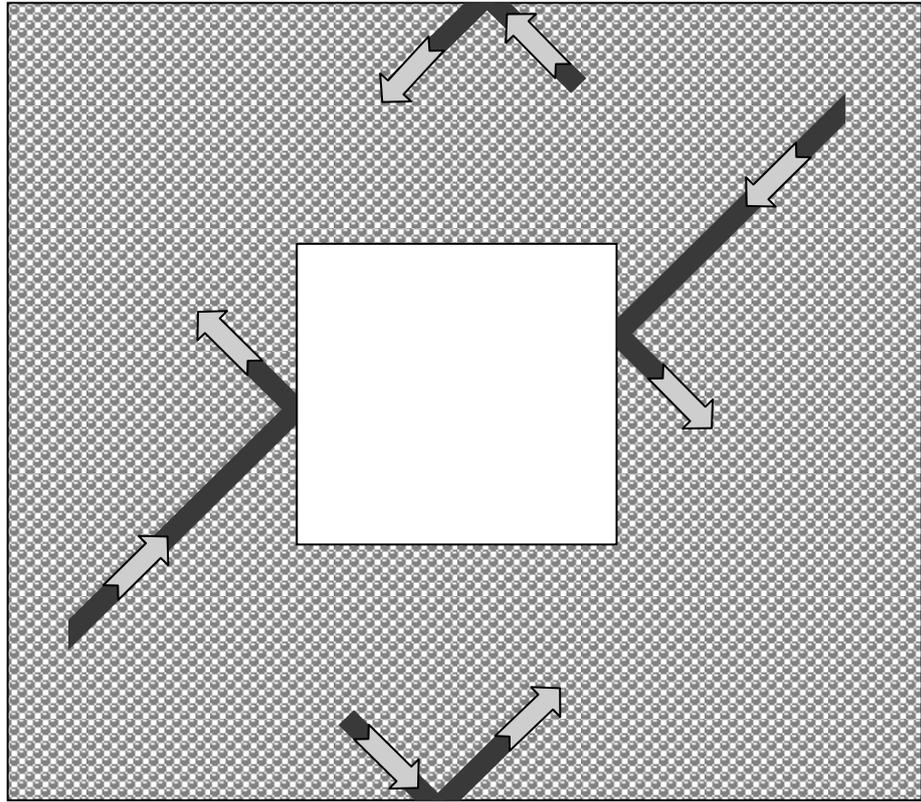


圖 2-3 鏡面反射示意

三 數值方法

隨著計算機工業的進步，對於隨機論性的(Stochastic)，或是無法及不易求得解析解(Analytic solution)之確定論性的(Deterministic)問題，皆獲得了新的解決辦法。隨機論性的模式需要從機率的本性進行極大量的亂數運算來達到統計上的結果，如蒙地卡羅法(Monte Carlo method)；而確定論性的模式如分子動力學法(Molecular dynamics)或是本研究依循的數值方法，必須先將系統變化規則的統御方程予以離散成可進行疊代的模式之後，再配合初始和邊界條件來完全描述系統。由於數值處理的過程中涉及方程式離散化、數值法穩定性以及計算機有效位數的問題，因此藉由數值模擬得到的近似解必然包含截尾誤差(Truncation errors)及捨位誤差(Round-off errors)兩種。另外，收斂條件的設定也相當重要。

於本文研究系統中，統御方程的對流項採用有限差分法(Finite difference method)，而積分項是以 S_N 近似法來處理，分別說明如下。

3.1 有限差分法

有限差分法應用於偏微分方程時，即是先將方程式欲求得的對象以多項式(Polynomials)的方式表示，如泰勒級數展開 (Taylor series expansion)後，刪除影響較小的高階項次並對時間及空間選擇保留的階次，再將各微分項以前向差分(Forward difference)、後向差分(Backward difference)或中央差分(Central difference)處理。

前向差分：

當函數 f 僅為 x 的函數時，則 f 隨著 x 變化的一階前向差分方程可表示為：

$$\frac{df}{dx} = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (3-1)$$

其中 $O(\Delta x)$ 為截尾誤差，將會隨著 x 方向的格點數增加而下降。顯然地，前向差分的截尾誤差影響力能夠再次降階，如：

$$\frac{df}{dx} = \frac{-f_{i+2} + 4f_{i+1} - 3f_i}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \quad (3-2)$$

後向差分：

當函數 f 僅為 x 的函數時，則 f 隨著 x 變化的一階後向差分方程可表示為：

$$\frac{df}{dx} = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (3-3)$$

若截尾誤差為 $O((\Delta x)^2)$ ，則 f 在 x 方向上的斜率可表示為：

$$\frac{df}{dx} = \frac{3f_i - 4f_{i-1} - f_{i-2}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \quad (3-4)$$

中央差分：

當函數 f 僅為 x 的函數時，則 f 隨著 x 變化的一階中央差分方程可表示為：

$$\frac{df}{dx} = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \quad (3-5)$$

上述三種基本的差分規則，考慮邊界條件對系統狀態變化方向上的影響之後，再選擇合適的差分方法來進行狀態演化。前向、後向及中央差分法如圖 3-1 示意。

3.2 S_N 近似法

Chandrasekhar 於研究大氣輻射時，提出 S_N 近似法來簡化處理方程式中的積分項，此為離散座標法(Discrete ordinate method, D.O.M.)中的一種，除此之外，其與 P_N 近似法也被廣泛應用於中子傳輸理論(Neutron transport theory)及大氣科學中。直到 1970 年代末期 Truelove

和 Fiveland 的研究，才首度將 D.O.M. 應用於輻射熱傳領域[11]。

在輻射熱傳問題中，由於散射項(Scattering term)為積分形式，因此輻射熱傳方程為一積微分方程式， S_N 近似法是以 N 個方向數來涵蓋輻射強度於全立體角 4π 的分佈，每個方向都有其相對應的權重函數 (Quadrature weights, w)，而三維輻射強度的大小則可由各方向的強度乘上其權重函數後，再相加成得到：

$$\int_{4\pi} I d\Omega = \sum_{i=1}^N w_i I_i \quad (3-6)$$

其中下標 i 代表輻射強度離散的數目，不同方向數所對應的方向餘弦 (Direction cosine) 如表 3-1 所示。

3.3 奈米線徑向熱電系統

本文以輻射方程式同時描述電子及聲子於奈米線徑向熱電系統中的運動行為，並利用數值計算的方式進行研究，因此首先須將輻射方程予以離散成為差分方程後，再配合格點數設置來使計算機能夠執行疊帶的動作。數值計算流程與計算使用的重要物性參數分別如圖 3-2 和表 3-2 所示。

3.3.1 二維輻射傳輸差分方程式

輻射傳輸方程中，積分項採用 D.O.M. 之 S_4 近似法來模擬三維空間的輻射強度於二維平面上的變化情形，此時傳輸方程為四條聯立方程組，再配合有限差分法處理後，由邊界條件來決定輻射傳遞方向。

第一象限 ($\cos\theta > 0, \cos\phi > 0$)

x 方向及 y 方向皆以前向差分處理：

$$\cos\theta \frac{I_1(x+1, y+1) - I_1(x, y+1)}{\Delta x} + \sin\theta \cos\phi \frac{I_1(x+1, y+1) - I_1(x+1, y)}{\Delta y}$$

$$= \frac{w_1 I_1(x+1, y+1) + w_2 I_2(x+1, y+1) + w_3 I_3(x+1, y+1) + w_4 I_4(x+1, y+1)}{4\pi\Lambda} - \frac{I_1(x+1, y+1)}{\Lambda} \quad (3-7)$$

整理後可得第一象限輻射傳輸差分方程式：

$$\begin{aligned} & I_1(x+1, y+1) \left[\frac{\cos\theta}{\Delta x} + \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} - \frac{w_1}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\ &= \frac{\cos\theta}{\Delta x} I_1(x, y+1) + \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} I_1(x+1, y) \\ &+ \frac{w_2 I_2(x+1, y+1) + w_3 I_3(x+1, y+1) + w_4 I_4(x+1, y+1)}{4\pi\Lambda} \end{aligned} \quad (3-8)$$

第二象限 ($\cos\theta < 0, \cos\phi > 0$)

x 方向利用後向差分，y 方向以前向差分處理：

$$\begin{aligned} & \cos\theta \frac{I_2(x, y+1) - I_2(x-1, y+1)}{\Delta x} + \sin\theta \cos\phi \frac{I_2(x-1, y+1) - I_2(x-1, y)}{\Delta y} \\ &= \frac{w_1 I_1(x-1, y+1) + w_2 I_2(x-1, y+1) + w_3 I_3(x-1, y+1) + w_4 I_4(x-1, y+1)}{4\pi\Lambda} - \frac{I_2(x-1, y+1)}{\Lambda} \end{aligned} \quad (3-9)$$

整理後可得第二象限輻射傳輸差分方程式：

$$\begin{aligned} & I_2(x-1, y+1) \left[-\frac{\cos\theta}{\Delta x} + \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} - \frac{w_3}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\ &= -\frac{\cos\theta}{\Delta x} I_2(x, y+1) + \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} I_2(x-1, y) \\ &+ \frac{w_1 I_1(x-1, y+1) + w_3 I_3(x-1, y+1) + w_4 I_4(x-1, y+1)}{4\pi\Lambda} \end{aligned} \quad (3-10)$$

第三象限 ($\cos\theta < 0, \cos\phi < 0$)

x 方向及 y 方向皆以後向差分處理：

$$\cos\theta \frac{I_3(x, y-1) - I_3(x-1, y-1)}{\Delta x} + \sin\theta \cos\phi \frac{I_3(x-1, y) - I_3(x-1, y-1)}{\Delta y}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{w_1 I_1(x-1, y-1) + w_2 I_2(x-1, y-1) + w_3 I_3(x-1, y-1) + w_4 I_4(x-1, y-1)}{4\pi\Lambda} \\
&\quad - \frac{I_3(x-1, y-1)}{\Lambda}
\end{aligned} \tag{3-11}$$

整理後可得第三象限輻射傳輸差分方程式：

$$\begin{aligned}
&I_3(x-1, y-1) \left[-\frac{\cos\theta}{\Delta x} - \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} - \frac{w_4}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\
&= -\frac{\cos\theta}{\Delta x} I_3(x, y-1) - \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} I_3(x-1, y) \\
&\quad + \frac{w_1 I_1(x-1, y-1) + w_2 I_2(x-1, y-1) + w_4 I_4(x-1, y-1)}{4\pi\Lambda}
\end{aligned} \tag{3-12}$$

第四象限 ($\cos\theta > 0, \cos\phi < 0$)

x 方向利用前向差分，y 方向以後向差分處理：

$$\begin{aligned}
&\cos\theta \frac{I_4(x+1, y-1) - I_4(x, y-1)}{\Delta x} + \sin\theta \cos\phi \frac{I_4(x+1, y) - I_4(x+1, y-1)}{\Delta y} \\
&= \frac{w_1 I_1(x+1, y-1) + w_2 I_2(x+1, y-1) + w_3 I_3(x+1, y-1) + w_4 I_4(x+1, y-1)}{4\pi\Lambda} \\
&\quad - \frac{I_4(x+1, y-1)}{\Lambda}
\end{aligned} \tag{3-13}$$

整理後可得第四象限輻射傳輸差分方程式：

$$\begin{aligned}
&I_4(x+1, y-1) \left[\frac{\cos\theta}{\Delta x} - \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} - \frac{w_2}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\
&= I_4(x, y-1) \frac{\cos\theta}{\Delta x} - I_4(x+1, y) \frac{\sin\theta \cos\phi}{\Delta y} \\
&\quad + \frac{w_1 I_1(x+1, y-1) + w_2 I_2(x+1, y-1) + w_3 I_3(x+1, y-1)}{4\pi\Lambda}
\end{aligned} \tag{3-14}$$

3.4 收斂條件

上節可知，二維輻射系統是由四條差分方程聯立之後解得空間中任意點的輻射強度，因此當各個象限的輻射強度由邊界處開始往內點傳遞時，將不斷地受到其它強度的影響，由此定義出當各方向強度完

全傳播於二維平面時，稱之為一次完整疊代。而強度終止計算前的兩個疊代平面，必須滿足以下的相對誤差設定始達到收斂要求：

$$\varepsilon_{error} \equiv \frac{|I_i^{n+1} - I_i^n|}{I_i^n} < 10^{-5} \quad (3-15)$$

由於本文所探討的的二維穩態輻射問題，於傳輸方程式中並無時間項，因此在未滿足收斂條件的空間輻射分佈並不具有任何物理意義，僅當各方向強度滿足收斂條件後，才開始一連串求得傳輸係數的動作。

3.5 數值方法驗證

進行主題研究時，探討的方式可分為直接採樣的實驗法，或是基於已知理論來描述系統動態的模擬法。以模擬法來說，又可分為直接對方程式求得解析解或是以近似的方式逼近準確值，其中計算機在取得近似解的能力上，對於學界及業界均有極大的貢獻。

本文研究亦即以計算機進行數值演算的方式來模擬熱電的傳輸行為，然而此種研究方式產生的誤差，除了所依循科學理論的假設之外，尚有前述之數值模擬面的不準度，在這種情況下，數值模擬將有必要藉由其它的模式來佐證數值結果不隨著時間、地域及研究方法等有所差異。

3.5.1 格點測試

數值模擬技術中，首先是將整個系統所涵蓋的區域切割成各式網格後再進行疊代的程序，因此網格的形狀、尺寸及密度分佈都會影響數值計算的結果。以網格的尺寸來說，當離散方程式具有條件式穩定性(Conditional stable)，則時間與空間格點大小的相互關係就會影響數值結果有無收斂的可能性。一般在無穩定性的問題中，選擇較密的格

點將獲得較佳的系統動態解析度，然而格點過小也可能導致由計算機本身有效位數的限制所產生的捨位誤差，這種狀況較不常見。在本文系統中，採用正方形網格點來模擬輻射於二維空間的穩態分佈情形，其中選擇三種不同格點數 101x101、501x501 及 1001x1001 進行格點數測試後發現，格點影響落於工程允許誤差 10%之內，因此文中將採取利於計算的 101x101 格點數進行往後的研究，如圖 3- 3~4 所示。

3.5.2 結果比較

藉由數值計算來模擬系統的變化，除了必須進行前述之格點測試外，與其它已發表於高影響力期刊的研究法相互比較，將有助於檢驗研究模式的完備性，但不表示獲得相異的結果必定是遠離真實的。本文以矽奈米線進行結果比較，熱電優值中包含三個物理性質，在熱導率的部分分別與氣液固法(Vapor-liquid-solid method)成長出的矽奈米線[28]和Li等[48]的模擬結果比較，而功率因子則是由小尺寸放大至近三維結構時與塊材比對[47]，如圖 3- 5~6 所示。

表 3-1 S_N 近似法之不同方向數與其相應權重關係[11]

Order of Approximation	Ordinates			Weights
	ξ	η	μ	w
S_2 (symmetric)	0.5773503	0.5773503	0.5773503	1.5707963
S_2 (nonsymmetric)	0.5000000	0.7071068	0.5000000	1.5707963
S_4	0.2958759	0.2958759	0.9082483	0.5235987
	0.2958759	0.9082483	0.2958759	0.5235987
	0.9082483	0.2958759	0.2958759	0.5235987
S_6	0.1838670	0.1838670	0.9656013	0.1609517
	0.1838670	0.6950514	0.6950514	0.3626469
	0.1838670	0.9656013	0.1838670	0.1609517
	0.6950514	0.1838670	0.6950514	0.3626469
	0.6950514	0.6950514	0.1838670	0.3626469
	0.6950514	0.1838670	0.1838670	0.1609517
	0.9656013	0.1838670	0.1838670	0.1609517

表 3-2 數值計算參數[20,43,46,47]

Parameters	Units	Values _{300K}	
		Electrons	Phonons
Drift Velocity _{sat.}	cm/s	10 ⁷	
Effective Mass _{<100>}	kg	0.19 m ₀	
Mobility	cm ² /V-s	1450	
Mean Free Path	Å	10	2604
Group Velocity	m/s		1804
Specific Heat (Volumetric)	J/m ³ -K		9.3x10 ⁵

Electron rest mass, m₀ = 9.1095x10⁻³¹ kg

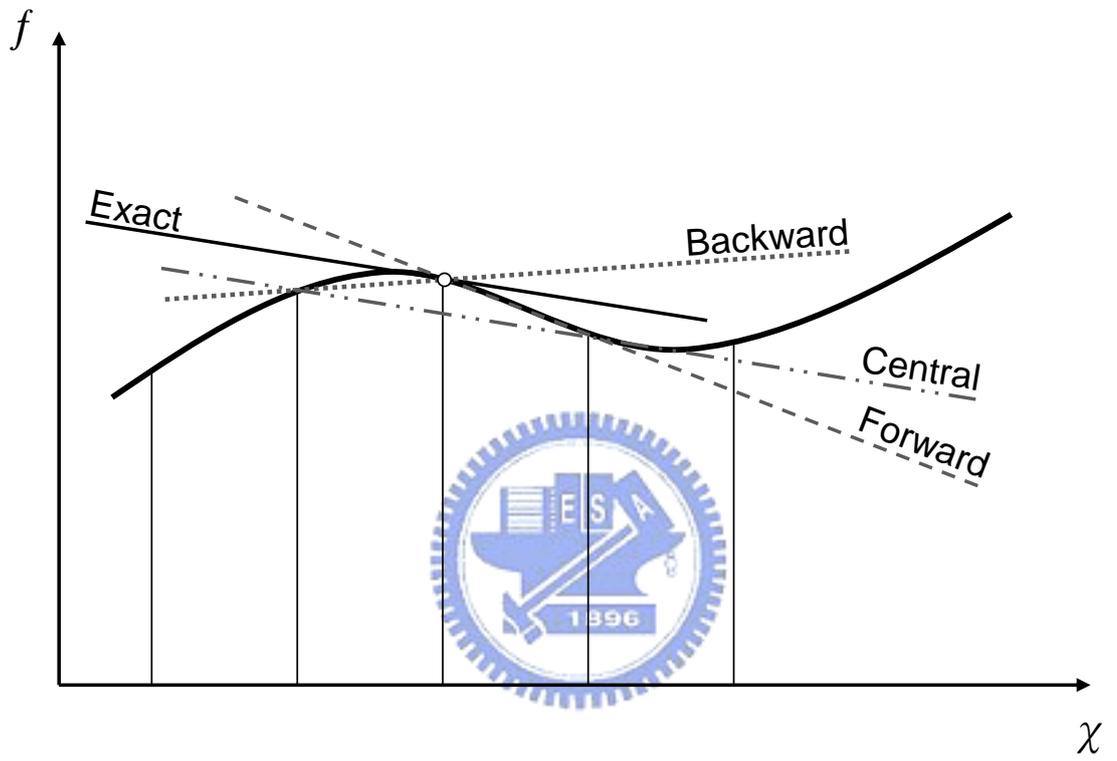


圖 3-1 有限差分法示意

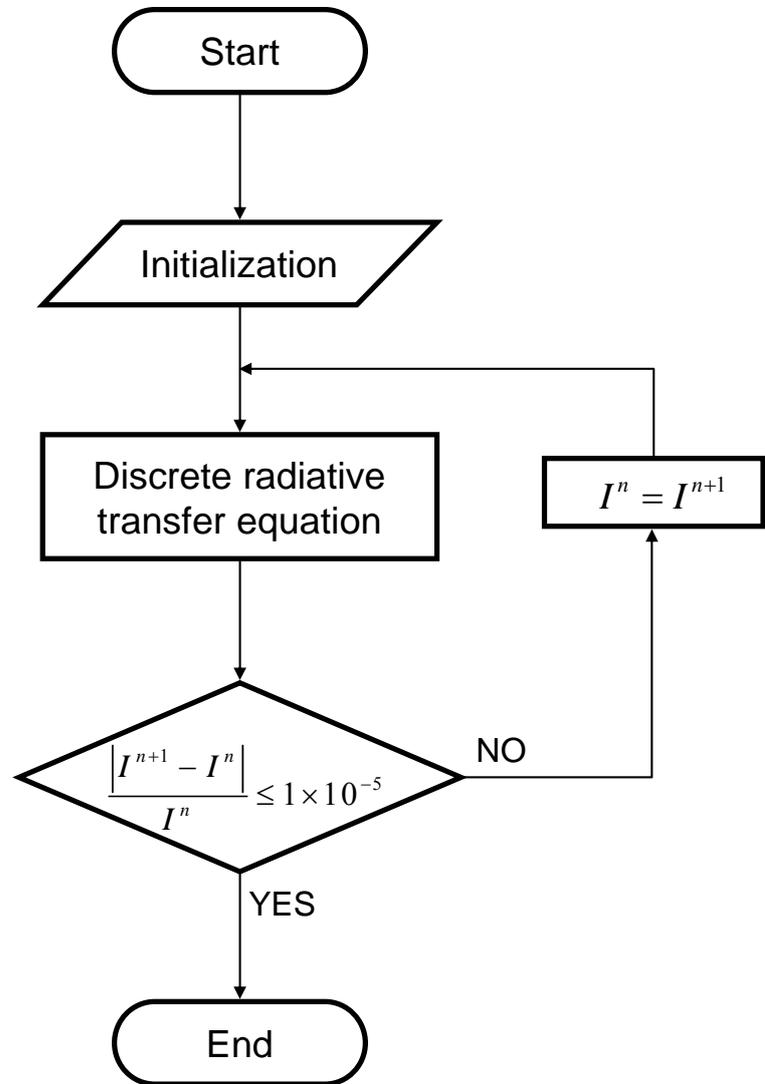


圖 3-2 數值計算流程

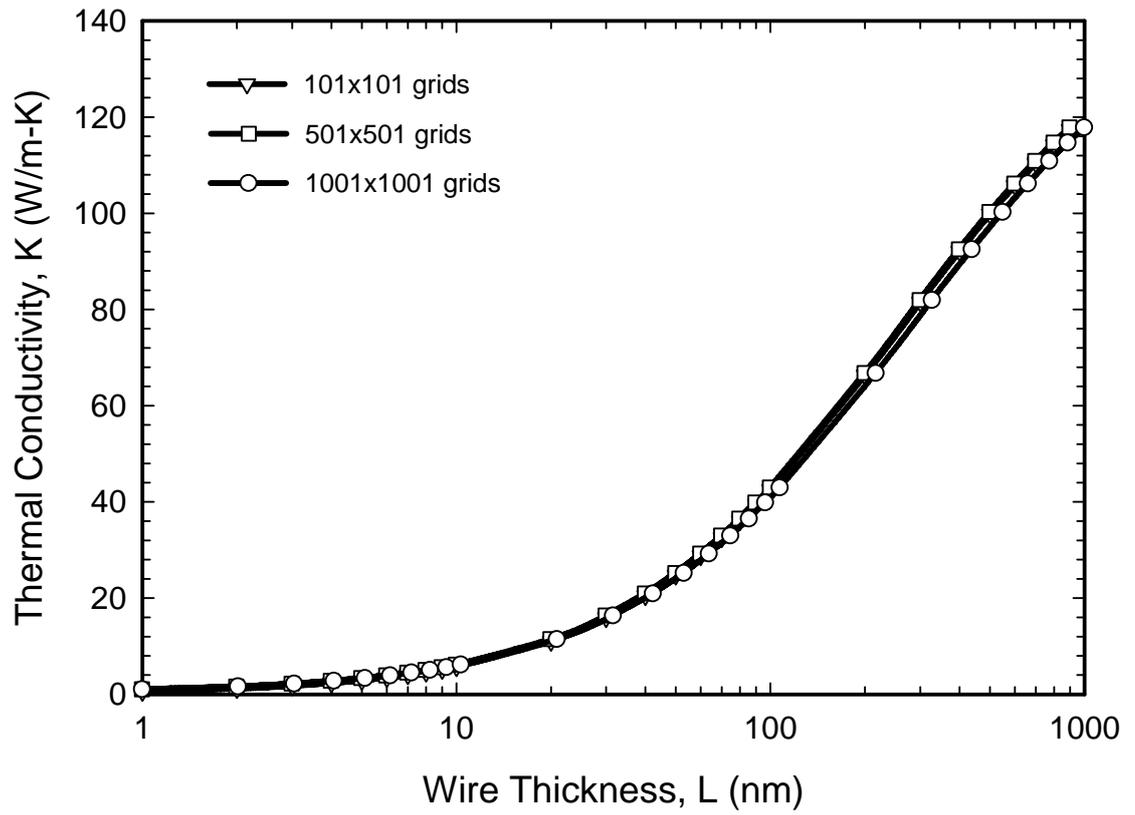


圖 3-3 熱導率格點測試

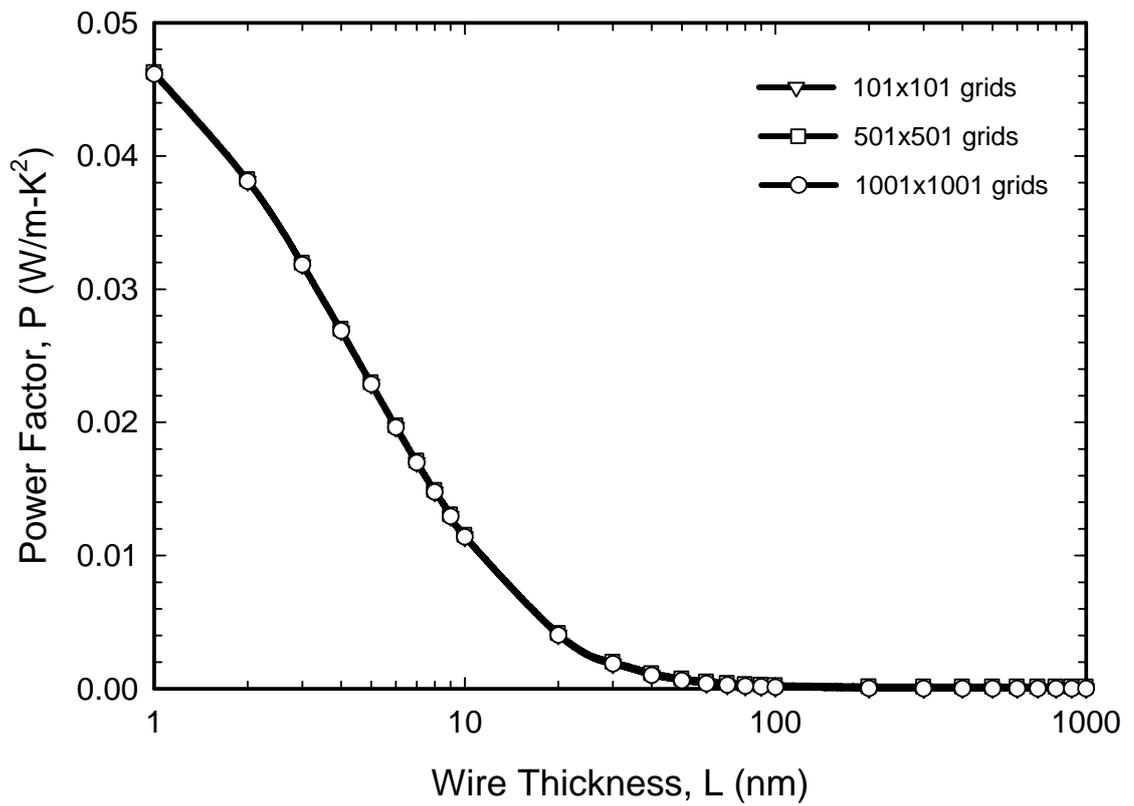


圖 3-4 功率因子格點測試

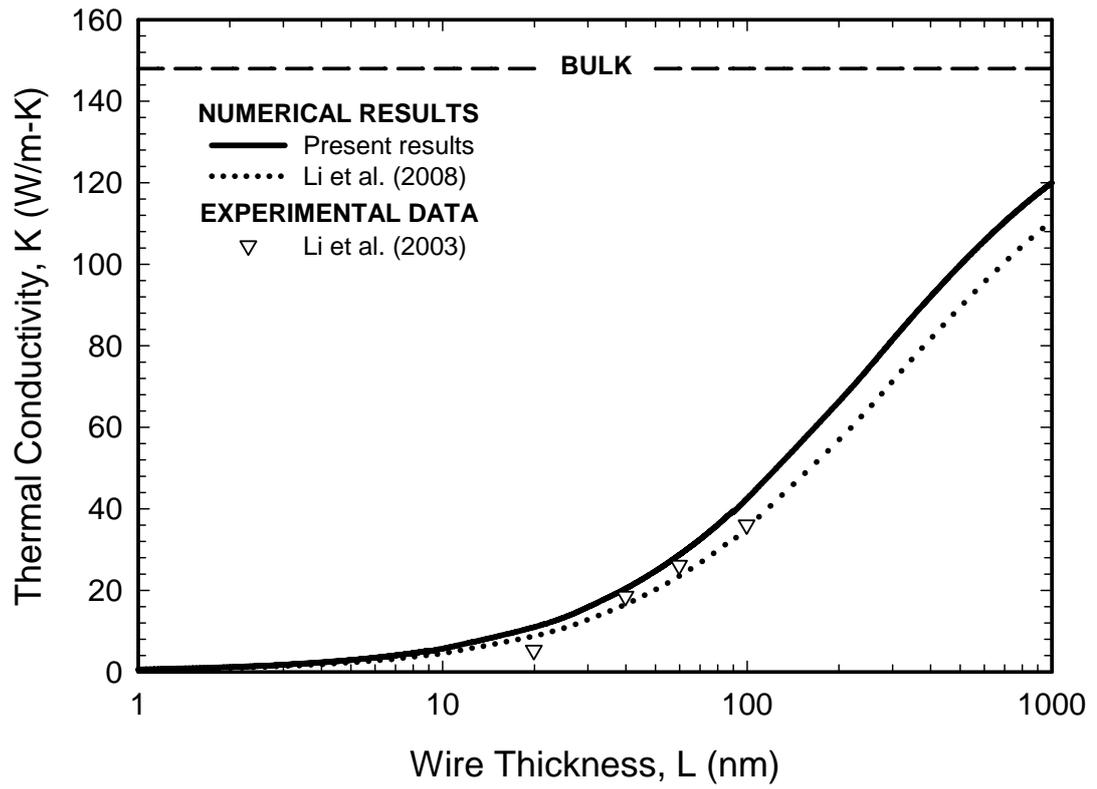


圖 3-5 熱導率驗證

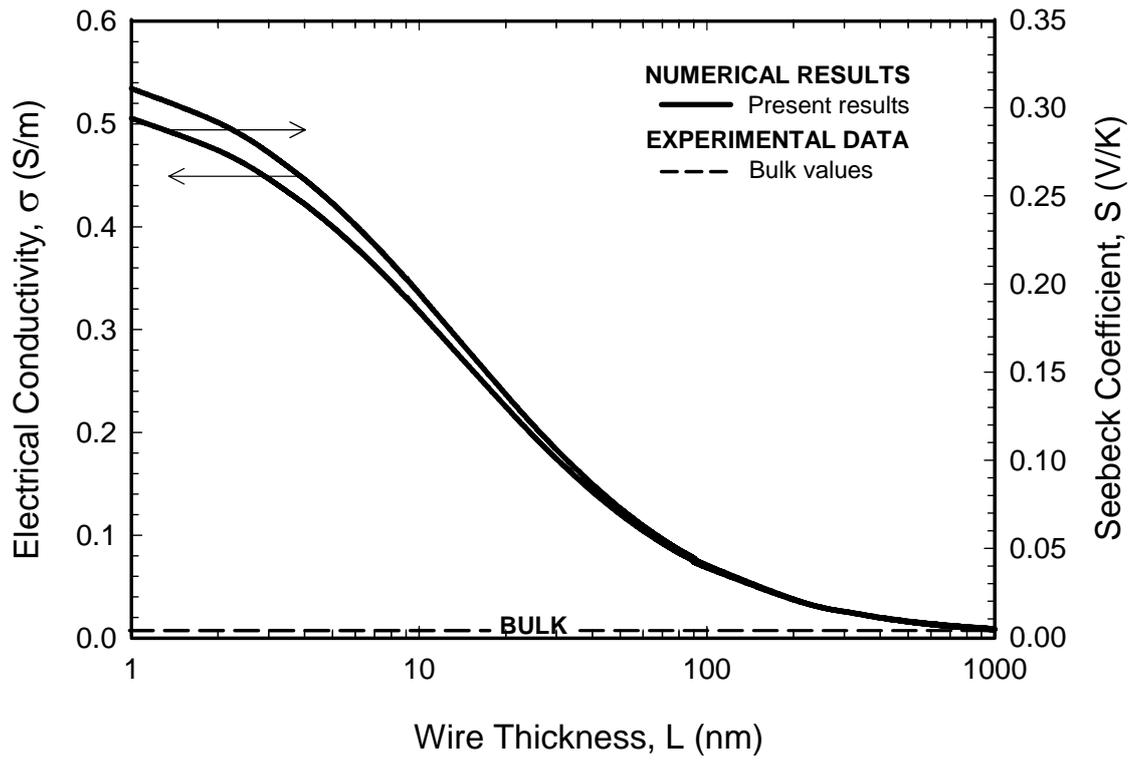


圖 3-6 電導率及塞貝克係數驗證

四 結果與討論

4.1 奈米線結構之熱電優值分析

奈米線結構對相異能量載子的影響並不相同，材料特徵尺寸(L)與載子平均自由徑(Λ)之間的比值稱為紐森數(Knudsen number, K_n)，定義如下：

$$K_n \equiv \frac{\Lambda}{L} \quad (4-1)$$

此重要參數被用來判斷能量載子在系統內的運動行為傾向於擴散或是彈道式的傳輸。當 $K_n \ll 0.1$ ，局部平衡假設成立下，熱力學性質是存在的；當 $K_n \gg 10$ ，載子傳遞時並無遭遇太大阻力，這使得其與材料表面或內界面等散射源作用後，將直接造成載子動量及能量上的改變；當 $10 > K_n > 0.1$ ，此時材料物性逐漸受到其自身尺寸變化的影響，一般來說，奈米尺度正好落於此區間中，因而能夠使物質的力學、熱學、電學及光學等宏觀下視為常數的物理性質發生變化，以下便針對奈米線徑向系統之熱電優值的尺寸效應進行討論，物理模型如圖 4-1 所示。

4.1.1 熱導率之尺寸效應

低維材料的熱導率隨著物質尺寸縮小而下降的現象，已經過眾多研究證實[19-30]，在此古典尺寸效應下，當材料特徵尺寸為10nm時 ($K_n \sim 10$)，圖 4-2 中很明顯地發現到沿著熱傳方向的材料邊界與其外側定溫邊界產生非連續性的溫度落差，且材料內的溫度梯度較小，這表示其傳熱能力已經下降，而僅能提供較低的熱通量。從微觀的角度來說，材料於特徵尺寸方向上的原子數量較少，較差的能帶重疊性將使得邊界上的原子無法有效地與外界進行能量交換來達成迅速傳熱的過

程，相同的問題發生在冷端。因此，熱端進入的熱能被封鎖於材料內的行為表現在其內具有較低的溫度梯度上，此類現象於預測半導體製程之微結構內的傳熱行為時，早已捨棄了高估熱通量的傅立葉熱傳定律而採取修正熱導率的模式來進行計算。事實上，本文在此維度下沿用溫度的說法，其所代表的真正意涵為載子的能量，為了與宏觀相互比較，以下則持續交替使用。

4.1.2 功率因子之尺寸效應

功率因子包含電導率及塞貝克係數兩方面的影響，此二參數分別與電子的傳輸性及其自身的能態有關。電子與晶格聲子在本質上有極大的差異，雖然皆具有波粒二象性(Wave-particle duality)，然而相異的發生時機若於相同微結構作用下，將會有不同程度的影響。因此，一旦材料受熱時，晶格熱振動則嚴重地限制電子的平均碰撞距離，這將使得電子可能比聲子更具有擴散的運動行為，在此種情形下，界面的散射效應就要減少許多。從電子的相干波長來看($\sim O(10^2) \text{ \AA}$)，相關研究[33-38]認為當材料特徵尺寸下降至此數量級左右，電子的波長將受到壓縮而往高能態改變，這將有助於提升功率因子。由圖 4- 3中可以發現到電子所貢獻的功率因子在 $L \leq 10 \text{ nm}$ 產生急速的攀升，當奈米線寬為 5 nm 時，室溫下的 ZT 更可達到 2 左右，如圖 4- 4 所示；而當電子 $K_n < 0.1 (L > 100 \text{ nm})$ 時，功率因子已與三維結構相距不遠。

4.2 單孔奈米線結構之熱電優值分析

在奈米線內增加孔隙的概念是來自於聲子受到界面的阻攔相較於同一個界面對電子的影響來得高，因此近年來眾多研究將主軸放在如何更有效地利用界面來降低傳熱，甚至能夠使導熱率比 1960 年代以添

加合金的方式再下降一個數量級之多[19-30,49]。

孔隙式矽奈米線的討論中，將引進孔隙密度(Pore density, Pd)此重要參數來描述界面對傳輸係數的影響力，並於往後能量載子在界面處的變化，以受到界面作用較強的聲子能量分佈圖來一併說明電子所受之影響。孔隙密度定義如下：

$$Pd = \frac{L_p^2}{L^2} \quad (4-2)$$

4.2.1 線寬對傳輸係數之影響

單孔奈米線徑向系統如圖 4- 5 示意，當材料內存有孔隙的情況下，由圖 4- 6 可以發現到，載子傾向於彈道式的運動將使得沿著傳輸方向的孔隙兩側邊界上出現能量累積的現象，這是由於載子從高能材料邊界入射的過程中，其能量並無經歷太多衰減即直接與孔隙發生碰撞。假設當 $K_n \ll 0.1$ 時，若孔隙邊界有局部高溫的情形，則對於系統能量傳遞的影響不大，如圖 4- 8 所示；但是在 $K_n > 10$ 情況下，入射孔隙邊界的能量載子於碰撞後，立即造成動量反轉而返回原高能入射界面，這種行為將會增強材料高溫界面上的能量密度而降低其與環境進行熱交換的能力，如圖 4- 7 所示。由於孔隙界面同時阻攔電子及聲子的運動，然而聲子具有較強的彈道式傳輸傾向，從 $L = 100nm$, $L_p = 50nm$ 能夠發現隨著孔隙尺寸升高，熱導率擁有較大的變化曲率正好說明了其傳輸機制，如圖 4- 9 ~10 所示。

4.2.2 孔隙密度對熱電優值之影響

固定線寬下，較高的孔隙密度(Pd)意味著較長的孔隙邊界，因此能夠直接地提高載子與界面碰撞發生機率來產生更大的聲子阻力。若從其他面向來看，增加孔隙密度與降低奈米線線寬可同時用來描述系

統內能量載子運動模式的傾向，由圖 4- 9~11 中可以發現較高的 K_n 值，則能量載子立即隨著散射面積上升而降低其所對應傳輸係數的大小，然而單孔隙對電子及聲子的散射效應並無法區隔開兩方面的相對影響級數，造成在不同線寬下， ZT 隨著 Pd 的變化斜率相近的結果。

4.3 多孔奈米線結構之熱電優值分析

當材料內含兩個以上的孔隙時，除了孔隙尺寸對界面數量的影響外，能量載子與孔隙邊界的作用是否為散射相依 (Dependent scattering)，也會使得材料物性產生有趣而奇特的變化行為。在此定義孔隙間距高寬比 (Interpore aspect ratio, Ar) 為：

$$Ar \equiv \frac{L_p}{L_w} \quad (4-3)$$

其中 L_p 為孔隙尺寸， L_w 為孔隙間距。

本文並將對雙孔隙的探討置於多孔系統中，這是由於雙孔奈米線內已經具備有多孔系統的基本特徵，而文中僅用雙孔及四孔系統來涵蓋四孔以上之多孔隙奈米線的傳輸係數在尺寸效應下的變化情形。

4.3.1 線寬及高寬比對傳輸係數之影響

雙孔奈米線徑向系統如圖 4- 12 所示。當奈米線線寬為 $10nm$ 時，從圖 4- 13 中可發現孔隙尺寸的增減會使得傳輸係數產生相異於單孔隙時的週期性震盪行為。以下將對孔隙間距高寬比影響較為嚴重的 $10nm$ 線寬，進行兩次震盪週期四區間的探討。

(I) $0.25 < Ar < 0.72, 1.0 < L_p < 2.1$

此區間內，能量載子在孔隙界面受阻的情形與其處於單孔系統中相當類似，隨著孔隙尺寸上升傳輸係數持續下滑的趨勢，代表孔隙四周的散射面皆能有效地阻攔載子沿著材料能量梯度方向的運動。當

$L_p = 1.5nm$ 時，圖 4- 16 可以發現到 $Y/L=0.5$ 橫截面上的孔隙兩側出現局部高載子密度的現象，然而此區域內的載子群具有較窄的能量分佈，因此一旦離開此區間將與能量差異較大的粒子進行碰撞而快速地改變其自身的能態，這點由能量梯度的變化上足以證明。隨著孔隙尺寸上升至 $2.1nm$ 時，從圖 4- 13 中可以看到傳輸係數在此處的變化出現了第一個極小值，此時孔隙對載子的作用將進入散射獨立 (Independent scattering) 或是相依的分界線。比較圖 4- 16~17 後得知，較高的 L_p 提供較大的面積來容納能量載子，並縮短了與材料邊界的距離，這使得兩孔隙間的載子數量增大且獲得更為集中的能量分佈形狀。

(II) $0.72 < Ar < 1.38, 2.1 < L_p < 2.9$

比較圖 4- 17 與圖 4- 18 後發現，兩孔隙之間的載子能量分佈形狀由於 L_p 增加而受到壓縮，簡單地說，此區間內兩孔間的界面在某種程度上將無法被使用於散射從材料邊界入射的能量載子，此種孔隙尺寸的遮蔽效應致使輻射視因子 (View factor) 下降的結果，反應於傳輸係數在此區間中不降反升的變化行為。當 $L_p = 2.9nm$ ，圖 4- 19 中可以看到沿著 $Y/L=0.5$ 橫截面上，孔隙間已無載子集中的現象，此時傳輸係數隨著高寬比的變化已經達到了第一個極大值，更詳盡地描述將於區間 (IV) 再作說明。

(III) $1.38 < Ar < 2.13, 2.9 < L_p < 3.4$

$L_p > 2.9nm$ 為文中探討的第二個週期，在此區間內兩孔隙間的載子密度分佈隨著 L_p 的變化將更加顯著。從圖 4- 20 及圖 4- 21 中皆發現到兩孔隙間的界面上再次出現局部高能量密度的情形，這象徵了界面能夠有效地改變入射載子的動量，而使其回到最初入射時的材料邊界來降低材料與環境間能量交換的驅動力 (Driving force)。另外，隨著 L_p 上升所增加的散射面積，導致了傳輸係數下滑的發展趨勢。

(IV) $2.13 < Ar < 2.85$, $3.4 < L_p < 3.7$

當 $L_p > 3.4nm$ ，圖 4- 22與圖 4- 23相互比較後發現到隨著 L_p 上升，入射於兩孔隙間狹隘通道中的載子數量不僅減少，且由於傳遞時遭受多次反射所增加的運動路徑，降低了相異載子彼此能量上的差異，此種由於通道侷限而增加載子能量交換的機率，使得孔隙間的能量載子具有強烈地擴散式運動傾向，若從宏觀的角度可以瞭解到，三維結構中的界面對能量傳輸的阻攔，相較於材料內阻是較小的，因此，一旦低維材料內的微結構提高載子局部擴散傾向的可能性，則此局部區域將無法發揮散射載子的功能，此時傳輸係數就會再度上升。

相較於前述之雙孔奈米線徑向系統，孔隙對載子運動的影響具有 2 種組合，在四孔系統內將攀升有 6 倍之多，如圖 4- 24 示意。在四孔系統中，任何單一孔隙都將與其周遭的 3 個配位孔隙對來自四面八方的輻射載子進行交互散射作用，因此於雙孔隙系統所發現到傳輸係數隨著孔隙間距高寬比的震盪行為，將在四孔系統表現得更為劇烈，如圖 4- 25 所示。從圖 4- 26 中很明顯地看到，ZT 在線寬為 $10nm$ 時並非隨著孔隙尺寸增大單調地遞減(Monotone decrease)，反而表現出與傳輸係數一致的震盪行為，但是當線寬放大至 $100nm$ 時，ZT 的起伏僅由熱導率提供，因此已經不太明顯，如圖 4- 28 ~31 所示。

4.3.2 孔隙密度對熱電優值之影響

雙孔和四孔奈米線結構在不同線寬下之 ZT 隨孔隙密度變化如圖 4- 15 及圖 4- 27 所示。相互比較後發現當奈米線內存在較高的孔隙數量時，不同線寬下 ZT 隨著 Pd 的斜率變化將會遠離單孔系統的結果，這是由於電子與聲子在同一個系統中傳輸行為上的差異，導致當線內孔隙數量增加時，彼此相應傳輸係數在級數變化上並不協調 (Mismatch)，提供了實際應用端進行孔隙調整來獲得較高 ZT 的可能。

4.4 孔隙式奈米線結構之綜合分析

孔隙式奈米結構中，存在兩個尺寸參數可被用來近乎完整描述孔隙材料物理性質的尺寸效應，分別為孔隙密度以及孔隙間距高寬比。在相同孔隙密度下，較多的孔隙數量意味著較高的界面密度被用來散射能量載子，亦即愈高的表體比(Surface-to-volume ratio)將使得載子與界面交互作用更為頻繁，而造成ZT隨尺寸參數產生急遽的變化行為，如圖 4- 32及圖 4- 33所示。ZT受到多孔結構的影響是較為不同的，若是由傳輸係數隨孔隙間距高寬比增高來說，可以看到振幅遞減且頻率上升的週期震盪波形，此種振幅上的衰減表示當孔隙間高寬比持續增加時，孔隙之間的界面對於材料整體傳輸係數的影響力將逐漸下滑。而更值得注意的是，週期性震盪的傳輸係數所隱含的物理意義為某個材料線寬、孔隙密度及孔隙間距高寬比區間中，能量載子在孔隙間能夠保持其入射時的能量狀態，此種本徵態保持的行為對傳輸係數造成了負面的影響；於下一個變化區間，運動於孔隙間的載子彼此有效地進行能量交換來破壞其最初入射時的狀態，這種類似具有局部擴散性的情形將使得傳輸係數止跌反升，終究朝向於高ZT的貢獻上。

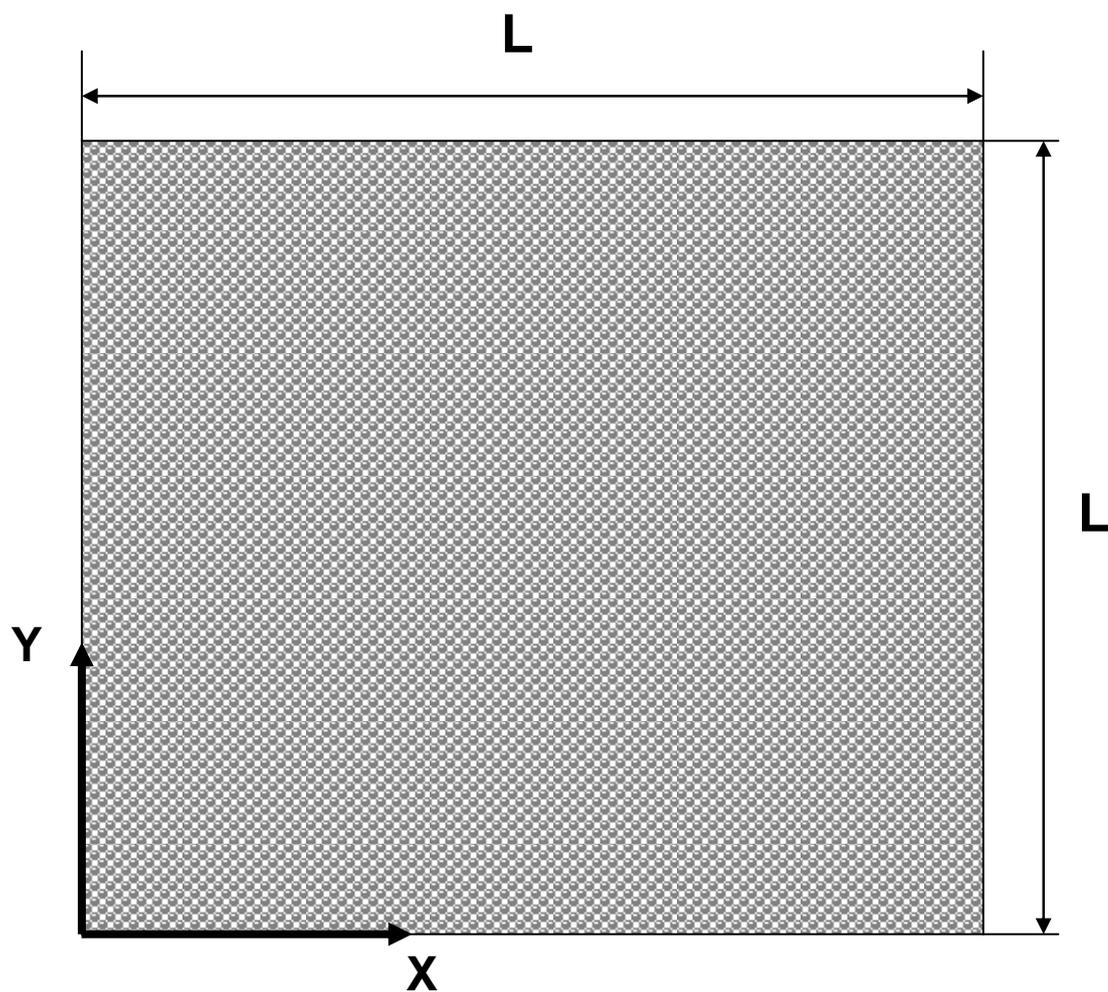


圖 4-1 奈米線徑向二維系統示意

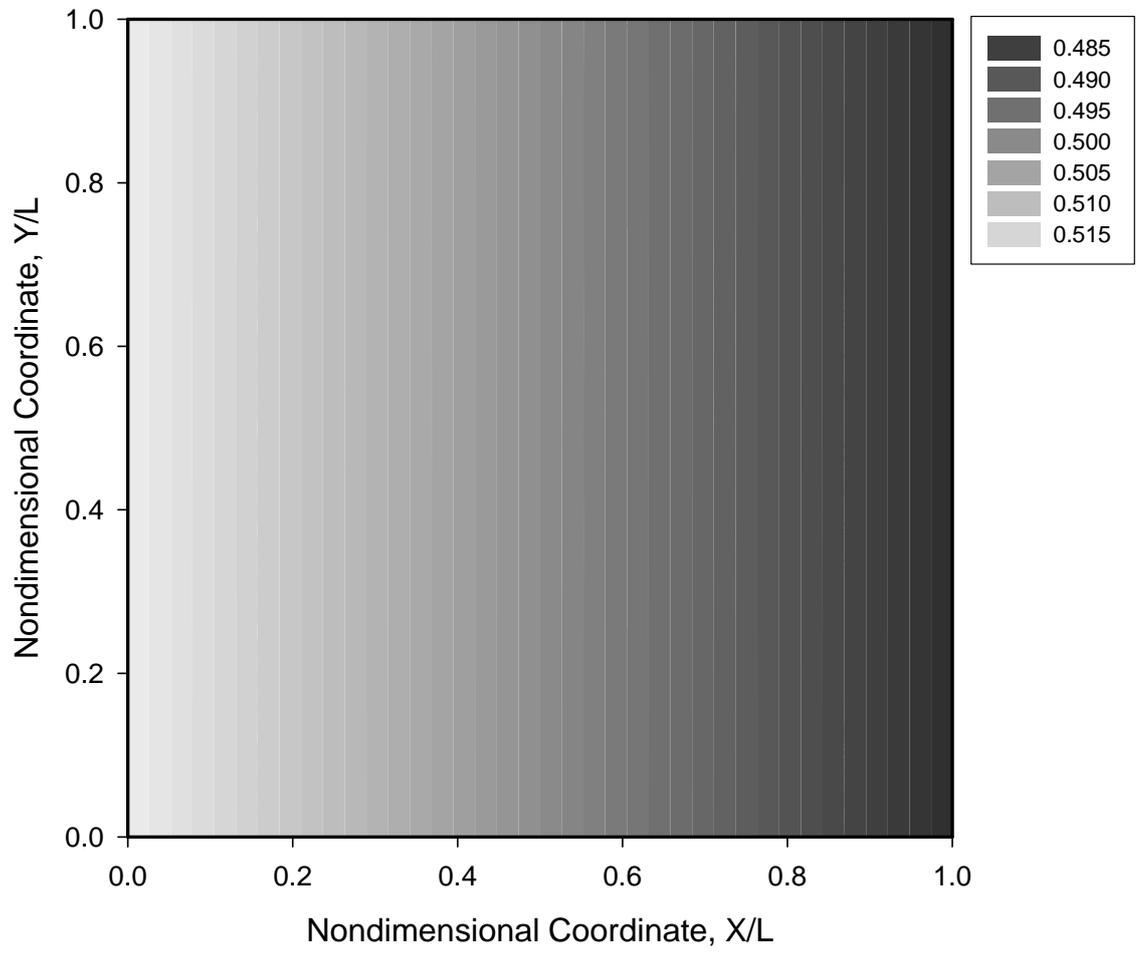


圖 4-2 二維系統之無因次化溫度分佈(L=10nm)

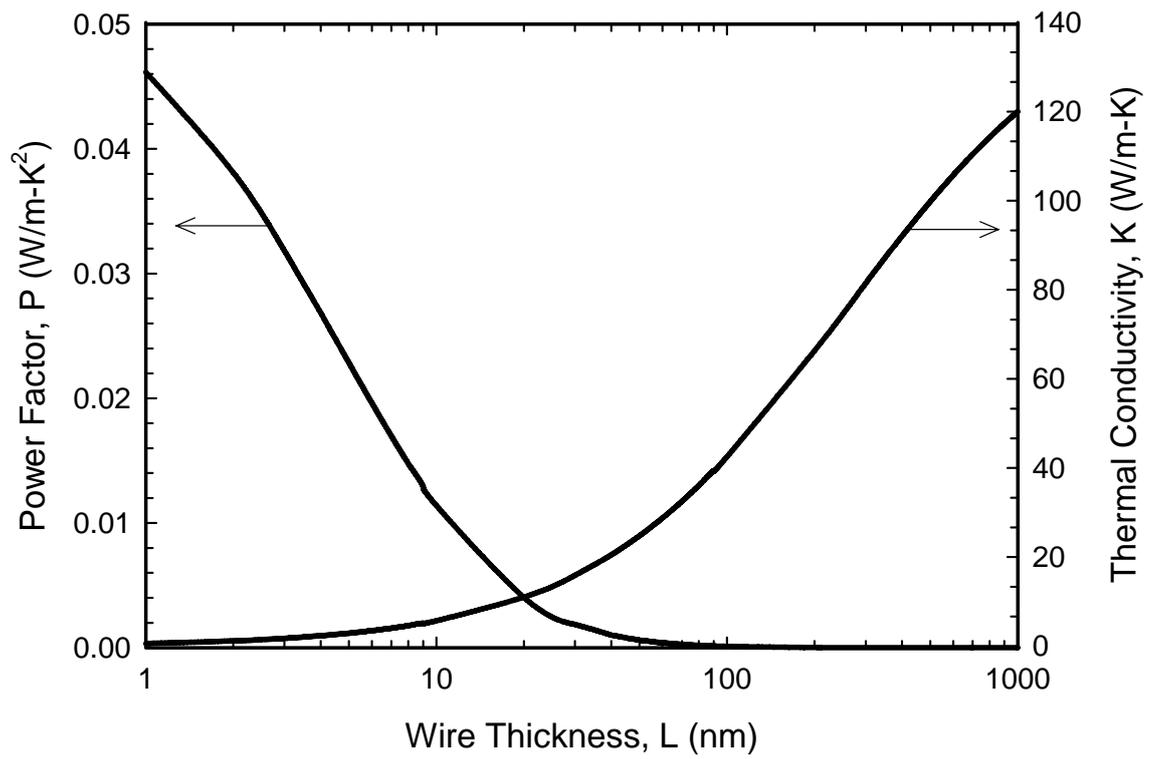


圖 4-3 功率因子及熱導率隨奈米線線寬變化

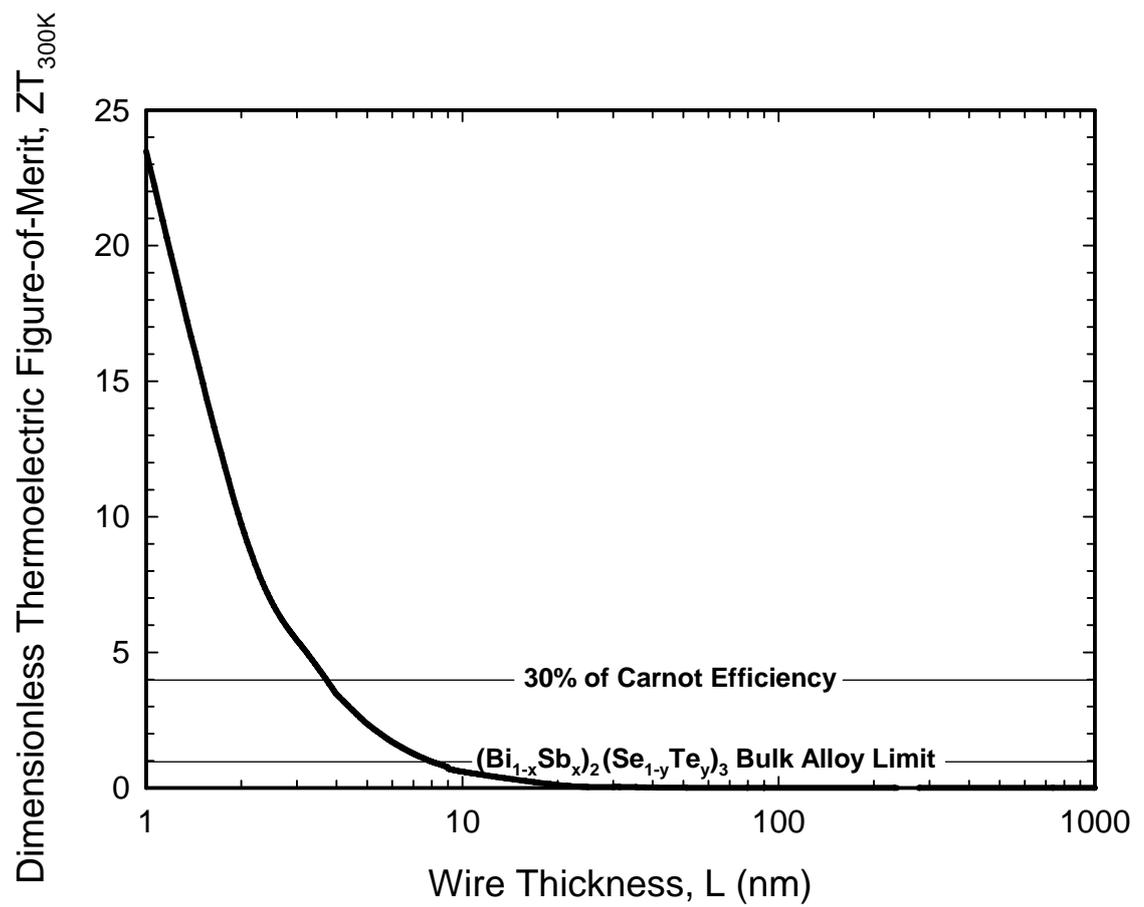


圖 4-4 無因次化熱電優值隨奈米線線寬變化

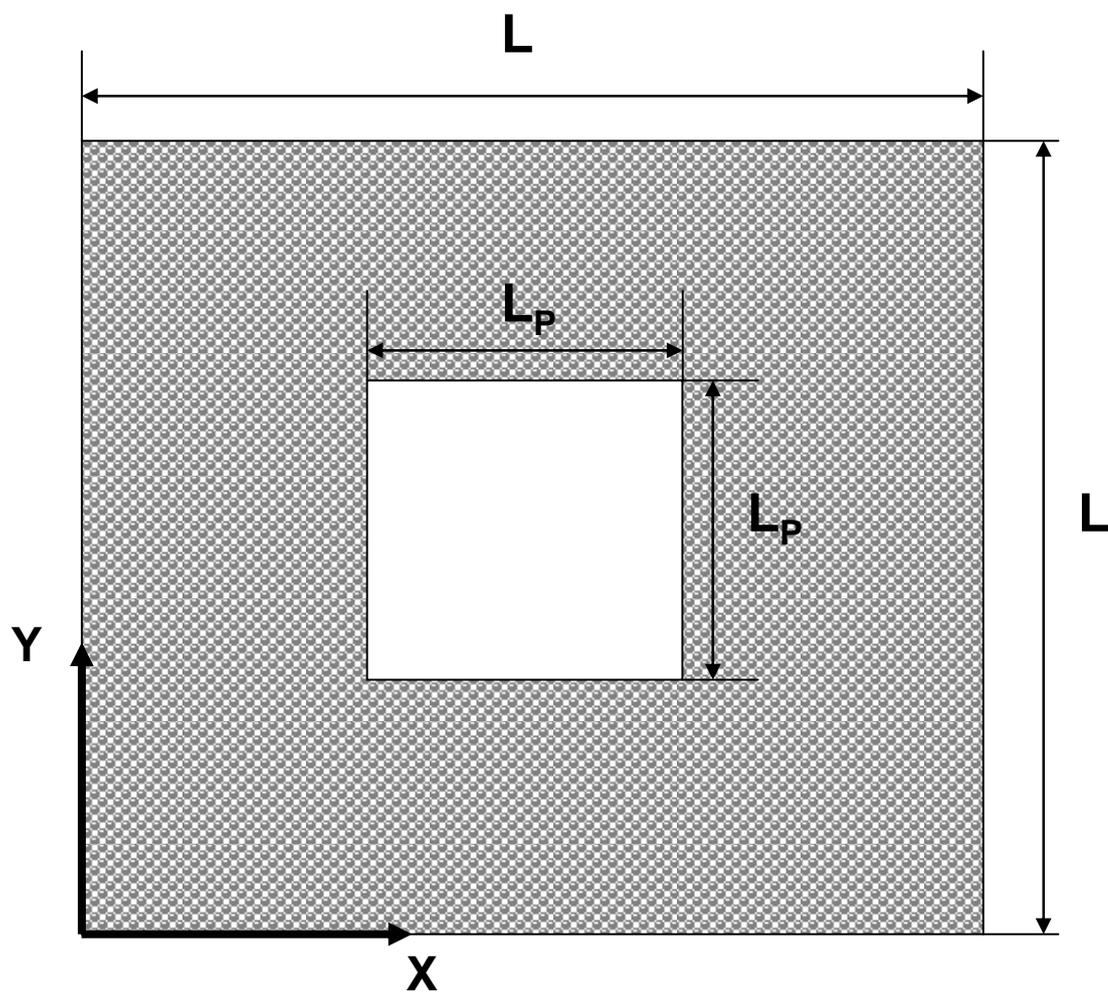


圖 4-5 單孔奈米線徑向二維系統示意

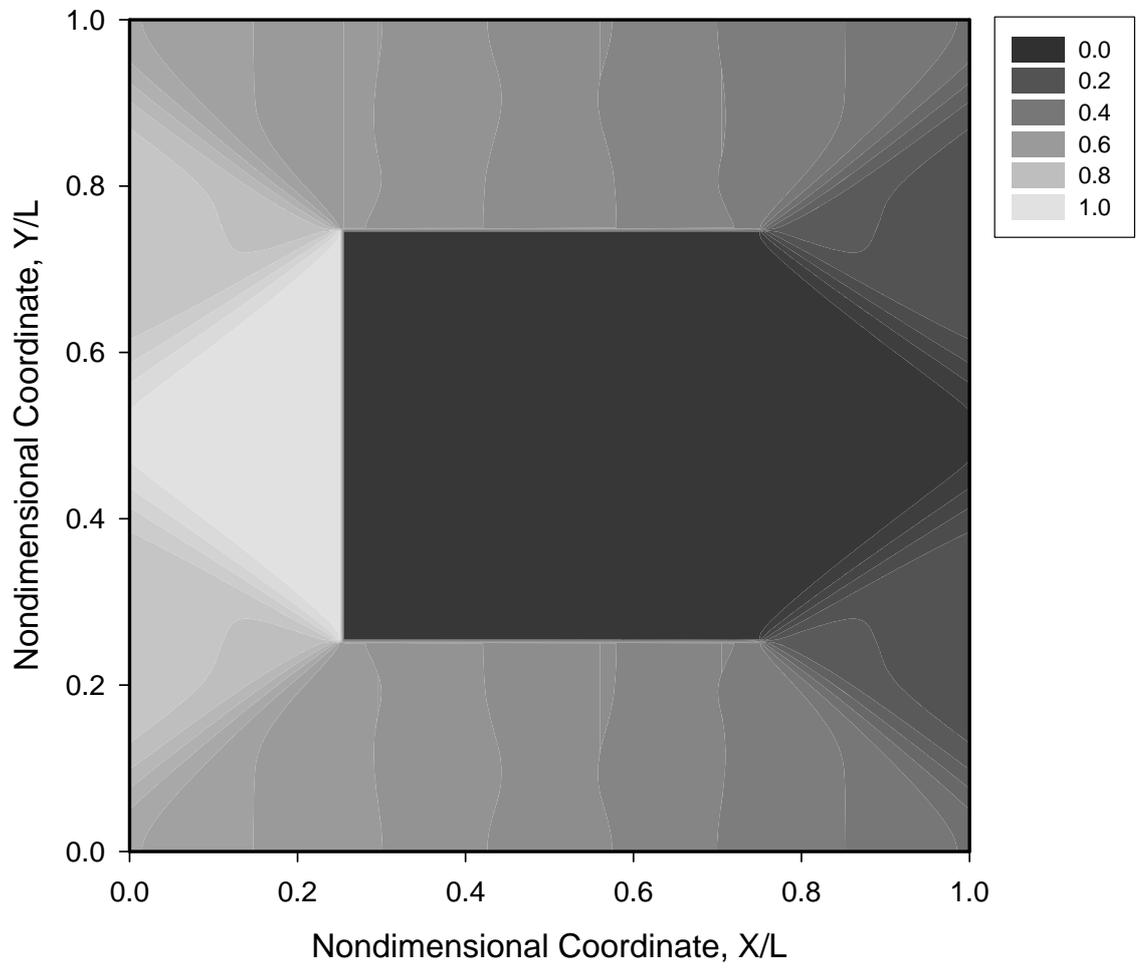


圖 4-6 單孔系統之無因次化溫度分佈($L=100\text{nm}$, $L_p=50\text{nm}$)

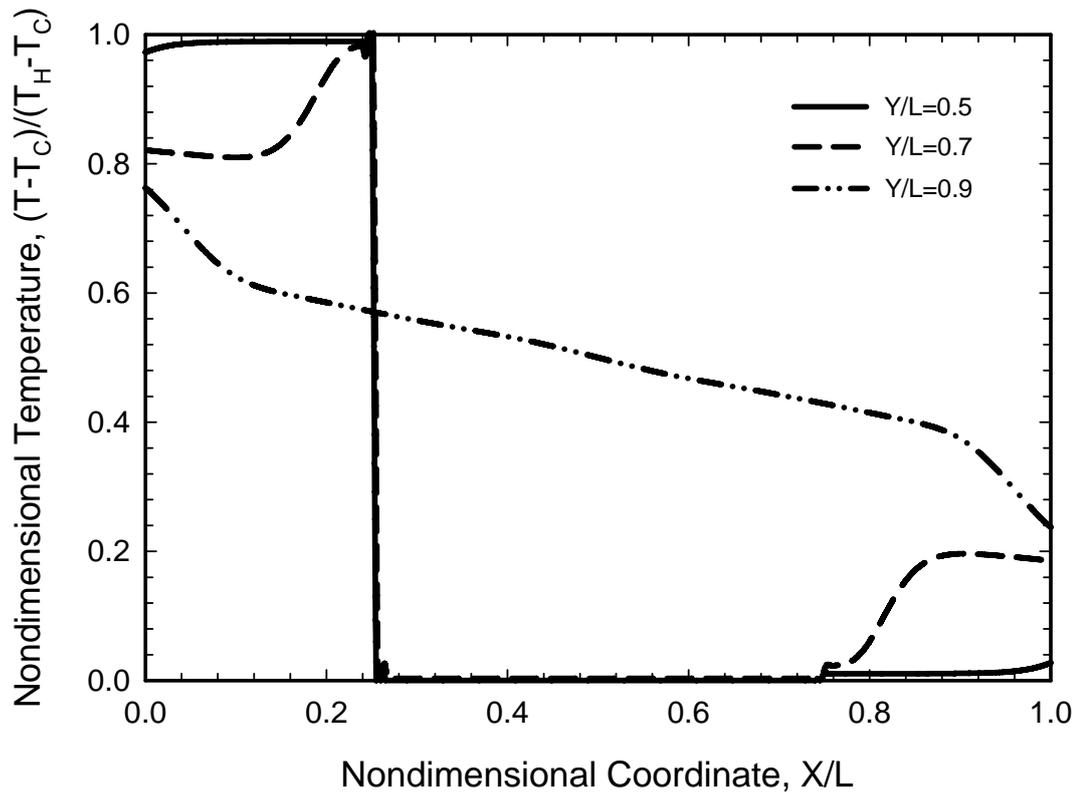


圖 4-7 單孔系統之無因次化截面溫度分佈($L=100\text{nm}$, $L_P=50\text{nm}$)

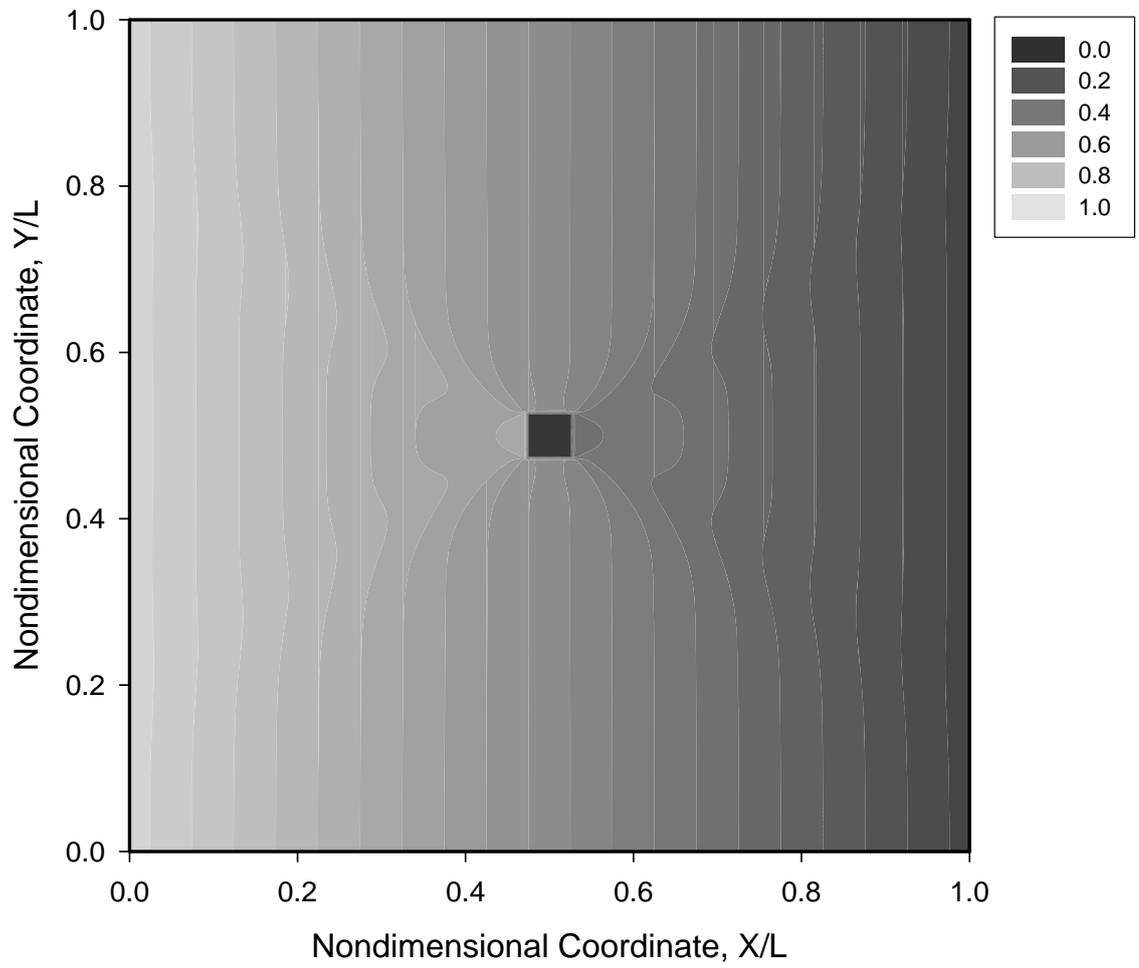


圖 4-8 單孔系統之無因次化溫度分佈($L=1\mu\text{m}$, $L_P=50\text{nm}$)

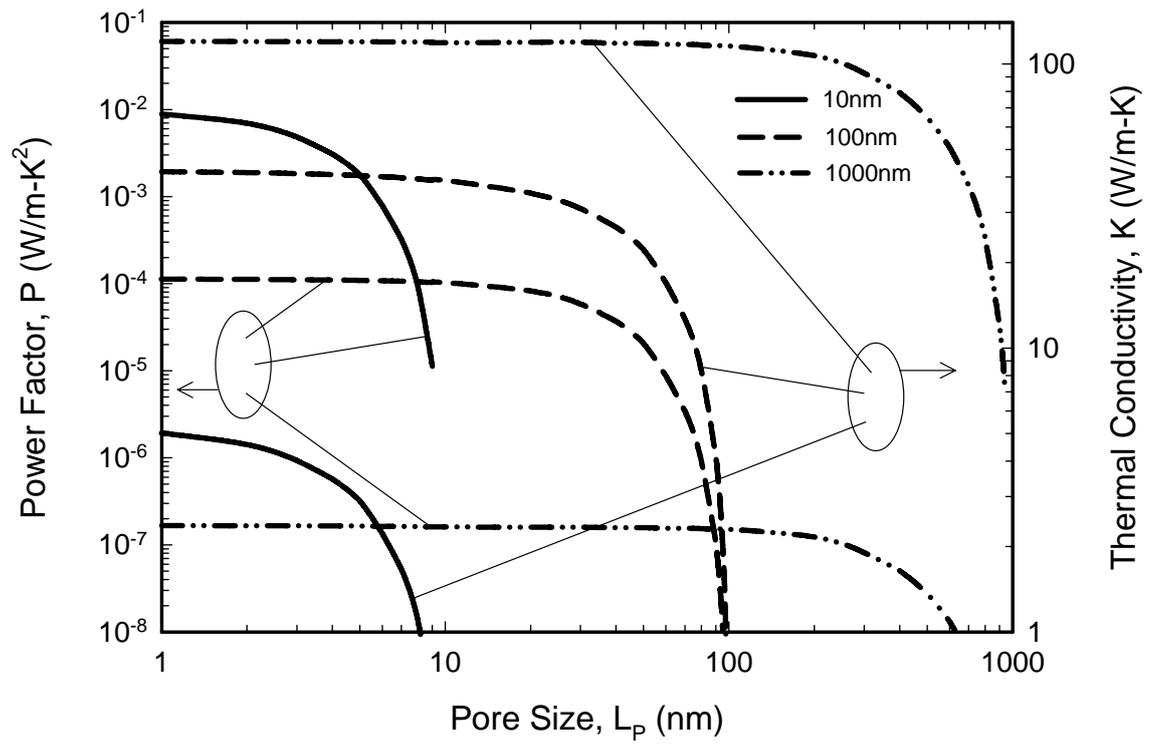


圖 4-9 單孔系統之功率因子及熱導率隨孔隙尺寸變化

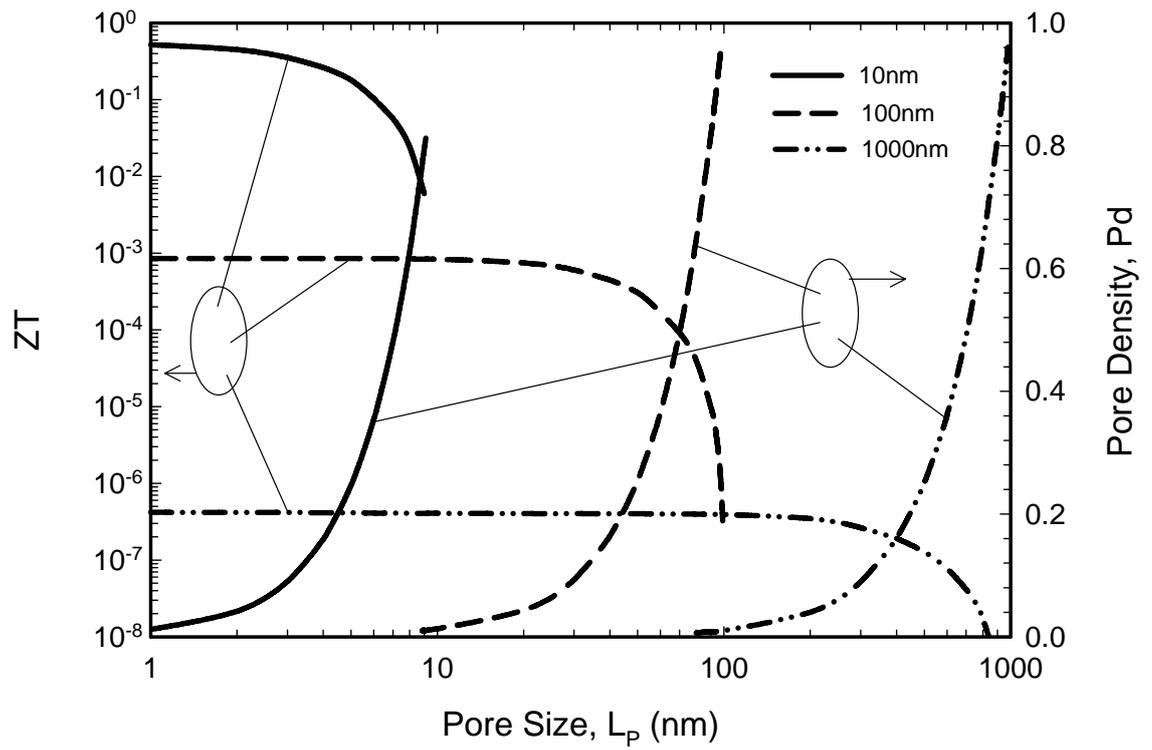


圖 4-10 單孔系統之無因次化熱電優值及孔隙密度隨孔隙尺寸變化

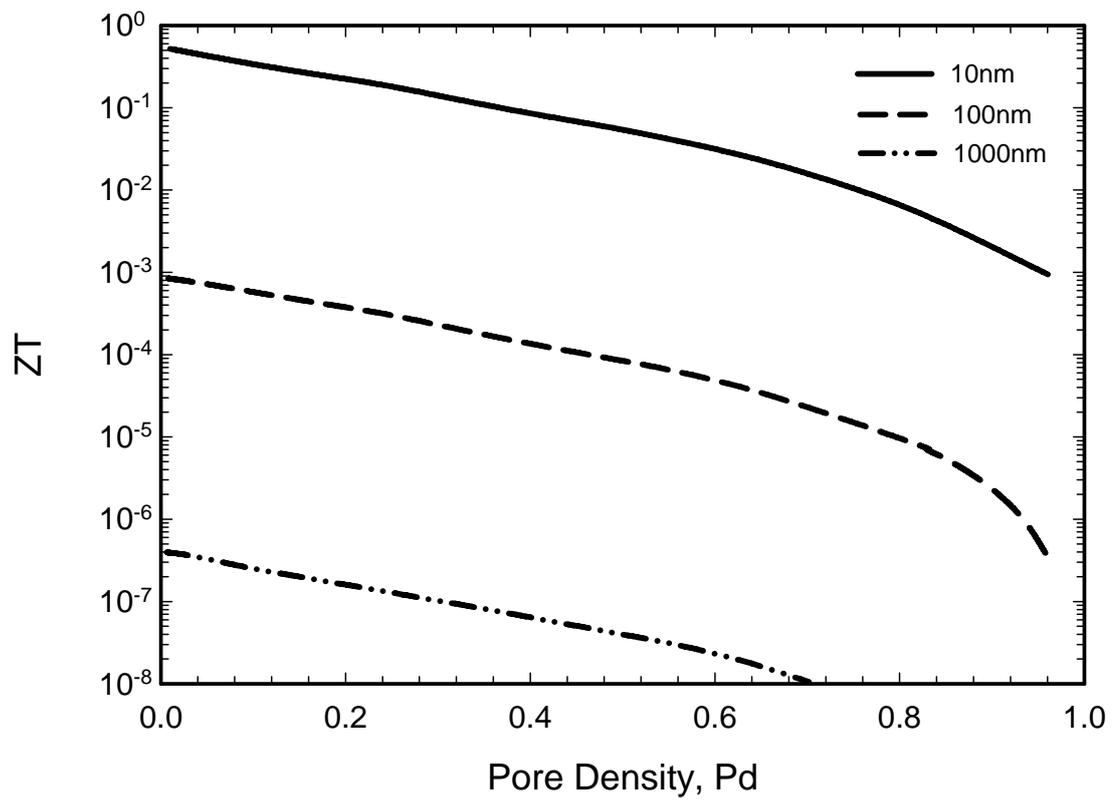


圖 4- 11 單孔系統之無因次化熱電優值隨孔隙密度變化

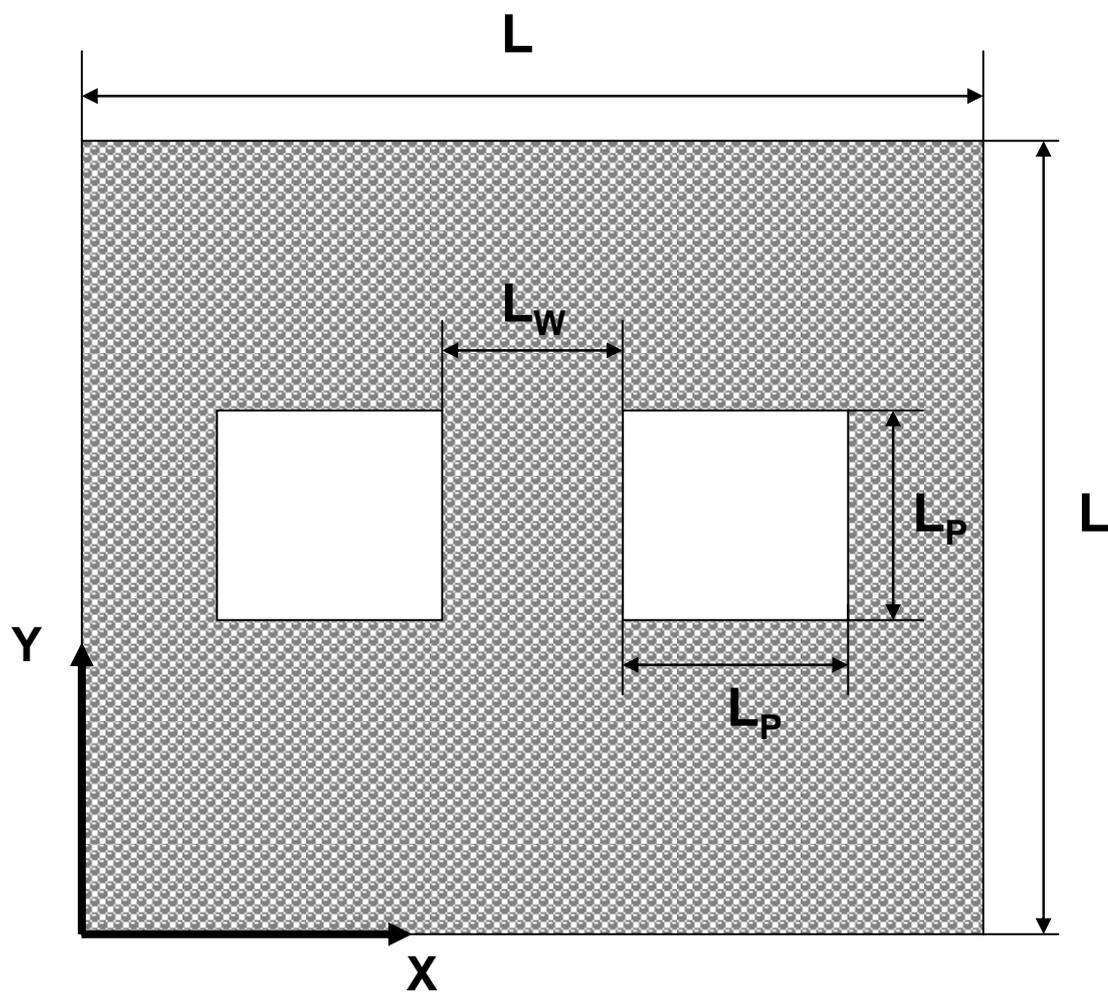


圖 4-12 雙孔奈米線徑向二維系統示意

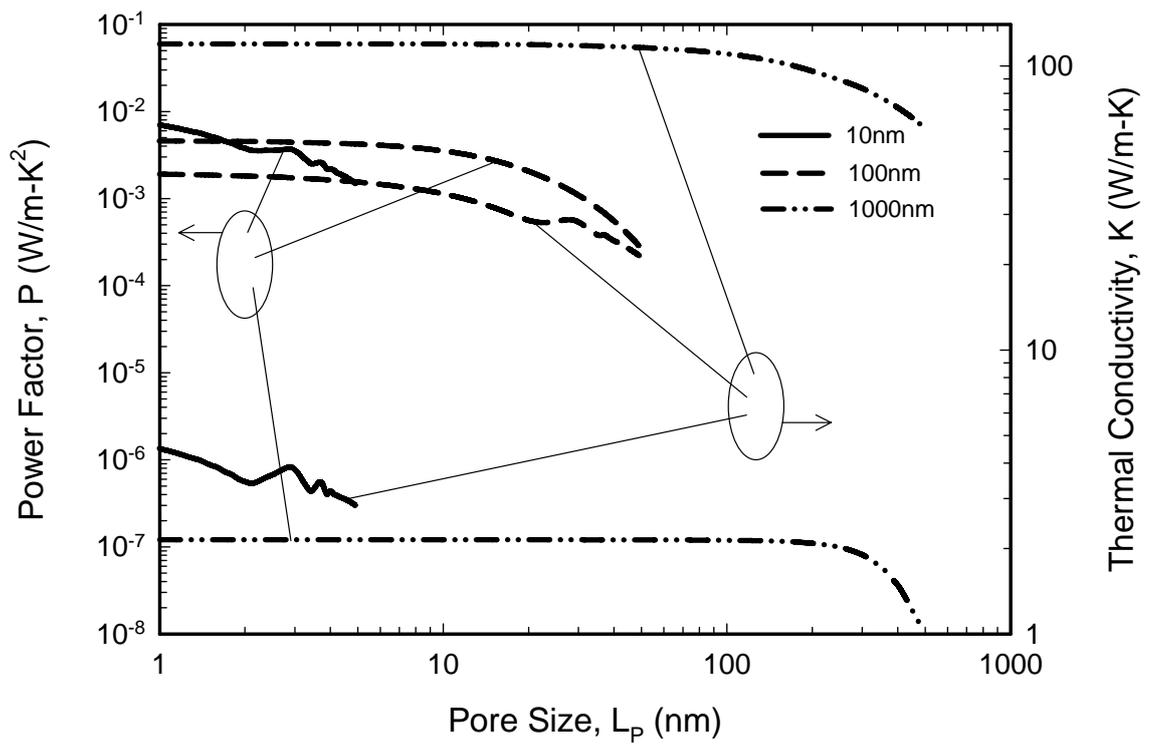


圖 4-13 雙孔系統之功率因子及熱導率隨孔隙尺寸變化

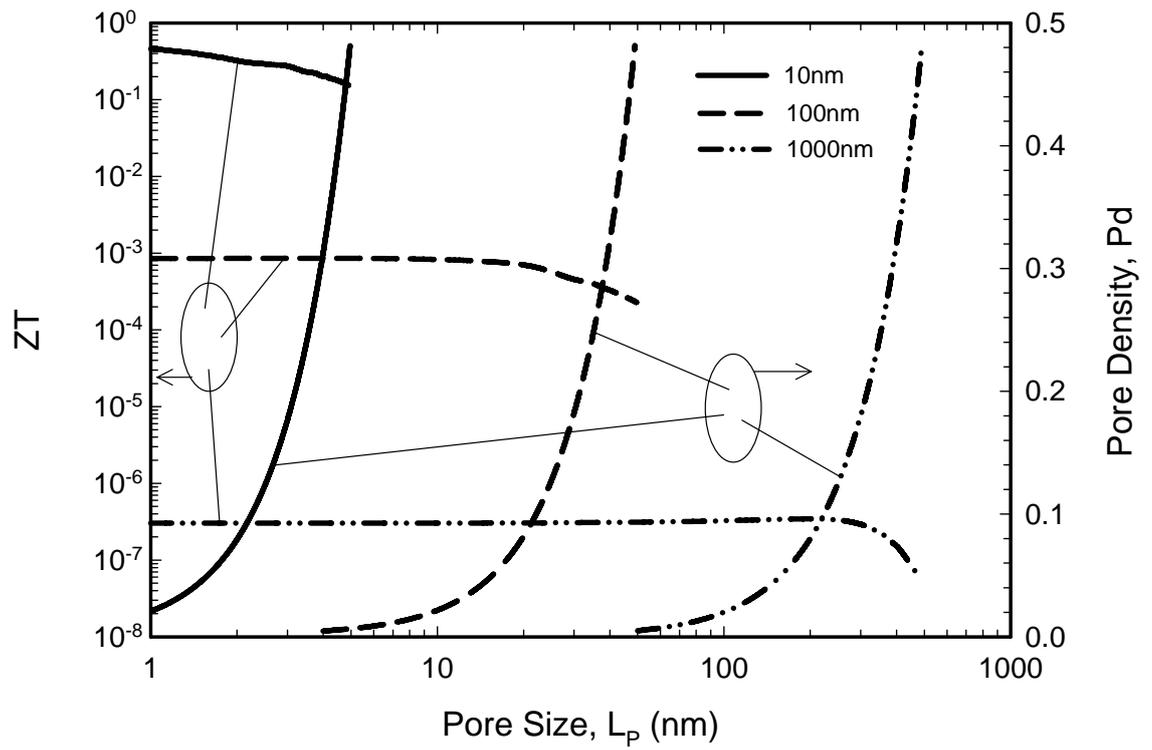


圖 4-14 雙孔系統之無因次化熱電優值及孔隙密度隨孔隙尺寸變化

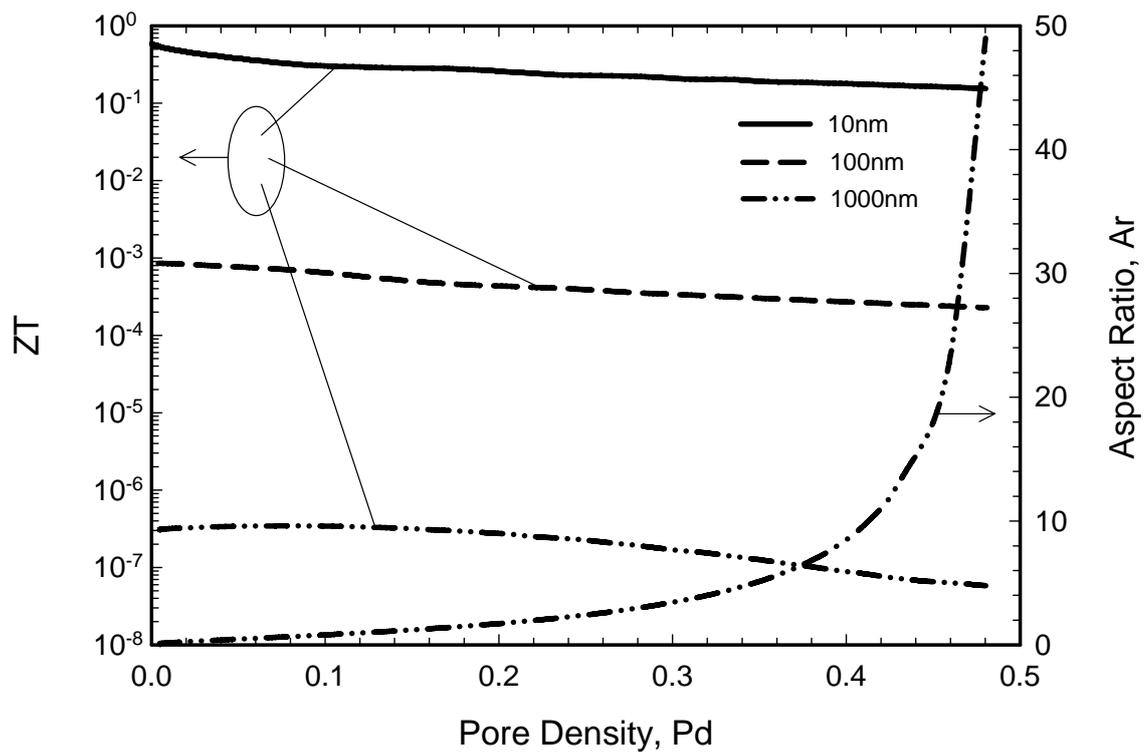


圖 4-15 雙孔系統之無因次化熱電優值及孔隙間距高寬比隨孔隙密度變化

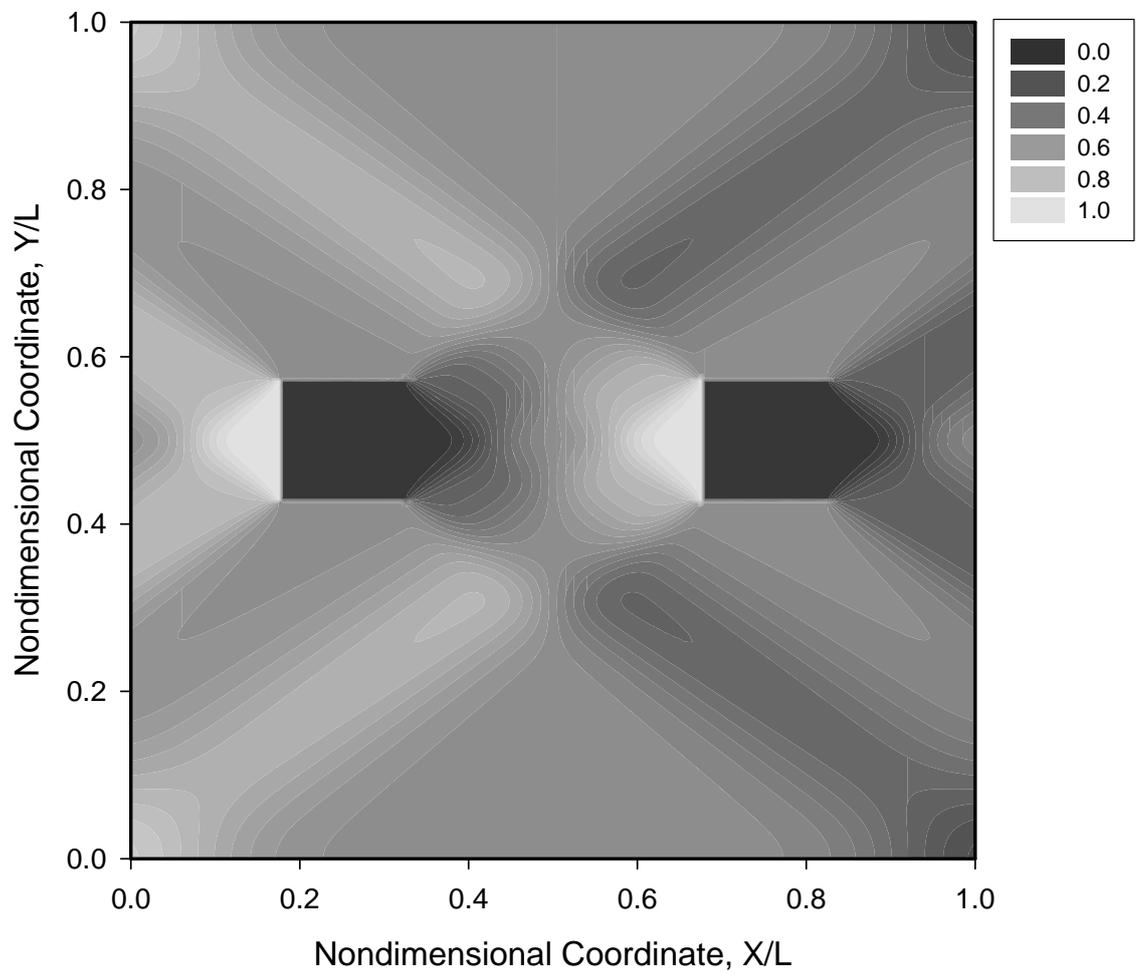


圖 4- 16 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=1.5\text{nm}$)

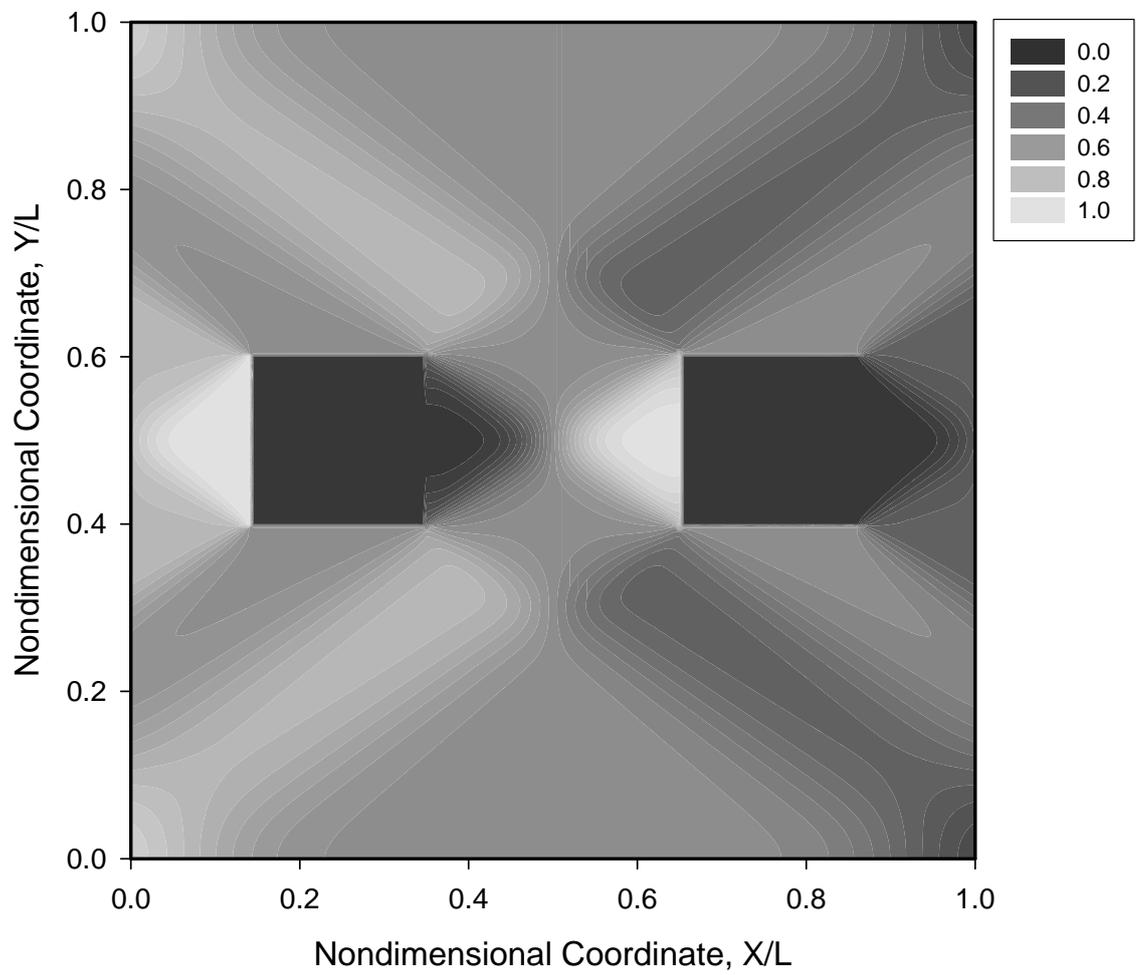


圖 4-17 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=2.1\text{nm}$)

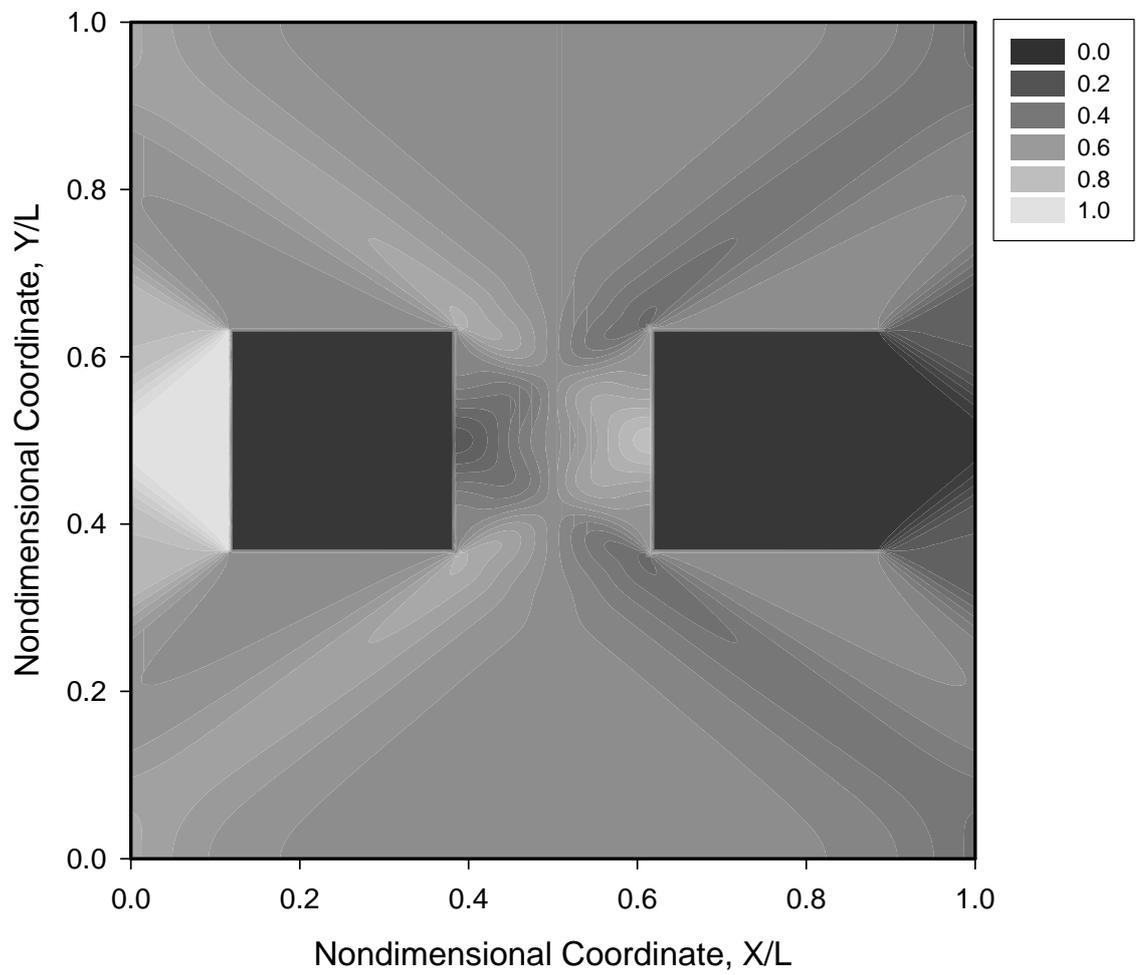


圖 4- 18 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=2.7\text{nm}$)

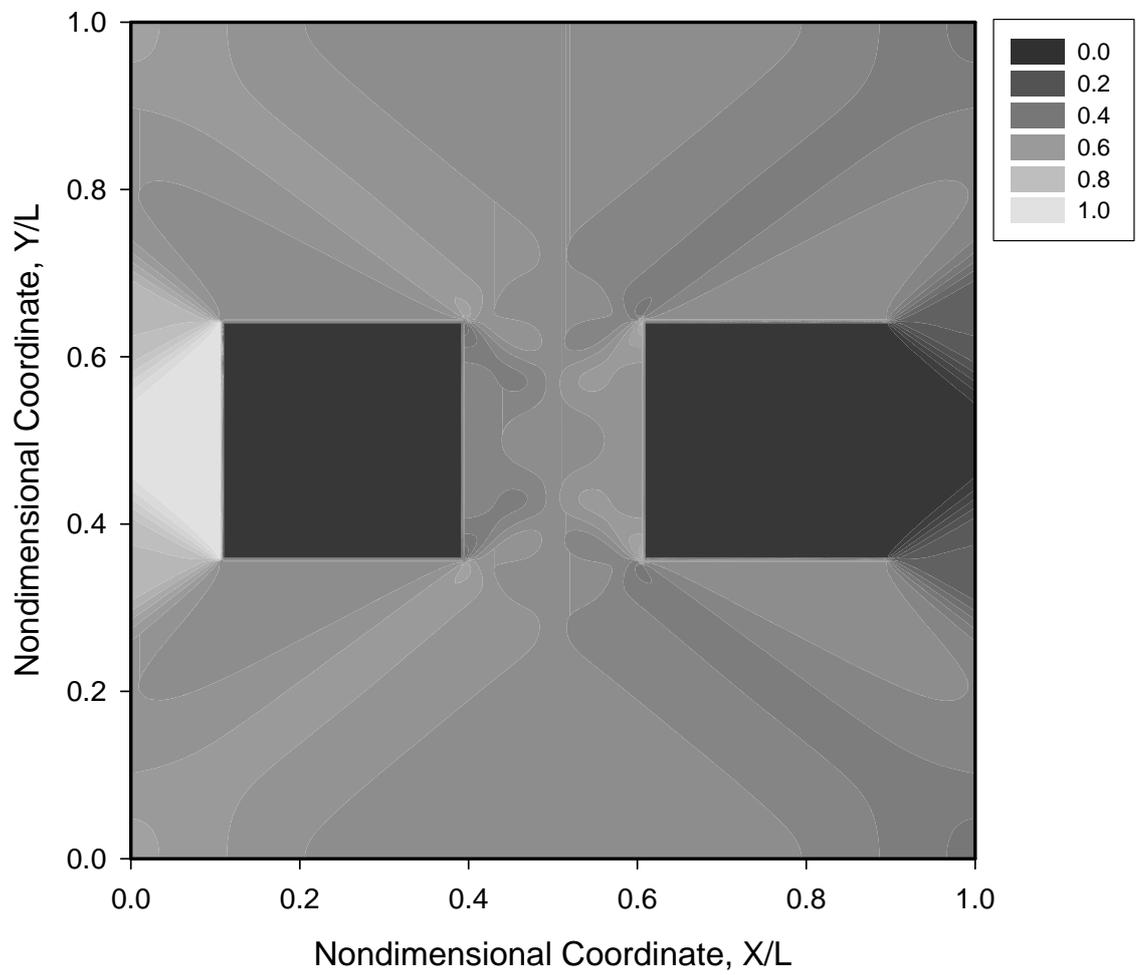


圖 4- 19 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=2.9\text{nm}$)

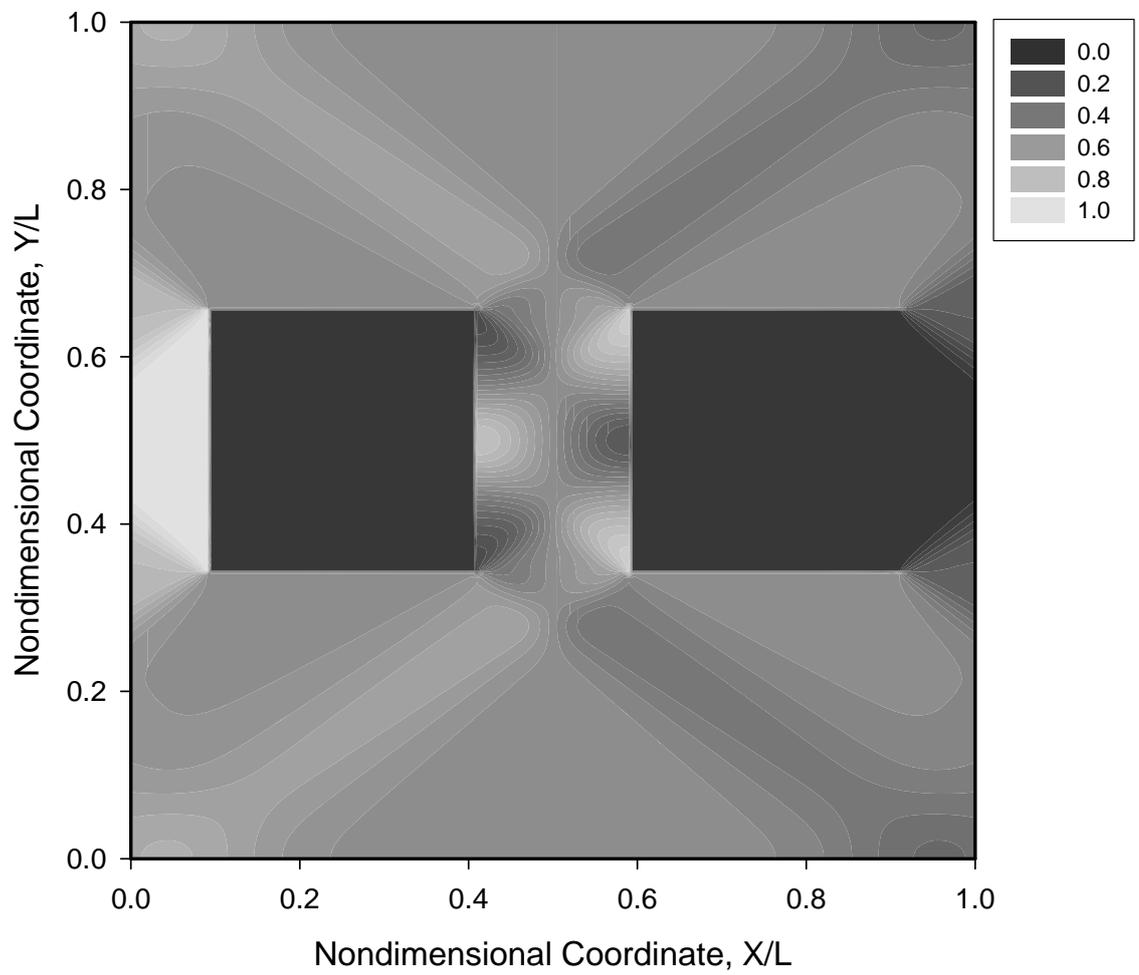


圖 4- 20 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.2\text{nm}$)

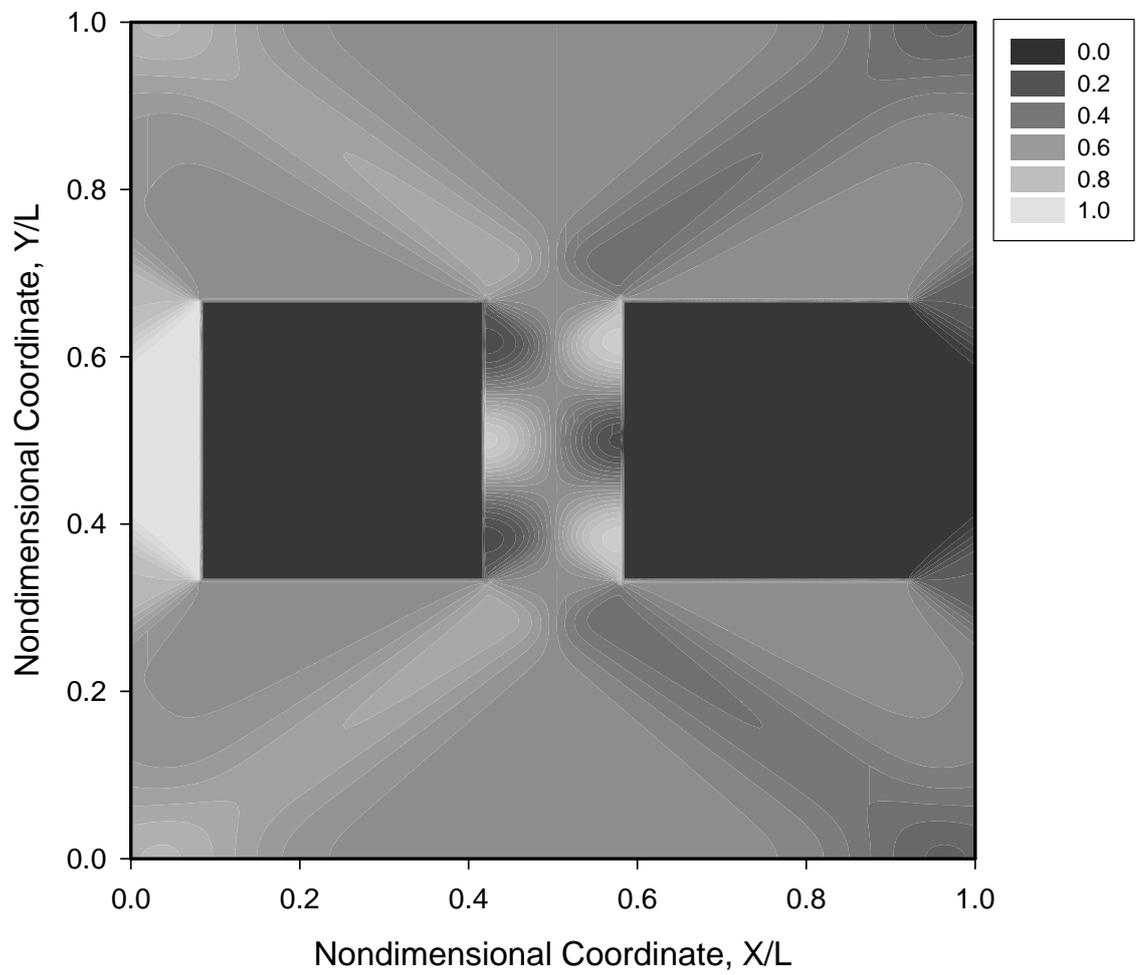


圖 4- 21 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.4\text{nm}$)

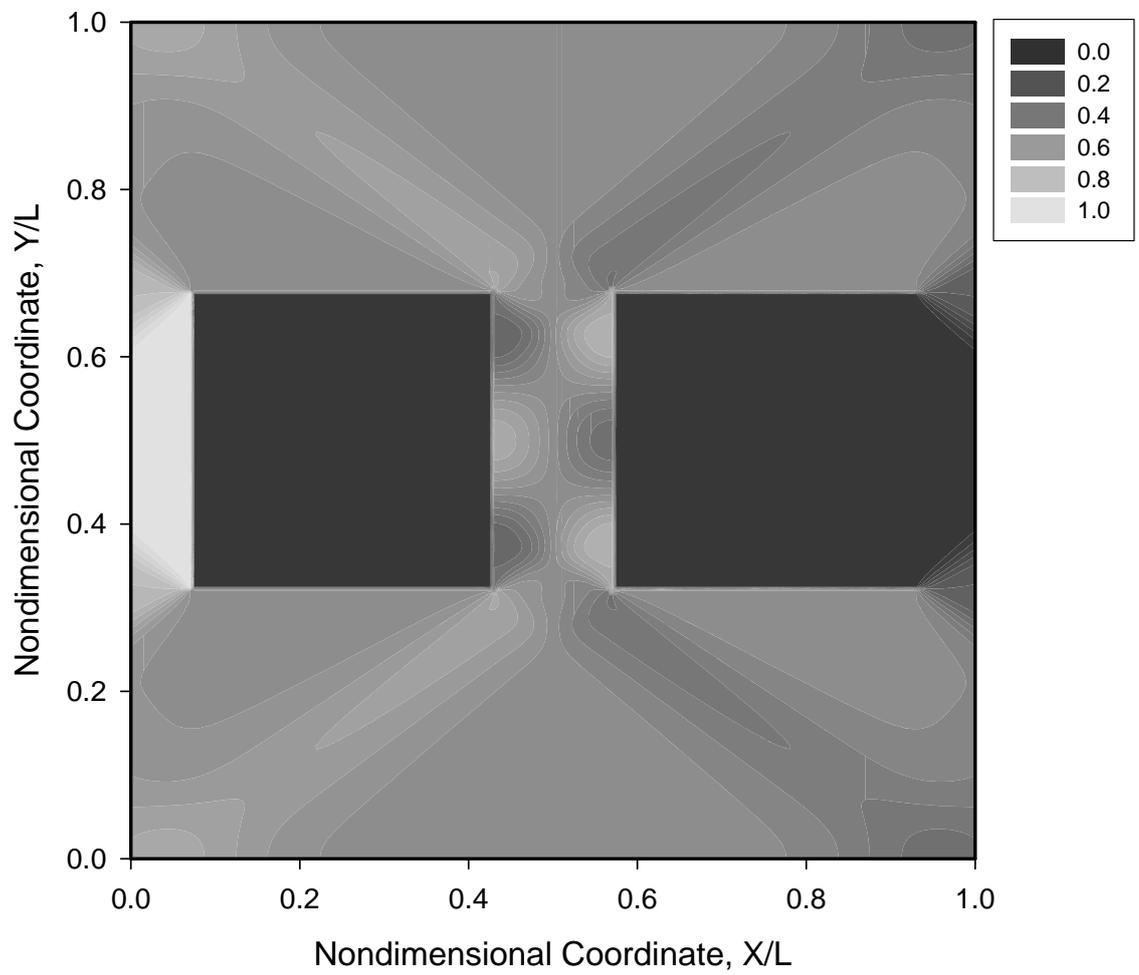


圖 4- 22 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.6\text{nm}$)

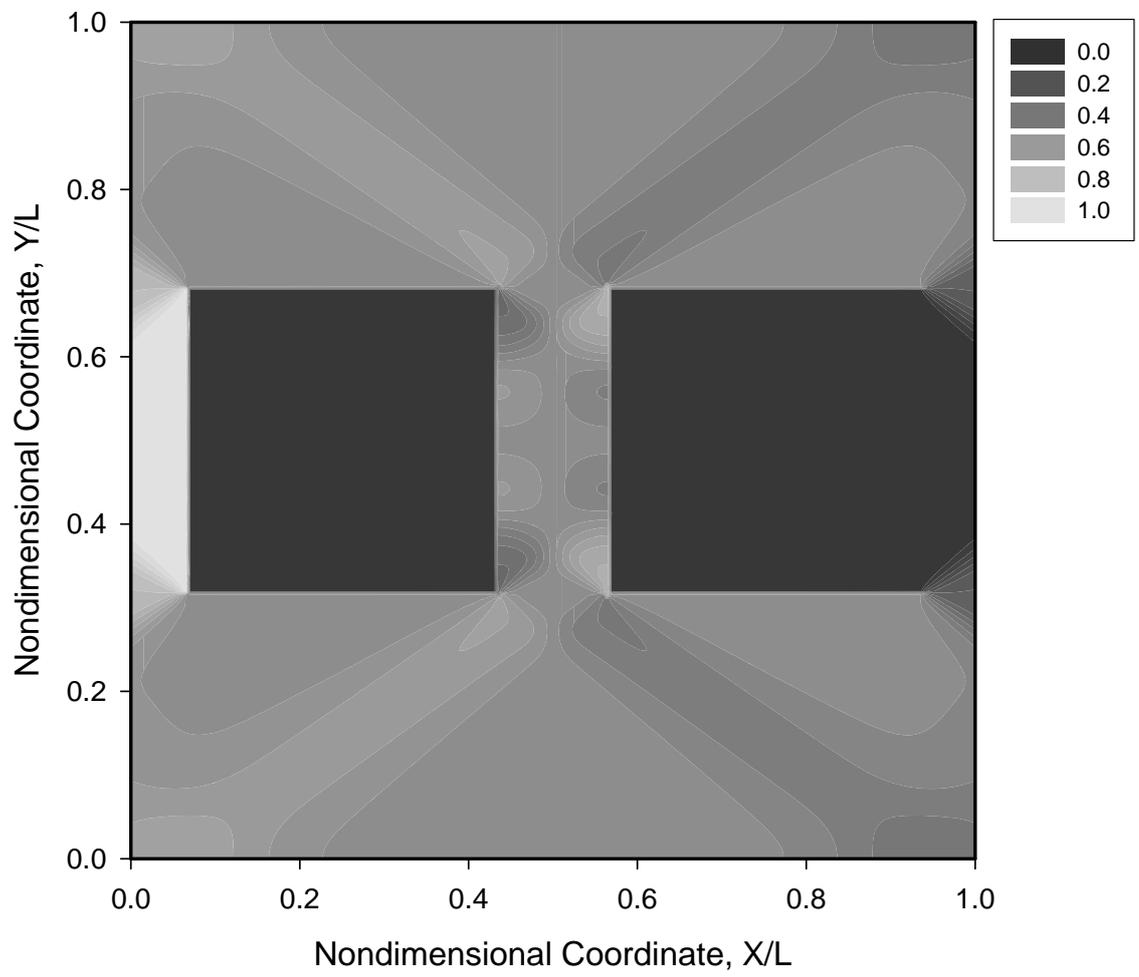


圖 4- 23 雙孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.7\text{nm}$)

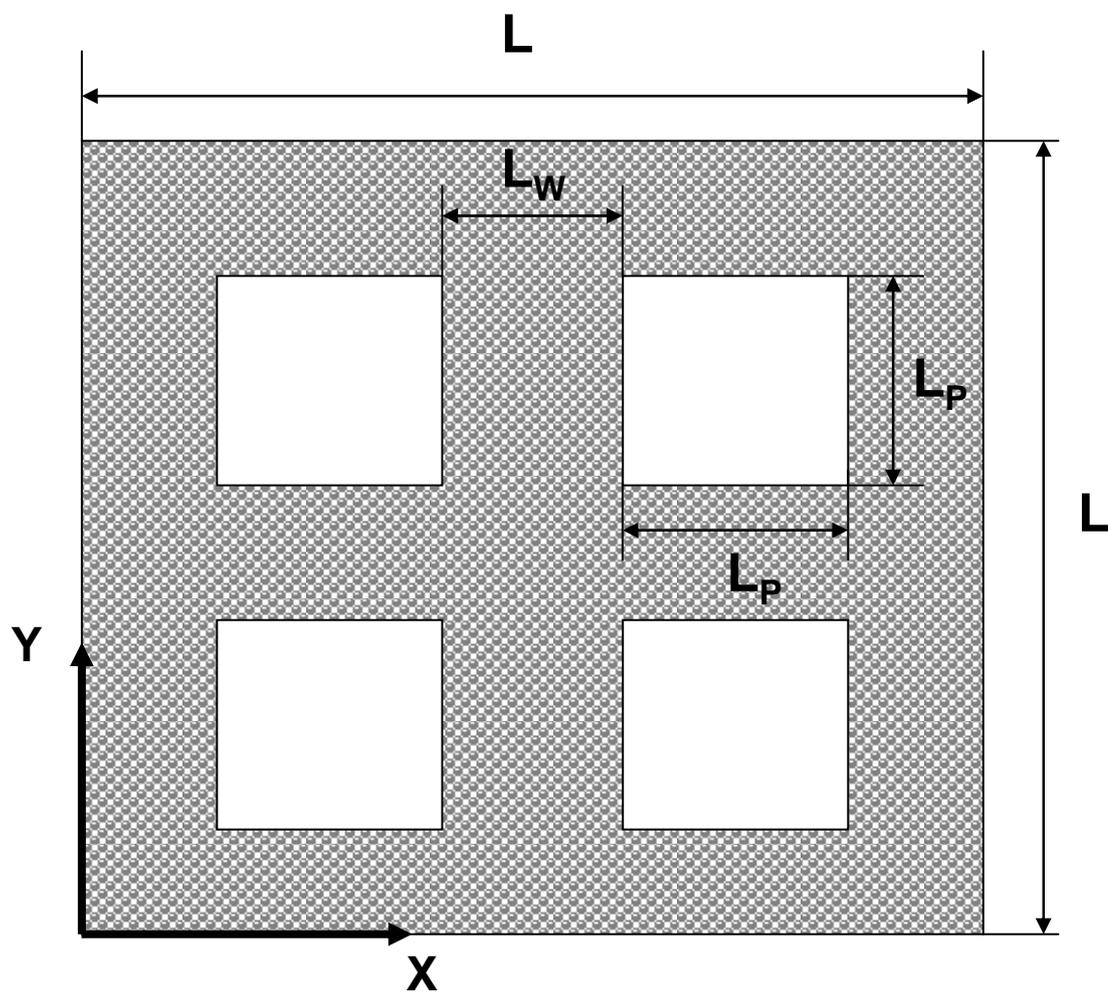


圖 4-24 四孔奈米線徑向二維系統示意

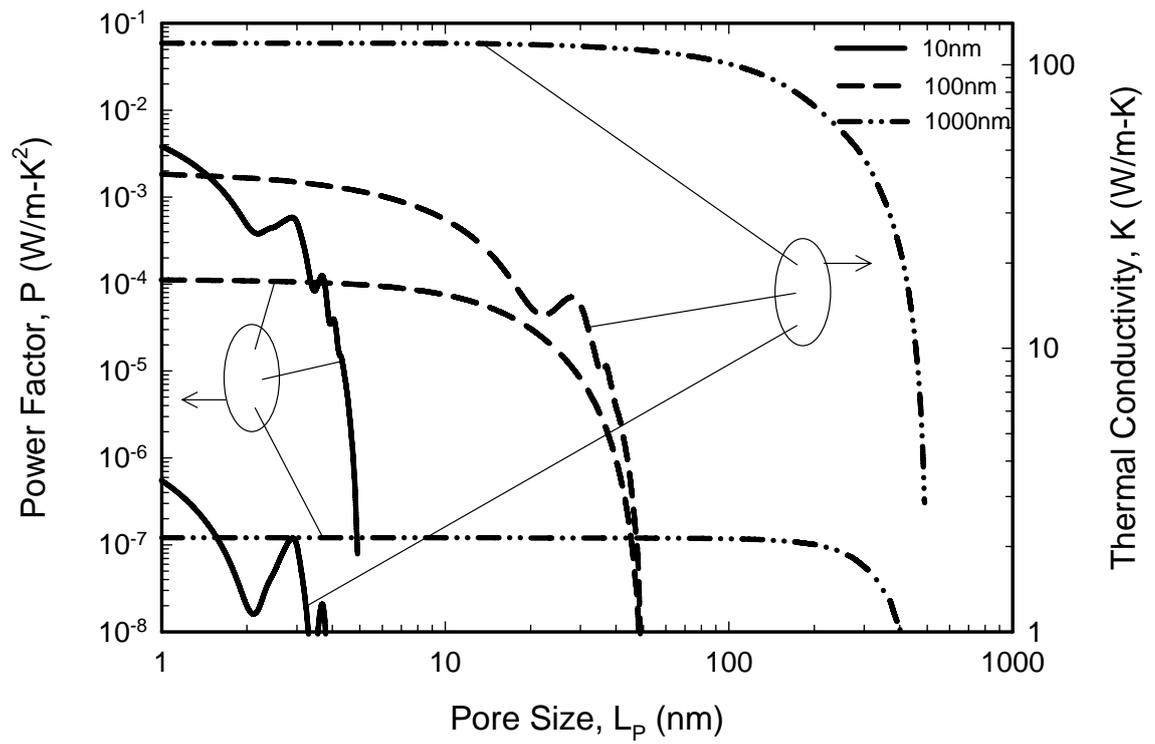


圖 4-25 四孔系統之功率因子及熱導率隨孔隙尺寸變化

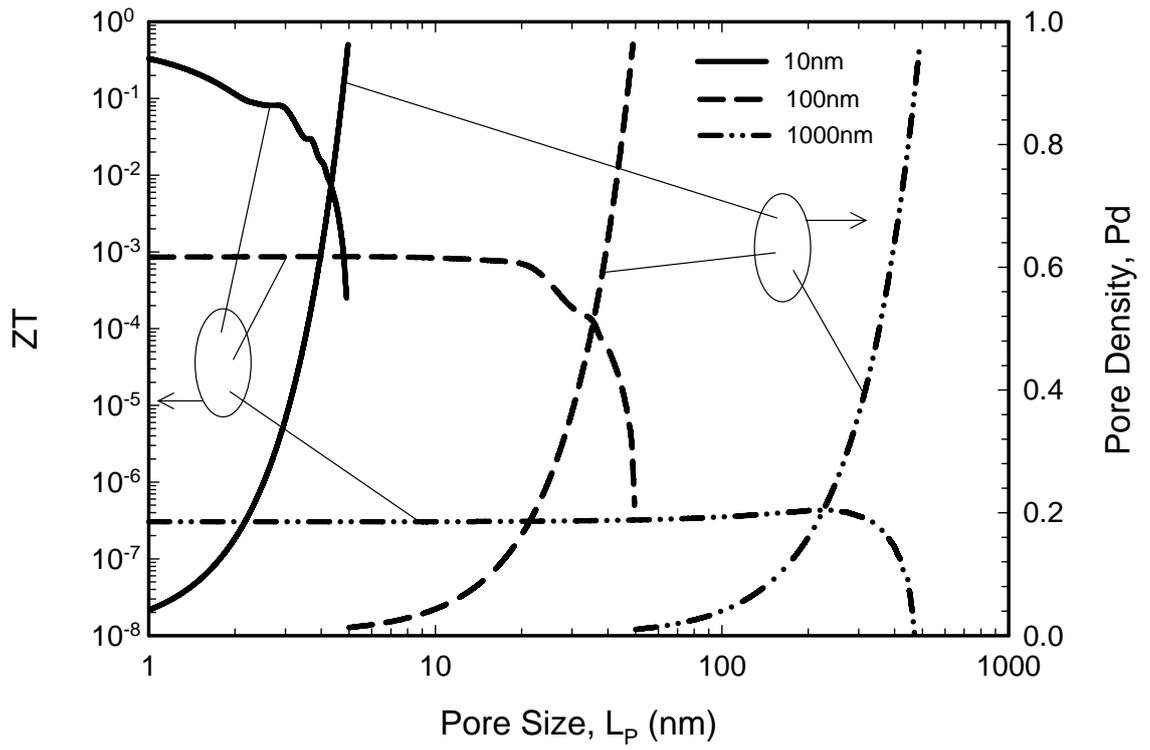


圖 4-26 四孔系統之無因次化熱電優值及孔隙密度隨孔隙尺寸變化

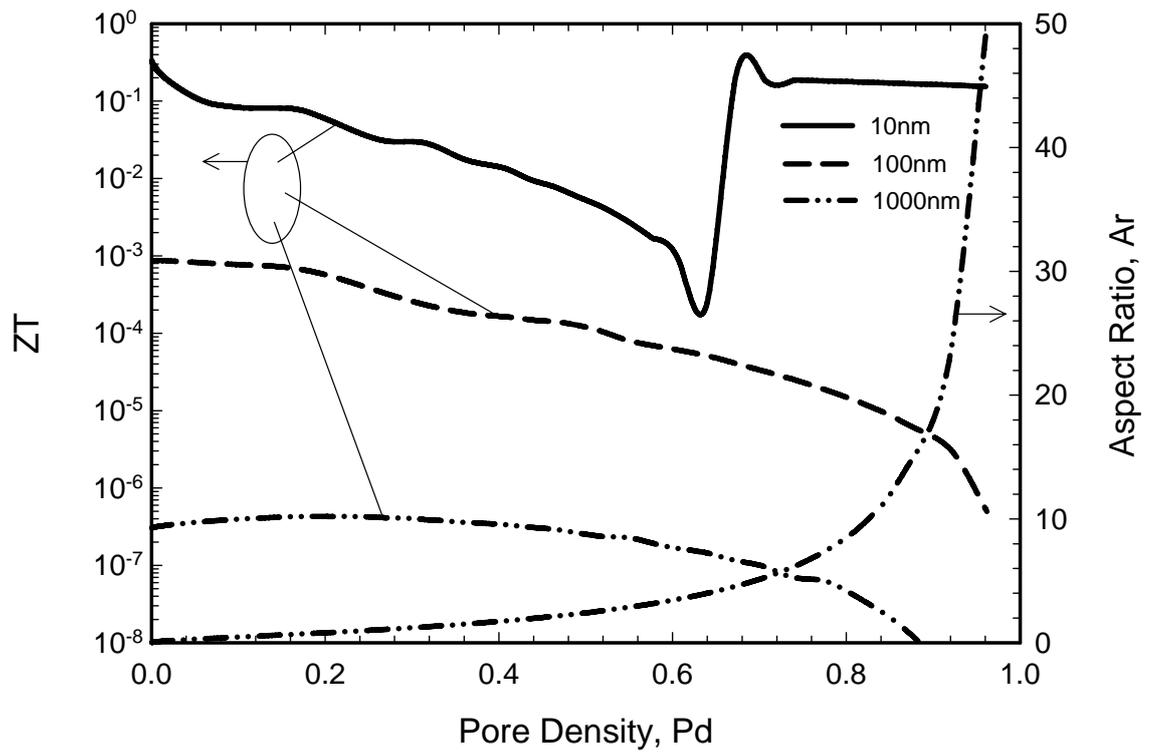


圖 4-27 四孔系統之無因次化熱電優值及孔隙間距高寬比隨孔隙密度變化

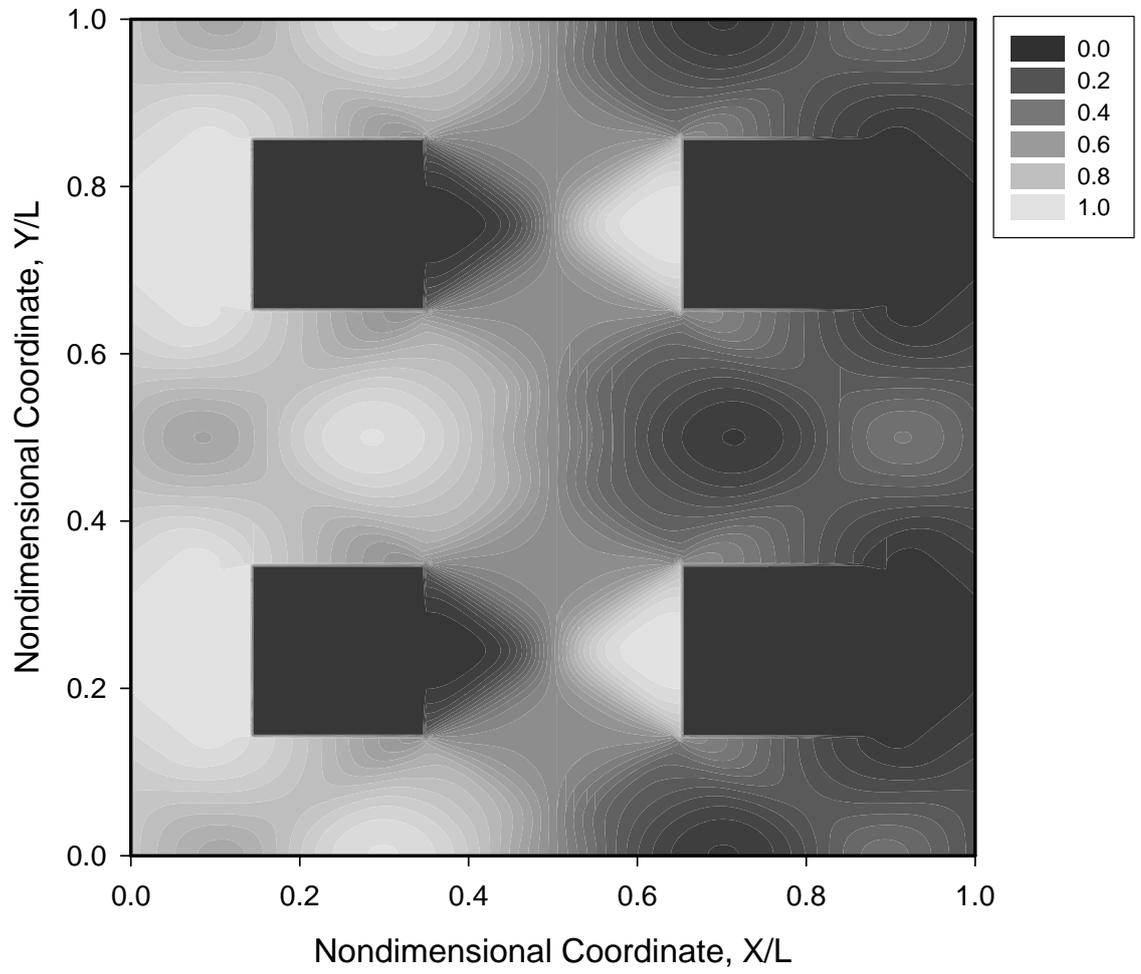


圖 4- 28 四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=2.1\text{nm}$)

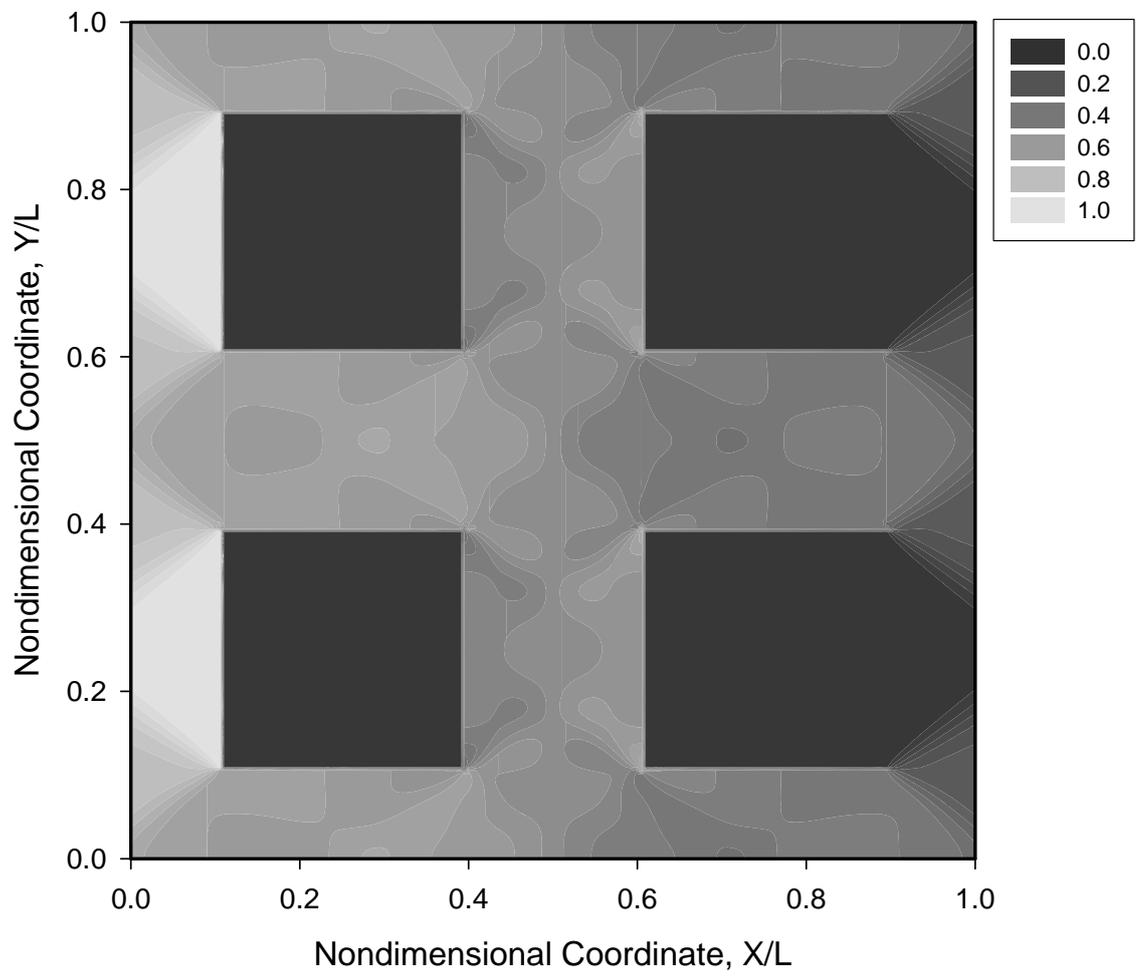


圖 4- 29 四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=2.9\text{nm}$)

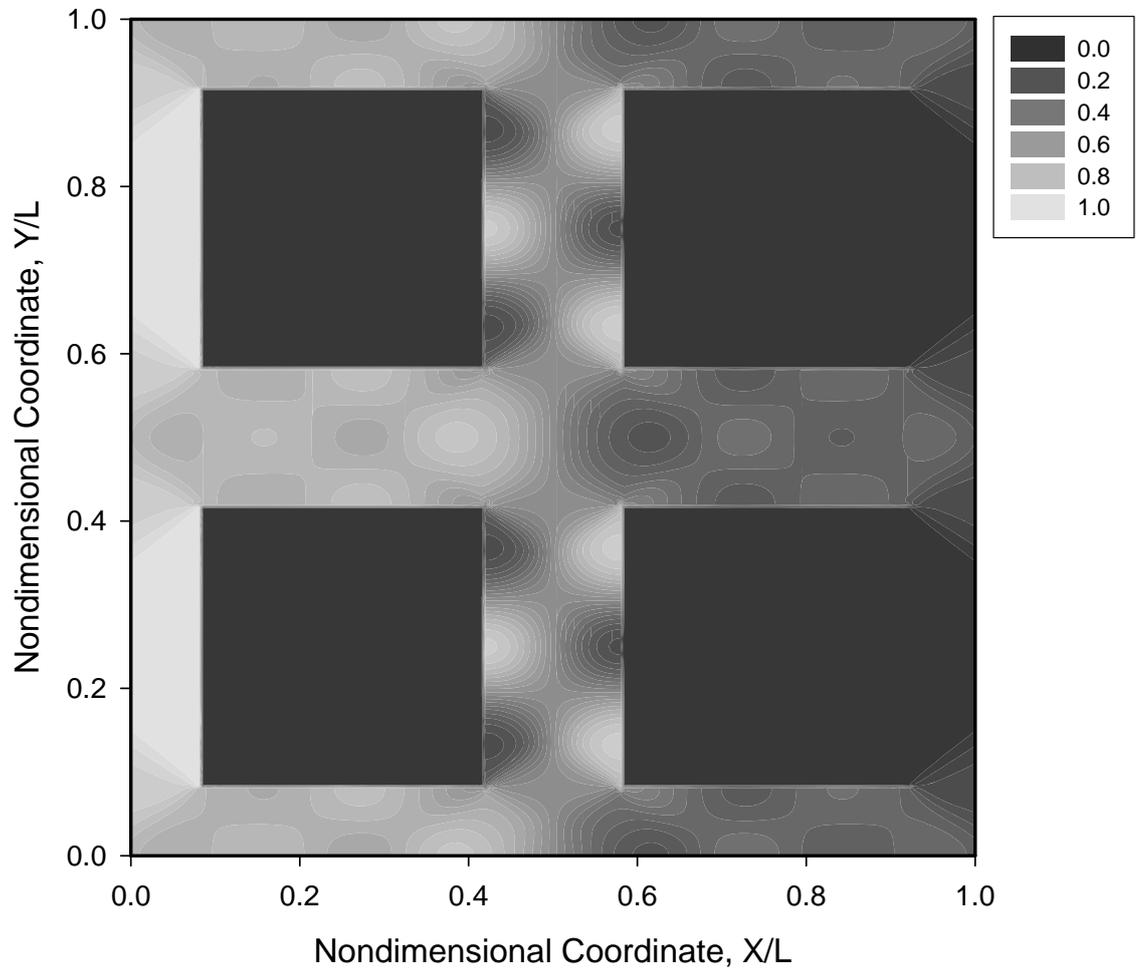


圖 4- 30 四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.4\text{nm}$)

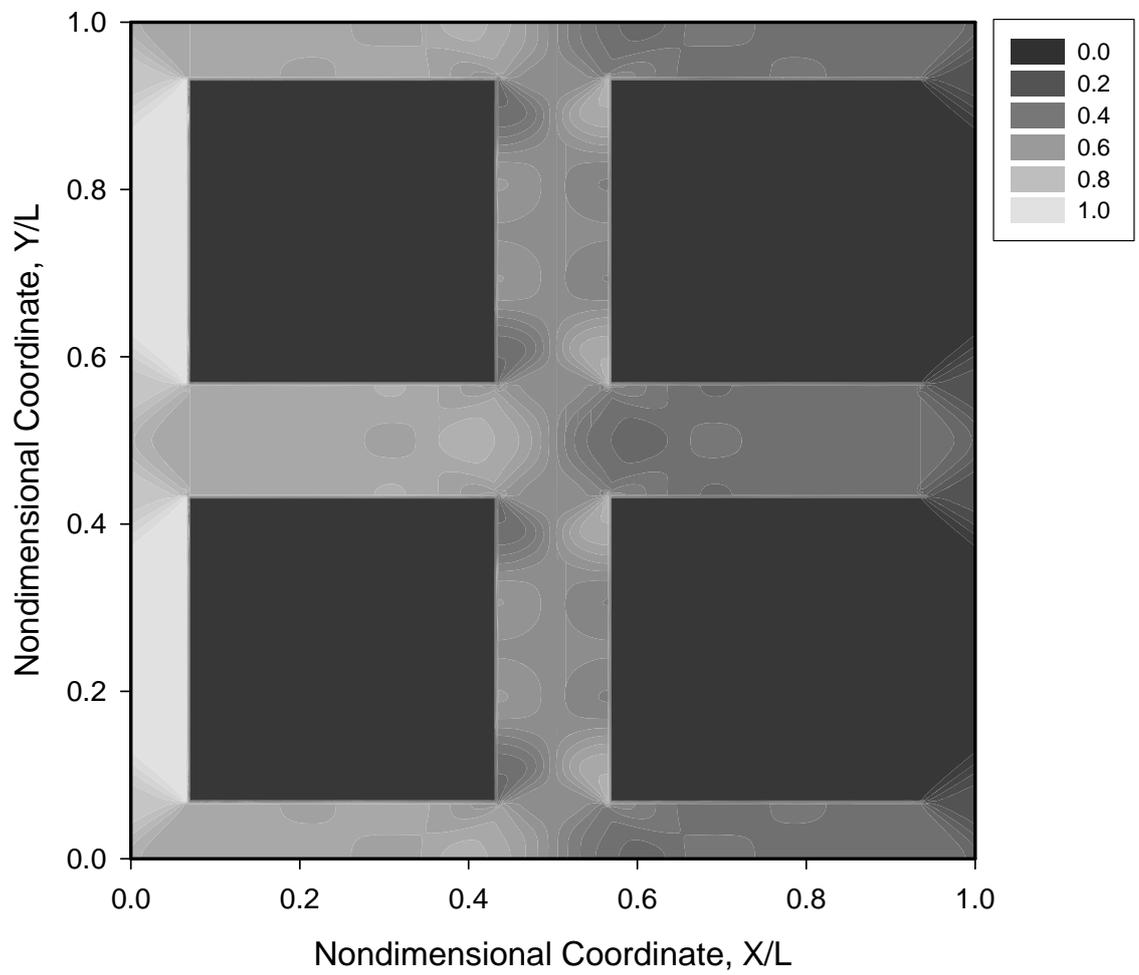


圖 4- 31 四孔系統之無因次化溫度分佈($L=10\text{nm}$, $L_p=3.7\text{nm}$)

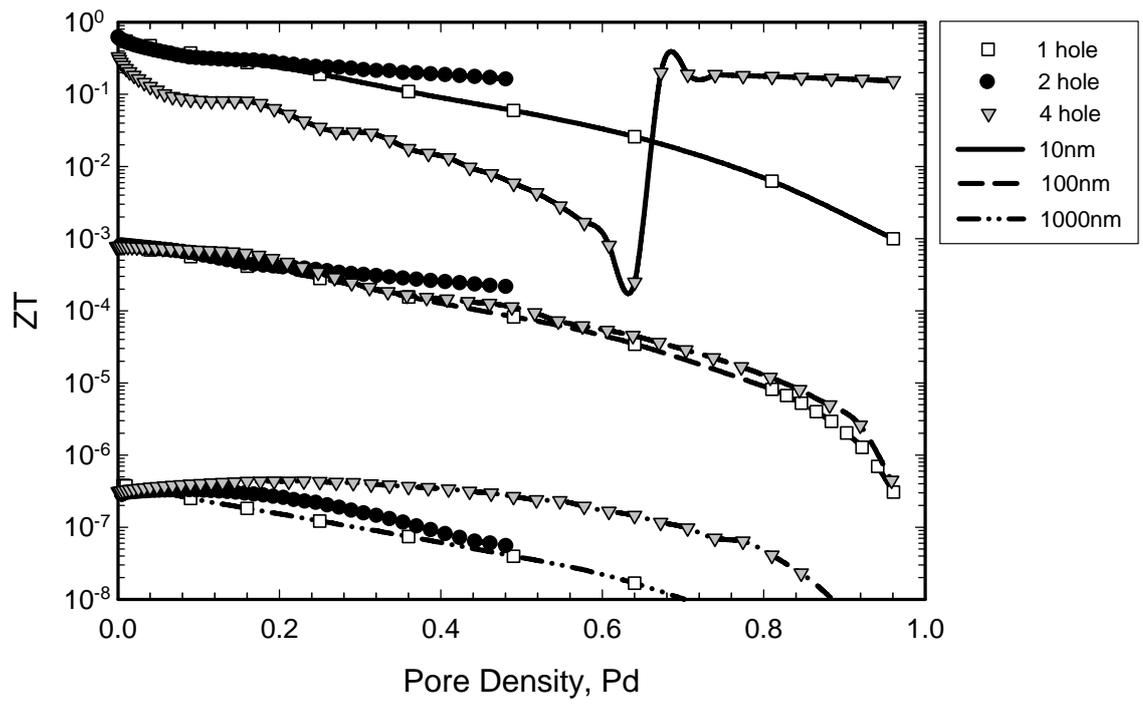


圖 4-32 多孔系統之無因次化熱電優值隨孔隙密度變化交叉比對

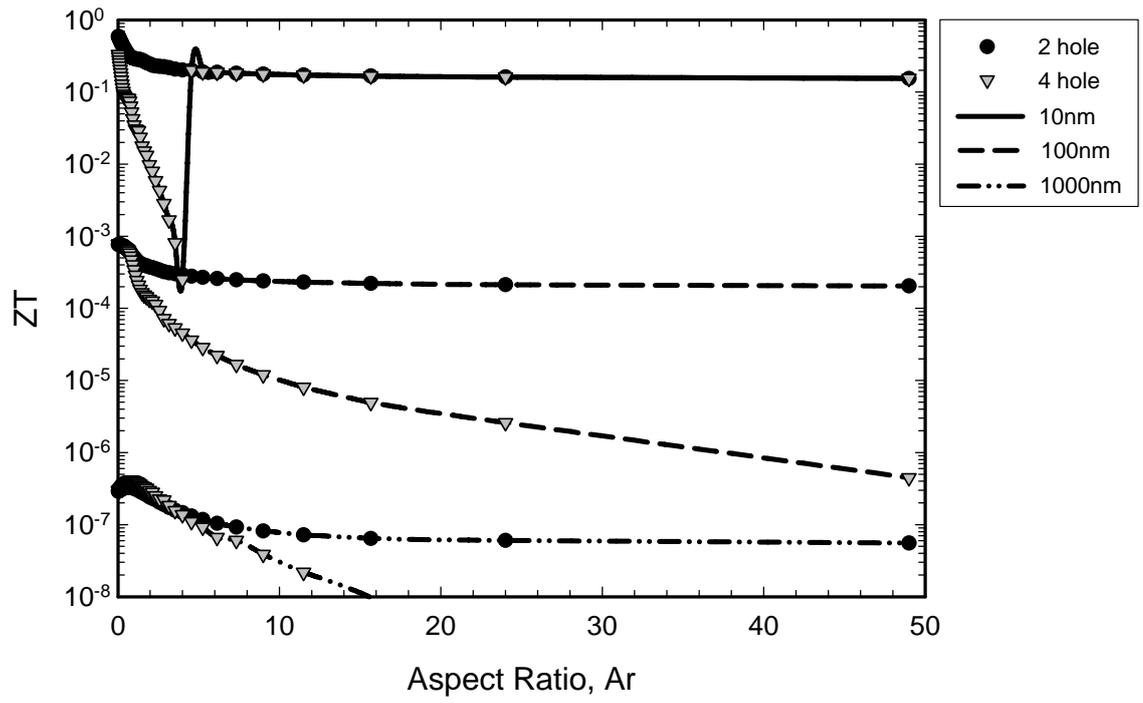


圖 4-33 多孔系統之無因次化熱電優值隨孔隙間距高寬比變化
交叉比對

五 結論與建議

本文以矽為研究材料，探討奈米線徑向系統內含孔隙時，熱電優值隨著奈米線線寬、孔隙大小與孔隙間距高寬比的尺寸效應，以及相同孔隙密度下界面數量的影響。構成熱電優值的傳輸係數與能量載子自身的能態和通量有關，由於低維中運動的載子其平均自由徑的數量級接近($0.1 \leq K_n \leq 10$)或甚至遠大於材料特徵尺寸($K_n \gg 10$)，因此從微尺度下來看，載子在能量梯度方向上的運動將歷經較少的碰撞次數而使其能夠持續保有前個狀態時的動量及能量，這種類似於輻射的傳輸行為在本文中被用來同時描述電子及聲子的運動，再根據前述之理論假設後，以數值模擬的方式對系統進行研究而獲得了如下結論。

5.1 綜合結論

研究獲得的結果，可歸納為如下數點：

1. 尺寸效應發生時，材料內缺陷對載子動量及能量上的耗損成為降低傳輸係數的關鍵因素。
2. 電子及聲子於相同界面作用下，相異的散射程度將獲得提高熱電優值的可能。
3. 當能量載子愈接近於彈道式傳輸，則多孔系統所引起傳輸係數的震盪愈是嚴重。
4. 多孔隙系統中，能量載子的散射相依性是否對傳輸係數產生週期性震盪衰減的影響，要由載子的紐森數、孔隙密度以及孔隙間距高寬比三者共同決定。

5.2 建議研究與未來展望

熱電發電和致冷一體兩面，若從發電的角度來說，盡可能地維持材料兩端溫差來讓熱能轉移至電子身上以獲得較高的輸出功率，低維材料正好提供了低導熱高功率輸出的環境。本文即是以低維度改變電子態和界面散射為探討主軸，在本論文基礎下，延伸研究可考慮各式散射源以獲得更低的熱導率並同時過濾低能量電子來提升賽貝克係數，包含有差排、雜質、晶界以及晶體表面等結構性自由度變化；另外，尚可針對摻雜濃度和電子能帶分佈的影響進行更為深入的研究。由於低維材料在結構上的穩定性與溫度、壓力等環境因素有極密切的關係，且其製程技術的成本將會直接反應量產是否可行，因此在尋求高熱電性能的同時，以參數最佳化為目標選擇能夠降低成本的主題研究，在可預期的未來裡，一旦能量轉換效率和成本二者間取得了平衡，此種反應迅速、溫控精準、環境友善、安靜且無方向性限制的熱電裝置將帶來民生上的便利及全新的選擇。

參考文獻

1. A. Majumdar, "Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures," *Science*, vol. 303, pp. 777-778, 2004.
2. D. M. Row, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, New York, 2006.
3. T. M. Tritt and M. A. Subramanian, "Thermoelectric Materials Phenomena and Applications: A Bird's Eye View," *Mrs Bulletin*, vol. 31, pp. 188-198, 2006.
4. J. Sharp, J. Bierschenk and H. B. Lyon, "Overview of Solid-State Thermoelectric Refrigerators and Possible Applications to On-Chip Thermal Management," *Proc. IEEE*, vol. 94, no. 8, pp. 1602-1612, 2006.
5. S. B. Riffat and X. Ma, "Thermoelectrics: a review of present and potential applications," *Appli. Therm. Enginee.*, vol. 23, pp. 913-935, 2002.
6. R. A. Taylor and G. L. Solbrekken, "Comprehensive System-Level Optimization of Thermoelectric Devices for Electronic Cooling Applications," *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 23-31, 2008.
7. A. Shakouri, "Nanoscale Thermal Transport and Microrefrigerators on a Chip," *Proc. IEEE*, vol. 94, pp. 1613-1638, 2006.
8. R. C. Chu, "The Challenges of Electronic Cooling: Past, Current and Future," *Trans. ASME*, vol. 126, pp. 491-500, 2004.
9. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.

10. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 1986.
11. M. F. Modest, Radiative Heat Transfer, 2nd ed., Academic Press, New York, 2003.
12. H. J. Goldsmid, Semiconductors and Semimetals, vol. 69, Academic Press, New York, 2001.
13. T. Yao, "Thermal Properties of AlAs/GaAs Superlattices," Applied Physics Letters, vol. 51, pp. 1798-1800, 1987.
14. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure-of-Merit," Physical Review B, vol. 47, pp. 12727-12731, 1993.
15. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric Figure-of-Merit of a One-Dimensional Conductor," Physical Review B, vol. 47, pp. 16631-16634, 1993.
16. A. Majumdar, "Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films," ASME Journal of Heat Transfer, vol. 115, pp. 7-16, 1993.
17. W. A. Little, "The Transport of Heat Between Dissimilar Solids at Low Temperature," Journal of Physics, vol. 37, pp. 334-349, 1959.
18. E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal Boundary Resistance," Reviews of Modern Physics, vol. 61, pp. 605-668, 1989.
19. G. Chen and A. Shakouri, "Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion," Trans. ASME, vol. 124, pp. 242-252, 2002.
20. G. Chen and M. Neagu, "Thermal Conductivity and Heat Transfer in Superlattices," Applied Physical Letters, vol. 71, pp. 2761-2763, 1997.
21. G. Chen, "Size and Interface Effects on Thermal Conductivity of

- Superlattices and Periodic Thin-Film Structures,” ASME Journal of Heat Transfer, vol. 119, pp. 220-229, 1997.
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 Superlattices,” Physical Review B, vol. 57, pp. 14958-14973, 1998.
 24. R. S. Prasher and P. E. Phelan, “A Scattering-Mediated Acoustic Mismatch Model for the Prediction of Thermal Boundary Resistance,” ASME Journal of Heat Transfer, vol. 123, pp. 105-112, 2001.
 25. P. Hyldgaard and G. D. Mahan, “Phonon Superlattice Transport,” Physical Review B, vol. 56, pp. 10754-10757, 1997.
 26. X. Y. Yu, G. Chen, A. Verma and J. S. Smith, “Temperature Dependence of Thermophysical Properties of GaAs/AlAs Periodic Thin Film Structure,” Applied Physics Letters, vol. 67, pp. 3553-3556, 1995.
 27. S. M. Lee, D. Cahill and R. Venkatasubramanian, “Thermal Conductivity of Si-Ge Superlattices,” Applied Physics Letters, vol. 70, pp. 2957-2959, 1997.
 28. D. Li, Y. Wu, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar, “Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires,” Applied Physical Letters, vol. 83, pp. 2934-2936, 2003.
 29. N. Mingo, L. Yang, D. Li and A. Majumdar, “Predicting the Thermal Conductivity of Si and Ge Nanowires,” Nano Letters, vol.

- 3, pp. 1713-1716, 2003.
30. 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.
 31. D. Song and G. Chen, “Thermal Conductivity of Periodic Microporous Silicon Films,” *Applied Physical Letters*, vol. 84, pp. 687-689, 2004.
 32. D. Song, W. N. Moore, B. Dunn, M. S. Radetic, “Thermal Conductivity of Nanoporous Bismuth Thin Films,” *Applied Physical Letters*, vol. 84, pp. 1883-1885, 2004.
 33. J. O. Sofo and G. D. Mahan, “Thermoelectric Figure-of-Merit of Supperlattice,” *Applied Physical Letters*, vol. 65, pp. 2690-2692, 1994.
 34. D. A. Broido and T. L. Reinecke, “Thermoelectric Transport in Quantum-Well Superlattices,” *Applied Physical Letters*, vol. 70, pp. 2834-2836, 1997.
 35. D. A. Broido and T. L. Reinecke, “Thermoelectric Power Factor in Superlattice Systems,” *Applied Physical Letters*, vol. 77, pp. 705-707, 2000.
 36. D. A. Broido and T. L. Reinecke, “Theory of the Thermoelectric Power Factor in Quantum-Well and Quantum-Wire Superlattices,” *Physical Review B*, vol. 64, pp. 045324, 2001.
 37. D. A. Broido and N. Mingo, “Theory of the Thermoelectric Power Factor in Nanowire-Composite Matrix Structures,” *Physical Review B*, vol. 74, pp. 195325, 2006.
 38. N. Mingo and D. A. Broido “Thermoelectric Power Factor of Nanoporous Semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol.

- 101, pp. 014322, 2007.
39. 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.
 40. T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. LaForge, G. W. Turner, "Nanostructured Thermoelectric Materials," *J. Electron. Mater.*, vol. 34, pp. L19, 2005.
 41. A. I. Hochbaum , R. Chen , R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang, "Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires," *Nature*, vol. 451, pp. 163-167, 2008.
 42. A. I. Boukai, Y. Bunimovich, T. K. Jamil, J. K. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath, " Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials," *Nature*, vol. 451, pp. 168-171, 2008.
 43. G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion*, Oxford, New York, 2005.
 44. T. I. Gombosi, *Gaskinetic Theory*, Cambridge University Press, New York, 1994.
 45. M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, M. V. Tanatarov, "Relaxation Between Electrons and Crystalline Lattices," *Soviet Physics JETP*, vol. 4, pp. 173-178, 1957.
 46. J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, New York, 1960.
 47. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981.
 48. S. Y. Li, H. S. Chu and W. M. Yan, "Numerical Study of Phonon Radiative Transfer in Porous Nanostructures," *Int. J. of Heat and*

Mass Transfer, vol. 51, pp. 3924-3931, 2008.

49. M. S. Jeng, R. Yang and G. Chen, "Monte Carlo Simulation of Thermoelectric Properties in Nanocomposites," ICT, pp. 21-26, 2005.

