

國立臺灣大學工學院材料科學與工程研究所

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



Bi-Te-Se 三元熱電厚膜製備及性質研究

Electrodeposition and Characterization of Bi-Te-Se Thermoelectric
Thick Films

周韋辰

Wei-Chen Chou

指導教授：林招松 博士

Advisor: Chao-Sung Lin, Ph.D.

中華民國 105 年 7 月

July, 2016

國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

論文中文題目： Bi-Te-Se 三元熱電厚膜製備及性質研究

論文英文題目： Electrodeposition and Characterization
of Bi-Te-Se Thermoelectric Thick Films

本論文係周韋辰(R03527002)在國立臺灣大學材料科學
與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 105 年 7 月 18
日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 林招松 林招松
(指導教授)

李文錦 李文錦

莊東漢 莊東漢

廖建能 廖建能

黃憲中 黃憲中

系主任、所長 林招松 林招松 (簽名)

致謝



還記得推甄放榜當天，我立刻從新竹趕回台北找指導教授。林招松老師在當天滿滿的行程中，硬擠出 15 分鐘介紹實驗室以及對於推甄的看法，就這樣種下了師生的緣分。這段時間，除了感謝老師的教導，更感謝老師給我很大的自由，能選自己想修的課、安排自己想做的實驗，這是大部分研究生夢寐以求都沒有的待遇，謝謝老師。

謝謝易漢邦學長在我剛進實驗室什麼都不懂時，給了很多建議和方向，且有系統的傳承總務職務，讓我事半功倍。褚喻仁學長總是以身作則，不論是實驗、人際相處、生活態度等等，從你身上學到非常多，謝謝喻仁。兩年下來，我最感謝康苑珊學姐，從一開始的基礎知識以及實驗手法都是學姐不厭其煩的傳授。面臨瓶頸時，更是和學姐討論後才有了方向，謝謝學姐這兩年的照顧。謝謝竣凱在忙碌的生活中硬擠出時間協助完成 NOVA、TEM、XRD 等實驗；感謝實驗室所有成員，你們豐富了我研究所兩年的時光，編織出許許多多酸甜苦辣的回憶。感謝工研院李文錦博士不厭其煩給予各種建議，總是很有耐心撥空討論問題。

因為林招松老師給予的自由，我有幸能在碩二上學期選到葉丙成老師的「簡報製作與表達」，這堂從大學開始就很嚮往的夢幻課程。過程中不但口語表達及簡報設計能力精進，還了解到如何做到換位思考(這是表達、簡報設計、溝通的精髓)，更交到了一群患難之交的好友。透過簡報大賽，磨練出膽量和豁達的人生觀。如果要說這堂課最深層的價值，我覺得是：「超越舒適圈、自我挑戰的態度跟價值」，感謝葉丙成老師豐富了我的人生。

感謝父母親永遠都在背後支持我做的所有決定，讓我衣食無憂，在優渥的環境中完成學業。最後用兩句影響我很深的句子做為致謝總結，期許自己在未來不忘記這份精神：

You must do the thing you think you cannot do.

To start, you don't have to be good; to be good, you have to start.

中文摘要



在中低溫範圍，碲化鉍合金系統是效率最好的熱電材料。透過添加第三元素硒，可以形成三元 n 型熱電材料，其中以 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 化學組成熱電轉換效率最高。面對微型化時代，傳統塊材尺寸有其限制，而薄膜材料受限於製程昂貴及前驅物毒性，較為困難工業化；厚膜製備提供了可能的前景，其中電鍍製程具有成膜速率快、不需真空設備、與微機電元件整合等優點。三元 n 型電鍍製程中，相對於硝酸系統，鹽酸系統較少被討論。本研究將探討不同電鍍參數對鍍層之影響，並量測熱電性質，且於微機電元件上進行電鍍。

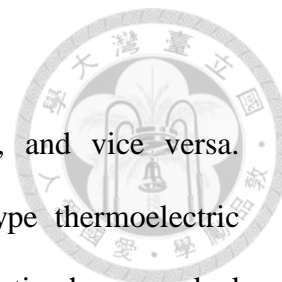
由循環伏安掃描結果可知氯離子對於三種離子之影響，分別使鉍離子及硒離子還原峰值電位向負偏，使碲離子還原峰值向正偏。不論在硝酸或鹽酸系統中，均可發現添加 Se 造成還原峰值電位提前，表示有 pure underpotential deposition 發生。

板材電鍍部分，在鹽酸系統下，經三小時與六小時定電位電鍍後，可分別獲得 27 與 43 μm 平坦緻密的三元 n-type 鍍層，成分分別為 $\text{Bi}_{1.88}\text{Te}_{2.80}\text{Se}_{0.32}$ 及 $\text{Bi}_{1.89}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.29}$ 。XRD 結果顯示三元鍍層結晶性優於二元系統，TEM 影像顯示由奈米等級顆粒堆疊，且具有特殊層狀結構。因導電底材會影響電阻率量測，故鍍層先經由冷鑲埋樹脂翻模後，再進行熱電材性質之量測。本研究之電阻率及載子遷移率優於文獻，但鍍層成分稍微偏離計量比，造成 Seebeck 係數不足；比較緻密與鬆散鍍層，可發現緻密鍍層之電阻、載子遷移率、Seebeck 係數均優於鬆散鍍層。

由於微機電元件幾何形狀與板材不同，影響電鍍過電位，使鍍層形貌與成分皆不同於板材電鍍所設計之結果。經調控電鍍液之配比，成分可符合計量比，定電位電鍍三小時可獲得 20 μm 三元 n 型緻密鍍層。

關鍵詞： $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 、熱電材料、循環伏安、厚膜、微機電元件

Abstract



Thermoelectric materials can convert heat into electricity, and vice versa. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ is considered to be one of the most efficient n-type thermoelectric materials near room temperature. The current tendency to miniaturization has provoked interest in thick film thermoelectric devices. Among the methods to deposit thick films, electrochemical deposition is a promising method due to its vacuum-free system, higher deposition rate, and complete integration with MEMS. In fact, nitric acid system was studied well, so further investigation of hydrochloric acid system has to be conducted.

In this research, electrodeposition of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ was studied, followed by the measurement of thermoelectric properties and the preparation of MEMS devices. Firstly, in order to understand the differences between the nitric acid and the hydrochloric acid system, cyclic voltammetry was conducted. According to the results, with the introduction of chloride ions, reduction potential for Bi^{III} and Se^{IV} would shift toward negative direction; a positive shift of reduction potential for Te^{IV} was observed. Furthermore, by adding selenium ions in the binary system, the reduction peaks shifted toward positive direction. Secondly, compact deposits of $\text{Bi}_{1.88}\text{Te}_{2.80}\text{Se}_{0.32}$ with 27 μm and $\text{Bi}_{1.89}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.29}$ with 43 μm were obtained, respectively, after potentiostatic deposition for 3 and 6 hours. Thirdly, deposits were flipped from substrates by epoxy resin prior to the measurement of thermoelectric properties. The resistivity and mobility of the deposits were better than other researches, but slight deviation of composition may lead to low Seebeck coefficient. Last but not least, compact and stoichiometric n-type deposits with 20 μm were successfully produced on MEMS.

Key Word: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, thermoelectric material, cyclic voltammetry, thick film,

MEMS device

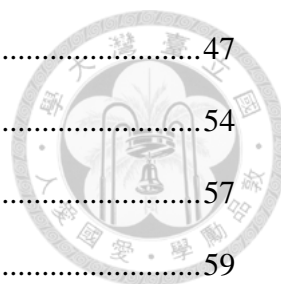
總目錄



口試委員審定書.....	i
致謝.....	ii
中文摘要.....	iii
Abstract.....	iv
總目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xi
第 1 章 緒論.....	1
第 2 章 文獻回顧.....	2
2.1 熱電效應.....	2
2.1.1 Seebeck 效應	2
2.1.2 Peltier 效應	3
2.1.3 Thomson 效應	4
2.1.4 熱電材料重要物理量.....	5
2.2 熱電材料製備方式.....	8
2.3 電化學.....	9
2.3.1 電鍍基本原理.....	9
2.3.2 過電位.....	10
2.3.3 二元化合物電鍍機制.....	10
2.3.4 循環伏安法.....	11
2.3.5 Pourbaix Diagram 簡介	14
2.4 Bi ₂ Te ₃	15
2.4.1 晶體結構.....	16

2.4.2 Bi_2Te_3 相圖	17
2.4.3 Bi_2Te_3 電鍍製程	17
2.4.4 硝酸與鹽酸系統之差異.....	18
2.5 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	20
2.6 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	22
2.6.1 鉍碲硒 Pourbaix Diagram	23
2.6.2 電鍍 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 之發展	26
2.6.3 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 之熱電性質	29
2.7 熱電元件.....	31
第 3 章 實驗方法.....	33
3.1 實驗流程.....	33
3.2 溶液配製.....	33
3.3 電化學.....	34
3.3.1 電鍍製程.....	34
3.3.2 循環伏安掃描.....	35
3.4 微結構及成分分析.....	36
3.4.1 掃描式電子顯微鏡.....	36
3.4.2 能量散佈光譜儀.....	36
3.4.3 電子探測微分析儀.....	37
3.4.4 X 射線繞射分析.....	37
3.4.5 穿透式電子顯微鏡.....	38
3.5 板材性質量測.....	38
第 4 章 結果與討論.....	39
4.1 循環伏安掃描.....	39
4.2 板材電鍍.....	47

4.2.1 電鍍參數(電位、時間、溫度)與鍍層之關係.....	47
4.2.2 結晶性與晶粒觀察.....	54
4.3 性質量測.....	57
4.4 微機電元件電鍍.....	59
第 5 章 結論.....	63
參考文獻.....	64



圖目錄



圖 2.1 Seebeck 及 Peltier 效應實驗裝置圖[1]	3
圖 2.2 串聯失敗示意圖	4
圖 2.3 有效串聯示意圖	4
圖 2.4 Thomson 實驗裝置圖[2]	5
圖 2.5 載子濃度(n)與導電率(σ)、Seebeck 係數(α)、功率因子($\alpha^2\sigma$)以及熱導率(λ) 的關係[3]	7
圖 2.6 載子與聲子於奈米微米複合材料中行進路線示意圖[5]	7
圖 2.7 不同維度 ZT 隨量子井與量子線之寬度變化[7]	8
圖 2.8 電極表面不同電鍍階段區域示意圖[17]	10
圖 2.9 循環伏安法輸入電壓與時間之關係圖[19]	12
圖 2.10 循環伏安法電位-電流關係圖[19]	13
圖 2.11 循環伏安掃描過程中離子濃度分佈[19]	13
圖 2.12 水之 Pourbaix diagram [20]	15
圖 2.13 不同材料 ZT 值隨溫度變化[21]	15
圖 2.14 Bi ₂ Te ₃ 晶體結構[22]	16
圖 2.15 Bi-Te 二元平衡相圖[24]	17
圖 2.16 鈹於不同酸中 CV 掃描結果比較[26]	19
圖 2.17 碲於不同酸中 CV 掃描結果比較[26]	19
圖 2.18 鈹、碲及其混合溶液在鹽酸中 CV 掃描結果比較[27]	20
圖 2.19 三元 p-type 電鍍(a)不同電鍍電位下相對應之鍍層成分，以及電位在(b)區 間 I (c)區間 II (d)區間 III 電鍍之表面形貌[29]	21
圖 2.20 加入 Sb 前後循環伏安掃描比較[30]	21
圖 2.21 三元、二元熱電材料 Z 值隨導電率變化[28]	22
圖 2.22 鈹之 Pourbaix diagram [20]	23

圖 2.23 碲之 Pourbaix diagram [20]	24
圖 2.24 BiTe 二元 Pourbaix diagram [16].....	25
圖 2.25 硒之 Pourbaix diagram [20]	26
圖 2.26 三元 $\text{Bi}_{1.97}\text{Te}_{2.66}\text{Se}_{0.36}$ 鬆散鍍層[34]	28
圖 2.27 三元 n-type 鍍層於(a)較高沉積速率與(b)較低沉積速率之橫截面形貌[35]	28
圖 2.28 三元 n-type 鍍層於(a)不鏽鋼底材與(b)金底材上電鍍之表面形貌[36]....	29
圖 2.29 於不銹鋼底材上之較緻密表面形貌[38].....	29
圖 2.30 文獻中鍍層形貌[32].....	30
圖 2.31 熱電元件示意圖[48].....	32
圖 2.32 微型化效應對單位面積冷卻功率之影響[43].....	32
圖 3.1 實驗流程圖.....	33
圖 4.1 鉍離子於不同種類酸中循環伏安掃描結果.....	41
圖 4.2 碲離子於不同種類酸中循環伏安掃描結果.....	41
圖 4.3 硒離子於不同種類酸中循環伏安掃描結果.....	42
圖 4.4 碲離子於不同濃度鹽酸中循環伏安掃描結果.....	42
圖 4.5 三元 BiTeSe (a)循環伏安掃描結果(b)陰極部分.....	43
圖 4.6 鍍液在 1 M 硝酸中循環伏安陰極部分綜合比較.....	44
圖 4.7 鍍液在 0.35 M 鹽酸中循環伏安陰極部分綜合比較.....	45
圖 4.8 金底材與三元鍍層底材於硝酸系統循環伏安掃描結果.....	46
圖 4.9 金底材與三元鍍層底材於鹽酸系統循環伏安掃描結果.....	46
圖 4.10 不同電鍍電位鍍層形貌(a)0mV (b)-20 mV (c)-40 mV (d)-60 mV (e)-80 mV (f)-100 mV (g)-120 mV (h)-140 mV	49
圖 4.11 不同電鍍電位鍍層形貌(a)-160 mV (b)-180 mV (c)-200 mV	50
圖 4.12 於電鍍電位 0 mV 至-200 mV 區間鍍層成分隨電位變化之關係	50

圖 4.13 三元鍍液於-20 mV 定電位電鍍 15 分鐘(a)表面形貌(b)橫截面	51
圖 4.14 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍三小時之(a)表面形貌與(b)橫截面形貌	52
圖 4.15 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍三小時橫截面成分分析	52
圖 4.16 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍六小時之(a)表面形貌與(b)橫截面形貌	53
圖 4.17 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍六小時橫截面成分分析	53
圖 4.18 二元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 XRD 結果.....	55
圖 4.19 三元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 XRD 結果.....	55
圖 4.20 三元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 20 分鐘 TEM 橫截面形貌.....	56
圖 4.21 三元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 20 分鐘 TEM 橫截面暗場影像.....	56
圖 4.22 S2 鍍液於-140 mV 定電位電鍍 1 小時鬆散鍍層橫截面	58
圖 4.23 S2 溶液於(a)0 mV (b)-10 mV (c)-20 mV (d)-30 mV 定電位電鍍表面形貌	60
圖 4.24 以 S2 溶液於-20 mV 下定電位電鍍元件覆蓋情形	60
圖 4.25 以(a)S3 (b)S4 (c)S5 (d)S6 (e)S7 電鍍液於-20 mV 定電位電鍍 30 分鐘之表面形貌	61
圖 4.26 以 S7 鍍液於-20 mV 定電位電鍍三小時(a)元件之表面形貌(b)元件邊緣(c)邊緣橫截面(d)橫截面影像.....	62

表目錄



表 2.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 塊材熱電性質隨溫度變化[33]	22
表 2.2 文獻三元 n-type 熱電性質比較(*表示沒翻模).....	30
表 3.1 鍍液成分.....	34
表 3.2 鹽酸系統循環伏安掃描溶液配方.....	35
表 3.3 硝酸系統循環伏安掃描溶液配方.....	36
表 4.1 鍍液在 1 M 硝酸中循環伏安峰值統整	44
表 4.2 鍍液在 0.35 M 鹽酸中循環伏安峰值統整	45
表 4.3 三元鍍液於峰值及接近峰值電位下定電位電鍍 20 分鐘鍍層成分分析結果	45
表 4.4 板材性質量測結果(a)三組 25 μm 之 $\text{Bi}_{1.88}\text{Te}_{2.80}\text{Se}_{0.32}$ 鍍層 (b)20 μm 之 $\text{Bi}_{2.08}\text{Te}_{2.54}\text{Se}_{0.34}$ 鬆散鍍層	58
表 4.5 使用 S2 鍍液配方於不同電位下電鍍鍍層成分比較	60
表 4.6 使用不同鍍液配方於-20 mV 定電位電鍍之板材及元件成分比較	61

第 1 章 緒論

近年來，能源議題日趨重要，環保意識抬頭；除了開發替代能源外，尚需改善能量使用效率。熱電材料可將熱能與電能之間互相轉換。其中 Seebeck 效應能將熱能轉換為電能，可應用於廢熱回收；Peltier 效應能將電能轉換為熱能，可作為熱電致冷器。相較於其他熱交換系統，熱電材料不需機械原理運作，且不需使用冷媒，對於環境保護具有前瞻性。但除了價格高之外，其最大缺點為熱電轉換效率不足，因此如何提升熱電轉換效率為此領域重要的課題。

以材料厚度的觀點，可分為塊材、薄膜與厚膜，前兩者發展較成熟，但厚膜領域尚未明朗化。熱電薄膜可以透過化學氣相沉積法、蒸鍍、濺鍍等方式製備，而電鍍製程相較於上述乾式製程有下列優勢：不需真空設備、較高成膜速率、與微機電 (microelectromechanical systems, MEMS) 元件整合、製程成本較低，因此適合用於製備熱電厚膜。

影響材料熱電轉換效率的因素有 Seebeck 係數、導電率與熱傳導率，三個因素無法獨立調控，導致熱電效率不夠高。過去 10 年，提升熱電效率的主要方法為調整能帶(band structure)、利用量子侷限效應(quantum confinement effects)、藉由奈米結構調整晶格熱導率、調整參雜濃度等方式。在低溫範圍(250~450 K)，碲化鉍合金系統有最佳熱電優值(figure of merit, ZT)。在此系統下參雜銻和硒可分別形成 p 型與 n 型熱電半導體，進而提升熱電轉換效率。

電鍍製程有許多參數必須控制，包括溫度、pH 值、離子種類、濃度、電鍍電位、錯合劑或界面活性劑之使用等等。電鍍領域中，對於三元 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 熱電厚膜之研究相對較為不足，且尚未有團隊探討鹽酸系統。本研究採用電鍍製程於鹽酸系統下製備低缺陷 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 熱電厚膜，控制其成分及微結構，並分析熱電性質，最後於微機電元件上進行電鍍製程。

第 2 章 文獻回顧



2.1 熱電效應

熱電效應是熱能與電能之間互相轉換的現象。於熱電材料兩端施加溫度梯度則可產生電動勢；反之，於兩端施加電位差可產生溫度梯度。熱電效應可應用於廢熱回收，例如：發電廠、工廠、汽車、電腦；亦可作為熱電致冷器，應用於溫度量測、溫度控制。相較於其他熱交換系統，熱電材料具備壽命長、體積小、高穩定度、不需機械原理運作、溫度控制精準等優勢。

熱電效應主要分為三種，分別為 Seebeck 效應、Peltier 效應、Thomson 效應。

2.1.1 Seebeck 效應

1821 年，T. J. Seebeck 發現兩種不同金屬所組成的封閉迴路中，在接點處加熱，則可於整個迴路測得一電動勢。實驗裝置如圖 2.1 所示[1]。Seebeck 效應即為提供溫度梯度產生電動勢的現象。用來判斷這項能力之係數則為 Seebeck 係數， $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ 。用數學公式可表示為： $V = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT$ ，其中 S_A 、 S_B 分別代表材料 A 與 B 之 Seebeck 係數，考慮 Seebeck 係數在一定操作範圍內為定值，則公式可減化為 $\Delta V = -S\Delta T$ ，一般來說 Seebeck 係數受到溫度、化學組成影響。以載子能量之觀點，載子於高溫處具有高動能，反之低溫處則具有低動能，因此載子由高溫往低溫移動，於封閉迴路中產生電動勢。此現象可應用於發電、溫度量測。

然而，Seebeck 效應所能產生之電動勢太小，因此需採用串連多個裝置以增加輸出電壓。若是電子導電之材料串聯，則如圖 2.2 所示，無法有效串連提升電壓。因此發展出半導體 n 型與 p 型熱電材料，才能達到有效串連如圖 2.3 所示。

2.1.2 Peltier 效應

於 1834 年，J. C. Peltier 發現在圖 2.1 迴路中提供一電場，可於兩導體接點處則有吸熱或放熱之現象，此效應較晚被發現，且因於導體通電流會伴隨生成焦耳熱，因此較難量測。Peltier 效應即為提供電位差產生溫度梯度的現象。數學公式可以表達為 $\frac{dQ}{dt} = (\Pi_B - \Pi_A) \times I$ ，其中 Q 為熱量， Π_A 及 Π_B 為材料 A 與 B 之 Peltier 係數， I 為電流，此現象之吸熱或放熱方向可透過電流方向調控，因此可應用於溫度控制。

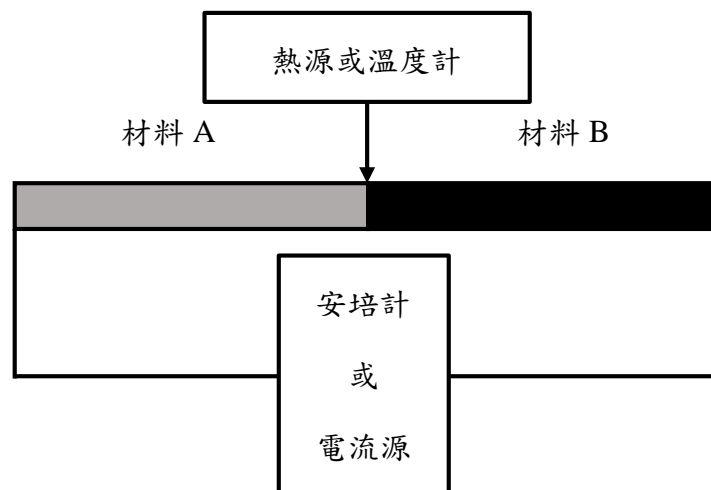


圖 2.1 Seebeck 及 Peltier 效應實驗裝置圖[1]

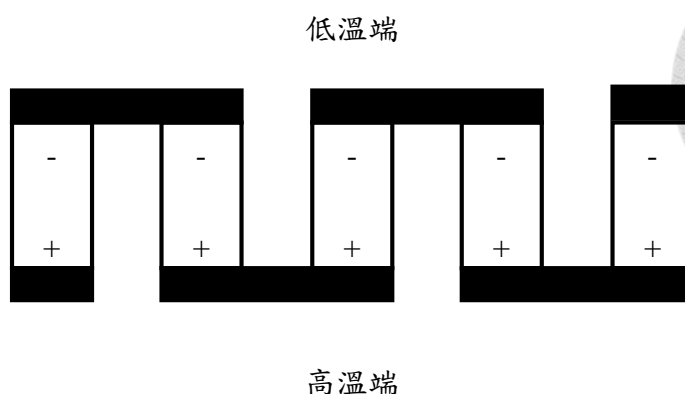


圖 2.2 串聯失敗示意圖

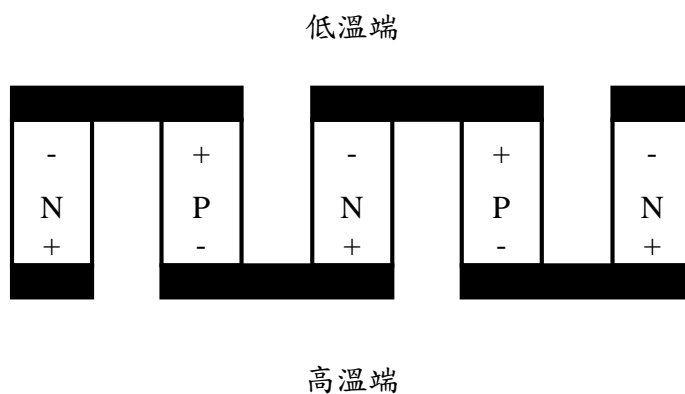


圖 2.3 有效串聯示意圖

2.1.3 Thomson 效應

Thomson 效應描述一具有溫度梯度之材料被通以直流電，而產生吸熱或放熱之現象。Thomson 還進一步推導出 Seebeck 係數與 Peltier 係數之關係， $\Pi_{AB} = S_{AB}T$ ，而 Thomson 係數 $\kappa = T \frac{dS}{dT}$ 。

Seebeck 及 Peltier 兩者提出之理論以及實驗架構都包含了兩種不同金屬並且在接點處加熱或是量測。而 1851 年，W. Thomson [2] 發現一旦溫度梯度存在單一導體中，則會生成一電動勢，實驗裝置圖如圖 2.4 所示。此裝置為一彎曲鐵絲段

ACB，電流由 A 通入，流經 C，到達 B；分別於 AC 段及 CB 段綁上電阻 R_1 及電阻 R_2 。在 C 點加熱，由 A 到 C 溫度梯度為正值，C 到 B 溫度梯度為負值。Thomson 發現 R_1 電阻上升幅度較 R_2 為大，藉此推斷 A 到 C 段有放熱反應發生，C 到 B 段有吸熱反應發生，並提出解釋。因為 A 到 C 段導線產生一電動勢阻擋電流，所以電能轉為熱能放出；而 C 到 B 段導線產生一電動勢加速電流，成為外界熱能被吸收轉為電能。

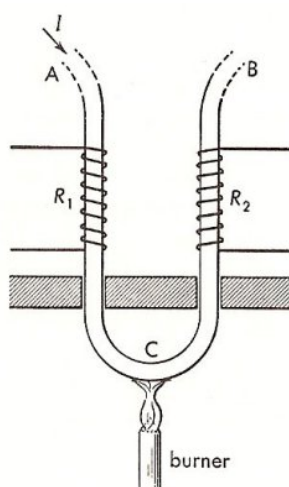


圖 2.4 Thomson 實驗裝置圖[2]

2.1.4 熱電材料重要物理量

a. 熱電優質

熱電轉換效率評價指標是以熱電優質 (figure of merit, Z) 為主，可以表示為 $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ ，其中 S 為 Seebeck 係數 (Seebeck coefficient)， σ 為導電性 (electrical conductivity)， κ 為材料之導熱性 (thermal conductivity)。為了推導出無因次之評價指標，通常會將 Z 值乘上絕對溫度 T ，完整公式可以表示為

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \dots\dots\dots \text{式 2.1}$$

而 $S^2 \sigma$ 又可定義為功率因子 (power factor)。

由此可以看出，要獲得高的 ZT 值，材料需具備較高 Seebeck 係數及良好的

導電性，同時具備較差之導熱性，但一般來說，三者無法獨立控制。

熱導率由電子及聲子貢獻，可以表示為 $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ 。又因為 Wiedmann-Franz Law 可表示為 $\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$ ，其中 σ 為導電率， k_B 為波茲曼常數， e 為基本電荷；在固定溫度下等式右方為常數，表示無法於增加導電率同時降低電子導熱。透過圖 2.5 [3] 以及 Wiedmann-Franz Law，我們可以發現透過提高載子濃度提升導電率，會伴隨 Seebeck 下降及電子導熱率增加。半導體具有發展為熱電材料之潛力，且最佳載子濃度大約為 10^{19} cm^{-3} 至 10^{21} cm^{-3} [4]。考慮 n 型半導體 $\sigma \cong T^{\frac{5}{2}} m^{*\frac{3}{2}} \mu / \kappa_L$ ，其中 T 代表絕對溫度， m^* 代表電子有效質量， μ 為電子遷移率 (mobility)，表示可於降低晶格導熱同時增加導電率。

綜合以上所述，目前改善 ZT 值之主要方式為：

1. 藉由控制參雜濃度(doping concentration)調整載子濃度大約為 10^{19} cm^{-3}
2. 在材料中引入奈米結構，降低晶格導熱

聲子熱導率可以表示為 $\kappa_L = \frac{1}{3} C_V V_S \lambda$ ，其中 C_V 為定容比熱 (specific heat capacity at constant volume)， V_S 為聲速， λ 為平均自由徑 (mean free path)。可透過降低平均自由徑來降低聲子導熱。而平均自由徑與材料中的雜質、缺陷、晶界的多寡有關。單純增加奈米結構能制造大量界面，造成聲子散射，但同時也會降低導電率，對於 ZT 值提升並無顯著效果。L. D. Zhao [5] 等人於 2009 年將球磨不同時間後的細粉 (奈米等級) 與粗粉 (微米等級) 以不同比例混合並進行火花放電燒結，成功製備奈米/微米複合材料。因為電子在傳遞時，會選擇最低電阻的路線，因此能藉由相連的微米結構維持導電率；而聲子則無選擇路徑的特性，因此再藉由奈米結構之大量界面增加聲子散射，降低聲子導熱，如圖 2.6 所示。

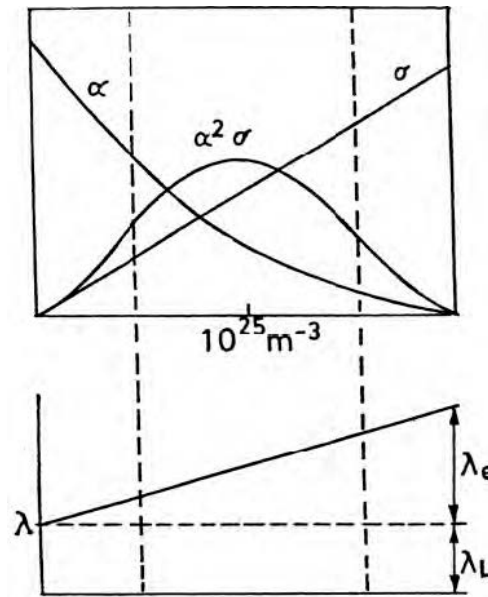


圖 2.5 載子濃度(n)與導電率(σ)、Seebeck 係數(α)、功率因子($\alpha^2\sigma$)以及熱導率(λ)的關係[3]

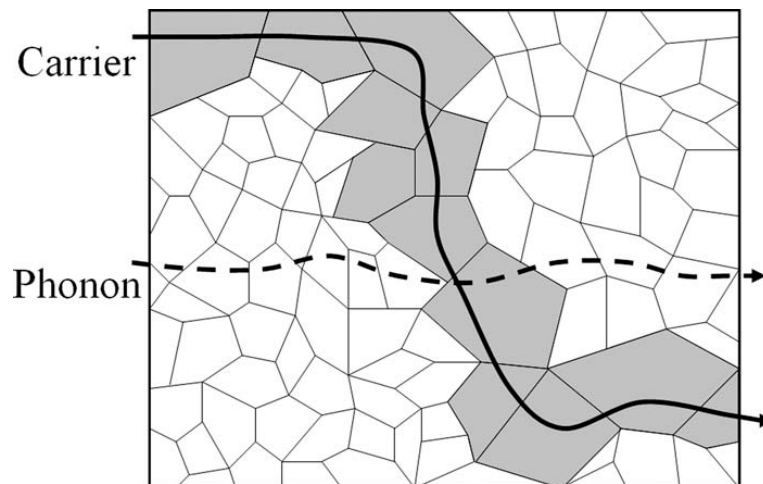


圖 2.6 載子與聲子於奈米微米複合材料中行進路線示意圖[5]

除此之外，尚有利用量子效應來提升 ZT 值的方式。例如：R. Venkatasubramanian 等人[6]成功透過化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)法製備 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 超晶格(superlattice)薄膜，其 ZT 值高達為 2.5。而 M. S. Dresselhaus 等人[7]經由理論計算預期將材料長成 1D 之奈米線有助於提升 ZT 值，如圖 2.7 所示。

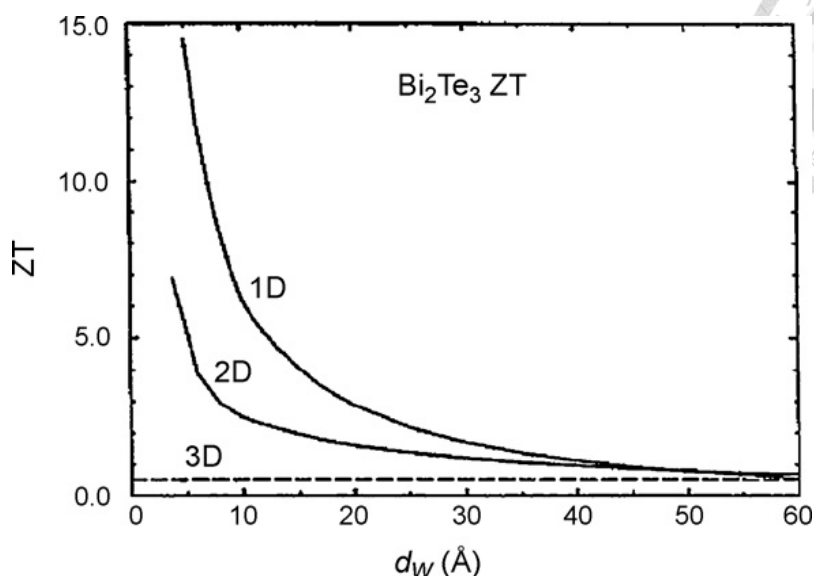


圖 2.7 不同維度 ZT 隨量子井與量子線之寬度變化[7]

b. Coefficient of Performance (COP)

COP 常用於致冷元件，代表單位輸入功率可移除之熱量，表示為

$$\varphi = \frac{Q_c}{W} = \frac{T_c[(1+ZT_M)^{0.5} - \frac{T_H}{T_c}]}{(T_H - T_c)[(1+ZT_M)^{0.5} + 1]} \dots\dots\dots \text{式 2.2}$$

其中 T_c 、 T_H 、 T_M 分別為冷端溫度、熱端溫度及平均溫度

c. 能量轉換效能(Power Generation Efficiency)

能量轉換效能常用於發電元件，代表由高溫端到低溫端，每單位熱能所能產生的電能功率。

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{(T_H - T_c)[(1+ZT_M)^{0.5} - 1]}{T_H[(1+ZT_M)^{0.5} + \frac{T_c}{T_H}]} \dots\dots\dots \text{式 2.3}$$

其中 T_c 、 T_H 、 T_M 分別為冷端溫度、熱端溫度及平均溫度

2.2 熱電材料製備方式

熱電材料依材料厚度可區分為塊材、厚膜與薄膜，塊材為材料厚度達 100 μm 以上，多使用區熔法(zone melting) [8-9]與火花放電燒結(spark plasma sintering,

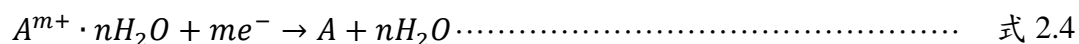
SPS)製程[10]，應用於熱電產生器與熱電致冷器；薄膜為材料厚度小於 10 μm ，製備方式包括有機金屬化學氣相沉積法(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) [11]、共蒸鍍(co-evaporation) [12]、分子束磊晶(molecular beam epitaxy, MBE) [13]、濺鍍(sputtering) [14]，應用於微處理器的局部熱點冷卻。而厚膜為材料厚度介於 10~100 μm [15]，用於微型發電、控溫、無線感測器等，製程方式為電鍍[16]。電鍍製程相較於真空製程有下列優勢：不需真空設備、高成膜速率、與微機電整合、製程成本較低，因此適合用於製備熱電厚膜。

2.3 電化學

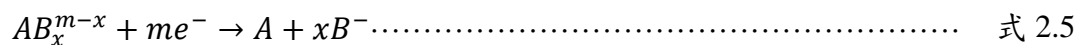
2.3.1 電鍍基本原理

一般而言，最簡單的電鍍系統會包括含有金屬離子的電鍍液(例如：利用 CuSO_4 電鍍銅)、工作電極、輔助電極、電源供應器，若電位為重要參數，則需要參考電極。電鍍基本原理即為施加外加電場，使陰離子與陽離子分別往陽極與陰極移動，並進行電荷轉移(charge transfer reaction)反應，於工作電極(在此即為陰極)上形成鍍層。考慮 A^{m+} 離子還原，則反應方程式可分為兩種：

其一，水合形式：



其二，錯合形式：



電鍍過程可以粗分為四個步驟，分別為：

1. 離子擴散
2. 電荷轉移
3. 形成吸附原子(adatoms)
4. 成核成長

圖 2.8 為電極表面不同電鍍階段區域示意，步驟 2 至 4 發生於 100 奈米區域內。

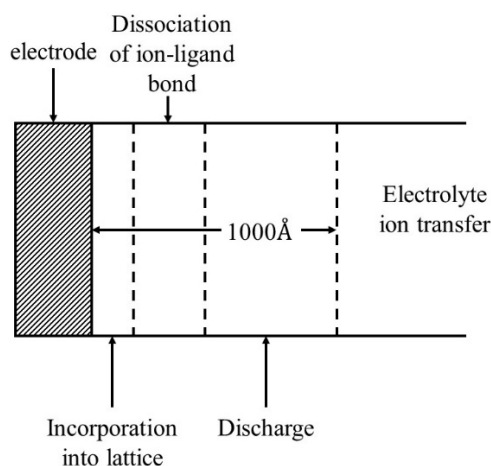


圖 2.8 電極表面不同電鍍階段區域示意圖[17]

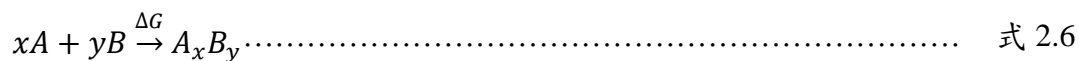
2.3.2 過電位

於電極施加電場時，最貼近電極表面之離子重新排列以幫助電極表面達成電中性，最終導致形成電雙層(electrical double layer)。在等效電路中，電雙層相當於一電容，在整個電路中形成一電壓降。

電鍍時，通常需要一過電位(overpotential)才能使反應進行，亦即電鍍電位必須比欲還原離子之還原電位更低才能驅動還原反應。導致需要過電位的原因有：電雙層、溶液阻抗、成核趨動力等等。

2.3.3 二元化合物電鍍機制

Kröger 於 1978 年探討二元化合物電鍍機制[18]，二元化合物 A 及 B 的反應方程式為式 2.6，活度與自由能的關係式即可表示為式 2.7，平衡電位分別用式 2.8、式 2.9 表示。考慮 A 與 B 共鍍形成 A_xB_y ，因此 $E_A = E_B = E_{A_xB_y}$ ，由上述方程式可以推得式 2.10



$$\frac{a_{A_xB_y}}{a_A^x a_B^y} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \dots\dots\dots \text{式 2.7}$$

$$E_A = E_A^\circ + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{A^{m+}}}{a_A} \dots\dots\dots \text{式 2.8}$$

$$E_B = E_B^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{B^{n+}}}{a_B} \dots\dots\dots \text{式 2.9}$$

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{A^{m+}})^{\frac{1}{m}}}{(a_{B^{n+}})^{\frac{1}{n}}} = E_B^\circ - E_A^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_A)^{\frac{1}{m}}}{(a_B)^{\frac{1}{n}}} \dots\dots\dots \text{式 2.10}$$

考慮兩種極端狀況，第一種為 A-A_xB_y phase boundary，第二種為 B-A_xB_y phase boundary，並且假設 B 比 A 更貴重(noble)，意即 $E_B > E_A$ 。在第一種狀況下， $a_A \cong$

1，可推得 $\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{A^{m+}})^{\frac{1}{m}}}{(a_{B^{n+}})^{\frac{1}{n}}} = E_B^\circ - E_A^\circ - \frac{\Delta G}{nyF}$ ；因為 $E_B^\circ > E_A^\circ$ ，且 $-\Delta G > 0$ ，所以 $a_{A^{m+}} >$

$a_{B^{n+}}$ ，因此在 A-A_xB_y phase boundary，A 為電位決定物種。在第二種狀況下， $a_B \cong$

1，可推得 $\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{A^{m+}})^{\frac{1}{m}}}{(a_{B^{n+}})^{\frac{1}{n}}} = E_B^\circ - E_A^\circ + \frac{\Delta G}{nxF}$ ，需再分成兩種狀況討論。

Case1

$$E_B^\circ - E_A^\circ > \left| \frac{\Delta G}{nxF} \right|$$

在此情形下，A 為電位決定物種，電鍍電位因而需要介於 E_B° 與 E_A° 之間，通常 B 元素會先發生還原反應，進而誘發 A 元素還原，最終形成化合物鍍層。此種還原行為稱為 induced codeposition 或是 underpotential deposition。

Case2

$$E_B^\circ - E_A^\circ < \left| \frac{\Delta G}{nxF} \right|$$

在此情形下，B 為電位決定物種，然而實際情況中，當 A 與 B 交換電流密度相當時，A 與 B 會共同影響最終電鍍電位。

2.3.4 循環伏安法

Kissinger 等人[19]於 1983 年利用 $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$ 反應，探討循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)之基本原理及應用。一般來說循環伏安法於三

極系統下操作，由恆溫電位儀施加偏壓，如圖 2.9 所示，並偵測電流，獲得電流對電位之關係圖，如圖 2.10 所示。其中影響圖形的因素有離子種類、濃度、掃描速率等等。在此考慮 $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$ ，根據能斯特方程式(Nernst equation)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \dots \dots \dots \text{式 2.11}$$

可知此方程式反應程度隨外加電位變化。圖 2.10 中，在 a 點時，外加偏壓不足，根據式 2.11，推得電極表面主要為 $Fe(CN)_6^{3-}$ ；隨著施加偏壓增大，根據式 2.11，推得電極表面 $Fe(CN)_6^{4-}$ 增加，表示反應向右，CV 圖譜中開始出現相對應之電流；因為電位與離子濃度成對數關係，導致圖譜中會有電流突然增加的現象，亦即出現峰值(如圖 2.10 d 點所示)。然而電流並不會無限制增加，因為此時電極表面缺乏 $Fe(CN)_6^{3-}$ ，反應將由 $Fe(CN)_6^{3-}$ 之擴散主導，稱為擴散控制(diffusion control)。擴散速率主要由圖 2.11 之斜率決定，隨著擴散層逐漸增厚，擴散速率低於反應速率，此時電流開始下降(如圖 2.10 e 區域所示)，隨後到達極限電流(limiting current)。接著往陽極回掃，考慮 $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ ，可觀察到氧化波峰。

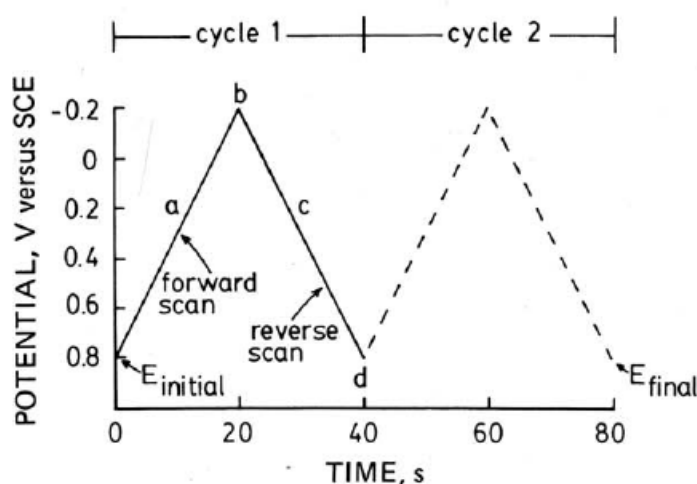


圖 2.9 循環伏安法輸入電壓與時間之關係圖[19]

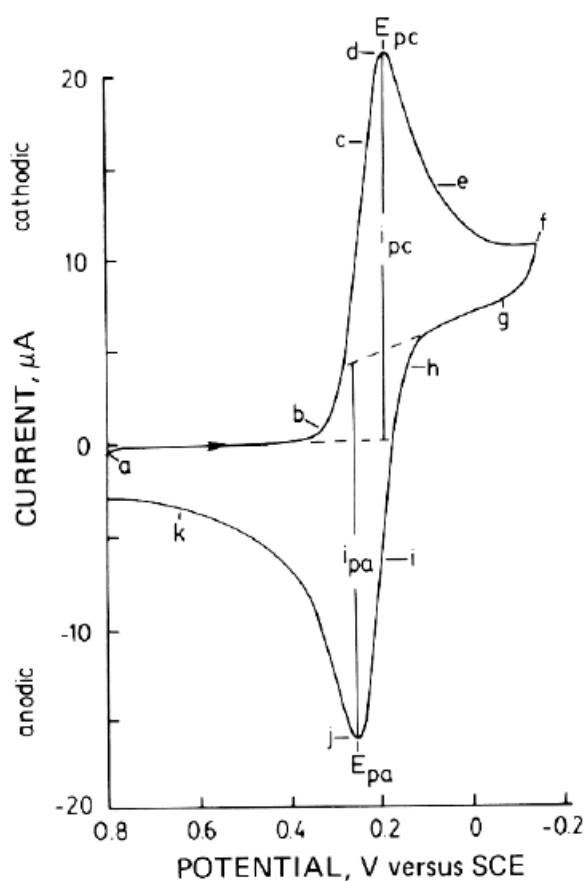


圖 2.10 循環伏安法電位-電流關係圖[19]

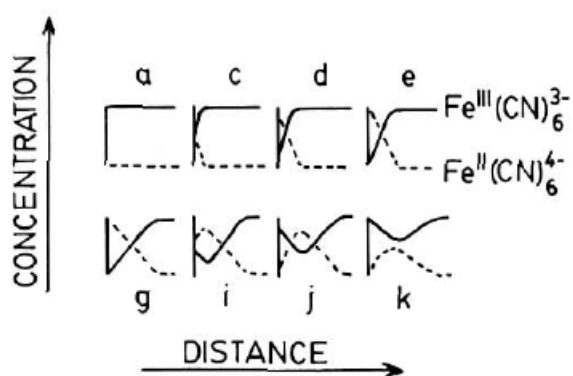


圖 2.11 循環伏安掃瞄過程中離子濃度分佈[19]

從圖譜中可以獲得許多電化學資訊。還原峰與氧化峰相近則表示電荷轉移速度快；反之，則表示電荷轉移速度慢。利用 Randles-Sevcik equation (式 2.12)或 Cottrell

equation (式 2.13)，可由峰值電流或極限電流推算擴散係數。掃描速率對於 CV 之影響亦可由式 2.12、式 2.13 判斷。

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \dots \dots \dots \text{式 2.12}$$

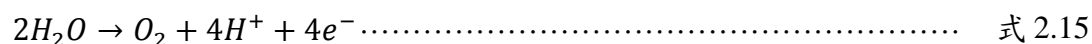
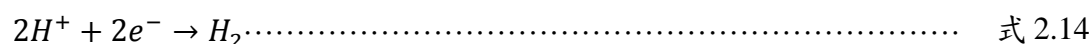
$$i = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}} \dots \dots \dots \text{式 2.13}$$

其中 i_p 為峰值電流， n 為反應電子數， A 為工作電極面積， D 為擴散係數， v 為掃描速率， F 為 96485 C/mol， c_j^0 為還原物種之起始濃度。式 2.13 可以簡化為 $i = kt^{-1/2} = k\sqrt{v}$ ，掃描速率增加會導致電流密度上升。

2.3.5 Pourbaix Diagram 簡介

M. Pourbaix 利用平衡常數、自由能及 Nernst equation 計算出縱軸為電位而橫軸為 pH 值之圖形，稱為 Pourbaix diagram，由於是利用熱力學計算出之平衡相圖，因此並未考慮反應速率或動力學等因素。Pourbaix diagram 可顯示水溶液電化學系統中物質穩定存在相，總共有三種不同的線來區分各區域，分別為垂直、水平與斜線，其中水平線表示僅與電位有關；垂直線表示僅與 pH 值有關；斜線表示與電位及 pH 值均有關。

以水為例，考慮下列反應：



分別對應到其 Nernst Equation 為

$$E = 0.000 - 0.0591\text{pH} \dots \dots \dots \text{式 2.16}$$

$$E = 1.228 - 0.0591\text{pH} \dots \dots \dots \text{式 2.17}$$

建立 X 軸為 pH 值，Y 軸為電位之作標系，獲得之圖形即為水之 Pourbaix diagram，如圖 2.12 所示。可以發現 b 線以下 a 線以上為水穩定存在之區間。

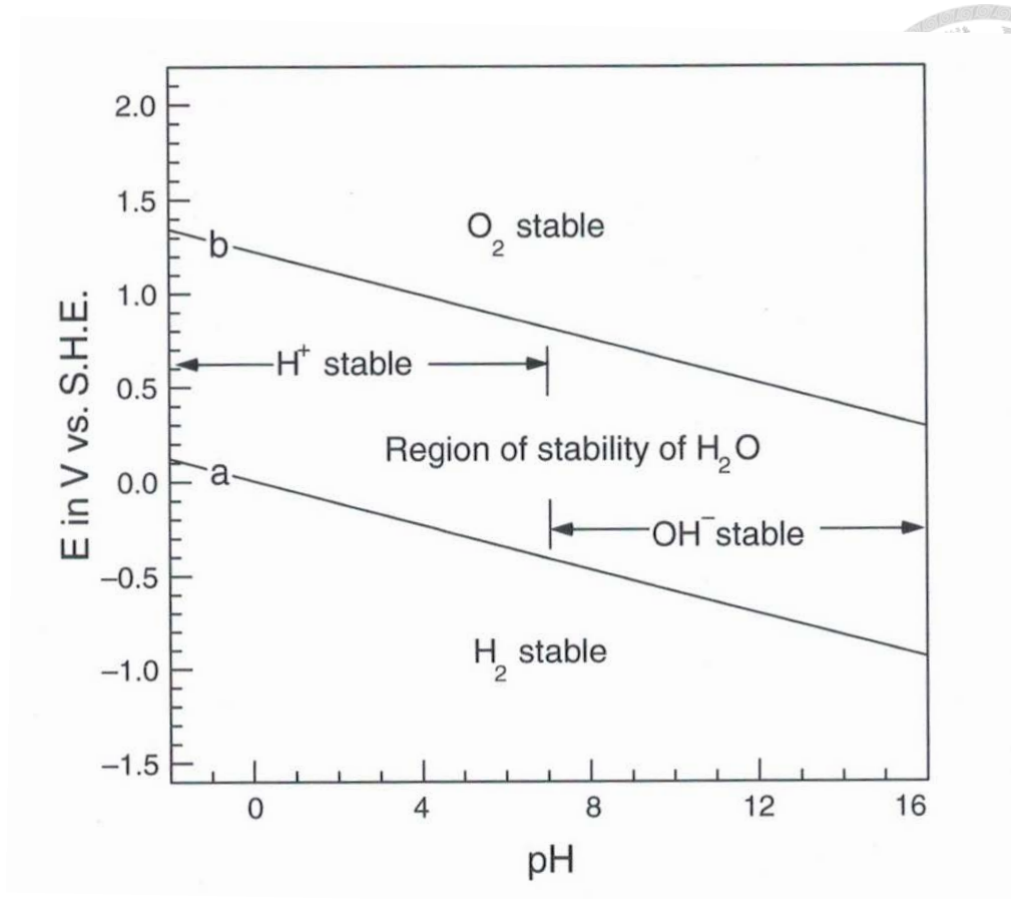


圖 2.12 水之 Pourbaix diagram [20]

2.4 Bi_2Te_3

材料之 ZT 值會隨溫度改變，各個溫度區間內 ZT 值最佳材料亦不同。圖 2.13 為不同熱電材料 ZT 值對溫度關係圖，在低溫範圍(250~450 K)，以碲化鉍合金系統的材料具有最好之 ZT 值。

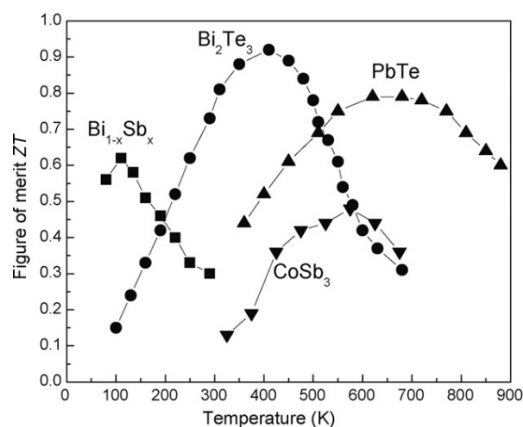


圖 2.13 不同材料 ZT 值隨溫度變化[21]

2.4.1 晶體結構

Bi_2Te_3 晶體結構為菱方晶系(rhombohedral)，用六方晶系(hexagonal)的方式表達較為易懂，如圖 2.14 所示。其中 Te 與 Bi 之間以共價-離子鍵鍵結，但 Te(1)-Te(1)鍵結為凡德瓦力(Van der Waals bonding)，因此機械性質為非等向性(anisotropic)，容易沿著垂直 c 軸方向破裂；除此之外也造成熱電性值為非等向性，a 軸方向導電率及導熱率較 c 軸方為高。T. Caillat 等人[23]使用 Traveling Heater Method (T.H.M.)製備三元 p 型熱電塊材，量測結果顯示 a 軸方向導電率為 c 軸方向導電率之 3 倍，a 軸方向導熱率為 c 軸方向導熱率之 2 倍，a 軸方向 Seebeck 係數比 c 軸方向 Seebeck 係數稍小，但整體來說非常相近，因此 a 軸方向 ZT 值大約為 c 軸方向 ZT 值之 1.5 倍，整個研究量測獲得之熱電優值 Z 則落在 $2.3 \times 10^{-3} \sim 3.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

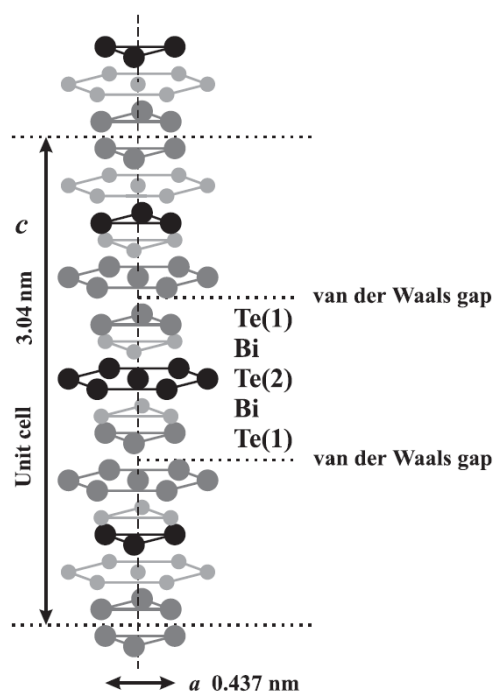


圖 2.14 Bi_2Te_3 晶體結構[22]

2.4.2 Bi₂Te₃ 相圖

Bi 及 Te 能以多種化學組成形成不同的相，其中 Bi₂Te₃ 被視為最無爭議之化合物組成，其餘尚有許多中間相，但仍只有少數比例成功被合成[24]。

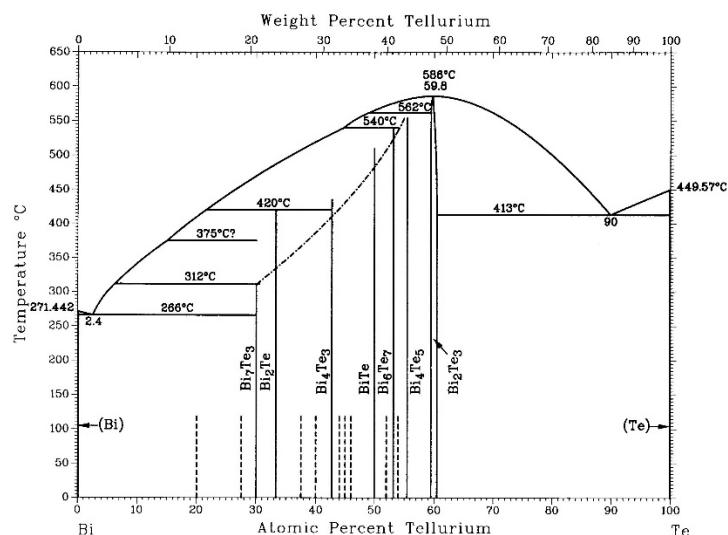
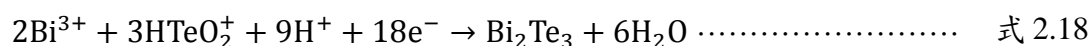


圖 2.15 Bi-Te 二元平衡相圖[24]

2.4.3 Bi₂Te₃ 電鍍製程

M. Takahashi 等人[25]於 1993 年成功利用電鍍製程製備 Bi₂Te₃ 薄膜，但並未探討其電鍍機制、微結構、熱電性質。直到 Martin-Gonzalez 等人[16]於 2002 年有較完整探討。文中提到可透過鍍液中離子濃度比例、電鍍電位等參數調控最終鍍層之計量比；根據 Pourbaix diagram，Bi₂Te₃ 能在所有的 pH 值下穩定存在，因此鍍液 pH 之選擇只需考慮鉍和碲氧化物之溶解度；然而，pH 值亦會影響鍍層形貌，故需選擇適當 pH 值電鍍。還原總反應可以寫成式 2.18



由循環伏安掃描結果可以看出雙成分鍍液之還原峰值較單成分鍍液之還原峰值提前。這種現象稱為 mutually induced codeposition mechanism 或是 pure underpotential deposition (PUD)，對應到 Kröger 所提出的 Case2 還原行為[18]。而整個電鍍過程，因為 HTeO₂⁺ 之吸附能力較好，所以先發生還原形成 Te，進而誘發

Bi^{3+} 之還原，最終形成化合物鍍層。



2.4.4 硝酸與鹽酸系統之差異

除了電鍍電位、鍍液離子濃度、pH 值，鍍液中陰離子種類亦會影響鍍層形貌，因此使用不同種類的酸作為溶劑會影響電鍍結果。W. Wang 等人[26]利用硝酸及鹽酸將氧化物溶解，形成單元成分之 Bi^{III} 、 Te^{IV} ，由循環伏安掃描結果發現， Bi^{III} 於鹽酸中之原峰值較於硝酸中之還原峰值往負方向移，如圖 2.16 所示；而 Te^{IV} 於鹽酸中之原峰值較於硝酸中之還原峰值往正方向移，如圖 2.17 所示，研究團隊並對此現象提出解釋。氯離子會和 Bi^{III} 形成穩定之錯合物 BiCl_4^- ，使物種更難被還原；而 Te^{IV} 於酸中會以 HTeO_2^+ 之形式存在，氯離子進一步與其錯合成為 TeCl_x^{4-x} ，並產生離子橋效應促進電化學反應發生。

W. S. Kang [27]之研究成果顯示，使用鹽酸可增加氧化碲的溶解度，有利於鍍液配製以及藉由氯離子的錯合改變離子形式來調控鉍和碲的還原電位，並在-20 mV 與 0.35M 鹽酸下，可獲得由奈米等級顆粒堆疊成之光亮平坦且緻密的 Bi_2Te_3 鍍層。更發現無論在硝酸還是鹽酸系統，二元碲化鉍之還原電位皆比單獨成分的鉍和碲正，如圖 2.18 所示，此為 pure underpotential deposition，但並未量測熱電性質。

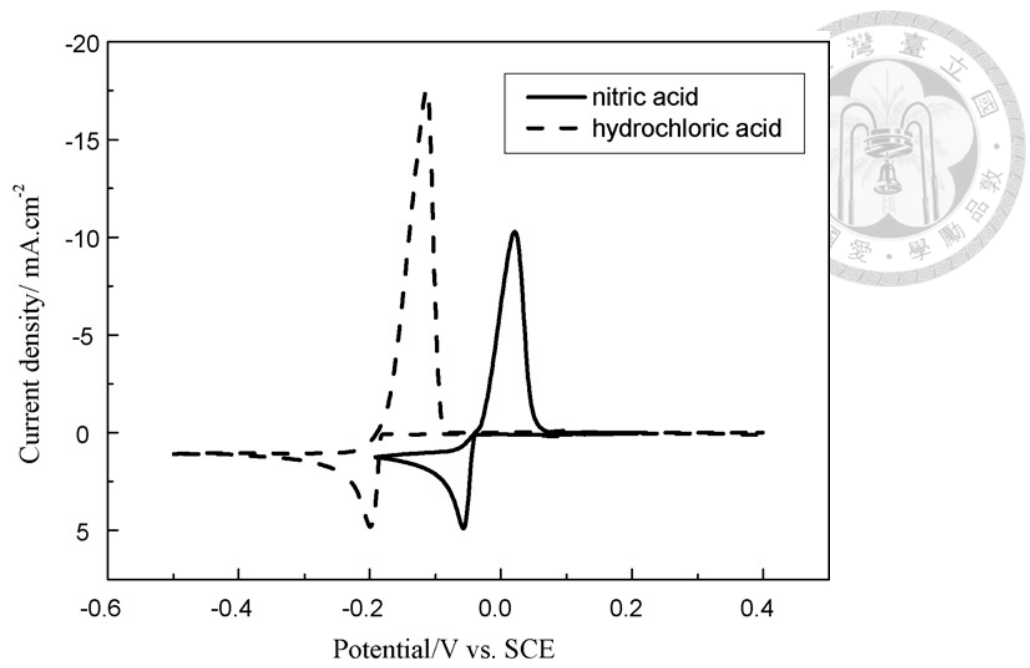


圖 2.16 鈹於不同酸中 CV 掃描結果比較[26]

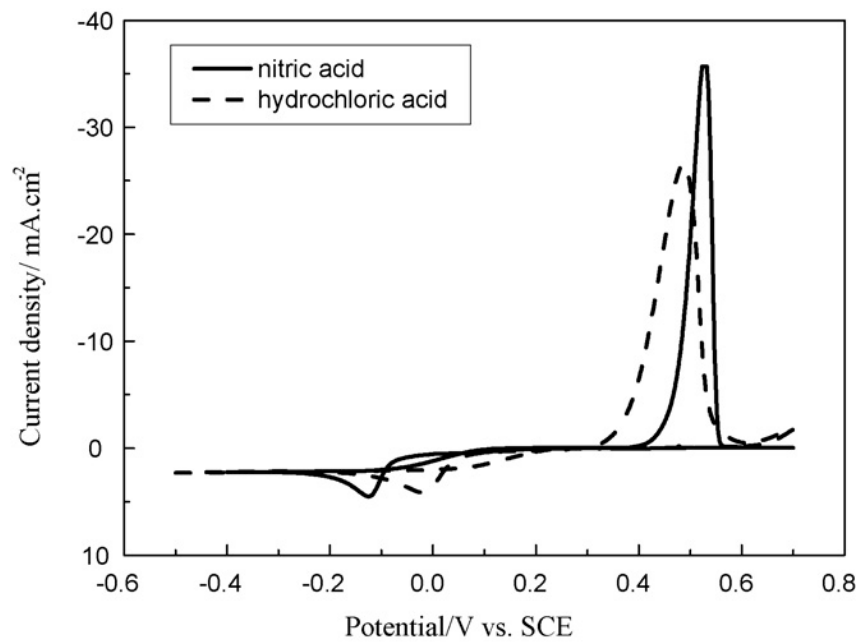


圖 2.17 碲於不同酸中 CV 掃描結果比較[26]

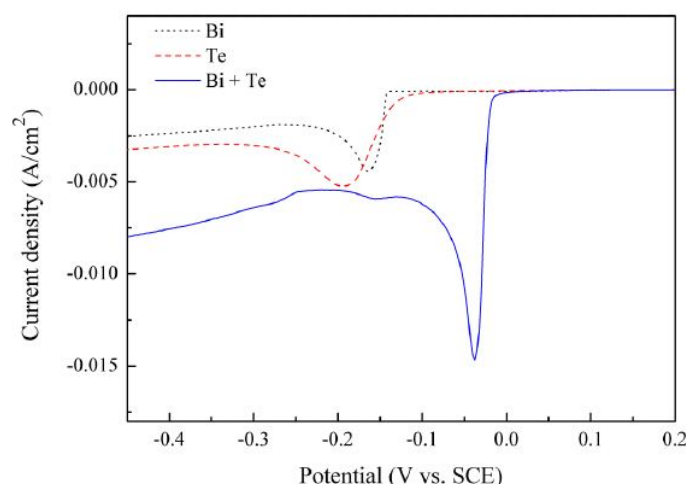


圖 2.18 鉍、碲及其混合溶液在鹽酸中 CV 掃描結果比較[27]

2.5 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃

碲化鉍系統中，可透過參雜銻和可形成 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 熱電半導體，進而提升熱電轉換效率[28]。

考慮到銻之溶解度，電鍍製程製備 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 熱電半導體發展上受到較大阻礙，且銻的還原電位比鉍和碲負，造成電鍍過電位較小時，可獲得較緻密之鍍層，但鍍層中銻含量低於計量比；電鍍過電位較大時，可獲得計量比鍍層，但鍍層結構為鬆散樹枝狀，如圖 2.19 所示[29]。

Martin-Gonzalez 等人[30]於 2003 年藉由酒石酸與銻形成錯合離子來增加銻於水溶液中的溶解度，但也由於形成錯合離子，造成還原變得更困難。透過循環伏安掃描結果(圖 2.20)，研究團隊總結出(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 之還原行為和 Bi₂Te₃ 相似，皆是先由 HTeO₂⁺ 還原形成 Te⁰，接著誘發鉍及銻還原，最終形成三元化合物鍍層。Stein 等人[31]於 2014 年進一步測得銻離子於酒石酸中的擴散係數，發現在酒石酸系統下，銻離子之擴散係數較鉍離子及碲離子為低，推測可能是目前電鍍形貌難以改善的原因之一。

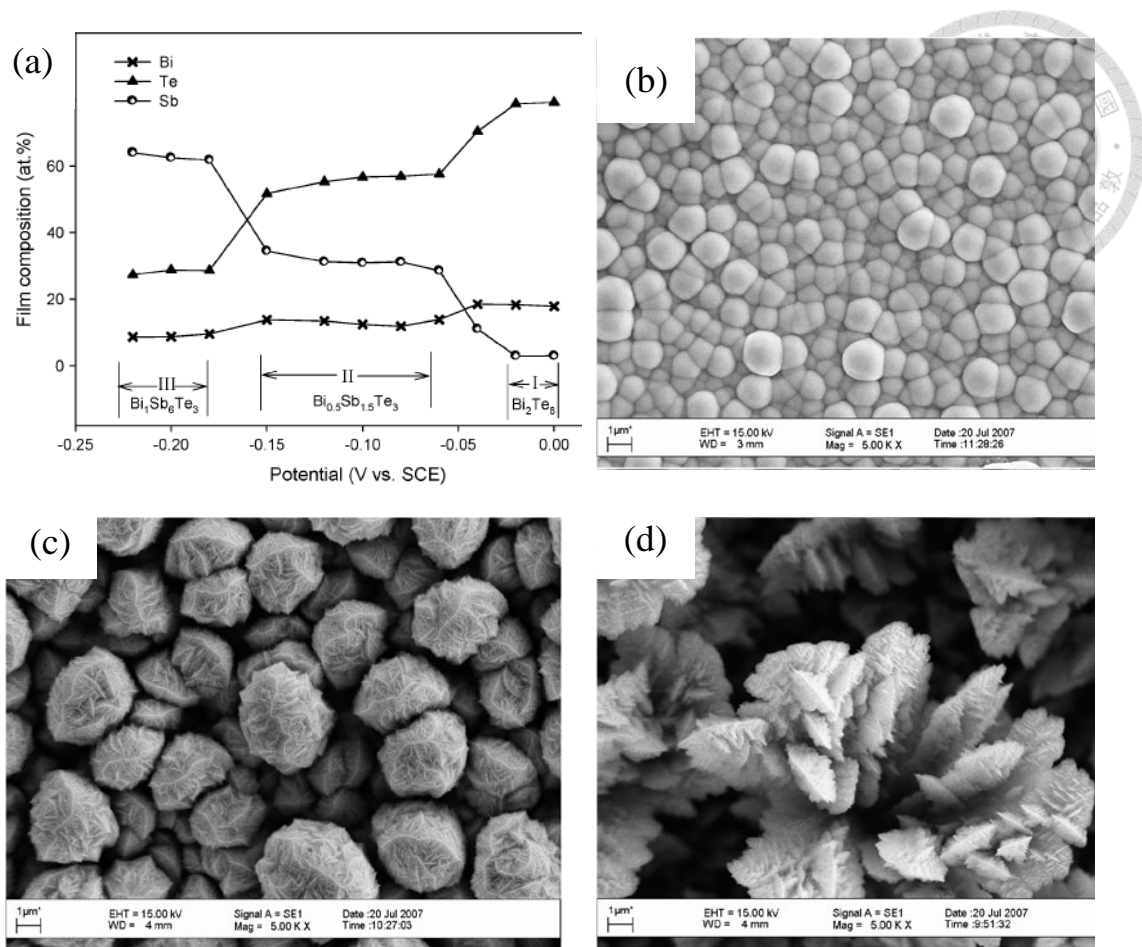


圖 2.19 三元 p-type 電鍍(a)不同電鍍電位下相對應之鍍層成分，以及電位在(b)區間 I(c)區間 II(d)區間 III 電鍍之表面形貌[29]

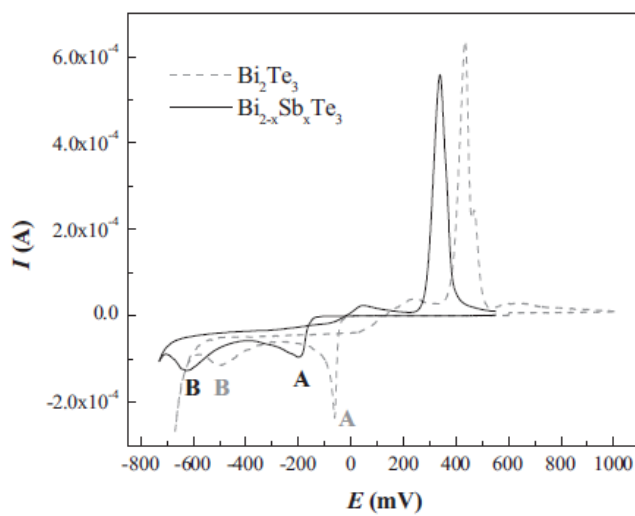


圖 2.20 加入 Sb 前後循環伏安掃描比較[30]

2.6 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}

碲化鉍系統中，透過參雜硒可形成 n 型 Bi-Te-Se 熱電半導體，其中參雜導致之 short-range distortion，可有效降低晶格導熱且不影響功率因子，進而提升熱電轉換效率[32]，如圖 2.21 所示[28]。Prokofieva 等人[33]於 2009 年量測不同組成比例之 Bi-Te-Se 塊材，其中在溫度範圍 300 K 至 550 K，Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 具有最高之 ZT 值，詳細性質如表 2.1 所示。其晶體結構和 Bi₂Te₃ 相似，部分 Te 晶格位置被 Se 佔據。

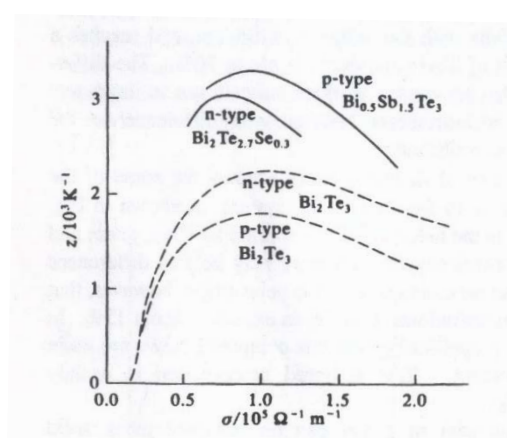


圖 2.21 三元、二元熱電材料 Z 值隨導電率變化[28]

表 2.1 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 塊材熱電性質隨溫度變化[33]

Temperature(K)	$\kappa(\text{mWcm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$S^2\sigma(\mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1})$	ZT
300	19	58.6	0.93
323	18.7	58.4	1.0
410	18.9	52	1.18
450	19.7	47	1.14
550	24.9	33	0.73

2.6.1 鉍碲硒 Pourbaix Diagram

由 Bi 之 Pourbaix diagram (圖 2.22)可看出，pH 值低於 2 時， Bi_2O_3 會以 Bi^{3+} 之形式存在；由 Te 之 Pourbaix diagram (圖 2.23) 可看出，在酸性環境下， TeO_2 會以 Te^{4+} 或 HTeO_2^+ 存在，且 pH 高於 -0.37 時，會由 Te^{4+} 轉為 HTeO_2^+ 。考慮二元系統，由 Bi、Te 二元 Pourbaix diagram (圖 2.24)可看出，pH 值大約為 0 時，鉍及碲會分別以 Bi^{3+} 及 HTeO_2^+ 之形式存在電鍍液中，故通常此系統選用高濃度酸為溶劑。而當 pH 大約為 0 時，由 Se 之 Pourbaix diagram (圖 2.25)可以看出，Se 以 H_2SeO_3 之形式存在。

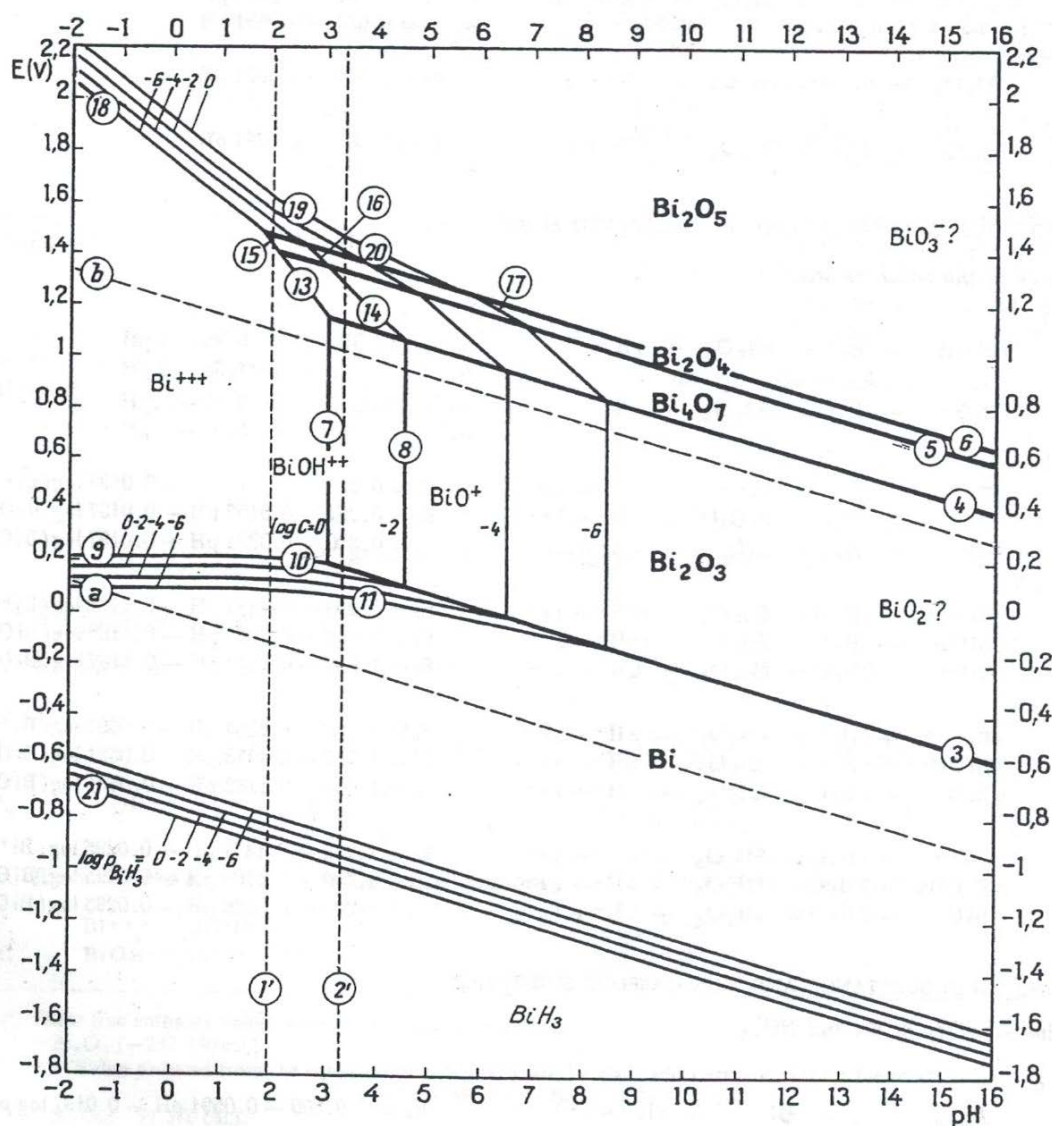


圖 2.22 鉍之 Pourbaix diagram [20]

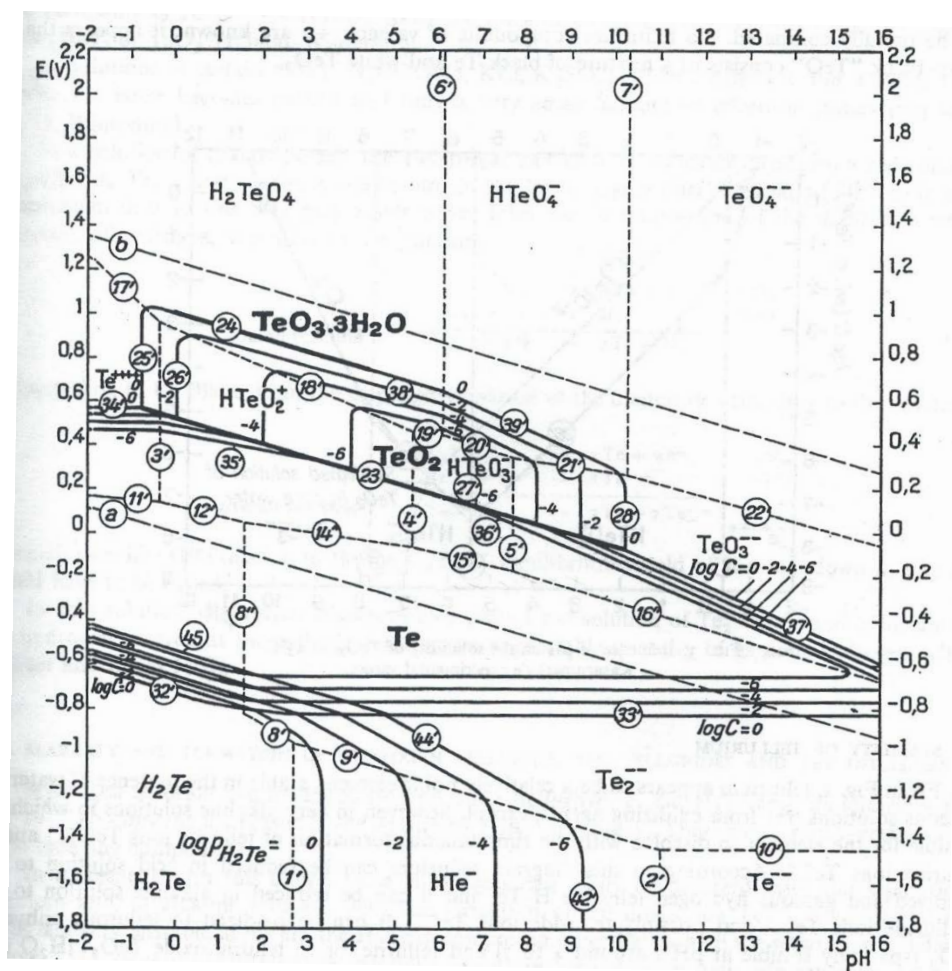


圖 2.23 碲之 Pourbaix diagram [20]

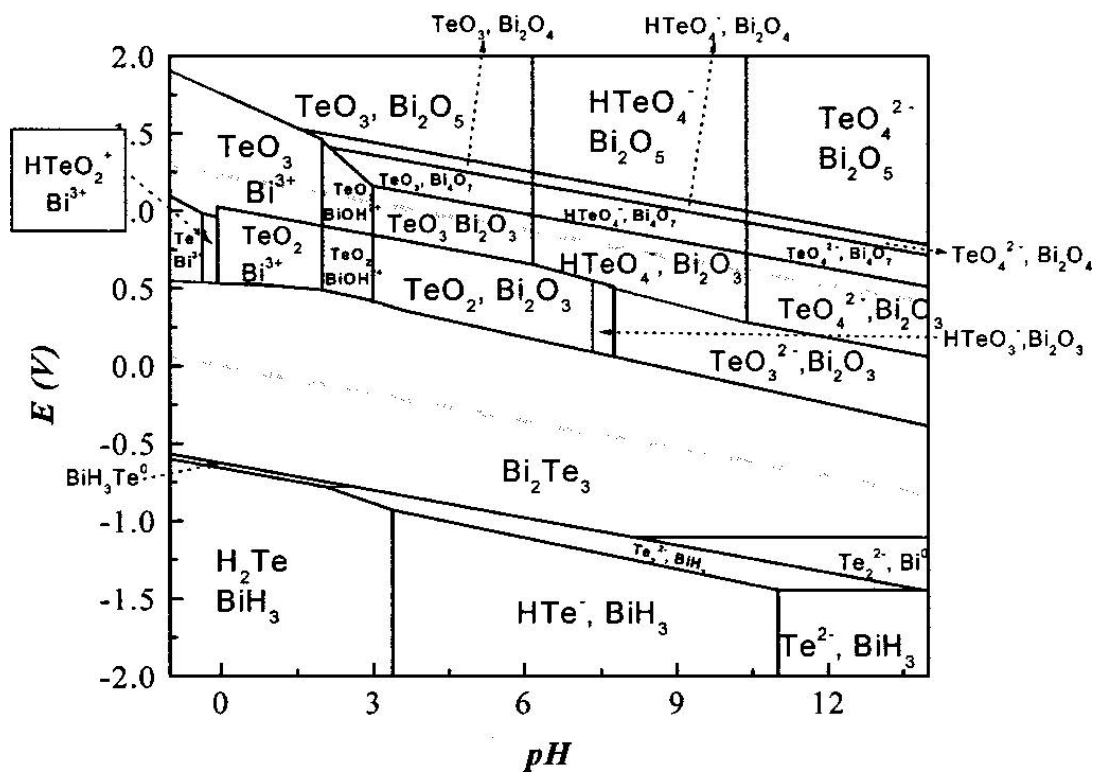


圖 2.24 BiTe 二元 Pourbaix diagram [16]

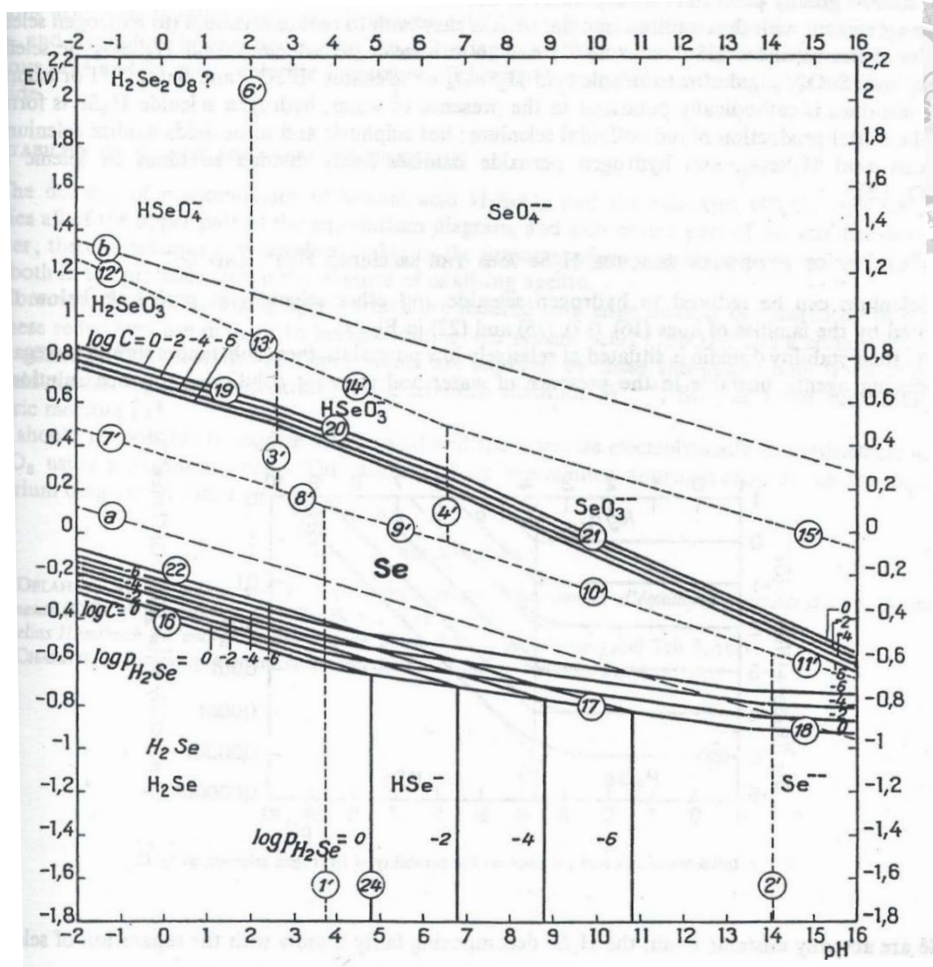
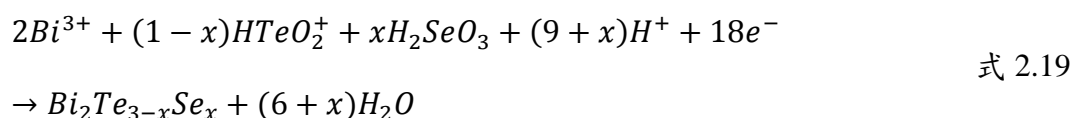


圖 2.25 硒之 Pourbaix diagram [20]

2.6.2 電鍍 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 之發展

在電鍍領域， $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 之研究較 Bi_2Te_3 及 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 為少。2003 年，S. Michel 等人[34]於 1M 之硝酸系統下，藉由調控鍍液配方及電位，成功於室溫在不鏽鋼板上電鍍出符合計量比的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 鍍層，但表面仍有鬆散的羽毛狀組織，如圖 2.26 所示，且並未量測熱電性質。

$\text{Bi}^{\text{III}+}$ 、 $\text{Te}^{\text{IV}+}$ 、 $\text{Se}^{\text{IV}+}$ 之還原總反應式子為：



M. Martin-González 等人[35]利用循環伏安法分析，發現添加 Se 之後，還原峰形

狀改變，顯示 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 還原行為和 Bi_2Te_3 不同；二元系統中，在形成二元化合物鍍層之前 HTeO_2^+ 先發生還原形成 Te，進而誘發 Bi^{3+} 之還原，最終形成化合物鍍層；但在三元系統中，則是先形成 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ，進而誘發其餘元素還原，最終形成三元化合物鍍層。電鍍電位亦因為硒元素的添加，導致還原電位提升約 100 mV；電鍍部分，使用硝酸系統，成功製備單相三元鍍層之薄膜與奈米線，其中薄膜厚度約 10 μm ，且符合計量比，室溫下 Seebeck 係數約為 -40 至 -55 $\mu\text{V/K}$ ，但膜厚不足以達到厚膜的要求，且超過 10 μm 的鍍層開始出現鬆散的結構，如圖 2.27(a)，不利提升熱電轉換效率，而透過調控離子濃度降低反應速率後，雖鍍層緻密但偏離計量比，如圖 2.27(b)。而奈米線部分，填孔率約為 85%，高填孔率有助於日後元件電流流通。

L. Bu 及 W. Wang 等人[36-37]進一步探討在不同底材上離子的還原行為，XRD 結果顯示，以不銹鋼為底材之鍍層其(015)方向訊號較以金為底材之鍍層為大，因此導致 Seebeck 係數較大；並發現金底材之還原電流密度較不銹鋼底材小，因此鍍層比不銹鋼底材緻密(圖 2.28)，導致電阻率較小。以不銹鋼為底材，S. Michel 等人[38]成功製備相對較緻密之鍍層(如圖 2.29)，但仍有改善空間；成分分析方面，發現提升過電位會造成鍍層中 Bi 元素增加。電阻率以及 Seebeck 係數分別為 39 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 、-70 $\mu\text{V/K}$ ，換算可得功率因子 127 $\mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ ，但厚度仍無法超過 10 μm 。

在電鍍製程中，三元 n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 厚膜及元件之氯離子系統尚未被討論，本實驗將研究氯離子厚膜製備並進行性質量測。亦嘗試將此製程應用在元件電鍍。

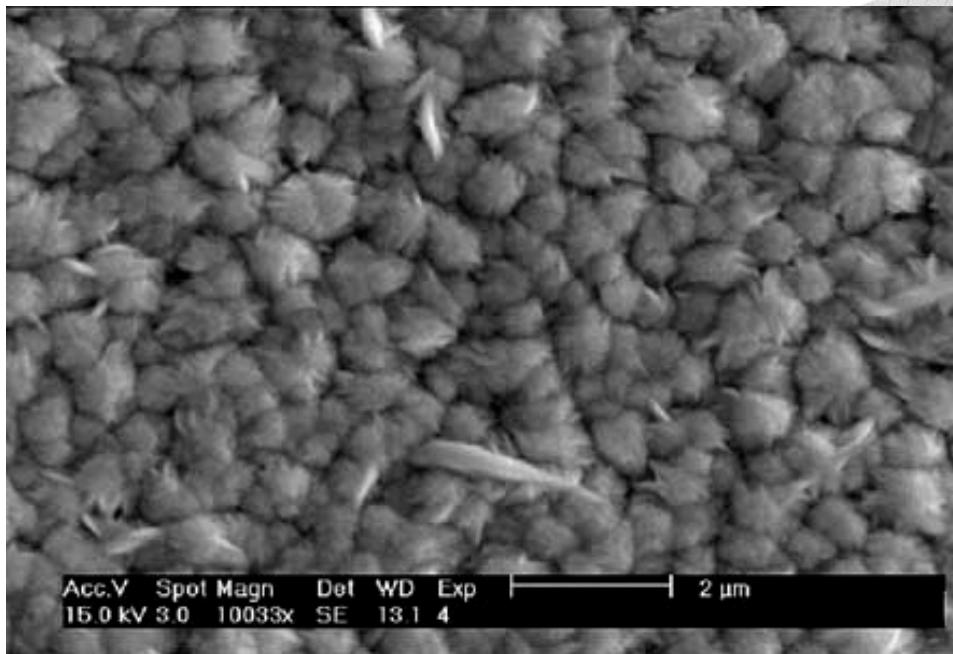


圖 2.26 三元 $\text{Bi}_{1.97}\text{Te}_{2.66}\text{Se}_{0.36}$ 鬆散鍍層[34]

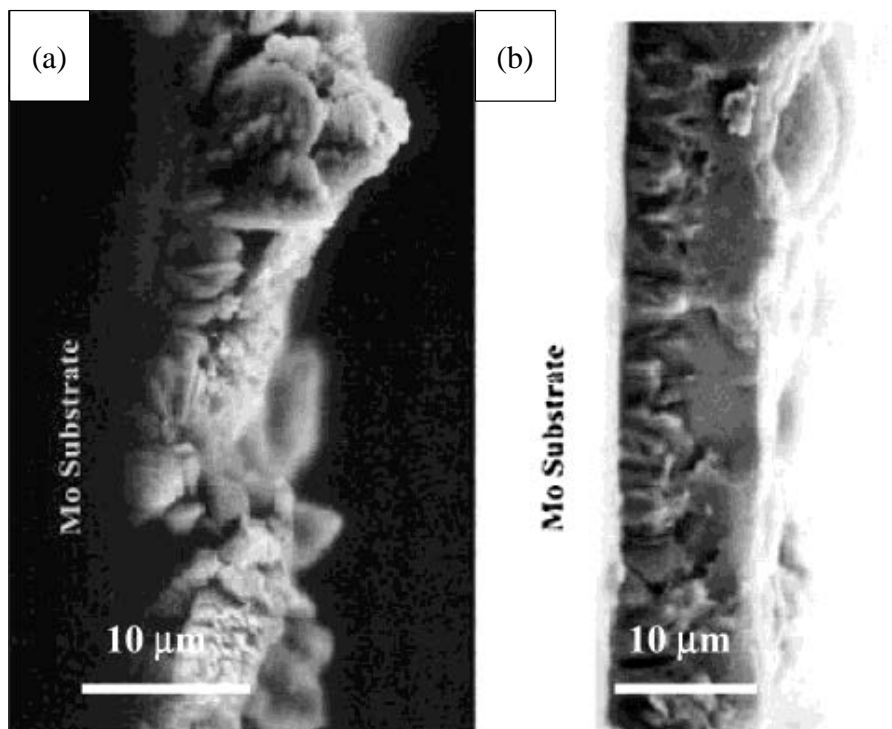


圖 2.27 三元 n-type 鍍層於(a)較高沉積速率與(b)較低沉積速率之橫截面形貌[35]

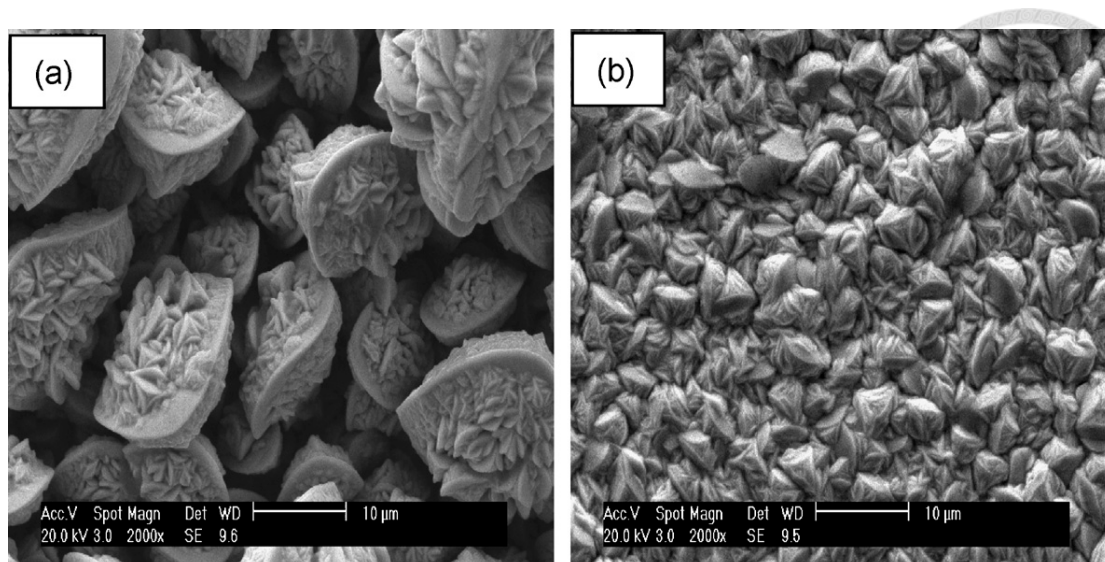


圖 2.28 三元 n-type 鍍層於(a)不鏽鋼底材與(b)金底材上電鍍之表面形貌[36]

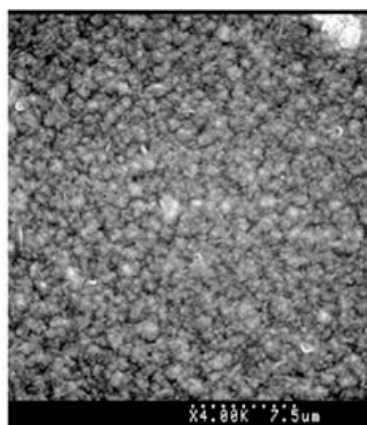


圖 2.29 於不銹鋼底材上之較緻密表面形貌[38]

2.6.3 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 之熱電性質

一般而言，引入奈米結構可有效增加聲子散射[39-40]，若是晶粒仍保有優選方位，則可維持功率因子[41]，有效提升 ZT 值。在塊材領域中，X. Yan 等人[42]於 2010 年在熱壓法燒結後，於氮氣保護氣氛下施加機械應力，使晶粒保有優選方位，但也因此造成些許晶粒成長，最終將塊材 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 之 ZT 值由 0.85 提升至 1.04，但過程中需施加機械應力，所以不一定能適用於大部分熱電材料。而厚膜領域中，電鍍製程有機會同時兼顧降低晶粒大小及維持優選方位。但利用電

鍍製程製備之厚膜，因為需使用導電底材，所以熱電性質量測會較為困難，以下為不同文獻中性質量測結果(如表 2.2 所示)。其中文獻[32]電鍍鍍層膜厚雖達 200 μm ，但其表面形貌粗糙且結構鬆散，如圖 2.30 所示，內文中亦提及肉眼觀察表面為灰色，並非呈現金屬光澤。

表 2.2 文獻三元 n-type 熱電性質比較(*表示沒翻模)

底材	金	金	金	銅	金	鉬
膜厚(μm)	20	200	5	6	36.68	10
Resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{m}$)	67	---	50	38.58	84.6	---
Mobility(cm^2/Vs)	5.23	---	---	10.8	---	---
Carrier Conc. ($10^{20}/\text{cm}^3$)	3.8	---	---	4.5	---	---
Seebeck Coeff. ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-93.6	-80	-40	-70	-45.58	-10~55
Power Factor ($\mu\text{W}/\text{mK}^2$)	130	---	32	127	27	---
Ref.	[46]	[32]	[47]	[38]	[37]*	[35]

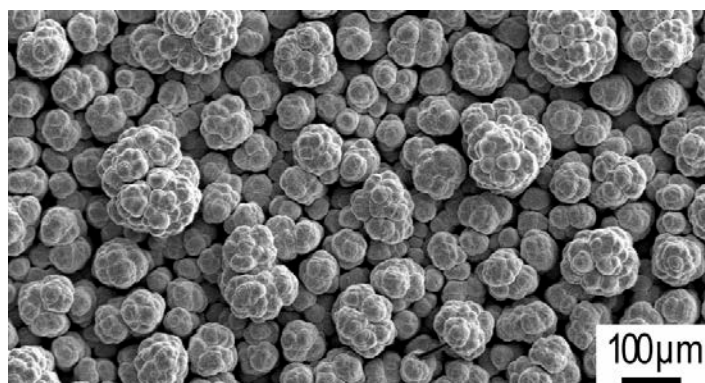


圖 2.30 文獻中鍍層形貌[32]



2.7 熱電元件

在相同面積下，相較於塊材，微機電元件能容納更多 p-n 對，一般來說，p-n 對在電路上必須串聯，以增加電壓差，而在熱流上則必須是並聯(如圖 2.31 所示)，以達成較高之輸出功率。而微型化效應對單位面積冷卻功率之影響如圖 2.32 所示。微機電元件因此具有以下優勢：可乘載高熱流，反應時間短，產生較高電壓差[15]。可透過濺鍍、蒸鍍、電鍍等方式製作 MEMS 元件，其中電鍍具有以下優勢，不需真空製程、成膜速率高、成本較低等等。利用電鍍將熱電材料整合於微機電元件的關鍵技術為提升絕緣基板之熱傳係數、降低導電層與熱電材料之間的接觸電阻，以及提升熱電鍍層之 ZT 值且鍍層厚度至少需達數 10 μm[15]。熱電致冷裝置之最佳冷卻功率可表示為[43]：

$$Q_{cold}^{max} = \frac{A}{l} \left[\frac{1}{2} \frac{S_{pn}^2 T_{cold}^2}{\rho_{pn}} - \lambda_{pn} (T_{hot} - T_{cold}) \right] \dots\dots\dots \text{式 2.20}$$

其中 Q_{cold}^{max} 代表最佳冷卻功率； S_{pn} 代表 Seebeck 係數； T_{cold} 代表冷端溫度， T_{hot} 代表熱端溫度； λ_{pn} 代表導熱係數； ρ_{pn} 代表電阻率； A 代表截面面積； l 代表熱電鍍層厚度。

於 1998 年，噴射推進實驗室(Jet Propulsion Laboratory, JPL)的 Fleurial 等人[15]首先利用電鍍搭配 MEMS 製程製備熱電元件，於實驗中能獲得 10~50μm 之 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.95}\text{Se}_{0.05}$ 及 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 之熱電鍍層。

Fleurial 等人雖成功在元件上製備 p 型與 n 型的熱電對，但並未提供詳細元件性質[43]。Kim 等人於 2012 年利用 flip chip bonding 將 p 型 Sb-Te 鍍層及 n 型 Bi-Te 鍍層接合，成功製備開孔直徑為 100μm、鍍層厚度為 20μm 之熱電元件。但鍍層表面粗糙度隨著鍍層厚度增加而上升。當厚度達到 20μm，表面粗糙度太大，對 flip chip bonding 造成影響。接合前，測得 p 型 Sb-Te 鍍層及 n 型 Bi-Te 鍍層之 Seebeck 係數分別為 454.4 μV/K 及 -54.5 μV/K，根據以上性質，在此結構下元件整體 Seebeck 係數理論上為 545 μV/K，但實際量測卻只有 54.4 μV/K。推測

可能原因有二，其一，上下矽基板以及各個 bonding 介面熱阻太大，造成實際於產生在熱電材料的溫度梯度低於量測值；其二，因為在介面處產生高接觸阻抗，導致元件總阻抗過高[44]。Homma 等人於 2015 年增加元件上電極面積，實驗結果顯示，元件輸出最大功率成功由 $0.2 \mu\text{W}$ 提升至 $1 \mu\text{W}$ [45]。

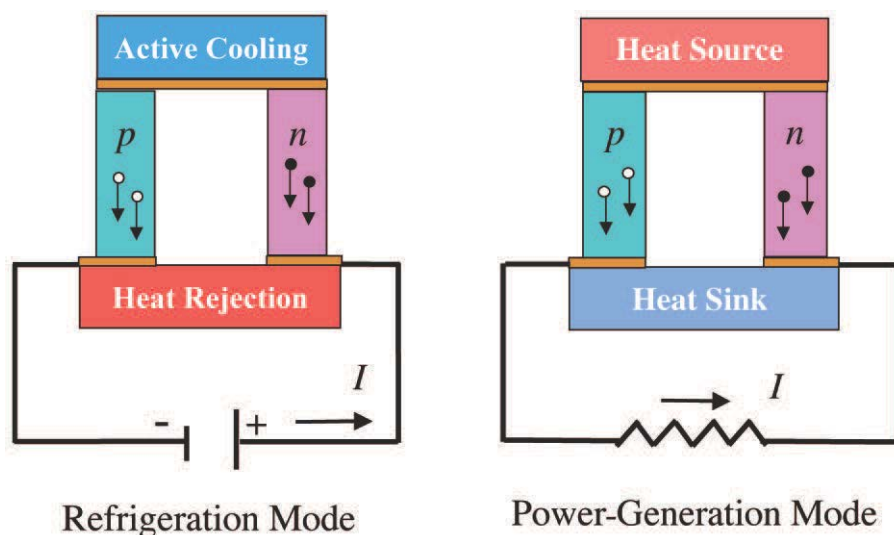


圖 2.31 熱電元件示意圖[48]

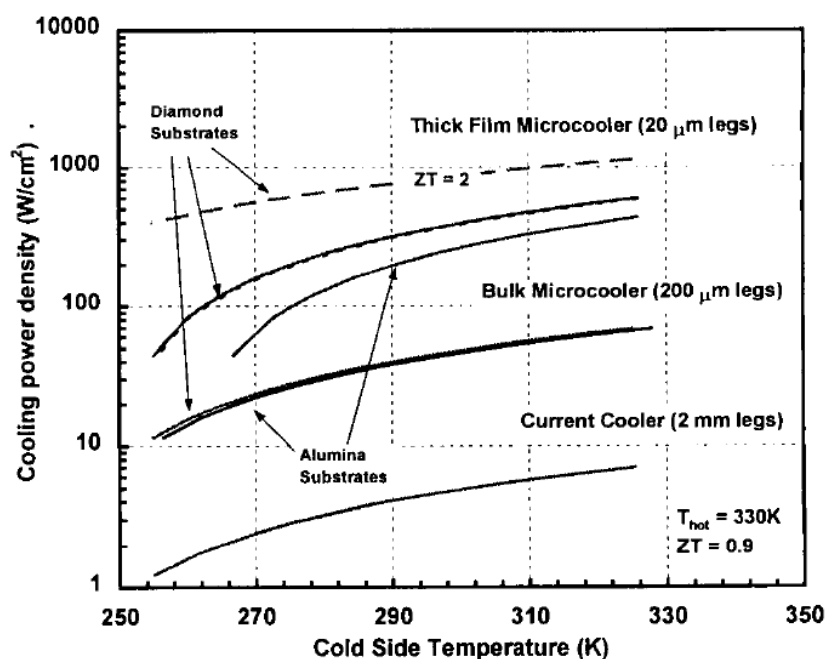


圖 2.32 微型化效應對單位面積冷卻功率之影響[43]

第 3 章 實驗方法



3.1 實驗流程

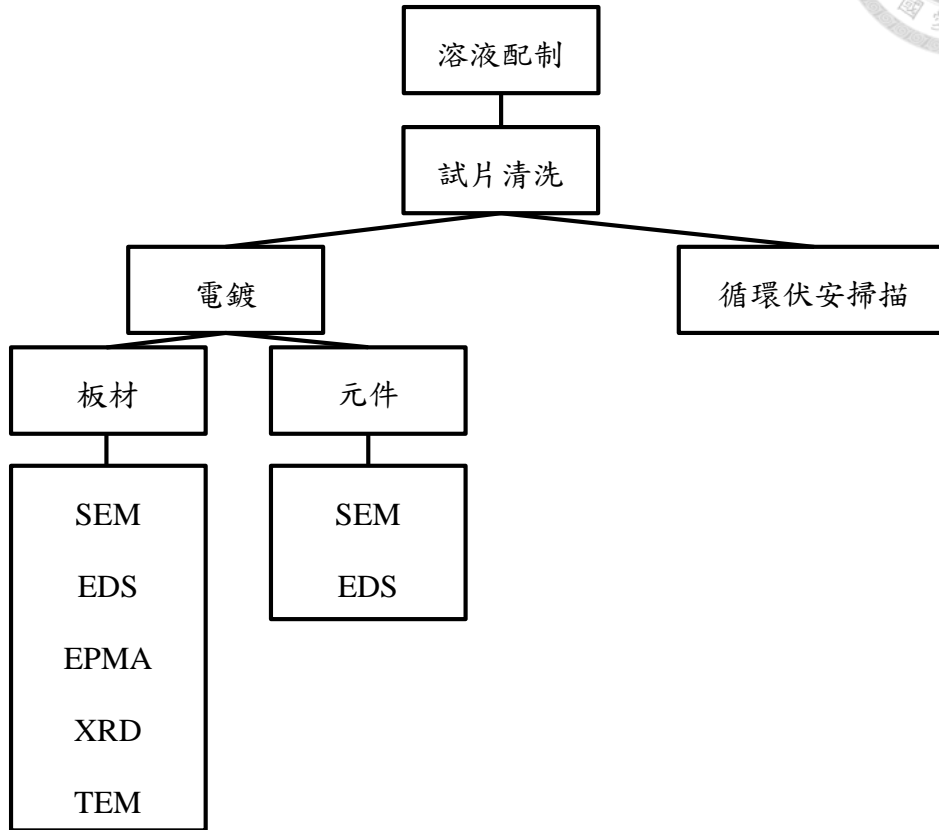


圖 3.1 實驗流程圖

3.2 溶液配製

本研究溶液配方含有 Bi^{III} 、 Te^{IV} 、 Se^{IV} 及 HCl ，離子來源分別為 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 SeO_2 及 HCl ，其中 SeO_2 易潮解為 H_2SeO_3 ，使用前必須將 H_2SeO_3 加熱烘乾直到轉變為白色粉末狀。製備步驟如下：(1)吸取 35 wt% 鹽酸，(2)將氧化物倒入鹽酸中並以磁石攪拌子攪拌，因氯離子之錯合效應產生 TeCl_6^{2-} ，氧化物完全溶解後，呈現澄清黃色液體(3)加入去離子水稀釋至配方比例，此時溶液應為澄清透明，且無懸浮或沈澱顆粒。硝酸系統下，則是溶液中含有 Bi^{III} 、 Te^{IV} 、 Se^{IV} 及 HNO_3 ，製備過程與鹽酸系統相同，唯獨步驟(2)中，溶液是由混濁乳白色液體轉為透明澄清液體。



3.3 電化學

3.3.1 電鍍製程

本研究電化學實驗均於三極系統下使用恆電位儀(Princeton Applied Research, Parstat 4000)操作，輔助電極為白金片，參考電極為飽和甘汞電極(saturated calomel electrode, SCE)。工作電極共兩種，分別為板材及微機電元件，板材為鍍鉻金之矽晶片；微機電元件則是鍍鎳金玻璃基板，並有光阻定義電鍍區域。實驗中所設定及測量之電位皆相對於飽和甘汞電極。板材電鍍前皆進行丙酮清洗與酸鹼洗，清洗間會以去離子水沖洗，電鍍過程均使用恆溫水槽控制溫度於 25°C。對於微機電元件，光阻無法抵抗丙酮及氫氧化鈉清洗，因此僅以鹽酸浸泡 15 秒，並以去離子水沖洗。不同系統的鍍液組成整理於表 3.1。

表 3.1 鍍液成分

	Bi ^{III}	Te ^{IV}	Se ^{IV}	HCl
	(mM)	(mM)	(mM)	(M)
S1 二元板材	11	14	---	0.35
S2 三元板材及元件	11	12.5	2	0.35
S3 三元元件	11	11	2	0.35
S4 三元元件	11	8.7	2	0.35
S5 三元元件	11	7	2	0.35
S6 三元元件	11	8.7	1.5	0.35
S7 改良後三元元件	11	8.7	1	0.35

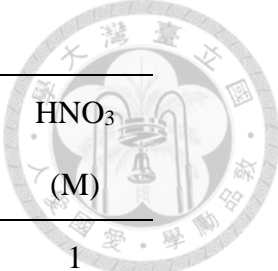
3.3.2 循環伏安掃描

循環伏安掃描使用之電化學架設及槽體與電鍍製程相同，本研究針對三元系統進行掃描，詳細鍍液配方整理於表 3.2 及表 3.3。掃描起使電位為開路電位，接著向陰極至一定電位後，向陽極回掃，最後回到起使電位即完成掃描。本研究所有掃描之掃描速率均為 10mV/s。最後透過峰值比對以及 EDS 確認成分，藉此標定出不同還原峰之產物。

表 3.2 鹽酸系統循環伏安掃描溶液配方

	Bi ^{III}	Te ^{IV}	Se ^{IV}	HCl
	(mM)	(mM)	(mM)	(M)
C1 單元 Te 掃描	---	12.5	---	0.35
C2 單元 Te 掃描	---	12.5	---	1
C3 單元 Bi 掃描	11	---	---	1
C4 單元 Se 掃描	---	---	2	0.35
C5 單元 Se 掃描	---	---	2	1
C6 二元 TeSe 掃描	---	12.5	2	0.35
C7 二元 TeSe 掃描	---	12.5	2	1
C8 二元 BiTe 掃描	11	12.5	---	0.35
C9 二元 BiTe 掃描	11	12.5	---	1
C10 三元 BiTeSe 掃描	11	12.5	2	0.35
C11 三元 BiTeSe 掃描	11	12.5	2	1

表 3.3 硝酸系統循環伏安掃描溶液配方



	Bi ^{III} (mM)	Te ^{IV} (mM)	Se ^{IV} (mM)	HNO ₃ (M)
N1 單元 Bi 掃描	11	---	---	1
N2 單元 Te 掃描	---	12.5	---	1
N3 單元 Se 掃描	---	---	2	1
N4 二元 BiTe 掃描	11	12.5	---	1
N5 二元 BiSe 掃描	11	---	2	1
N6 二元 TeSe 掃描	---	12.5	2	1
N7 三元 BiTeSe 掃描	11	12.5	2	1

3.4 微結構及成分分析

3.4.1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)利用收集二次電子獲取表面形貌之資訊；利用背向散射電子獲取原子序差之資訊。本實驗使用儀器為加熱式掃描電子顯微鏡(JEOL, JSM 6510)。

本研究之影像，包括表面形貌及橫截面形貌。SEM 試片製備方法分別如下：欲拍攝表面形貌，則以去離子水沖洗並以壓縮空氣吹乾後即可；而橫截面試樣則需於電鍍完成後，以鑽石刀片將試樣破斷，並以酒精沖洗；對於附著性較差且又需拍攝橫截面之試樣，則需以冷鑲埋樹脂(epoxy resin)進行鑲埋，再進行研磨、拋光，最後濺鍍白金。

3.4.2 能量散佈光譜儀

本研究以加載在 SEM 上之能量散佈光譜儀(energy-dispersive X-ray

spectroscopy, EDS)進行半定量元素分析。透過電子束激發試樣原子內部電子，當外層電子回填時，會放出特定能量之 X-ray，偵測此特徵 X-ray 之能量，即可分析出材料相對應之元素。但因電子束能打入試樣的深度為數 μm ，因此會產生水滴狀之 excitation volume，導致空間、能量解析度受到限制。

3.4.3 電子探測微分析儀

電子探測微分析儀(electron probe X-ray microanalyzer, EPMA)使用電子束激發試樣產生特徵 X-ray，其搭載之波長散佈光譜儀(wavelength dispersive spectrometer, WDS)能利用單晶晶體將欲分析之特徵 X-ray 繞射於特定角度，並利用偵測器接收並分析。上述原理導致 EPMA 之化學組成分析結果比 EDS 精準。本研究使用電子探測微分析儀(JEOL JXA-8200)，進行定量分析。

3.4.4 X 射線繞射分析

X 射線繞射分析(X-Ray diffraction, XRD)主要利用單一波長 X-Ray 照射試片，X-Ray 與試片交互作用後，形成建設性干涉與破壞性干涉。其中晶面間距與入射波長會遵守布拉格定律(Bragg's law) $2d \sin \theta = n\lambda$ 。可藉由資料庫與實驗圖譜進行比對，進而獲得相組成、優選方向、結晶性等資訊。

本研究中使用高功率 X 光繞射分析儀(Rigaku TTRAX 3)進行實驗，靶材為銅，激發其 K_{α} X-Ray 作為光源，掃描範圍設定 5° 到 70° ，掃描速率為 $4^{\circ}/\text{min}$ ，並使用 Search-Match 軟體搭配 JCPDS2002 資料庫進行峰值比對。

利用 Scherrer equation 可估算晶粒尺寸，其公式如下：

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots \text{式 3.1}$$

其中 t 為晶粒尺寸， λ 為入射 X 光波長， B 為半高寬(弧度制)， θ 為 $1/2$ 峰值位置。需注意此公式有下列限制：

1. 此公式只能估算特定方向之晶粒尺寸，此特定方向為入射光向量減去反射光向量所獲得之向量方向。
2. 此公式不考慮機台設定所造成之半高寬。



3.4.5 穿透式電子顯微鏡

光學顯微鏡受到波長限制，因此解析度有限。電子具有波動性，其波長比光子小，因此能獲得較佳解析度。穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)主要利用電磁透鏡聚焦電子，衍伸出兩種主要成像模式。第一種為電子影像模式，利用穿透電子於影像平面成像，獲得影像資訊；第二種為電子繞射模式，利用繞射電子於背焦點平面成像，形成繞射點或繞射環(多晶)，獲得結晶資訊。

本研究中，以聚焦離子束(focused ion beam, FIB, FEI Helios 600i)製作 TEM 試片。先於試片表面鍍白金避免電荷累積，於 FIB 中鍍白金保護後，以離子束裁切出 TEM 試片。觀測時，使用 200kV 場發射穿透式電子顯微鏡(FEI Tecnai F20 G2)。

3.5 板材性質量測

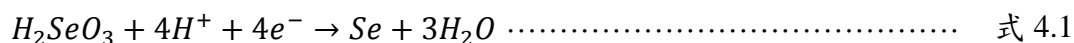
電鍍製程必須使用導電底材，因此須使用樹脂進行翻模，將鍍層脫離導電底材，避免量測到導電底材之導電率及 Seebeck 係數。詳細過程如下，電鍍完成後，使用樹脂進行冷鑲埋，放置一天待其固化後，研磨至厚度低於 3mm，再進行翻模以及脫模，並使用四點探針(MCP-T600)、霍爾效應量測系統(HL5500PC)、以及工研院自製熱電效率量測裝置，分別量測電阻率(resistivity)、載子遷移率(mobility)、載子濃度(carrier concentration)及 Seebeck 係數。

第 4 章 結果與討論

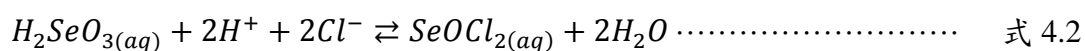


4.1 循環伏安掃描

為確定電位操作區間，在進行電鍍前，分別使用表 3.2 及表 3.3 之鍍液進行循環伏安掃描。首先分別進行單成分 Bi^{III} 、 Te^{IV} 、 Se^{IV} 溶液還原行為觀察，圖 4.1 為鉍離子在不同種類酸中循環伏安掃描結果，在鹽酸系統中，因氯離子具有錯合效應，因此還原峰值電位較硝酸系統為負[27]。圖 4.2 為碲離子循環伏安掃描結果。同濃度下，鹽酸系統之還原峰值電位較硝酸系統提前，是因為氯離子與碲離子錯合形成 TeCl_6^- ，形成離子橋(ion bridge)，促進還原反應發生；而降低鹽酸濃度則使還原峰值電位向負偏移[27]。圖 4.3 及圖 4.4 分別為 Se^{IV} 在不同種類酸中及在不同濃度鹽酸中環伏安掃描結果。 Se^{IV} 還原反應方程式如下

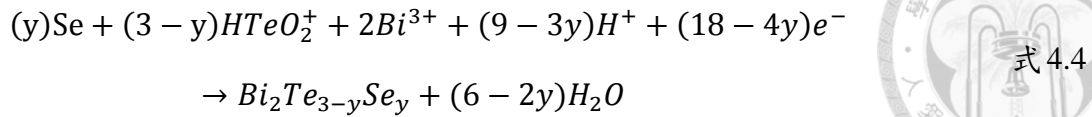
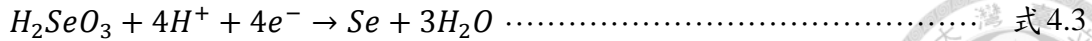


硝酸系統之還原峰值較鹽酸系統提前約 10 mV，推測可能原因為碲離子在鹽酸環境中會產生下列反應[50]：



造成碲離子較難被還原，但文獻中實驗設計鹽酸濃度為 7.1 M 到 12.2 M 測得反應常數 $K = \frac{[\text{SeOCl}_2]a_w^2}{[\text{H}_2\text{SeO}_3]a_{\text{HCl}}^2} = 3.2 \times 10^{-6}$ ，與本實驗之鹽酸濃度有相大的差異，因此兩還原峰差異的成因仍有待進一步研究。降低鹽酸濃度發現還原峰往正方向偏移。在陽極掃描區間並未觀察到氧化峰，顯示 Se^{IV} 還原之不可逆性，結果與文獻相符[51]。

圖 4.5 為三元 BiTeSe 循環伏安掃描結果，其結果較為複雜，需要單元及二元鍍液掃描結果輔助判斷。圖 4.6 為鍍液在 1 M 硝酸中的循環伏安陰極部分綜合比較結果，因多條曲線重疊，故只針對三元的還原峰值標示，其餘則類推，相對應還原峰值統整於表 4.1，結果與文獻相符[37]，其中 peak1 及 peak2 分別為單元及三元的還原訊號，反應式子分別如下：



觀察二元 BiTe 還原峰與三元 BiTeSe 還原峰，可發現添加 Se^{IV} 離子使還原峰提前，表示發生 pure underpotential deposition，即 Kröger 提出的 Case2 還原行為。

三元鍍液在 0.35 M 鹽酸之掃描結果可透過圖 4.5 觀察到三個還原峰，其位置分別為-9、-122 與-280 mV，陽極部分則有四個氧化峰出現，位置分別為+168、+356、+424、+560 mV。單元、二元、三元鍍液之陰極掃描結果統整於圖 4.7，相對應還原峰值統整於表 4.2；並且使用三元鍍液於峰值電位及偏離峰值電位下進行定電位電鍍 20 分鐘，成分分析統整於表 4.3，三元鍍液的三個峰值分別以粗體表示，富含鉍及富含碲的成分分析結果亦以粗體表示。三元部分，首先 peak3 因為和純 Te 之還原峰值接近，且由 EDS 分析成分富含 Te，因此為 Te 的還原訊號；接著，peak2 和 BiTe 之 peak2 接近，配合 EDS 分析結果，推斷此為 Bi 的還原訊號；最後，peak1 為 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 之還原訊號。觀察二元 BiTe 還原峰與三元 BiTeSe 還原峰，可發現添加 Se^{IV} 離子使還原峰提前，表示發生 pure underpotential deposition。

CV 掃描過程中，在一開始沉積時，需要成核過電位驅動反應，造成初始掃描與回掃之曲線相交，形成一環(loop)，一般通稱為成核圈(nucleation loop) [49]。為了解三元鍍液在長時間電鍍後之還原行為，分別在金底材與電鍍一小時後之鍍層上進行循環伏安掃描，觀察成核圈大小變化。圖 4.8 及圖 4.9 分別為硝酸及鹽酸系統下之結果，兩種系統金底材之 CV 曲線都能觀察到成核圈形成。於硝酸系統下，電鍍一小時後 nucleation loop 面積明顯縮小；於鹽酸系統下，電鍍一小時後 nucleation loop 仍然存在，且面積幾乎相同。由此推測在鹽酸系統中，以定電位電鍍，晶粒成長到一定程度後，仍須重新進行成核反應，因此此系統之三元鍍層在長時間電鍍下仍能維持緻密結構，TEM 結構將於 4.2.2 節討論。

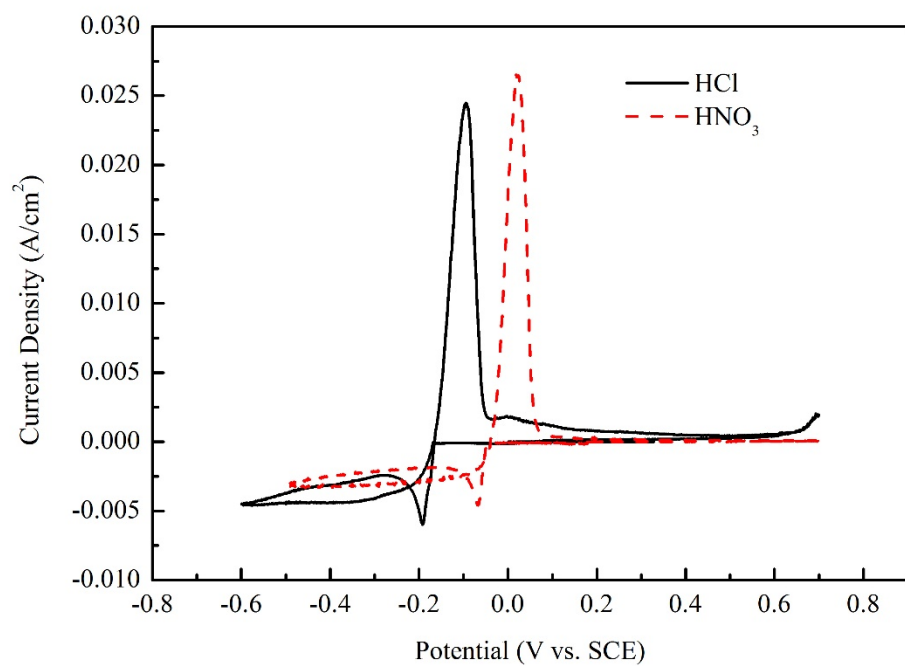


圖 4.1 鈹離子於不同種類酸中循環伏安掃描結果

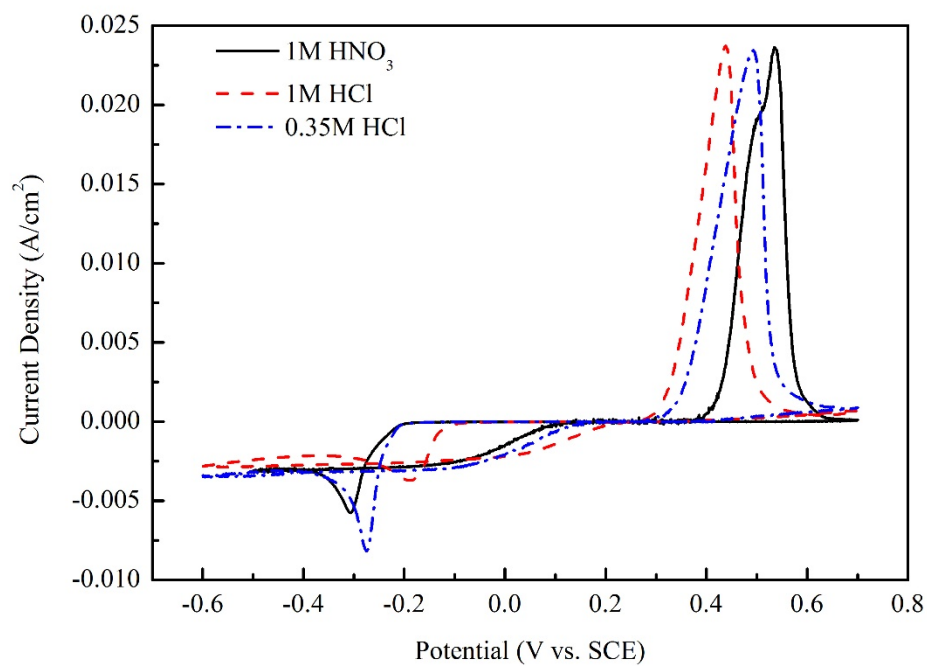


圖 4.2 碲離子於不同種類酸中循環伏安掃描結果

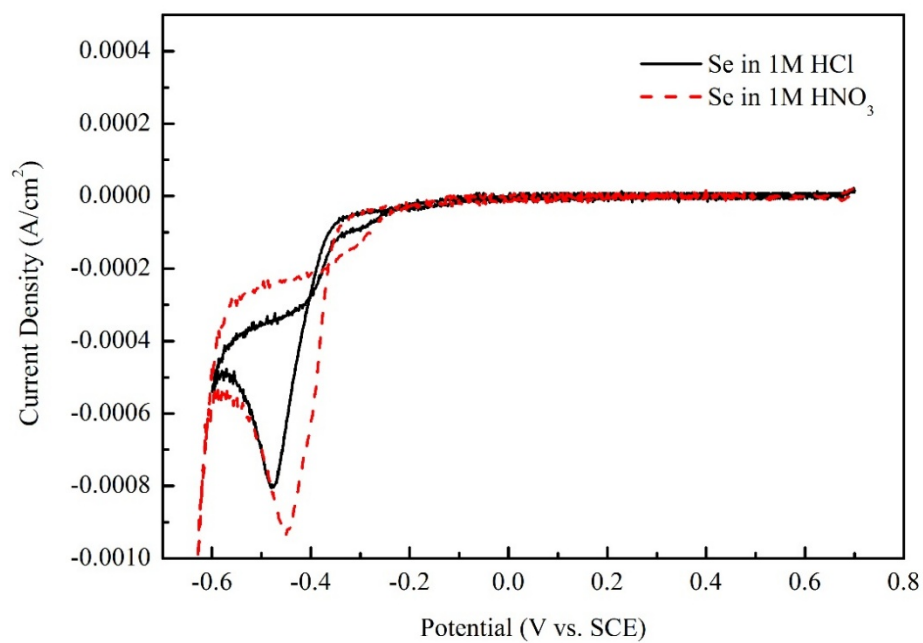


圖 4.3 硒離子於不同種類酸中循環伏安掃描結果

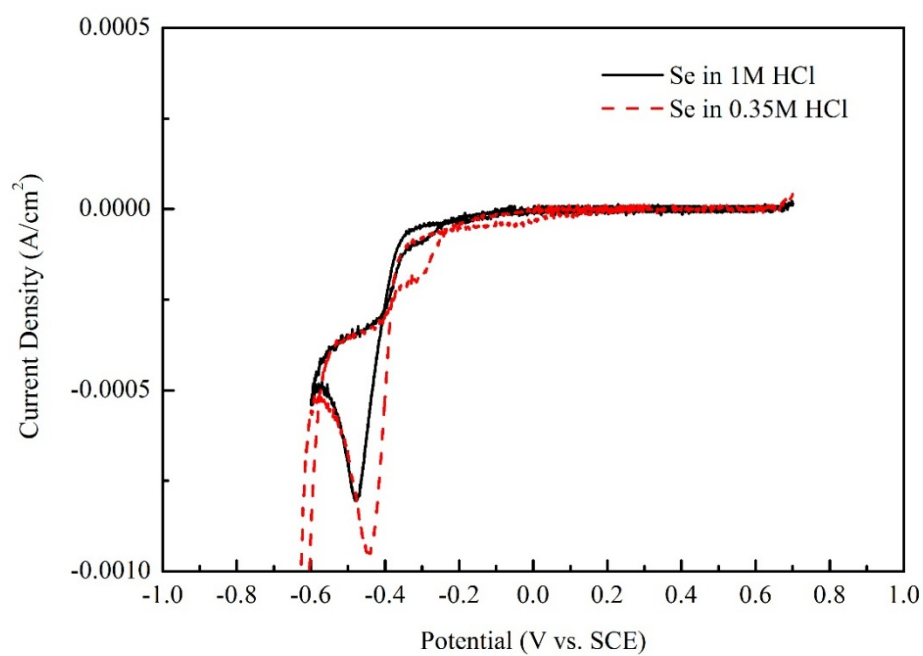


圖 4.4 硒離子於不同濃度鹽酸中循環伏安掃描結果

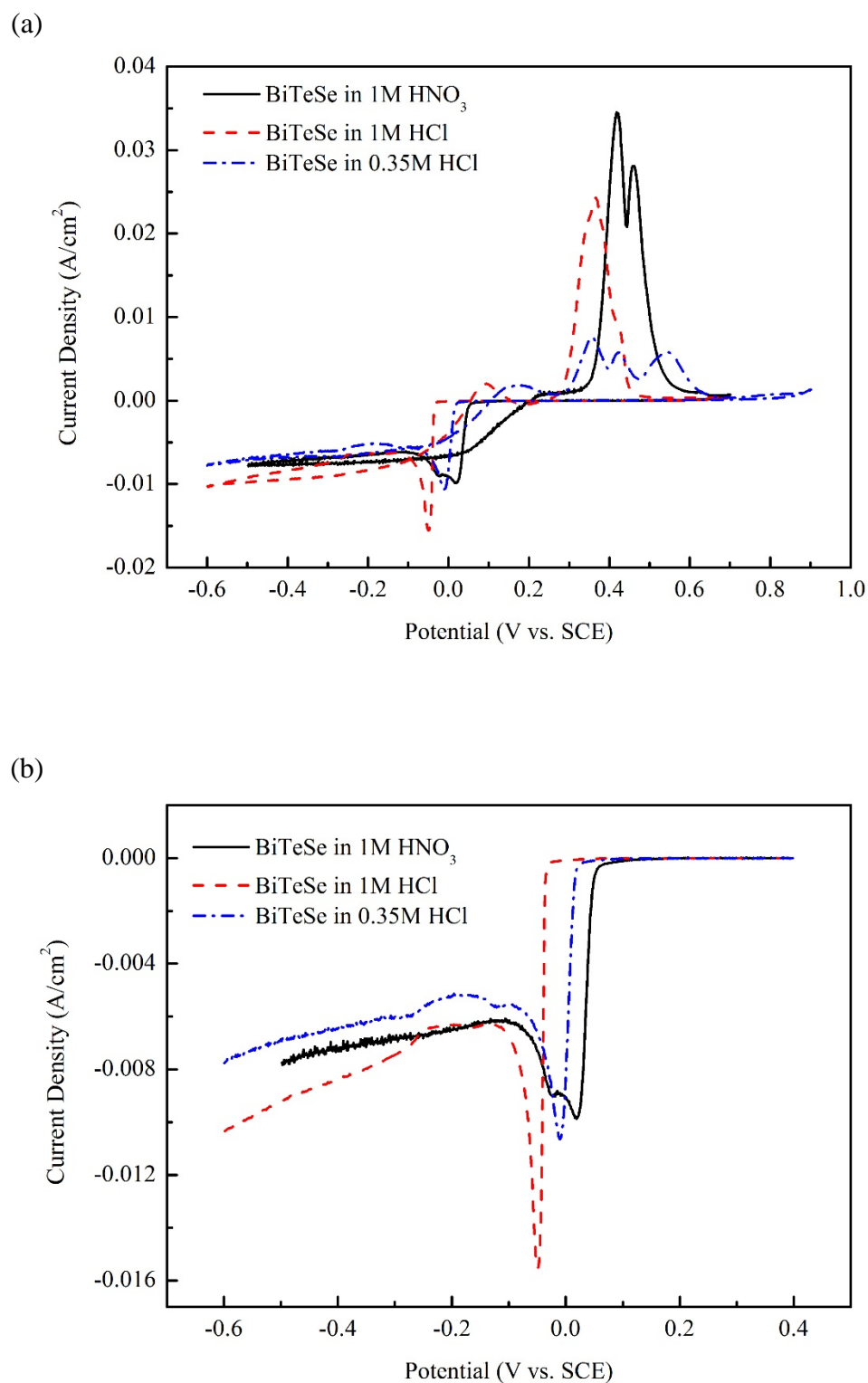


圖 4.5 三元 BiTeSe (a)循環伏安掃描結果(b)陰極部分

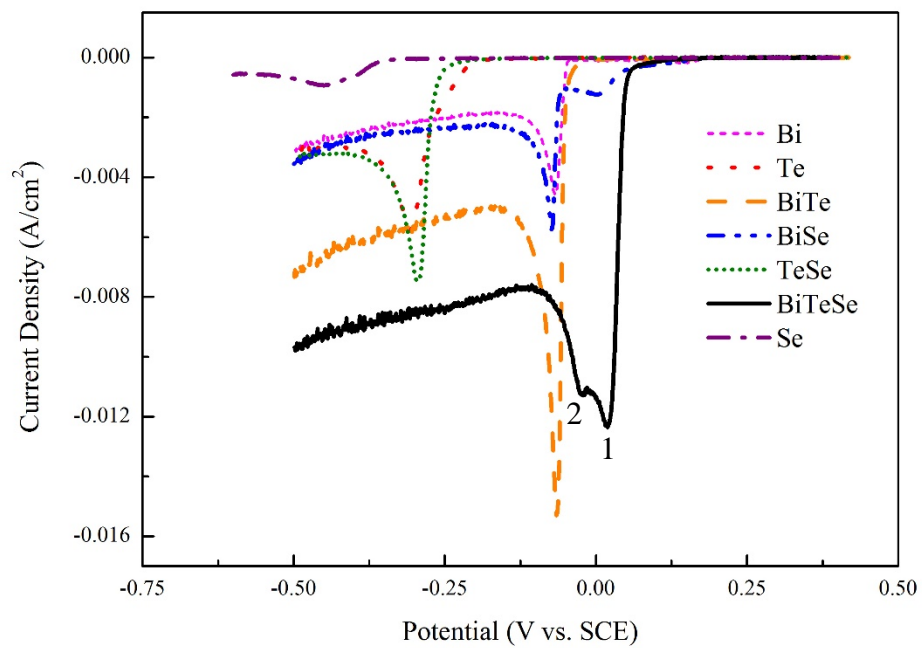


圖 4.6 鍍液在 1 M 硝酸中循環伏安陰極部分綜合比較

表 4.1 鍍液在 1 M 硝酸中循環伏安峰值統整

	Peak2 (mV)	Peak1 (mV)
Bi	-67	---
Te	-310	---
Se	-450	---
BiTe	-66	---
BiSe	-72	+1
TeSe	-296	---
BiTeSe	-24	+18

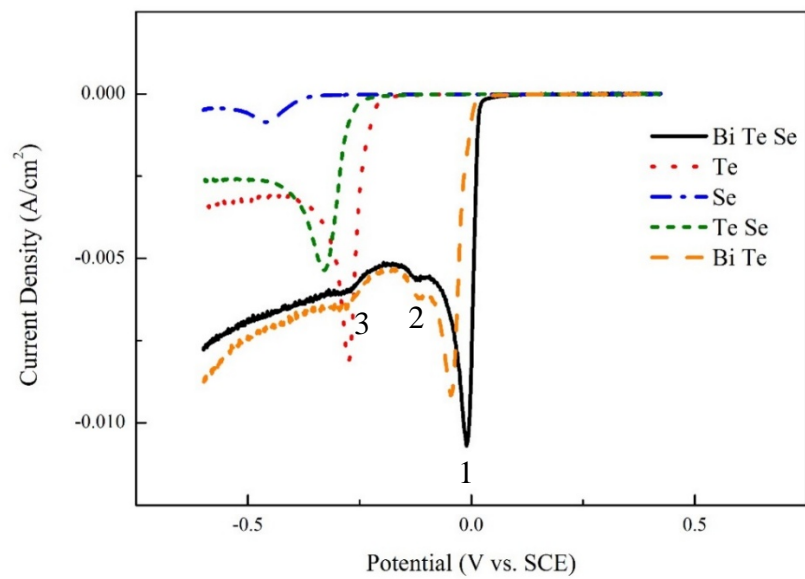


圖 4.7 鍍液在 0.35 M 鹽酸中循環伏安陰極部分綜合比較

表 4.2 鍍液在 0.35 M 鹽酸中循環伏安峰值統整

	Peak3 (mV)	Peak2 (mV)	Peak1 (mV)
BiTeSe	-280	-122	-9
BiTe	-290	-118	-46
Te	-275	---	---
Se	-460	---	---
TeSe	-328	---	---

表 4.3 三元鍍液於峰值及接近峰值電位下定電位電鍍 20 分鐘鍍層成分分析結果

電位(mV)	10	-9	-55	-93	-122	-175	-280	-360
Bi (at%)	33.3	34.9	38.8	41.7	41.4	45.2	24.3	30.7
Te (at%)	56.3	55.5	53.3	50.0	52.7	49.7	64.7	60.7
Se (at%)	10.4	9.7	7.9	8.3	5.9	4.8	11.0	8.6

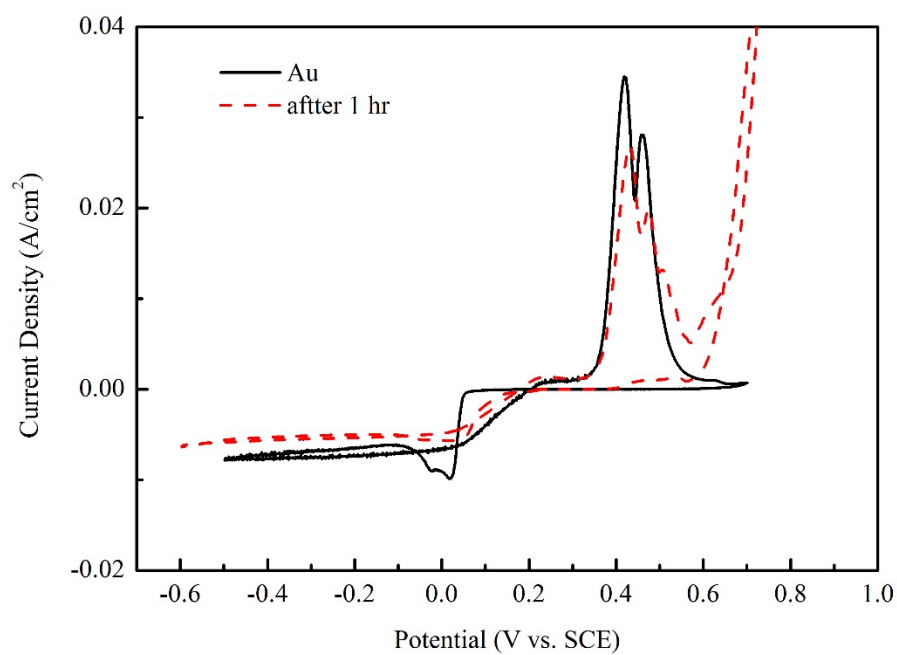


圖 4.8 金底材與三元鍍層底材於硝酸系統循環伏安掃描結果

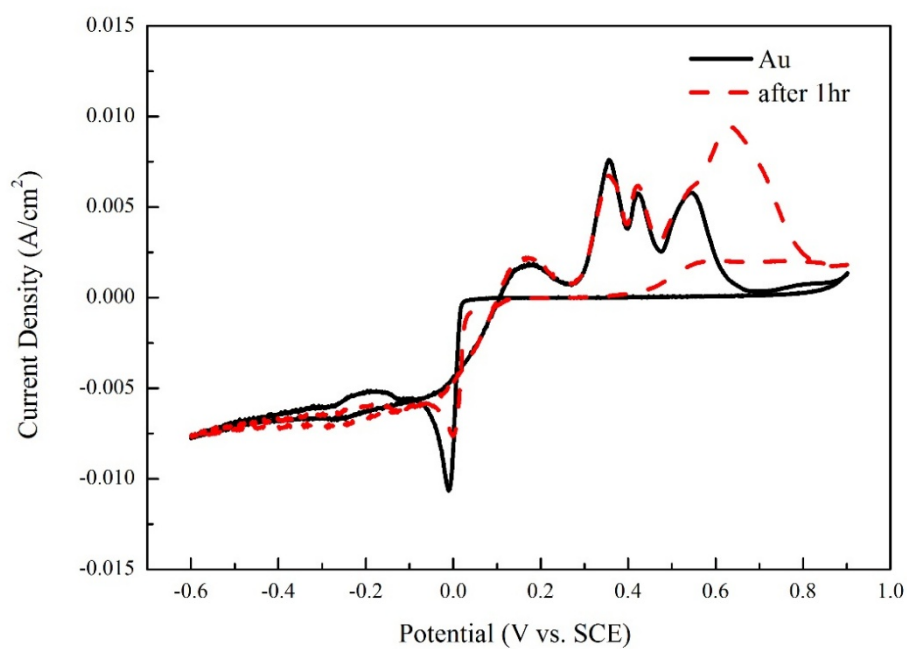


圖 4.9 金底材與三元鍍層底材於鹽酸系統循環伏安掃描結果



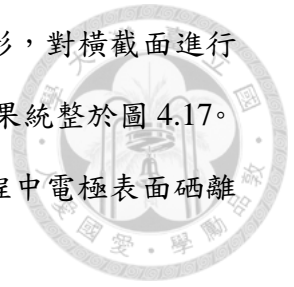
4.2 板材電鍍

4.2.1 電鍍參數(電位、時間、溫度)與鍍層之關係

根據先前研究二元鉍化碲系統[27]發現，使用鹽酸為溶劑能縮短鍍液配製時間，並製備大小為奈米等級之晶粒，酸的濃度不足時，無法有效將氧化物粉末溶解，但隨著酸的濃度增加，氫離子的析氫反應加劇，使鍍層結構逐漸變為粗糙鬆散，故選用 0.35 M 鹽酸為溶劑，固定溶液配比為 11 mM $\text{Bi}^{\text{III}+}$ 、12.5 mM $\text{Te}^{\text{IV}+}$ 、2 mM $\text{Se}^{\text{IV}+}$ ；根據三元溶液的循環伏安結果，調整電鍍電位由 0 mV 至 -200 mV，電鍍 15 分鐘，並利用恆溫水槽將溫度控制在 25°C，觀察表面形貌以及成分變化。圖 4.10 及圖 4.11 為不同電鍍電位鍍層形貌在 0 至 -40 mV 電位區間下，鍍層緻密且平坦，於 -60 mV 時鍍層開始出現球狀顆粒，在 -120 mV 至 -200 mV 電位區間，隨著電位降低，鍍層越鬆散且出現樹枝狀顆粒，原因為過電位增加，導致還原反應速率上升，且較負電位下析氫反應較為劇烈。EDS 成分分析結果統整於圖 4.12。在 -60 mV 至 -200 mV 電位區間下，鍍層成分比例與電位之間無明顯趨勢；在 0 mV 至 -40 mV 電位區間下，隨著過電位增加，Te 含量減少、Bi 含量增多、Se 含量增多。為兼顧鍍層緻密性與成分計量比，選擇電位為 -20 mV、溫度為 25°C 為後續厚膜製備之電位參數。

為達到厚膜標準，增加電鍍時間，進行表面形貌觀察及 EDS 元素分析。於 -20 mV 下定電位電鍍 3 小時，圖 4.14 為表面形貌與橫截面，獲得緻密且平坦，厚度達 27 μm 之鍍層，由 EDS 分析其成分配比為 $\text{Bi}_{1.88}\text{Te}_{2.80}\text{Se}_{0.32}$ ；為了解各元素隨鍍層厚度分佈情形，對橫截面進行 EPMA 成分分析線掃描，共進行 27 點，各點之間彼此等間距，結果統整於圖 4.15。各成分隨鍍層厚度變化量非常小，而鍍層成分之碲較理想劑量比稍高，鉍較理想劑量比稍低。於 -20 mV 下定電位電鍍六小時，圖 4.16 為表面形貌與橫截面，其表面球狀顆粒與電鍍三小時結果相比更為大顆且粗糙度較大，但整體仍維持非常緻密之結構，鍍層厚度達 43 μm 且

成分配比為 $\text{Bi}_{1.89}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.29}$ ；為了解各元素隨鍍層厚度分佈情形，對橫截面進行 EPMA 成分分析線掃描，共進行 43 點，各點之間彼此等間距，結果統整於圖 4.17。越接近鍍層表面的位置，硒含量略為變低，應為長時間電鍍過程中電極表面硒離子濃度消耗所造成。



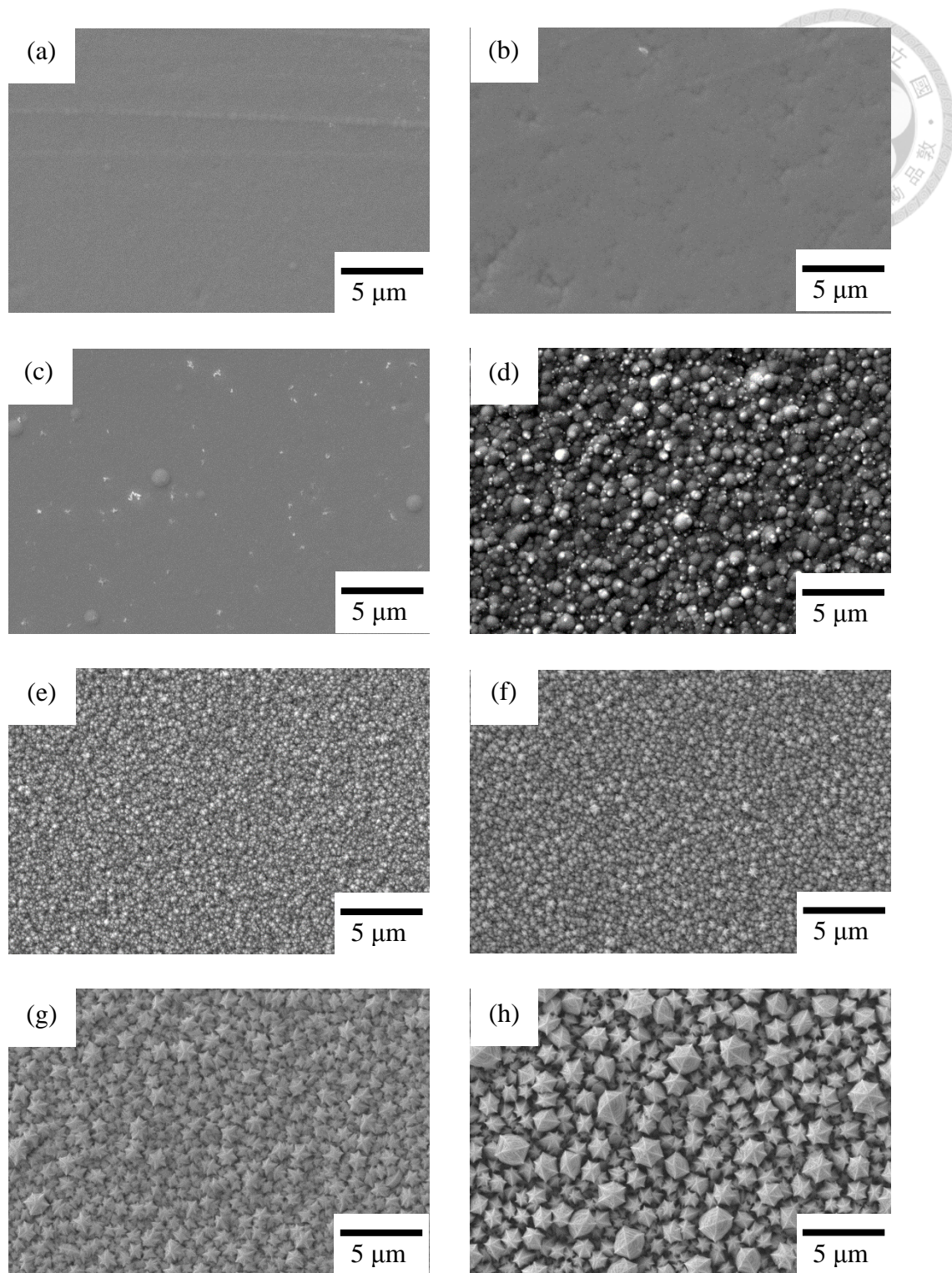


圖 4.10 不同電鍍電位鍍層形貌(a)0mV (b)-20 mV (c)-40 mV (d)-60 mV (e)-80 mV
(f)-100 mV (g)-120 mV (h)-140 mV

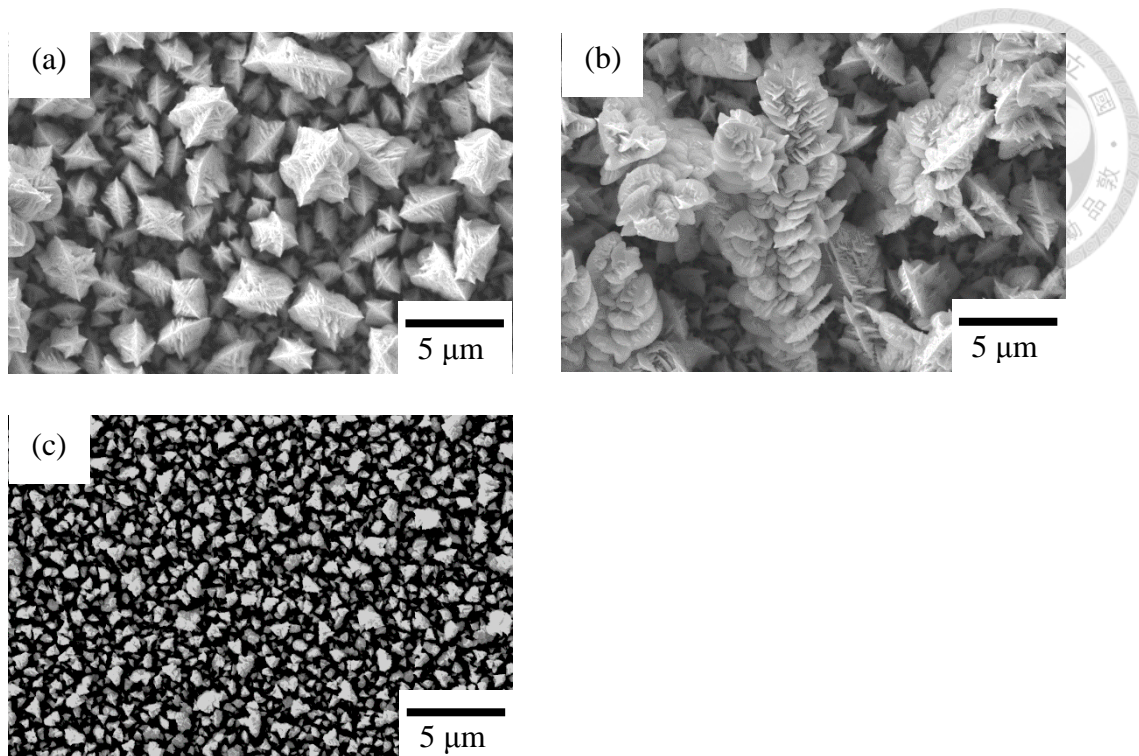


圖 4.11 不同電鍍電位鍍層形貌(a)-160 mV (b)-180 mV (c)-200 mV

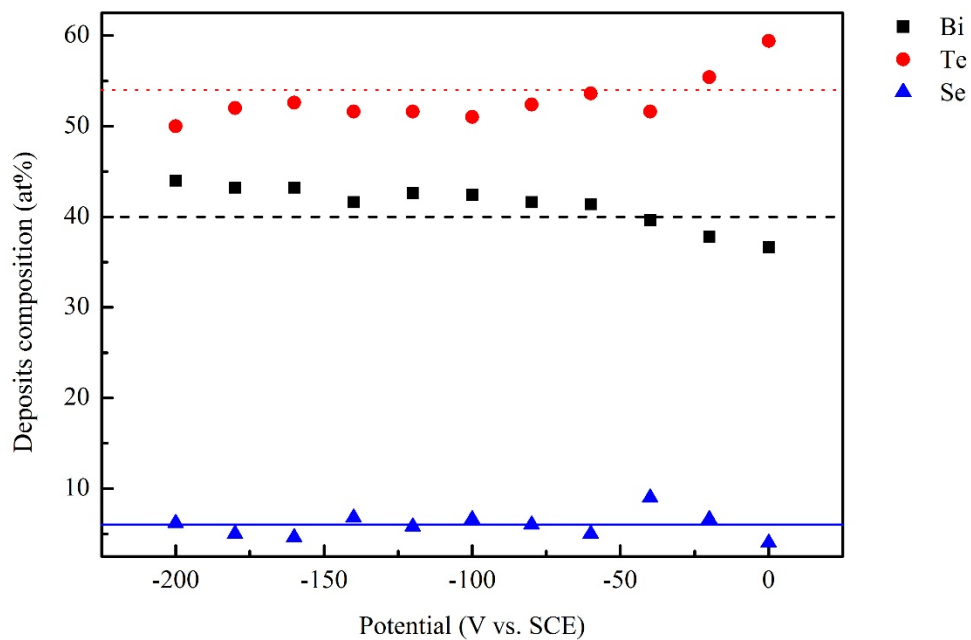


圖 4.12 於電鍍電位 0 mV 至 -200 mV 區間鍍層成分隨電位變化之關係

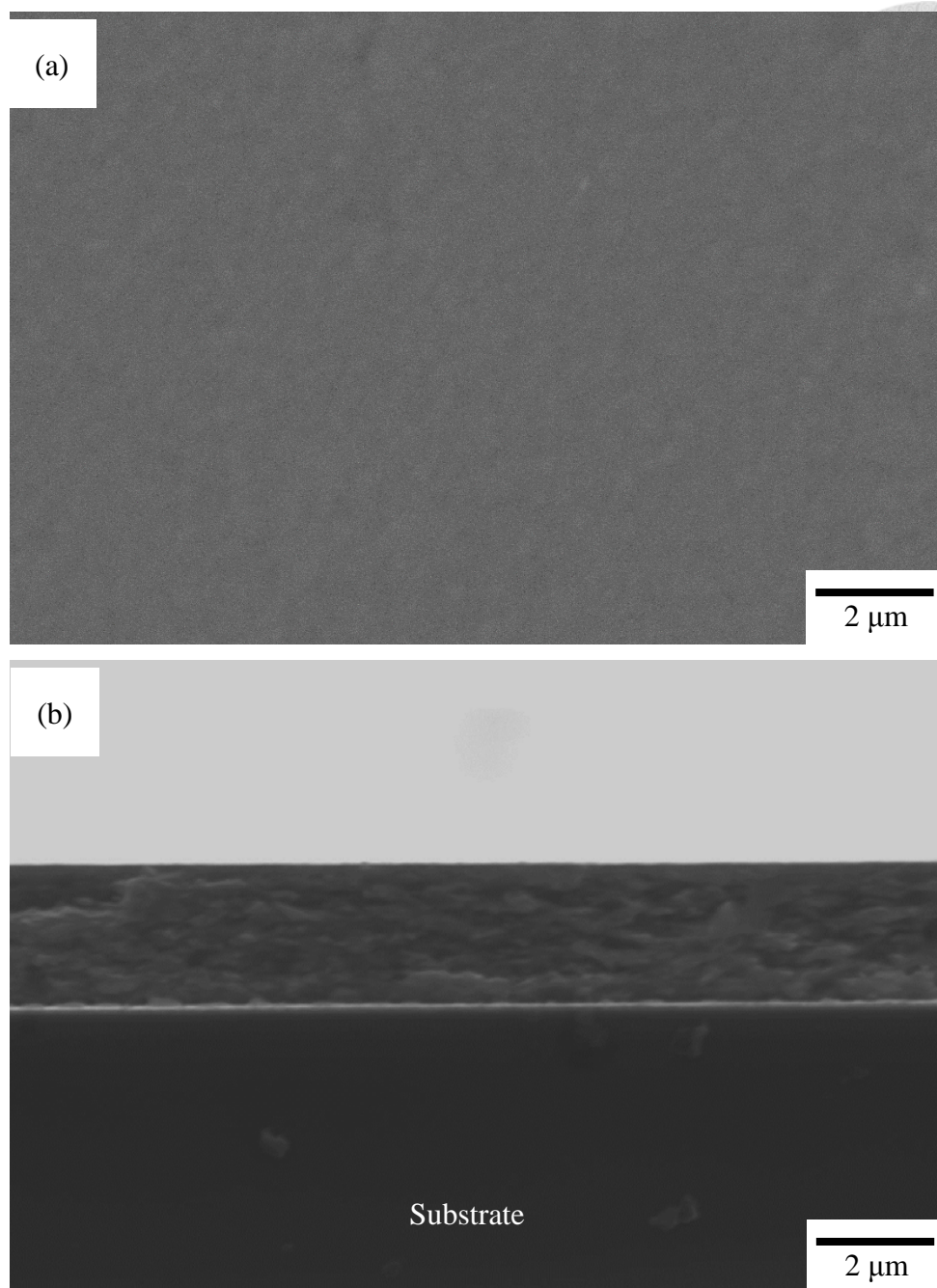


圖 4.13 三元鍍液於-20 mV 定電位電鍍 15 分鐘(a)表面形貌(b)橫截面

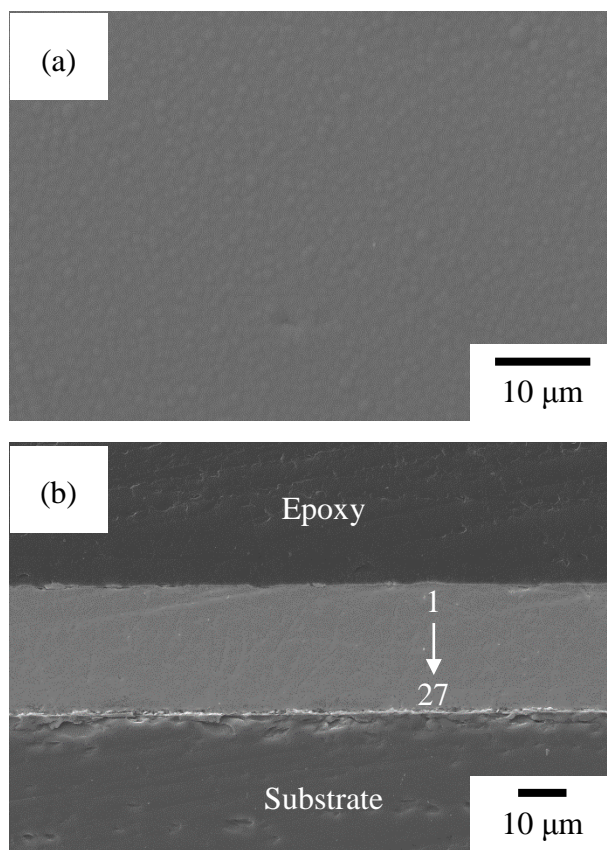


圖 4.14 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍三小時之(a)表面形貌與(b)橫截面形貌

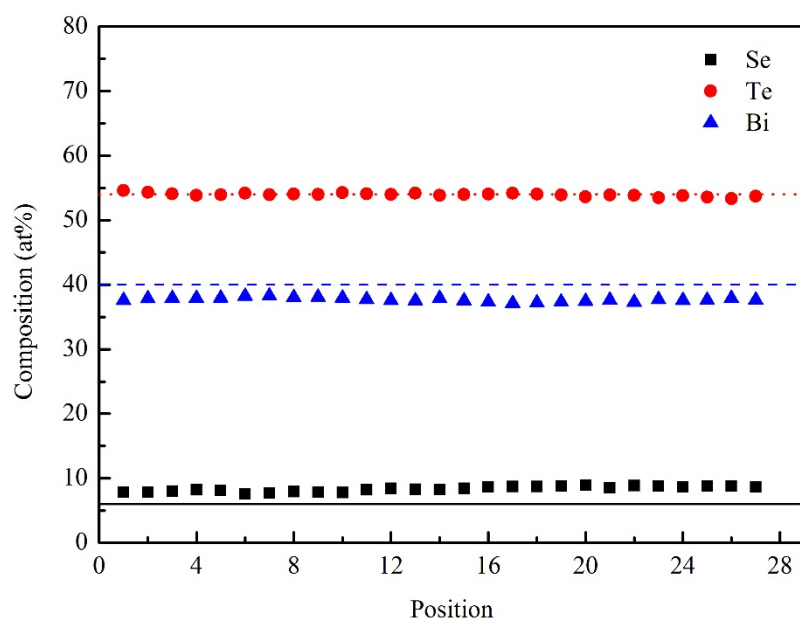


圖 4.15 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍三小時橫截面成分分析

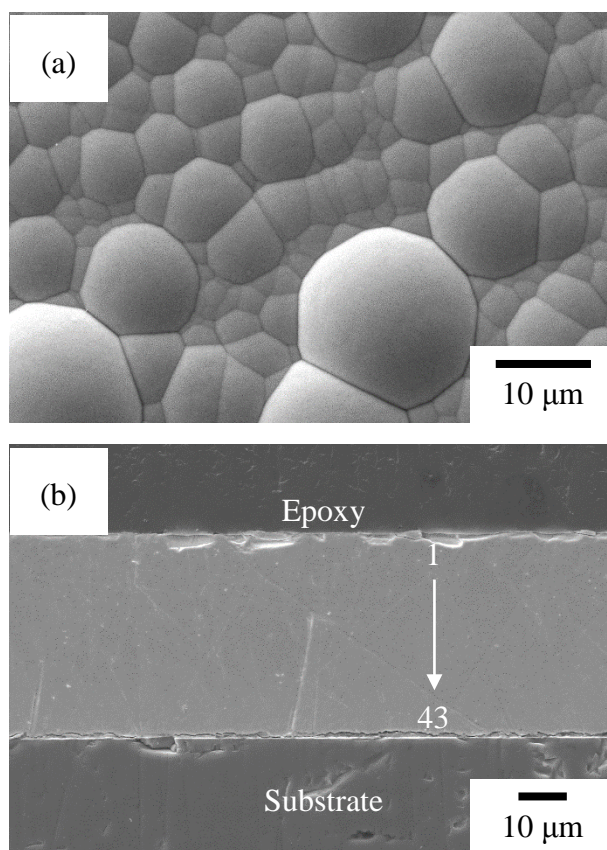


圖 4.16 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍六小時之(a)表面形貌與(b)橫截面形貌

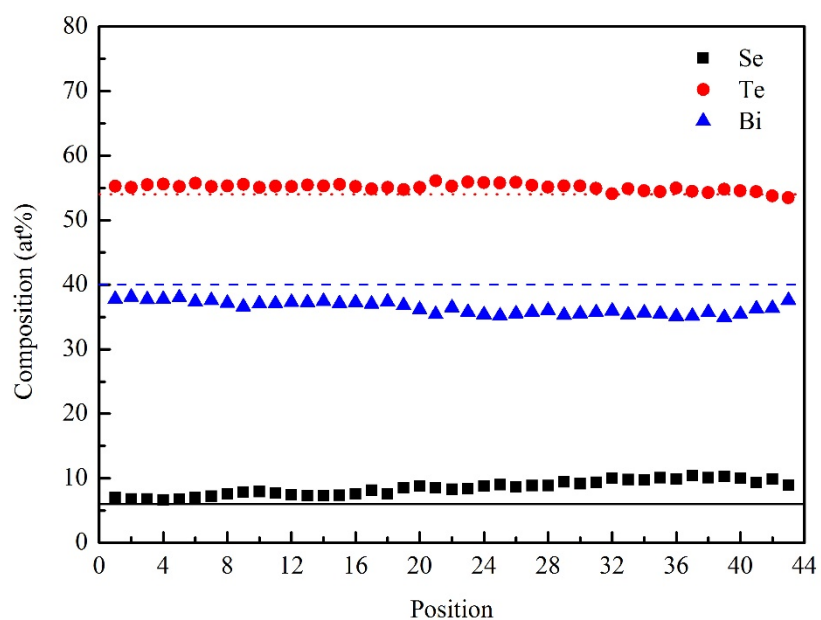


圖 4.17 三元鍍液於-20 mV 下定電位電鍍六小時橫截面成分分析

4.2.2 結晶性與晶粒觀察

為進一步確認鍍層結晶性，分別使用 S1 及 S2 電鍍配方於-20 mV 定電位電鍍 20 分鐘，獲得二元及三元鍍層。圖 4.18 與圖 4.19 分別為二元與三元鍍層 XRD 分析結果，並採用資料庫 JCPDS 15-863、51-643 及 50-954 進行比對；根據分析結果，三元鍍層並非單相，而是可能含有 Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 及 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ，並且鍍層可能有優選方向(preferred orientation)。由分析結果可看出，三元鍍層之半高寬比二元鍍層小，顯示三元鍍層之結晶性比二元系統好。利用 Scherrer equation (式 3.1)可分別算出三元鍍層晶粒大小大約為 16.3 nm 至 21.5 nm，二元晶粒大小約為 6.3 nm 至 9.5 nm。

先前研究利用鹽酸系統電鍍，獲得平坦光亮且緻密之二元鍍層，鍍層由奈米等級顆粒堆疊而成[27]。圖 4.20 及圖 4.21 為本研究使用 S2 鍍液於-20 mV 定電位電鍍 20 分鐘 TEM 橫截面形貌，晶粒以層狀堆疊的方式緻密堆疊，並非二元系統中呈現之奈米晶堆疊，且與一般電鍍系統下鍍層呈現柱狀晶結構有所不同；而 EDS 結果確認鍍層成分為 $\text{Bi}_{1.81}\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.39}$ 。

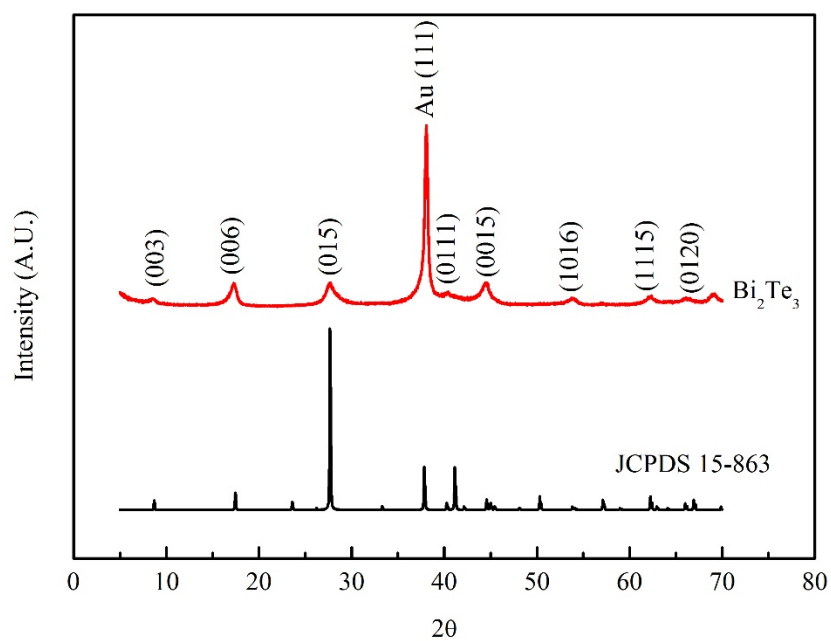


圖 4.18 二元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 XRD 結果

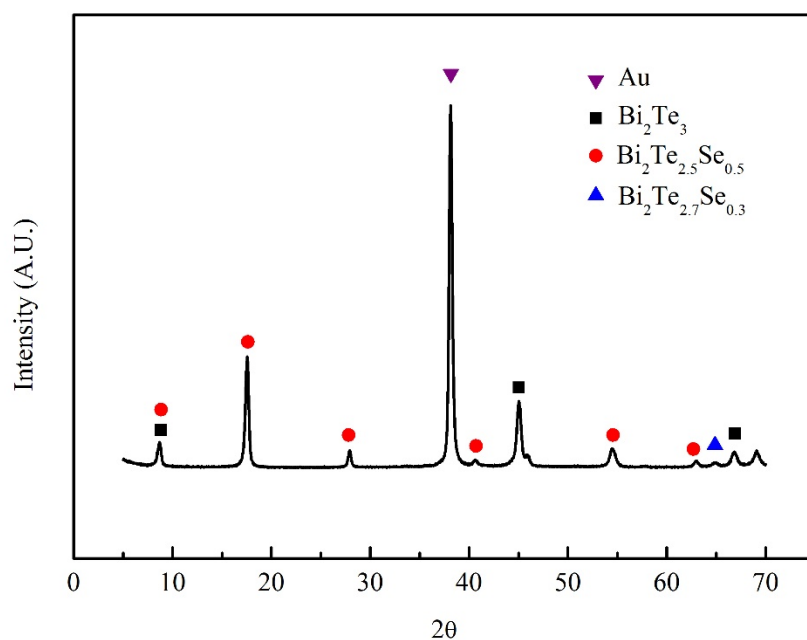


圖 4.19 三元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 XRD 結果

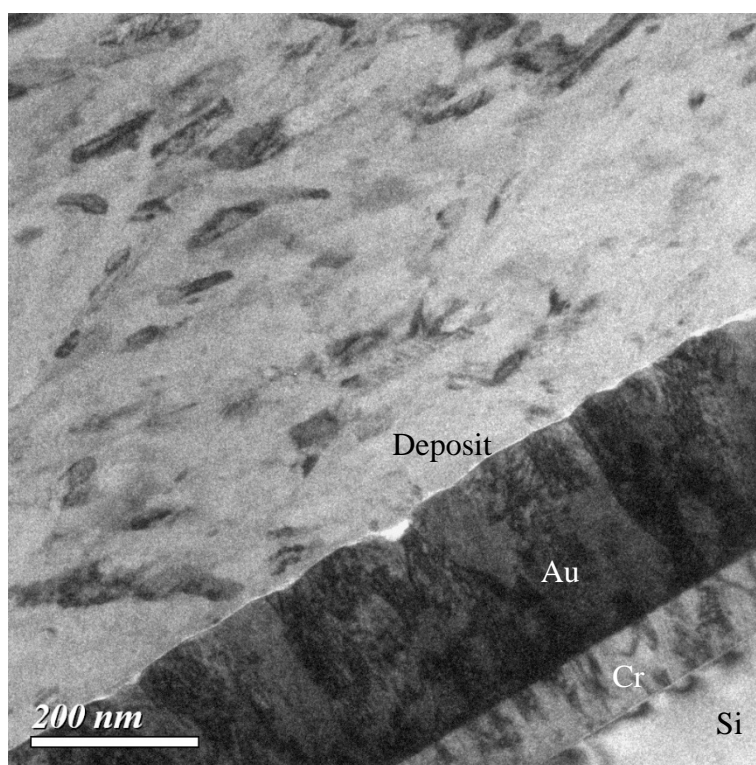


圖 4.20 三元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 20 分鐘 TEM 橫截面形貌

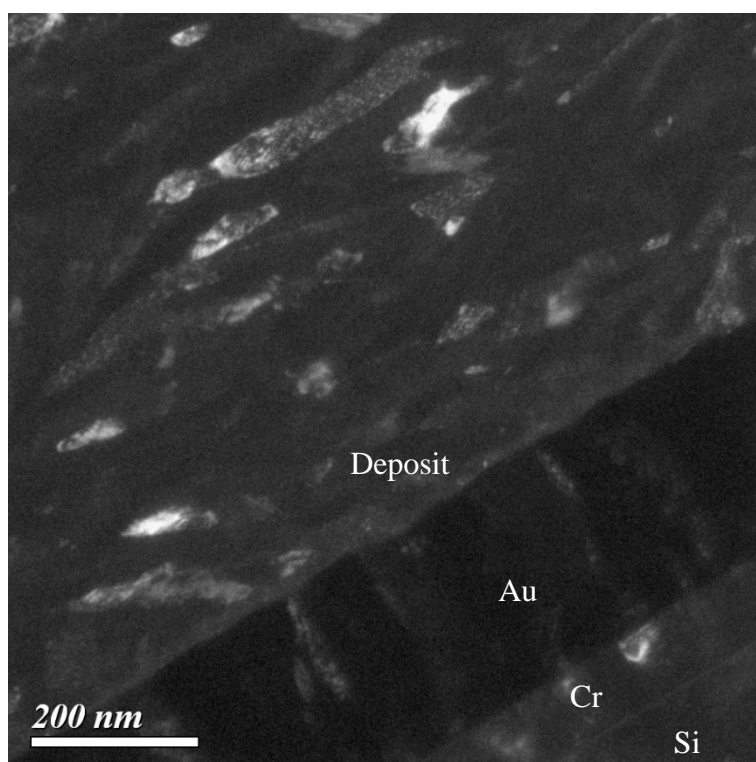


圖 4.21 三元鍍層於-20 mV 定電位電鍍 20 分鐘 TEM 橫截面暗場影像

4.3 性質量測

本研究之性質量測包括電阻率、載子遷移率、載子濃度及 Seebeck 係數。電阻量測方式中，因四點探針之量測結果變異性較霍爾效應量測系統小，因此採用四點探針量測之數據。

使用 S2 鍍液於-20 mV 定電位電鍍，控制鍍層厚度大約 25 μm ，且維持平坦緻密之結構，並進行性質量測。為了解粗糙形貌及鬆散鍍層結構對於熱電性質的影響，故於-140 mV 下定電位電鍍 1 小時，獲得粗糙且鬆散之鍍層，如圖 4.22 鍍層橫截面影像所示，厚度大約為 20 μm ，亦進行性質量測。

性質量測結果統整於表 4.4， a_1 、 a_2 、 a_3 三組數據存在變異性，推測原因為翻模過程於鍍層產生微裂紋，造成些許量測變異性；但既使有微裂紋存在，電阻率及載子遷移率仍優於文獻(表 2.2)，推測原因為鍍層結構緻密。載子濃度提升會造成載子遷移率及 Seebeck 係數下降，而其中表 4.4 之 a_3 顯示之載子濃度最接近 $10^{19}/(\text{cm}^3)$ ，且具有最佳之功率因子，與理論相符。而 Seebeck 係數和文獻相比卻較為不足，最終導致功率因子無法有效提升，推測原因為鍍層成分有些許偏離劑量比，導致 Seebeck 係數降低。比較緻密及鬆散鍍層，可發現緻密鍍層之電阻、載子遷移率、Seebeck 係數均優於鬆散鍍層，表示鍍層結構緻密程度及表面粗糙度會影響最終熱電性質。

然而 TEM 影像顯示鍍層由奈米等級大小之晶粒緊密堆疊而成，且具特殊層狀結構(圖 4.20 及圖 4.21)，對於降低垂直方向導熱有幫助。未來與 p-type 熱電元件接合時，有機會提升整體元件性質。

表 4.4 板材性質量測結果(a)三組 25 μm 之 $\text{Bi}_{1.88}\text{Te}_{2.80}\text{Se}_{0.32}$ 鍍層 (b)20 μm 之 $\text{Bi}_{2.08}\text{Te}_{2.54}\text{Se}_{0.34}$ 鬆散鍍層

	Resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	Seebeck coef. ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Power Factor ($\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Carrier conc. ($10^{20}/\text{cm}^3$)
(a1)	23.9	-53.7	120.6	13.5	-24
(a2)	34.9	-54.5	85.2	10.3	-1000
(a3)	24.8	-60.2	146.3	23.0	-0.097
(b)	87.7	-33.6	12.9	1.9	-3.7

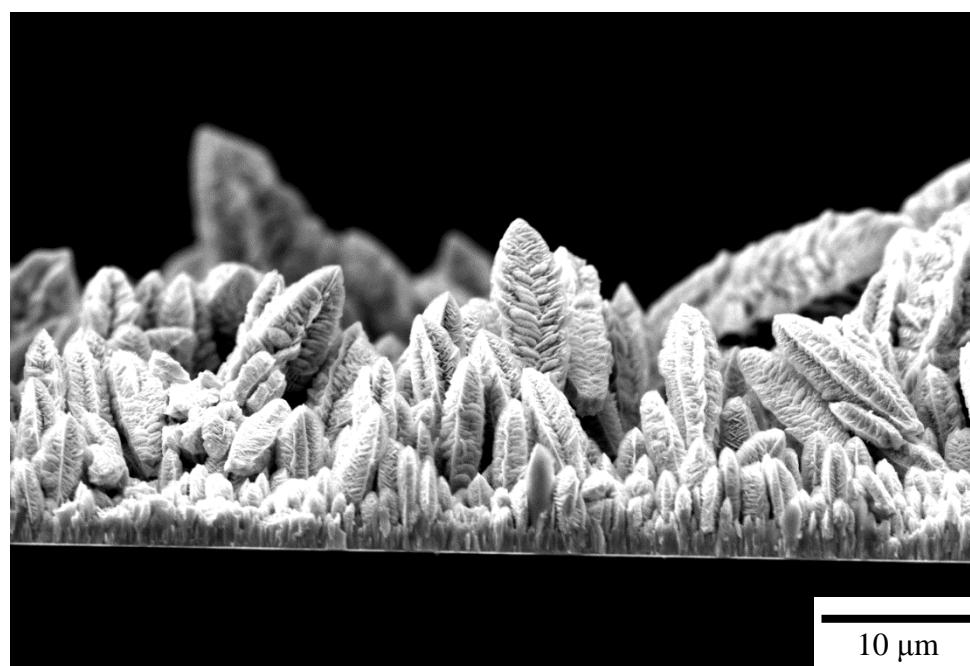


圖 4.22 S2 鍍液於-140 mV 定電位電鍍 1 小時鬆散鍍層橫截面

4.4 微機電元件電鍍

根據板材電鍍結果，首先利用板材電鍍之最佳參數，使用表 3.1 中之 S2 溶液，分別於 0 mV、-10 mV、-20 mV、-30 mV 進行定電位電鍍 30 分鐘，鍍層表面形貌如圖 4.23，鍍層成分整理於表 4.5，為兼顧表面形貌與鍍層成分，選擇 -20mV 為最佳參數，表面形貌雖然仍維持緻密，且元件區域被完整填滿(圖 4.24)，但表面形貌比板材電鍍鍍層粗糙，且發現元件之成分偏離計量比。推測可能原因為板材與元件幾何形狀不同，造成電流分佈不均以及過電位改變，影響最終鍍層配比及形貌。

為解決成分偏離計量比之問題，調整溶液配方，降低鍍液中 Te 之比例，分別使用表 3.1 中 S3、S4、S5 鍍液配方，鍍層形貌分別為圖 4.25(a)、(b)、(c)，鍍層成分整理於表 4.6。隨著 Te 含量降低，鍍層表面形貌逐漸平坦，其中 S4 電鍍液之電鍍鍍層最接近計量比，但其中 Se 含量仍然偏高，因此降低鍍液中 Se 濃度，調整鍍液配方為 S6、S7，鍍層形貌為圖 4.25(d)和(e)，鍍層成分整理於表 4.6，其中以 S7 最符合計量比且可獲得平坦緻密之鍍層，雖邊緣仍有電流集中效應，但元件區域仍獲得形貌平整之鍍層。

為符合元件厚度需求，故以 S7 為鍍液，於 -20 mV 下定電位電鍍，增加電鍍時間為 3 小時，圖 4.26 為表面形貌及橫截面影像，鍍層厚度達 20 μm ，且保持平坦緻密之結構。

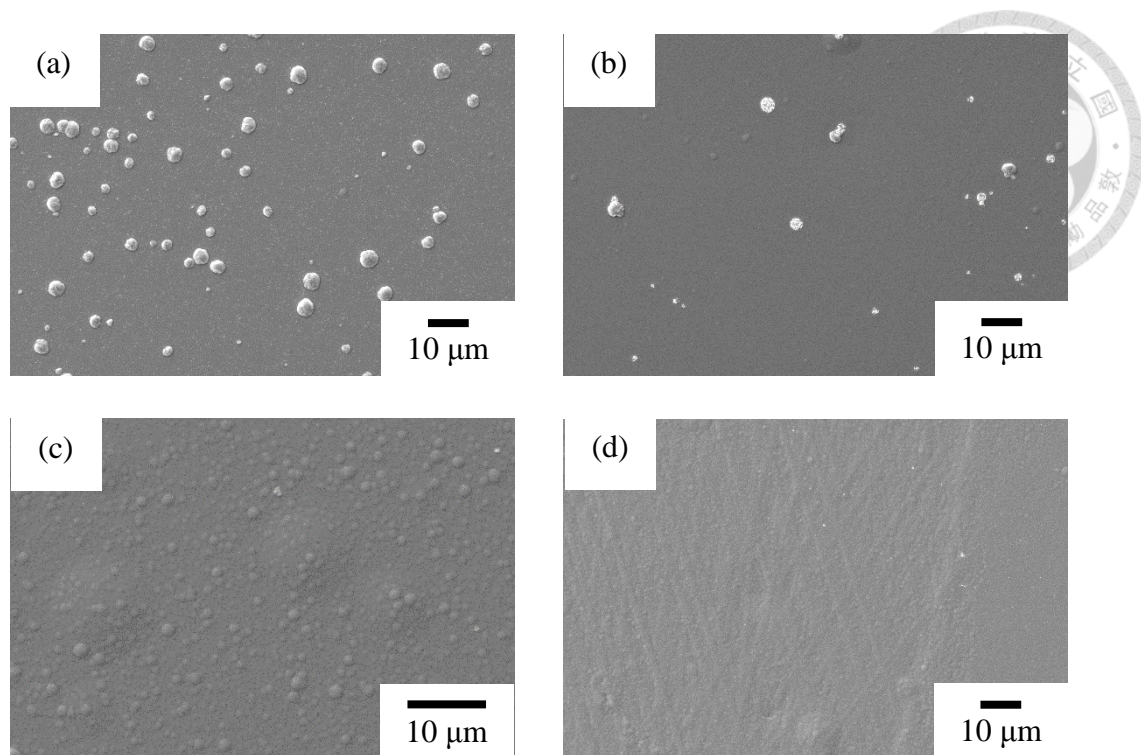


圖 4.23 S2 溶液於(a)0 mV (b)-10 mV (c)-20 mV (d)-30 mV 定電位電鍍表面形貌

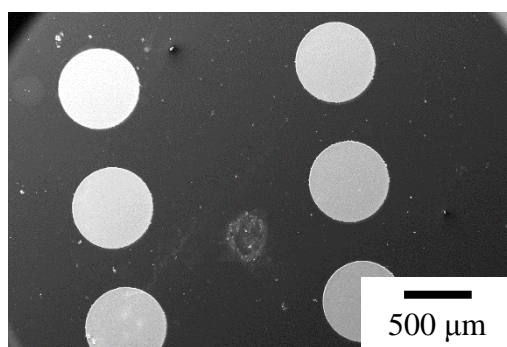


圖 4.24 以 S2 溶液於-20 mV 下定電位電鍍元件覆蓋情形

表 4.5 使用 S2 鍍液配方於不同電位下電鍍鍍層成分比較

	計量比	0 mV	-10 mV	-20 mV	-30 mV
Bi (at%)	40.0	32.6	30.7	31.3	23.4
Te (at%)	54.0	60.5	61.3	61.2	63.3
Se (at%)	6.0	6.8	8.0	7.5	13.3

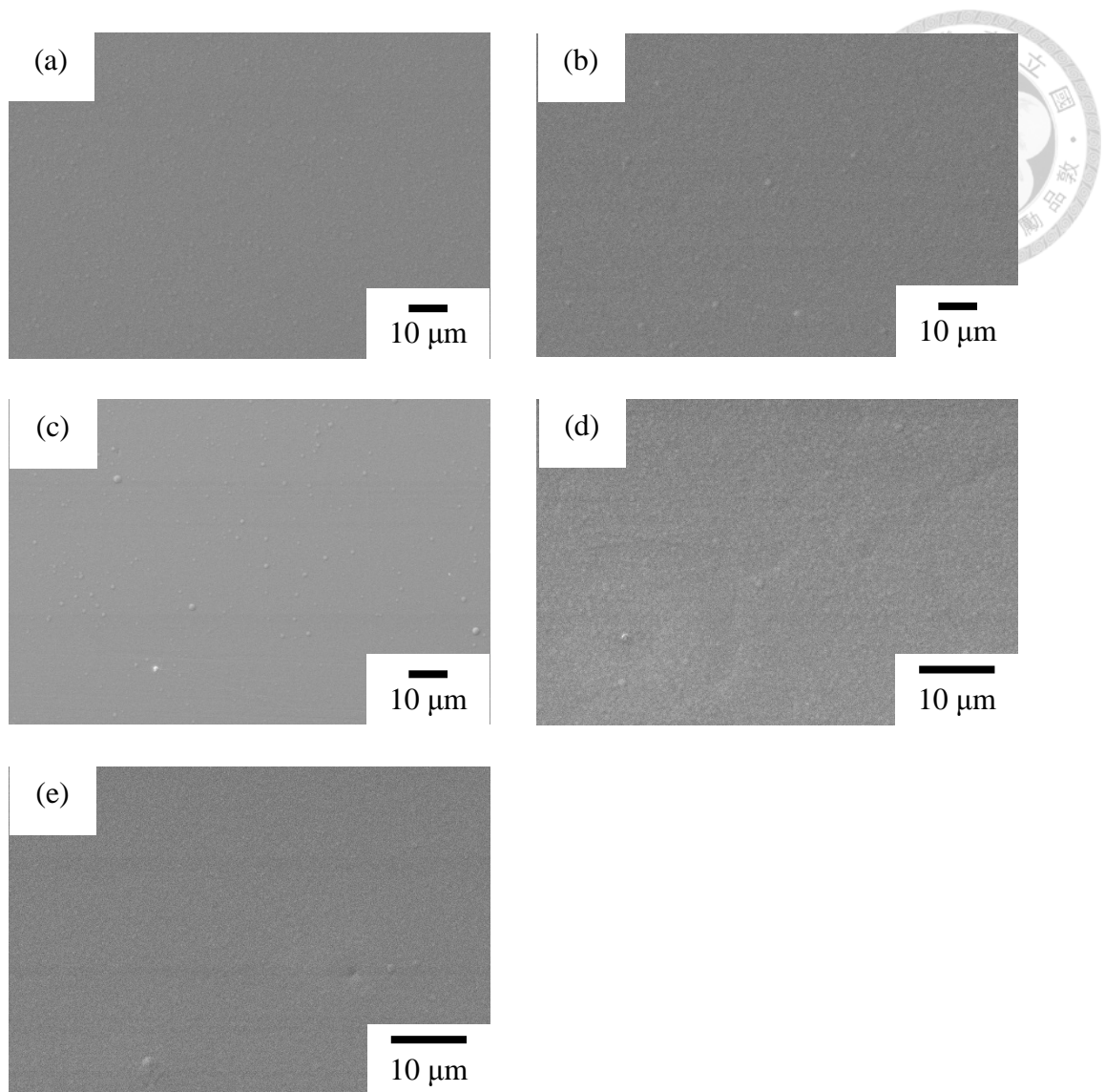


圖 4.25 以(a)S3 (b)S4 (c)S5 (d)S6 (e)S7 電鍍液於-20 mV 定電位電鍍 30 分鐘之表面形貌

表 4.6 使用不同鍍液配方於-20 mV 定電位電鍍之板材及元件成分比較

計量比		板材	元件	元件	元件	元件	元件	元件
		(S2)	(S2)	(S3)	(S4)	(S5)	(S6)	(S7)
Bi (at%)	40.0	37.6	31.3	35.5	38.9	37.5	41.5	37.2
Te (at%)	54.0	55.7	61.2	57.6	51.2	47.1	49.5	55.5
Se (at%)	6.0	6.7	7.5	6.9	9.9	15.4	9.1	7.2

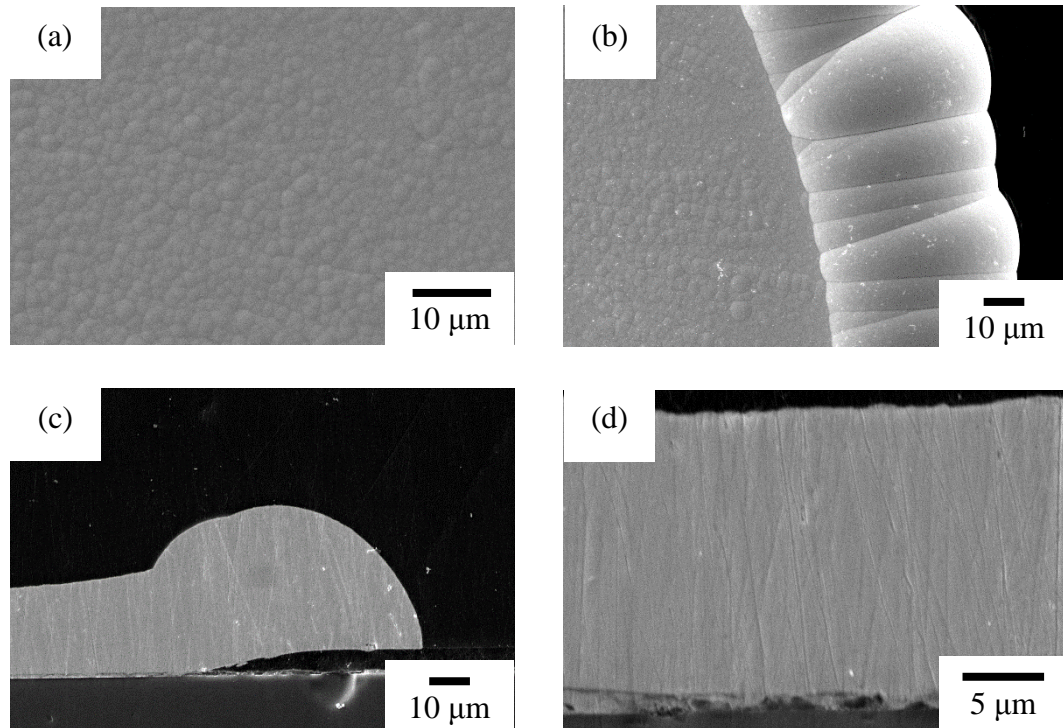


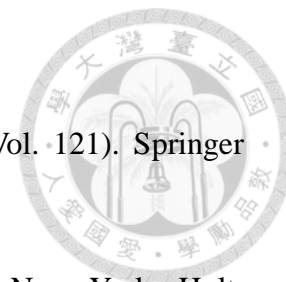
圖 4.26 以 S7 鍍液於-20 mV 定電位電鍍三小時(a)元件之表面形貌(b)元件邊緣(c)邊緣橫截面(d)橫截面影像

第 5 章 結論



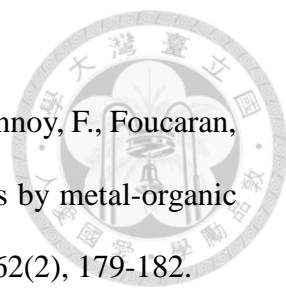
1. 氯離子之錯合效應使鉍及硒離子還原峰值往負方向移動，而使碲離子還原峰值往正方向移動。
2. 不論在硝酸或鹽酸系統中，比較二元鍍液及添加硒離子之三元鍍液之還原電位，均可發現添加硒離子造成還原峰值電位提前，表示有 pure underpotential deposition 發生。
3. 電鍍電位影響鍍層形貌及成分，鹽酸系統中，電鍍電位在 0 mV 至 -40 mV 區間能獲得較緻密之鍍層，其中以 -20 mV 最符合計量比；在 -40 mV 以下，鍍層隨電位下降而粗糙鬆散。
4. 定電位電鍍三小時與六小時可獲得平坦緻密的鍍層，成分分別為 $\text{Bi}_{1.88}\text{Te}_{2.80}\text{Se}_{0.32}$ 及 $\text{Bi}_{1.89}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.29}$ ，厚度分別為 27 與 43 μm 。
5. 鹽酸系統中，增加電鍍時間，整體鍍層仍維持緻密；長時間電鍍過程中，因電極表面硒離子被消耗，造成越靠近鍍層表面位置之硒含量變低。
6. 鹽酸系統中，XRD 結果顯示三元鍍層結晶性優於二元系統，TEM 影像顯示由奈米等級顆粒堆疊，且具有特殊層狀結構。
7. 載子濃度提升會造成，載子遷移率及 Seebeck 係數下降，而載子濃度最近接 $10^{19}/(\text{cm}^3)$ 之鍍層功率因子最高。
8. 本研究之鍍層較文獻緻密且平坦，電阻率及載子遷移率優於文獻，但因成分偏差導致 Seebeck 係數不足。
9. 比較緻密與鬆散鍍層，可發現緻密鍍層之電阻、載子遷移率、Seebeck 係數均優於鬆散鍍層。
10. 於板材電鍍上所設計出之鍍液配比應用在元件上時，鍍層成分偏離計量比，調整鍍液配比後，即可獲得計量比鍍層；定電位電鍍 3 小時能獲得 20 μm 之鍍層。

參考文獻




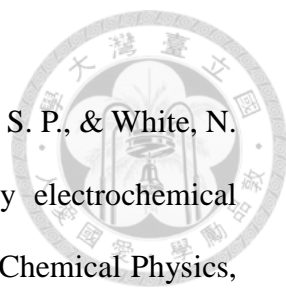
- [1] Goldsmid, H. J. (2009). Introduction to thermoelectricity (Vol. 121). Springer Science & Business Media.
- [2] Duckworth, Henry E. (1960). Electricity and Magnetism. New York: Holt, Rinehart and Winston, 181-183.
- [3] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press: New York, 1995.
- [4] Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. Nature materials, 7(2), 105-114.
- [5] Zhao, L. D., Zhang, B. P., Liu, W. S., & Li, J. F. (2009). Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of Bi_2Te_3 compound. Journal of Applied Physics, 105(2), 023704.
- [6] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., & O'quinn, B. (2001). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. Nature, 413(6856), 597-602.
- [7] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sun, X., Zhang, Z., Cronin, S. B., Koga, T., Ying J. Y., & Chen, G. (1999). The promise of low-dimensional thermoelectric materials. Microscale Thermophysical Engineering, 3(2), 89-100.
- [8] Jiang, J., Chen, L., Yao, Q., Bai, S., & Wang, Q. (2005). Effect of TeI 4 content on the thermoelectric properties of n-type Bi-Te-Se crystals prepared by zone melting. Materials chemistry and physics, 92(1), 39-42.
- [9] Jiang, J., Chen, L., Bai, S., Yao, Q., & Wang, Q. (2005). Thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ crystals prepared via zone melting. Journal of crystal growth, 277(1), 258-263.
- [10] Wang, S. Y., Xie, W. J., Li, H., Tang, X. F., & Zhang, Q. J. (2011). Effects of cooling rate on thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_3$ compounds.

Journal of electronic materials, 40(5), 1150-1157.

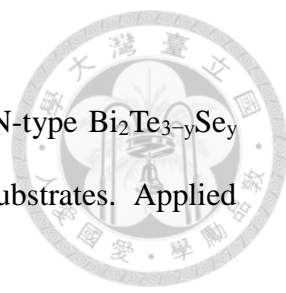
- 
- [11] Aboulfarah, B., Mzerd, A., Giani, A., Boulouz, A., Pascal-Delannoy, F., Foucaran, A., & Boyer, A. (2000). Growth of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films by metal-organic chemical vapour deposition. *Materials chemistry and physics*, 62(2), 179-182.
- [12] Zou, H., Rowe, D. M., & Williams, S. G. K. (2002). Peltier effect in a co-evaporated $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{P})$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{N})$ thin film thermocouple. *Thin Solid Films*, 408(1), 270-274.
- [13] Beyer, H., Nurnus, J., Böttner, H., Lambrecht, A., Wagner, E., & Bauer, G. (2002). High thermoelectric figure of merit ZT in PbTe and Bi_2Te_3 -based superlattices by a reduction of the thermal conductivity. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 13(2), 965-968.
- [14] Noro, H., Sato, K., & Kagechika, H. (1993). The thermoelectric properties and crystallography of Bi-Sb-Te-Se thin films grown by ion beam sputtering. *Journal of Applied Physics*, 73(3), 1252-1260.
- [15] Fleurial, J. P., Borshchevsky, A., Ryan, M. A., Phillips, W. M., Snyder, J. G., Caillat, T., Kolawa, E.A., Herman, J. A., Mueller, P. & Nicolet, M. (1998). Development of thick-film thermoelectric microcoolers using electrochemical deposition. In *MRS Proceedings* (Vol. 545, p. 493). Cambridge University Press.
- [16] Martín-González, M. S., Prieto, A. L., Gronsky, R., Sands, T., & Stacy, A. M. (2002). Insights into the electrodeposition of Bi_2Te_3 . *Journal of The Electrochemical Society*, 149(11), C546-C554.
- [17] Pandey, R. K., Chandra, S., & Sahu, S. N. (1996). *Handbook of semiconductor electrodeposition*. M. Dekker.
- [18] Kröger, F. A. (1978). Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary alloys or compounds. *Journal of the Electrochemical*

Society, 125(12), 2028-2034.


- 
- [19] Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702-706.
- [20] Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineering, Houston, Texas.
- [21] Tritt, T. M. (1999). Holey and unholey semiconductors. *Science*, 283(5403), 804-805.
- [22] Bando, H., Koizumi, K., Oikawa, Y., Daikohara, K., Kulbachinskii, V. A., & Ozaki, H. (2000). The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi_2Te_3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(26), 5607.
- [23] Caillat, T., Carle, M., Pierrat, P., Scherrer, H., & Scherrer, S. (1992). Thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ single crystal solid solutions grown by the THM method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(8), 1121-1129.
- [24] Okamoto, H., Kacprzak, L., & Subramanian, P. R. (Eds.). (1996). *Binary alloy phase diagrams*. ASM international.
- [25] Takahashi, M., Oda, Y., Ogino, T., & Furuta, S. (1993). Electrodeposition of Bi-Te Alloy Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(9), 2550-2553.
- [26] Li, F., & Wang, W. (2009). Electrodeposition of $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y$ thermoelectric thin films from nitric acid and hydrochloric acid systems. *Applied Surface Science*, 255(7), 4225-4231.
- [27] 康苑珊，電鍍電位與鍍液離子濃度和 pH 值對電鍍碲化鉍的影響，台灣大學碩士論文，2012 年 7 月。
- [28] Goldsmid, H. J., Nolas, G. S., & Sharp, J. (2001). *Thermoelectrics: Basic*

- 
- [29] Li, X., Koukharenko, E., Nandhakumar, I. S., Tudor, J., Beeby, S. P., & White, N. M. (2009). High density p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanowires by electrochemical templating through ion-track lithography. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(18), 3584-3590.
- [30] Martín-González, M., Prieto, A. L., Gronsky, R., Sands, T., & Stacy, A. M. (2003). High-Density 40 nm Diameter Sb-Rich $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ Nanowire Arrays. *Advanced materials*, 15(12), 1003-1006.
- [31] Schoenleber, J., Stein, N., & Boulanger, C. (2014). Influence of tartaric acid on diffusion coefficients of Bi^{III} , Sb^{III} , Te^{IV} in aqueous medium: Application of electrodeposition of thermoelectric films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 724, 111-117.
- [32] Li, S., Soliman, H. M., Zhou, J., Toprak, M. S., Muhammed, M., Platzek, D., Ziolkowski, P, & Müller, E. (2008). Effects of annealing and doping on nanostructured bismuth telluride thick films. *Chemistry of Materials*, 20(13), 4403-4410.
- [33] Prokofieva, L. V., Pshenay-Severin, D. A., Konstantinov, P. P., & Shabaldin, A. A. (2009). Optimum composition of a $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ alloy for the n-type leg of a thermoelectric generator. *Semiconductors*, 43(8), 973-976.
- [34] Michel, S., Stein, N., Schneider, M., Boulanger, C., & Lecuire, J. M. (2003). Optimization of Chemical and Electrochemical Parameters for the Preparation of N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Thin Films by Electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(1), 23-27.
- [35] Martín-González, M., Snyder, G. J., Prieto, A. L., Gronsky, R., Sands, T., & Stacy, A. M. (2003). Direct Electrodeposition of Highly Dense 50 nm $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

Nanowire Arrays. *Nano Letters*, 3(7), 973-977.

- 
- [36] Bu, L., Wang, W., & Wang, H. (2007). Electrodeposition of N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Thermoelectric Thin Films on Stainless Steel and Gold Substrates. *Applied Surface Science*, 253(6), 3360-3365.
- [37] Bu, L., Wang, W., & Wang, H. (2008). Effect of the Substrate on the Electrodeposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Thin Films. *Materials Research Bulletin*, 43(7), 1808-1813.
- [38] Michel, S., Diliberto, S., Stein, N., Bolle, B. & Boulanger, C. (2008). Characterisation of electroplated $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(1), 95-101.
- [39] Liu, W. S., Zhang, B. P., Li, J. F., & Zhao, L. D. (2007). Thermoelectric property of fine-grained CoSb_3 skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(2), 566.
- [40] Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R. G., Lee, H., Wang, D. Z., Ren, Z., Fleurial, J. P. & Gogna, P. (2007). New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, 19(8), 1043-1053.
- [41] Zhao, L. D., Zhang, B. P., Li, J. F., Zhang, H. L., & Liu, W. S. (2008). Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 10(5), 651-658.
- [42] Yan, X., Poudel, B., Ma, Y., Liu, W. S., Joshi, G., Wang, H., Lan, Y., Wang, D., Chen, G. & Ren, Z. F. (2010). Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. *Nano letters*, 10(9), 3373-3378.
- [43] Fleurial, J. P., Snyder, G. J., Herman, J. A., Giauque, P. H., Phillips, W. M., Ryan, M. A., Shakkottai, P., Colawa, E.A. & Nicolet, M. A. (1999, August). Thick-film Thermoelectric Microdevices. In *Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International*

Conference on (pp. 294-300). IEEE.

- 
- [44] Kim, M. Y., & Oh, T. S. (2012). Thermoelectric thin film device of cross-plane configuration processed by electrodeposition and flip-chip bonding. *Materials Transactions*, 53(12), 2160-2165.
- [45] Uda, K., Seki, Y., Saito, M., Sonobe, Y., Hsieh, Y. C., Takahashi, H., Terasaki, K., & Homma, T. (2015). Fabrication of Π -structured Bi-Te thermoelectric micro-device by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 153, 515-522.
- [46] Jin, Y., & Wang, W. (2010). Effect of Substrate on the Structure and Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Thin Films Prepared by Electrodeposition. *Journal of electronic materials*, 39(9), 1469-1475.
- [47] Zimmer, A., Stein, N., Terryn, H., & Boulanger, C. (2007). Optical and thermoelectric characterizations of electroplated n- $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(10), 1902-1907.
- [48] Tritt, T. M., & Subramanian, M. A. (2006). Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *MRS bulletin*, 31(03), 188-198.
- [49] Jones, S. E. W., Zheng, S. H., Jeffrey, C. A., Seretis, S., Morin, S., & Compton, R. G. (2008). Stripping voltammetry of bismuth at Au (111): Mathematical modelling and numerical simulation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 616(1), 38-44.
- [50] Milne, J., & LaHaie, P. (1979). Chloroselenate (IV) equilibriums in aqueous hydrochloric acid. *Inorganic Chemistry*, 18(11), 3180-3183.
- [51] Mohamed, R., & Leong, W. L. (2012). Analysis of selenium species using cathodic stripping voltammetry. *Jurnal Teknologi*, 44(1), 55-66.
- [52] Ham, S., Jeon, S., Park, M., Choi, S., Paeng, K. J., Myung, N., & Rajeshwar, K. (2010). Electrodeposition and stripping analysis of bismuth selenide thin films using combined electrochemical quartz crystal microgravimetry and stripping

voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 638(2), 195-203.

