

知識天地

從溫室效應與地球暖化談到—高效率熱電材料的研發

陳洋元研究員 (物理研究所)

因經濟與工業的快速發展，石化燃料（石油、煤、天然氣等）大量的使用，不祇耗竭了地球有限的資源，同時排放出的二氧化碳也是造成溫室效應的主因。遠古的地球，大氣中充滿了高濃度的二氧化碳，高溫的地表也不適合生物生存，經到漫長歲月的固化與光合作用，二氧化碳的濃度與地表溫度逐漸降低，終於達到適合生物生存的條件。今天地球的溫室效應與暖化現象，便是人類燃燒石化燃料，反向操作將二氧化碳再度釋回大氣的結果。

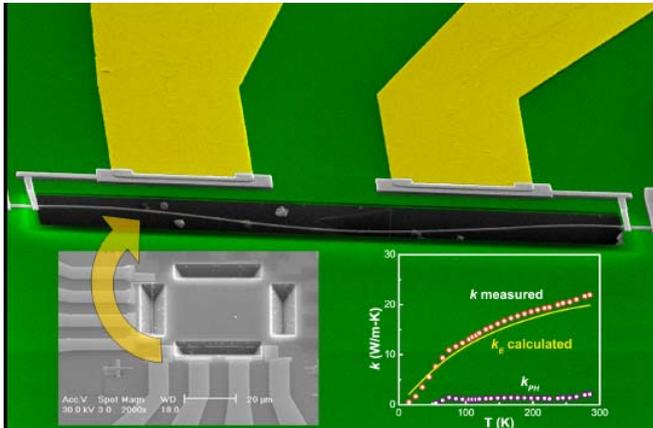
每天地球從太陽接收到的陽光，少部分經植物的光合作用，將生物呼吸產生的二氧化碳還原成氧氣並儲存部分的能量在植物體外，絕大部分的陽光照射大地、轉換成風力、水力等等的型態，最後又被輻射到外太空消失無蹤。此一能量進與出的動態平衡，維繫了地球穩定的生存環境。如果我們能以陽光、風力、水力、生質能等這些再生能源代替石化燃料，此一平衡便可獲得維繫，達到地球永續發展的目的。再生能源的運用以目前使用的水利發電、風力發電、太陽能電池為典型的例子。水利發電以有水力資源的地區為主，如各山區的水庫。近年快速發展的風力發電，以新竹、澎湖、貢寮等有較大風場地區為主。太陽能電池能將接受到的陽光直接轉換成電能，適用陽光充足的地區。惟大部分的太陽能電池只能將 10-20% 的陽光轉成電能，其他大部份則轉變為熱能或輻射回歸大氣，這是為什麼科學家努力想提高太陽能電池效率的原因。除太陽能電池效率偏低外，囿於機械的效率，能量無法被有效使用的形情處處可見，如渦輪、汽車引擎、工廠排放的廢熱皆屬之。

如太陽能電池將光能轉成電能，有沒有類似的方式可將熱能直接轉換成電能？答案是肯定的 - 熱電材料。熱電材料為可將熱能轉成電能或反過來以電能致冷的材料。熱電材料主是要由 Te、Bi、Sb、Se.. 等元素組成的半導體，這相較於發電機與冷凍機複雜的機械裝置而言，是非常簡易方便的熱-電轉換工具，寂靜無聲是其最大的優點。我們平常使用的熱偶溫度計，即是運用此一原理。那問題不是解決了嗎！可惜的是「熱電材料」也和太陽能電池一樣面臨轉換效率低的問題。經過去一百多年的發展，今日由「熱電材料」製成的商用熱電板，多以 Bi-Te、Sb-Te 合金為主，效率約略在 5% 左右。雖然效率如此之低，但由於它的方便與簡易性，使它可以用於特殊環境需求下之致冷與發電，如太空船、人造衛星、核子動力潛艇等。當然如此低的效率，想利用陽光產生的熱能來發電，那是遠遠不及太陽能電池發電的經濟效益了。所幸、近年來奈米科技的蓬勃發展，使高效率「熱電材料」的研發露出一線曙光，亦帶動了全球研究奈米熱電材料之熱潮。

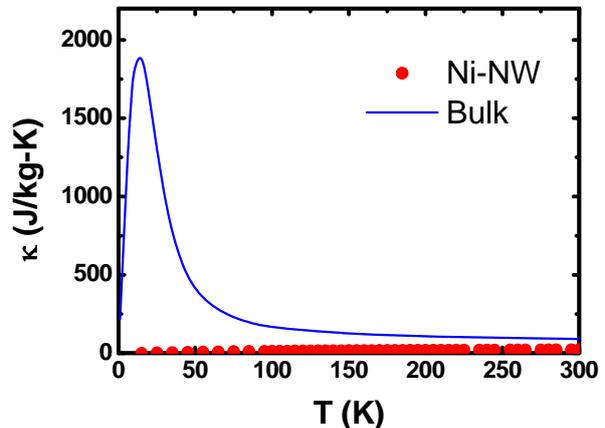
熱電材料的效率可由熱電優值係數 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$ 來定義，其中 S 為熱電動勢或西貝克係數， σ 為電導率， T 為溫度， κ_e 和 κ_L 則分別為電子與聲子的熱傳導率。由此可知，好的熱電材料需要有低的熱傳導率，同時亦須具有高的導電性。目前商用的「熱電材料」 Bi_2Te_3 之 ZT 值約為 1，對應之熱-電轉換效率~5%，亦即接收一百瓦的熱量僅可產生五瓦的電力輸出。從公式看優質係數 ZT 的大小，祇要增加分子 $S^2 \sigma$ 的值，或降低分母 $\kappa_e + \kappa_L$ 的大小，理論上是可以無限提升的。然而要增加材料的熱電優值係數有一定的困難度。由於熱電動勢 S 屬材料的本質不易改變，又根據 *Weideman-Franz Law* 的預測， $\sigma T / \kappa_e$ 為一常數，當電導率 σ 增加時，電子的熱傳導率 κ_e 亦隨之增加，兩者相抵並不能帶來什麼好處。因此降低聲子的貢獻 κ_L 看來是唯一的選擇，因為 κ_L 為與晶格有關的熱傳導率，如果增加晶格內聲子與的散射頻率，聲子的熱傳導率會被大大地降低。

最近研究發現超晶格確能提升 ZT 值到 2~3，對應之熱-電效率可達 15-20%，已與太陽能電池相近。超晶格係由兩種不同材質的薄膜，交互疊加而成，每層薄膜的厚度約為 5 nm (10^{-9} m) 左右。當聲子穿過超晶格中的層層薄膜時，會受到薄膜間界面的散射，阻擾聲子的傳遞，導致聲子傳導率 κ_L 變小，整個分母值降低，優質係數 ZT 便提升了。雖然超晶格的熱-電轉換效率已接近太陽能電池，但要將超晶格中只有幾個奈米厚度交互相間的兩種薄膜，疊加到~1 mm 實用的厚度，則需要上百萬層，成本昂貴不符經濟效益。克服此一問題的方法，就是使用奈米線，奈米線的直徑雖只 20 nm 左右，長度卻可達 0.1 mm (10^{-3} m)，已接近實用尺度。Boukai 等人藉由改變 Si 奈米線的尺寸以

及摻入不同濃度的雜質後，發現 ZT 值在 200 K 時可達到 1 左右，比 Si 的塊材大了將近 100 倍。同時，Hochbaum 研究團隊在一根 50 nm 的 Si 奈米線中，亦發現到類似的結果[1]，ZT 值增大是因奈米線表面的粗糙度，使聲子傳遞的過程受到更多的散射，因而降低其熱傳導率。我們實驗室也探討了奈米線的熱傳導性質，我們以無塵室的半導體製程，做了一根懸吊在矽基板上的鎳奈米線，其直徑約 180 nm、長度約 35 μm (10^{-6} m) (圖一)。實驗證明熱傳導率確實小了 4.2 倍，但導電率 σ 也小了 5 倍，兩者相抵優質係數 ZT 並未增加 (圖二)。我們相信如果奈米線的直徑能再進一步縮小，或許優質係數 ZT 可進一步提升。目前直徑約 30 nm 的鎳奈米線已製成，很快就會有新的結果。



圖一：具有極大縱橫比之單一鎳奈米線懸掛於矽基板上。



圖二：懸掛於矽基板上之單一鎳奈米線，其聲子的導熱率顯然比鎳的塊材小了很多。

另一個提高優質係數 ZT 的方法是以奈米微粒為基材，高壓熱塑成塊材，稱為奈米結構塊材的熱電材料。其優點是具備奈米微粒的特質，且尺寸大小足以製成元件以資應用。什麼是「奈米結構塊材」的熱電材料呢？先以微米尺寸的粒子 A 為核，鍍上一層奈米厚度 B 材料後，將這些粒子在高壓下被熱處理後，便可以得到「奈米結構塊材」的熱電材料。其特徵為在塊材材料中具有奈米的微結構，具備了塊材與奈米微粒的雙重優點。奈米微粒可以散射長波長的聲子，原子級的缺陷則會散射短波長的聲子，因此可以達到降低聲子的熱傳導係數 κ_L 。

現今大家也慢慢感受到溫室效應與地球暖化確實存在，幸好我們不是高爾「不願面對真相」影片中那隻在水中慢慢被加熱的青蛙，未能察覺週遭環境的改變。解決「溫室效應」與「地球暖化」除了儘量節能並減少石化燃料的使用，降低大氣中的二氧化碳濃度別無他法。如果能使用太陽提供給我們的能量，從多方面的途徑使用再生能源，一個舒適並可永續經營的地球或許尚來得及確保。

[1] Allon I. Hochbaum et al, Nature 451, 163-167 (2008)

※ 各期知識天地文章請逕於本院網頁：<http://www.sinica.edu.tw/>「常用連結」之「週報〈知識天地〉」項下瀏覽。※