

出國報告（出國類別：國際會議）

第 32 屆國際電熱會議(ICT2013)

服務機關：國立中興大學 材料科學與工程學系

姓名職稱：張立信副教授

派赴國家：日本 神戶

出國期間：102 年 6 月 30 日至 7 月 8 日

報告日期：102 年 7 月 20 日

摘要 (200-300 字)

受中鋼委託學界研究計畫補助，到日本神戶參加一年一度的第 32 屆國際熱電會議 ICT2013。會議由 2013/6/30 起至 2013/7/4 為止，一共有來自 33 個國家、約 750 位與會者，發表了 550 篇論文。此行主要任務為以海報展出方式發表研究計畫之成果，提供國際交流機會，並且了解國際熱電研究現況與學習新型熱電材料的研發。中鋼研究計畫主題為 BaGaSn 熱電材料製程之開發，發表論文的題目是”由 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{50}$ 溶液成長 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 晶籠化合物的微結構演化與爐溫的關係”。目前可製備出熱電優值達 0.8 的 type-VIII BaGaSn 晶籠化合物。會議中除聆聽各國學者發表最新研究成果，並與國外學者相互交流、交換心得，學習到許多新概念。在本次會議中也發現本計畫目前研究的製程也與國外採用之方式不謀而合，也因此更加確定研究方向。

目次

目的-----	(IV)
過程-----	(IV)
心得與建議-----	(VII)

目的

每年一次的國際熱電會議(International Conference of Thermoelectrics, ICT)是熱電相關學術成果發表歷史最悠久也是最重要的國際會議。每年都吸引世界各國優秀學者發表最新研究成果。在中鋼資助的委託學界研究計畫支持下，本研究群進行了為期兩年的新型 BaGaSn 熱電材料製程開發與特性分析。在今年的研究中，成功用垂直布里居曼法製備出 BaGaSn 晶籠化合物，其具有良好熱電特性。此法在工業應用與學術研究兩方面均有發展的必要。因此，參加本次在日本神戶舉辦的 ICT2013，期待藉由發表此初步研究成果，來獲得意見交流。同時也希望藉由聆聽演講與閱讀海報，吸收最新研發情報。

過程

July 1st: 會議第一天之開幕全席演講由 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan 的 Prof. Yabe 發表”Energy Consumption and Promotion of Energy Conservation---Importance of Social Technology and Waste Heat Recovery---“。演講內容點出熱電研究受到眾所矚目的原因，即是廢熱回收再利用。報告強調熱電材料開發對效能提升的助益，屬於政策性議題。相較之下，第二段全席演講就特別另眾與會學者期待。第二段全席演講由 University of New South Wales, Sydney, Australia 的 Prof. Goldsmid 發表”Semiconductor Solid Solutions as Thermoelectric Materials”。Prof. Goldsmid 是熱電研究的先驅者也是當代代表人物之一。他與其研究夥伴所開發的 BiTe 化合物是應用最廣、效能也最佳的熱電材料。Prof. Goldsmid 在演講中指出，將固溶體添加雜質，可調整材料之能帶結構，可形成額外能帶(extra band)或稱第二能帶(second band)。若添加適量，調整費米能階、載子有效質量與能隙等，可獲得最佳功率因子之固溶體。同時，也可使晶格熱導率因固溶體形成而下降。他舉 SiGe 與 BiSbTeSe 兩固溶系統為例說明。演講結束後，筆者遇到 CalTech 的 Prof. Snyder，聊起目前結果，也由 Prof. Snyder 的介紹認識了也在進行晶籠熱電材料開發、來自 Brazil 的 Prof. Avila，分享研究心得。

第一天上午 11:00-12:00 的口頭發表分為三場次，分別是冷卻應用、新穎材料與 Zintl Compound (津特耳化合物)，由於津特耳化合物的結構複雜，與晶籠結構同樣皆具有振子效應(rattling effect)，因此參與此場次。此場次中，第一與第三段分別發表的材料為 CaAl_2Si_2 與 Phosphide 之熱電優值僅 0.065，皆採用粉末冶金製程。而第二段由來自 California Institute of Technology, USA 的 Miss Zevalkink 報告 A_3MSb_3 與 $\text{Ca}_5\text{M}_2\text{Sb}_6$ 兩類津特耳化合物的熱電性質。報告詳細介紹津特耳相由四面體連結成的鏈狀結晶結構。研究發現摻雜 Na 的

Sr_3GaSb_3 化合物在 950 K 時有最佳熱電優值 ZT，達 0.95。第四段演講則由也是來自 USA 的 Dr. Ponnambalam 報告含輕元素 $\text{CaMn}_{2-x}\text{TM}_x\text{P}_{2-x}\text{Sb}_x$ 的熱電性質。Dr. Ponnambalam 來自 Michigan State University。化合物以固態反應(solid state reaction, SSR)加上火花電漿燒結法(spark plasma sintering, SPS)製備。添加 Zn 與 Cu 之樣本在 800 K 時有最佳熱電優值 ZT = 0.5。

第一天下午第一節 13:30-15:00 分為三場次，分別為汽車應用 I、理論 I 與 Oxides I (氧化物)。選擇聆聽汽車應用 I 場次。第一至三段演講皆為熱電材料之應用。第一段為以大量生產之半哈斯勒化合物(half-Heusler compound)製作熱電模組。演講者為來自 Germany Fraunhofer Institute 的 Dr. Bartholome。採用的量產方法為真空感應爐熔煉、球磨以及 SPS。第二段演講則是針對燒結成之 Mg_2Si 的應力分析成果。應力分析以 ANSYS 軟體完成。第三段則是將相變材料應用在汽車熱電發電機上。其功能為穩定工作溫度。

第二節 15:30-17:30 分為三場次：量測、Silicides I (矽化物) Mg_2Si 、Tellurides I (碲化物)。筆者選聽 silicides，因其應用溫度較高，與自身研究較為相關。此場一共有七段發表。前三段的 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 化合物熱電優值均可達 1 以上。摻雜元素皆為 Sb。使用的製程分別為電漿活化燒結(plasma activated sintering)、SPS 與脈衝電氣燒結(pulse electric sintering)。儘管這些方法名稱不同，原理卻是相當類似。以這類方式可製備出晶粒細小且粒界乾淨的樣本。應用熱壓製備或摻雜鹼金族元素(Li, Na)的 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 化合物之熱電優值則較差。顯示製程方法與原料的選用是相當關鍵的。

第一天傍晚 17:45-19:30 為海報發表時段。筆者發表論文題目為”The Effect of Furnace Temperature on Microstructural Evolution of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ Polycrystals Grown from $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{50}$ Solutions” (中譯：由 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{50}$ 溶液成長 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 晶籠化合物的微結構演化與爐溫的關係)，為材料製程的可行性研究。目前， $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 晶籠化合物均以耗時長的助溶劑法製備。本研究發現，以布里居曼法可製備出 ZT 達 0.8 的 type-VIII $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 晶籠化合物。國際上以助溶劑法製備 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 晶籠化合物要以日本 Prof. Takabatake 之研究團隊的成果最為完整。本次會議 Prof. Takabatake 之研究團隊也有針對 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 晶籠化合物的最新成果發表。令人驚訝的是，該團隊也嘗試採用布里居曼法製備 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 晶籠化合物。其結果可堪與助溶劑法比較。然而，本團隊的研究成果獲得之晶粒成長速率較快，長成長度較長。在海報發表現場，筆者與 Prof. Takabatake 以及其研究團隊人員觀看彼此成果、提出問題討論並分享心得提供建議，達到充分交流。

July 2nd: 會議第二天上午 10:30-12:00 的場次之一為筆者的研究標的材料---

Clathrates (晶籠材料)。第一段邀請演講者為來自 Max-Planck-Institut fuer Chemische Physik fester Stoffe, Germany 的 Prof. Grin。講題為”Structural Complexity and its Effect on the Thermoelectric Properties”。Prof. Grin 是熱電材料的權威。晶籠結構的物理性質一直是他的重要研究成果之一。筆者對聆聽他的演講充滿期待。在演講中，Prof. Grin 探討良好熱電物質需具備足夠的複雜度(complexity)。不僅因為複雜結構會具有較低的熱導率，更因為複雜結晶結構會有複雜能帶結構，導致特殊的電子特性。有希望可藉由嘗試調整此能帶結構提高功率因子，進而提高熱電優值。其他段演講中，第二段是有關晶籠化合物的聲子傳遞行為；第四段則是介金屬晶籠的機械性質。內容皆不含熱電優值的表現。第三與第五段均有論及熱電性質，所研究之化合物皆為 Si 基晶籠，並不適用於筆者關注的中溫區(200-500°C)，且分別使用 Au 與 Al 取代 Ga，並無明顯提升 ZT 效果。

第二天下午 13:30-15:00 的場次較相關的為 Skutterudites (方鈷礦, CoSb_3)。第一段添加 Fe 取代型(substituted)與 Ba/Yb 雙填型(double-filled)。在組成為 $\text{Ba}_{0.3}\text{Yb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{3.6}\text{Sb}_{12}$ 與 800 K 時，ZT 值可高達 1.35。第二段由 University of Vienna, Austria 來的 Dr. Rogl 發表添加多種元素製備出的高效方鈷礦。其添加成分包括 Ba, Yb, Sr, La 等。組成為 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Yb}_{0.25})_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.5}$ 的方鈷礦若含有奈米級 YbSb_2 二次相，其 ZT 值在 820 K 可高達 1.6。再經由高壓扭曲 (high-pressure torsion) 後，ZT 值更可達 1.9。此為相當傑出的成果。第三段來自 Wuhan University of Technology, China 的學者則是發表添加 Ba 與變動 Sb 含量的效應。具有最佳 ZT 值 1.1 的組成為 $\text{Ba}_{0.30}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.30}$ ，溫度為 850 K。第四段來自 CalTech, USA 的學者則是報告添加 In 的效果。當 800K 時，樣本有最佳 ZT 值 1.23，其組成為 $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.9}\text{In}_{0.1}$ 。相較而言，第五段有關添加 Ga 的效果就較差。在組成為 $\text{Ga}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}$ 、650 K 時，ZT 之最佳值為 0.7。

July 3: 會議第三天上午沿續前一天下午的主題方鈷礦。分別由來自 France、USA、China、Japan、Germany 的學者報告其最新研究結果。第一段演講之內容為在 CoSb_3 添加 In 與 Ge，製程為 SSR 與 SPS。研究發現 $\text{In}_{0.32}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.93}\text{Ge}_{0.16}$ 在溫度 700 K 時 ZT 達 1.0。第二段發表學者則是以旋鑄法(melt spinning)製備 CoSb_3 。其 ZT 值高達 1.3~1.4。第三段發表成果則是添加 0.05% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 之 $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ 在溫度 800 K 時 ZT 為 0.75。第四段發表成果則是在 723 K 時 $\text{Tl}_{0.2}\text{Fe}_1\text{Co}_3\text{Sb}_{12}$ 具最佳 ZT 值 0.36。此兩段發表之 ZT 值均未能超過 1。最後一段探討方鈷礦的穩定性的研究則是發現添加 La, Ba, Ga, Ti 等元素所製備的 p 型 $(\text{Co,Fe})_4\text{Sb}_{12}$ ，其 ZT 為 0.8。若是添加 La(Yb), Ca, Al, Ga, In 等元素則可得 ZT 達 1.0 的 n 型 $(\text{Co,Fe})_4\text{Sb}_{12}$ 。

第三天下午的議程有關熱電材料的有 Oxides II ZnO 與 Selenides & Sulfides 兩場次。ZnO 的最佳 ZT 值所在溫度達 1000 K 以上，在此高溫之工業廢熱可用其他效率更高的熱回收技術轉換，熱電材料應用性不高。Selenides 與 Sulfides 目前最佳 ZT 值均在 0.5 以下，尚未具有實用價值。

July 4: 會議最後一天上午，筆者選擇聆聽的演講場次為 Chalcogenides (硫族化物)。第一段來自 JAIST, Japan 的學者發表一種人工礦物 tetrahedite (黝銅礦) 的熱電特性。此礦物其組成為 $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ，為硫鹽礦物。當 $x=1.5$ 時，在 665 K 時 ZT 值可達 0.7。在報告中亦提到先前有研究指出，添加適量 Zn 可將 ZT 值提升至 0.95。這使得黝銅礦成為非常具發展潛力的熱電物質。而在稍後另一段演講，來自 Ioffe Physical-Technical Institute of Russian Academy of Science 的 Prof. Fedorov 則是提出再次探究 ZnSb 熱電性質的意圖。其研究團隊可製備出在 600 K 時 ZT 值高於 0.8 的 ZnSb。筆者也聽了另一場次的一段演講。前 CalTech 資深科學家 Prof. Ikeda 發表了應用單向固化來加速熱電研究的概念。應用單向固化技術，隨著固化過程，介面溫度降低並伴隨著平衡濃度變動可長出具備不同成分與相組成區域的晶體。分別就各區域製備樣本，可在單一晶體獲得不同組成樣本之數據，探討組成影響。

July 5-July 8: 安排休假旅遊，為私人行程。

心得及建議

本次會議一共有來自 33 個國家、約 750 位與會者，發表了 550 篇論文。人數眾多更顯出本次會議主辦單位十分專業。在大會的硬體設施，包括會議場所、簡報工具、交通餐點等，以及軟體資訊，包括手冊編排、流程安排、訊息提供等兩方面，都非常用心，無可挑剔。可稱為大型國際會議的典範。良好的規劃以及服務人員的有禮與自信，讓本次會議賓主盡歡。

在本次會議中，最令筆者驚喜的莫過於採用的研究方法與國外最新研究方向竟然不謀而合。也正因如此，本次會議最大成果應是筆者與 Prof. Takabatake 以及其研究團隊人員有機會能面對面觀看彼此成果、提出問題討論並分享心得提供建議，達到充分交流的目的。會後 Prof. Takabatake 並來信提供其發表論文作為筆者參考。

在本次會議筆者也了解到在中低溫範圍，也就是 600 K 前後的熱電材料仍是極需開發的一環。除筆者研究的晶籠材料外，其餘材料系統，如硫族化物，熱電優值均在 1 以下。晶籠熱電材料製程的開發成功，將是非常重要的。然而，在此次會議，製程上的議題均放在 SPS 等粉體製程，欠缺長晶法的學理研究。這是筆者從事研究此一課題需考慮到的問題，需深入了解長晶的學理

機制與製程技術。期待能持續研究成果，未來有機會參加相關會議。