

電流對熱電材料 Cu_2Se 的相穩定性影響：臨場通電實驗

Electric current effect upon the phase stability of Cu_2Se : an in-situ study

一、摘要

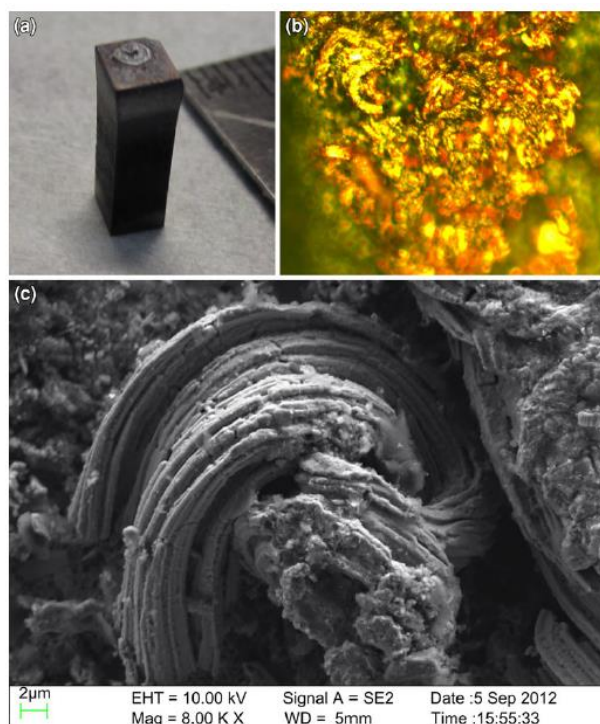
針對熱電材料 Cu_2Se 做高溫高電流下相穩定之研究，在溫度 750K 電流 3.5A 下量測電壓變化和結構變化，分析臨場通電是否造成溶解度變化和相邊界變化，最後得出電遷移與固態電化學關係。這樣不只對熱電元件的研發是一大發展，還能對於固態鋰電池對於陽極和電解質間造成樹枝狀結晶的了解。面對 Cu_2Se 複雜的材料物理問題，本研究將用自製鍍窗設備和前往同步輻射中心做臨場高溫通電使實驗誤差降低，得以將電遷移理論運用在熱電領域和固態離子領域。

二、研究動機與研究問題

隨著石油能源的消耗，發展環保且可再生能源的材料已成為現今趨勢。固態熱電技術—將廢熱轉成電能既再生又環保且低成本，已成為再生能源中最有希望的選擇[1]。固態離子導體材料是至少一種原子形成穩固的次晶格，而另一種原子形成類似液體的次晶格[2]。而這些材料的應用(mixed ionic-electronic conductors, MIECs)將擴展至熱電領域中，這些材料的特性(phonon-liquid electron-crystal, PLEC)能將熱電優值(ZT)大幅提升[3]，目前銅、銀、鋅為底的固態離子導體皆能提升 ZT 值[4,5]，而目前 Cu_2Se 是在高溫狀態下發現 ZT 值能高達 2.5 的良好 P 型熱電材料[6]。然而由於 Cu_2Se 特殊的原子流動特性造成銅離子易沉積在陰極表面；兩端有溫差或施加高電流密度皆更能觀察此現象[7]，若沉積出銅在陰極表面，不只產生硒氣，且可能破壞熱電材料和電極之間的接點，進而造成熱阻上升讓材料 ZT 值下降[8,9]，圖一為銅析出在陰極表面。因此，研究熱電材料在高電流密度下相穩定性為亟待投入之重要課題，除了對於熱電元件開發能夠進一步了解外，也能應用在固態鋰電池對於陽極和電解質間造成樹枝狀結晶的了解。此一研究課題富饒學術及產業上研究價值，電流效應對材料之影響實為產學各界重點關注的議題之一。

本研究針對熱電材料 Cu_2Se 在高溫高電流密度下的相穩定性，目的在於探討銅原子遷移造成的結構與化學勢變化，分析 Cu_2Se 在溫度 750K 電流 3.5A 下銅析出時間與該材料結構和表面變化關係。 Cu_2Se 在高於轉換溫度(400K)為 β 相(立方結構，cubic)，而低於相轉變溫度時則轉換為 α 相(單斜晶結構，monoclinic)。針對固態離子的相轉換簡介、熱泳、固體電解、電

遷移效應理論，及本實驗室成功建構之實驗將詳述於第三章與第四章。

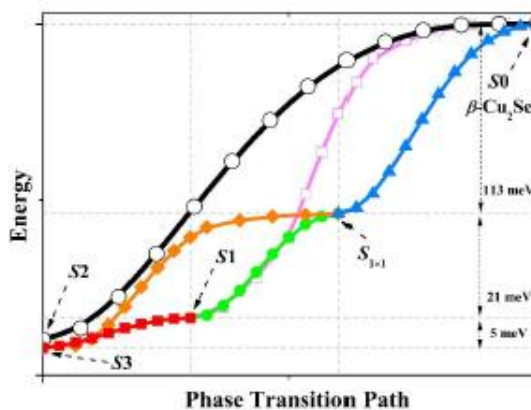


圖一、銅析出在陰極表面[9]

三、文獻回顧與探討

超離子導體相轉換

超離子導體相轉換即從絕緣態至超離子態的過程，也就是有序-無序相轉換；將材料提升到相轉換溫度時，裡面的離子會有異常高的流動性，使電導率提升 10^6 倍以上[2,26]。 Cu_2Se 主要由不同排列的層狀結構的銅融入長程有序的 Se 偽面心立方(fcc)結構中，如同固態離子的物理特性[2,11]。且由 XRD 和相圖是無法確定 Cu_2Se 在室溫下真實結構[11,15,16]，因此用臨場 TEM 和 HRTEM 觀看 Cu 原子做相轉換時的移動情況[11,26,27]。Wujie Qiu 等人利用 variable-cell transition-state method 和 VASP 做出 Cu_2Se 的家族結構(α 相)到 β 相的可能路徑[12]，圖二為 α 相 $\rightarrow\beta$ 相路徑圖。



圖二、 α 相 $\rightarrow\beta$ 相路徑圖[12]

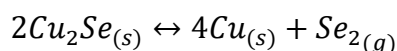
相圖

圖三為溫度對 Cu-Se 系統相圖[13]，我們針對 Cu_2Se 附近的相邊界作探討。 β 相的 Cu_2Se 在溫度 773K 到 1336K 下對銅的溶解度為 0.0004 mol% 到 0.021 mol%；溶解線公式為[14]

$$\log x (\text{mol}\% \text{Cu}_2\text{Se}) = -(3184.5 \pm 24.8)T + 0.684 \pm 0.025$$

此外，在 Se 較豐富的 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ 相邊界在 410K -796K 為垂直的，若低於 400K，即相轉換溫度($\alpha \leftrightarrow \beta$ 相)，該材料的組成穩定性是無法被切確決定，因此用虛線表示 II III IV 三個邊界 [15,16]。在溫度 796K 溫度下 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 會有 monotectic 反應，即 $L_3 \leftrightarrow \beta\text{-Cu}_2\text{Se} + L_4$ [16]。

圖四為溫度倒數對壓力對數的相圖，由於化學平衡式



反應平衡取決於硒氣的蒸氣壓[17]，因此在高溫環境下需要控制環境氣壓和 $\text{Se}_{2(g)}$ 蒸氣壓，以免 Cu_2Se 在高溫環境下失重比過高[9]。

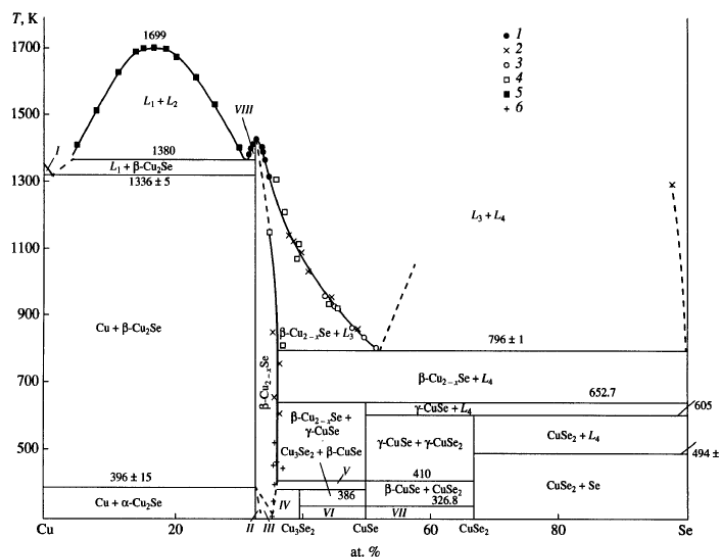
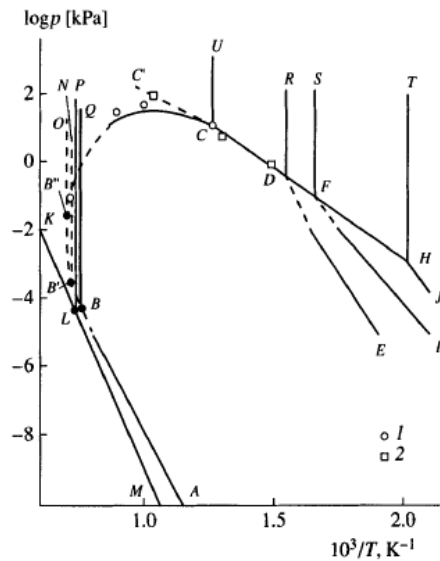


Fig. 1. T-x phase diagram of the Cu-Se system: (1) [3], (2) [6], (3) [7], (4) [8], (5) [9], (6) [11]; (I) Cu + L_1 , (II) $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, (III) $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se} + \beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, (IV) $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se} + \text{Cu}_3\text{Se}_2$, (V) $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se} + \beta\text{-CuSe}$, (VI) $\text{Cu}_3\text{Se}_2 + \alpha\text{-CuSe}$, (VII) $\alpha\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2$, (VIII) $L_2 + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$.

圖三、溫度對 Cu-Se 系統相圖(1kbar)[13]



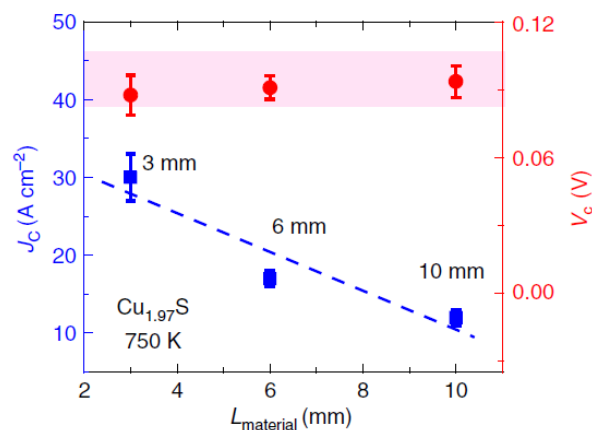
圖四、溫度對壓力圖-Cu-Se 系統相圖(1kbar)[13]

熱泳

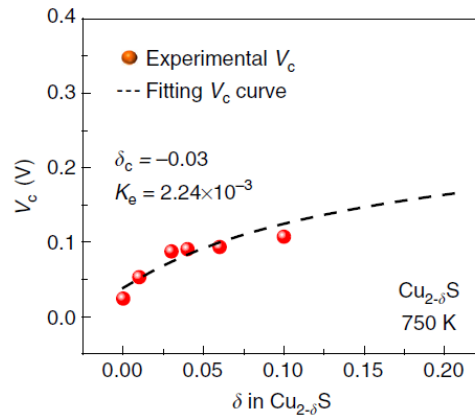
熱泳即索瑞特效應(Soret effect)，指溫度梯度對顆粒產生的效應。索瑞特效應最早為 Soret 於 1879 年發現此現象，提出物質流被溫差驅使造成濃度差並達成穩態平衡[18,19]。因此索瑞特係數為熱擴散係數和分子擴散係數的比值。但索瑞特係數不易量測，Hyeyun Jung 等人提出在材料在線性溫差下放置一段時間，用共軛焦顯微鏡觀測即可計算該係數[20]。固態離子 Cu_2Se 的銅離子似流體性質[2,4]有高擴散性和易遷移性，必須考慮索瑞特效應才能得知該材料通過的臨界電壓和銅離子濃度差的關係，進而影響 Cu_2Se 氧化還原[7,22]。

固態電化學

由熱泳和實驗推論出 Cu_2Se 析出銅的成因為臨界電壓而非臨界電流，圖五為電流電壓對 $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ 關係圖；無論材料長度長短，發生銅析出的臨界電壓都是一樣的[7]。Yokota and Korte 等人在 1997 年提出非整比(off-stoichiometry, δ_c)和臨界電壓關係式，將對應銅在陰極的溶解度限制[21,22]。圖六為實測臨界電壓和方程式對照圖[7]，發現實測點幾乎落在方程式軌跡上。



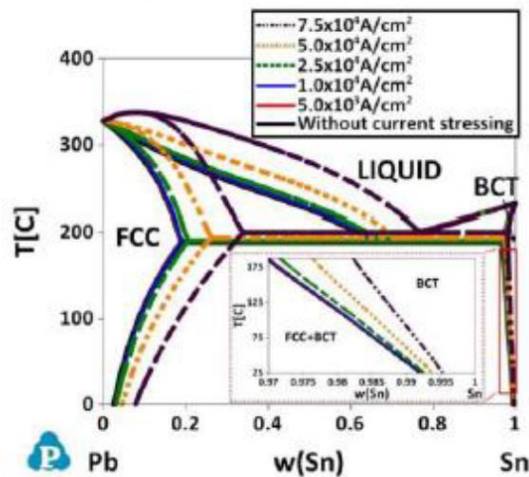
圖五、電流電壓對 $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ 關係圖[7]



圖六、實測臨界電壓和方程式對照圖[7]

電遷移效應理論

電遷移效應係指金屬線路在通電時誘發的原子擴散現象，常在陽極端(anode)產生凸塊(hillock)、陰極端(cathode)產生孔洞(void)，且最終導致線路斷路。電遷移效應的理論最早為 Huntington 等人於 1960 年提出之半碰撞模型，係指電流施加於金屬離子的淨力為兩種力的總和結果，一為電子風力(Electron-wind force)、另一為電場力(Direct force) [23]，通常電子風力的量值大於電場力，因此金屬離子所受淨力指向陽極，合理解釋實驗上觀察到陰極端產生孔洞、陽極端產生凸塊的現象。但半碰撞模型並未能完美解釋近年發現電流誘發之現象，如 2011 年由本校林光隆教授團隊所發現的合金過飽和現象(Supersaturation effect)[24]，及 1998~2000 年間清大陳信文教授團隊所發現的非極化效應 (Non-polarity effect)[25]。2013 年本實驗室發表於 *Scientific Reports* 的論文中，全球首要提出以第一原理輔助熱力學計算預測 Pb-Sn 二元系統在通電下相邊界的改變[28]，成功解釋實驗上觀測到的合金過飽和現象[25]。本研究將奠基於過去實驗室已建構之實驗方法，結合熱泳的理論，探討 Cu_2Se 在通電下相邊界的改變，建構固態電化學與電遷移關係式。



圖七、不同電流密度下 Pb-Sn 二元系統之通電相圖[28]

四、研究方法及步驟

1. 臨場通電實驗設計(in situ SEM&EBSD, in situ SR-XRD)

實驗步驟如下：

- A. Cu_2Se 試片長寬高為 $9.5 \times 2.2 \times 2.2 \text{ mm}$ ，將探針放置試片兩端，底下將用薄型加熱片加熱該試片，兩端將由黃銅片電極提供恆定電流。
- B. 蓋上鍍窗並抽該腔體內部空氣後通入氮氣，使該腔體保持在 1atm 的氮氣環境。
- C. 將試片做XRD與SEM的觀察與分析，確認試片所產生之繞射峰值有與 Cu_2Se 之繞射峰值相互吻合，以及SEM圖中的EDS圖分析去確認Cu原子與Se原子間的比例關係，並測量原始質量。
- D. 將 Cu_2Se 試片用XRD與SEM做臨場的通電實驗，在溫度750K下進行觀察並分析，即為觀察試片是否因通電產生相變化，而導致繞射peak值與原本未通電時的繞射峰值產生偏移之情況，以及在SEM圖中看到可能因通電導致的”電遷移效應”，產生之凸塊(hillock)與孔洞(void)，去探討試片兩端壓降與這些相變態之間的關係，且在臨場通電的同時也會固定溫度，若是不固定溫度可能會導致在不同的電壓下時，焦耳熱造成的影響不同導致變因增加，所以定溫的環境控制是非常必須的。
- E. 將電流提升到3.5A，量測試片跨壓並觀察試片是否因達到臨界電壓造成銅析出；量測完後計算該試片失重比是否符合線性關係[9]，推算材料結構變化和固態電化學的關係。

2. 所需儀器

本實驗擬使用 X-射線繞射分析(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、場發射掃描式電子顯微鏡(Field-emission SEM)、熱電偶(Thermocouple)、加熱板(hot plate)、探針、氮氣瓶、自製鍍窗設備。實驗站 BL17A1 與 BL17B1。

五、預期結果

針對 Cu_2Se 等固態離子在高溫高電流密度下的相穩定性研究，對於混合導體(MIECs)在熱電元件上應用和固態鋰電池對於陽極和電解質間造成樹枝狀結晶的了解，是極待探討的重要課題。本研究自製鍍窗設備能盡可能避免試片在高溫下造成氧化，影響實驗結果。我們能藉由臨場通電實驗得知當下銅析出後的結構變化，並對應相圖得知通電析出銅後的相變化過程。本實驗預期結果條列如下：

- A. 以臨場同步輻射 X 光量測 Cu_2Se 高溫及低溫相在恆溫和一端高溫一端低溫非平衡溫度、恆定電流下之晶體結構變化和電壓值。
- B. 以臨場電子顯微鏡結合背相散射電子繞射，觀測通電下 Cu_2Se 高溫及低溫相

在恆溫、恆定電流下之微結構與晶體結構變化和電壓值。

- C. 以臨場奈米壓痕量測 Cu_2Se 高溫及低溫相在恆溫和一端高溫一端低溫非平衡溫度、恆定電流下之晶體硬度和應變值。
- D. 計算當銅析出時焦耳熱是否會影響該材料
- E. 計算 Cu_2Se 溶解度變化和相邊界變化
- F. 建構固體電解和電遷移關係式

期盼本實驗完成對於本身的實驗經驗會有顯著的提升以及累積，對於所操作之儀器如 XRD、SEM、EBSD、溫控器、四點探針等能更為熟悉且清楚儀器之原理以及背景，對於實驗數據的統整、分析，進而去歸納、解釋的能力也能大幅提升，且對於在實驗中遇到各式各樣不同問題及難處時的應變能力都能訓練導能在最快時間找到最佳的解決方法。對於本身在未來投身於材料界廣闊的研究範疇中都有非常多的幫助，在還未進入研究所的大學生涯中預先累積更多經驗值，對於之後的研究所生涯做好萬全的準備。

六、參考文獻

1. He, J., Tritt, T. M., “Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward”, *Science*. 357, 1369 (2017)
2. Boyce, J. B. & Huberman, B. A., “Superionic conductors: transitions, structures, dynamics.”, *Phys. Rep.* 51, 189–265 (1979)
3. Liu, H. et al., “Copper ion liquid-like thermoelectrics.”, *Nat. Mater.* 11, 422–425 (2012).
4. Snyder, G. J. et al., “Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electroncrystal thermoelectric properties”, *Nat. Mater.* 3, 458–463 (2004).
5. Lu, X. et al., “High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites.”, *Adv. Energy Mater.* 3, 342–348 (2013).
6. Zhao, K.P. et al, “Recent Advances in Liquid-Like Thermoelectric Materials”, *Adv. Funct. Mater.*, 1903867 (2019)
7. Qiu, P.F. et al, “Suppression of atom motion and metal deposition in mixed ionic electronic conductors”, *Nat Commun.* 9, 2910 (2018)
8. Hinderman, J. D., “Thermoelectric Materials Evaluation Program Annual Technical Report for Fiscal Years”, Report No. MMM-2331-0691(U.S. Department of Energy, United States, 1981).
9. Brown, D. R., Day, T., Caillat, T. & Snyder, G. J., “Chemical stability of $(\text{Ag,Cu})_2\text{Se}$: a historical overview”, *J. Electron. Mater.* 42, 2014–2019 (2013).
10. Allnatt, A. R. & Lidiard, A. B., “Atomic Transport in Solids”, (Cambridge University Press, Cambridge, 1993)
11. Lu P. et al, “Multiformity and fluctuation of Cu ordering in Cu_2Se thermoelectric

materials”, *J. Mater. Chem. A*, 2015

12. Qiu, W.J. et al, “Structure family and polymorphous phase transition in the compounds with soft sublattice: Cu₂Se as an example.”, *J. Chem. Phys.* 144, 194502 (2016)
13. Glazov, V.M., Pashinkin, A.S. and Fedrov V.A., “Phase Equilibria in the Cu-Se System”, *Inorganic Mat.*, 36, 641-652 (2000)
14. Chakrabarti, D.I. and Laughlin, D.E., “The Cu-Se (Copper-Selenium) System”, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 2(3), 305-315 (1981)
15. Heyding, R.D., “The Copper/Selenium System”, *Can. J. Chem.*, 44(10), 1233-1236 (1966)
16. Bernadini, G.P. and Catani, A., “The Cu-Se System”, *Miner. Depos.* (Berlin), 3(4), 375-380 (1968)
17. Rau, H. and Rabenau, A., “Vapor Pressure Measurements in the Copper-Selenium System”, *J. Solid State Chem.*, 1(3/4), 515-518 (1969)
18. Soret, Ch., “Sur l’état d’équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homohéne dont deux parties sont portées à des températures différentes,” *Arch. Sci. Phys. Nat.*, **2**, 48–61 (1879)
19. Ludwig, C., “Diffusion zwischen ungleich erwärmten orten gleich zusammengestzter lösungen,” *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien Math-Naturw. Kl.*, **20**, 539 (1856)
20. Jung., H.Y. et al, “Ludwig–Soret effect in a linear temperature field: Theory and experiments for steady state distributions”, *Phys. Let. A.*, **375**, 1917-1920(2011)
21. Yokota, I. On the electrical conductivity of cuprous sulfide: a diffusion theory.*J. Phys. Soc. Jpn.* **8**, 595–602 (1953).
22. Korte, C. & Janek, J. Nonosothermal transport properties of α -Ag₂+ δ S: partial thermopowers of electrons and ions, the soret effect and heats of transport. *J. Phys. Chem. Solids* , **58**, 623–637 (1997).
23. Huntington, H.B. and A.R. Grone, “*Current-induced marker motion in gold wire*”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **20**, 76-87(1961)
24. Chiu, Y.-T., et al., “*Supersaturation induced by current stressing*”, *Scripta Materialia*, **65**, 615-617 (2011)
25. Chen, C.-M. and S.-W. Chen, “*Electromigration effect upon the Zn/Ni and Bi/Ni interfacial reactions*.*Journal of Electronic Materials*”, **29**, 1222-1228 (2000)
26. Heo, J., Dumett Torres, D., Banerjee, P. *et al.* “In-situ electron microscopy mapping of an order-disorder transition in a superionic conductor.” *Nat Commun*, **10**, 1505 (2019)
27. Casu, A.B. et al, “Cu₂Se and Cu Nanocrystals as Local Sources of Copper in Thermally Activated In Situ Cation Exchange.” *ACS Nano*, **10**(2), 2406-2414

(2016)

28. Lin, S.K., et al., “*Ab initio-aided CALPHAD thermodynamic modeling of the Sn-Pb binary system under current stressing*”, Sci Rep, **3**, 2731 (2013)

七、需要指導教授指導內容

本實驗在每個月間皆會與教授進行開會討論，報告當月份之進度、所遇問題以及未來工作，並隨時檢討實驗之進行是否符合最初之目的與實驗方式是否出現任何疑慮之處。此熱電材料之相穩定性的相關理論和電遷移造成的銅溶解飽和而造成析出，期望在實驗進行中接受指導教授的指點以及相關知識的教導與建議，將在課本中學習到之知識與實驗中所見相互驗證並更充分了解，對於未來進行各種實驗皆有一個良好的先例當為經驗累積，更能在其他材料廣泛的研究領域中有更好的表現。

在實驗技巧中更是需要指導教授的指點，如何嚴謹的排除所有影響實驗產生誤差之能力、如何迅速且精準的抓到所遇到之問題所在，並立即找對應的方法解決、各式儀器的操作以及原理的應用、如何對大量數據做出完善且迅速之統整、分析，以及對於數據提出相對應的解釋。除了上述之問題，還有林林總總的實驗技巧，都非常需要教授更進一步教導。