

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

半導體熱電薄膜特性研究

The study of thermoelectric properties for semiconductor thin-film

計畫編號：1052001INER002

受委託機關(構)：逢甲大學

計畫主持人：羅仕守 博士

聯絡電話：04-24517250 5

E-mail address：sslo@fcu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 105 年 2 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 肆拾陸 萬元

核研所聯絡人員：詹德均 博士

報告日期：105 年 11 月 30 日

## 目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、緣起.....	3
二、目的.....	5
貳、研究過程與方法.....	6
一、文獻蒐整.....	6
二、以射頻濺鍍製摻鋁氧化鋅薄膜結構.....	6
三、變溫薄膜熱電量測平台架設.....	6
四、數據分析.....	6
參、主要發現與結論.....	6
一、RF-SPUTTER 製備氧化鋅薄膜與基本特性分析.....	6
二、摻鋁氧化鋅 (AZO) 薄膜熱電係數量測.....	12
四、參考文獻.....	23

## 中文摘要

本研究藉由半導體薄膜不同雜質濃度含量的變化，探討半導體薄膜的熱電效應，藉以評估其未來開發為熱電薄膜使用的可行性。在研究中我們選定環境相對友善的氧化鋅薄膜做為探討標的。我們針對不同鋁元素的摻雜量(2%、4%、6%)在 300K~600K 溫度下進行熱電分析，研究發現，當氧化鋅薄膜摻雜 6% 的鋁元素時，在溫度 600K，其熱電 seeback 係數量測結果為-20 ( $\mu\text{v}/\text{k}$ )，並隨著溫度升高 seeback 係數下降，結合 power-factor 與 Figure of Merit 計算，結果顯示，雖然較高濃度的雜質摻雜可以有效改變其高溫下電導特性，在 600K 下  $ZT\sim 0.025$ ，這一結果，雖然並不能支持摻鋁氧化鋅薄膜半導體薄膜在常溫下的熱電應用，對於在常溫下使用，仍須藉由有效變更氧化鋅結構或變更為新的複合材料等方式，使其熱導係數與電導係數改變，實現品質因子近似實用的摻鋁氧化鋅樣品。

## **Abstract**

**In this study, the thermoelectric property of the semiconductor thin-film material with various impurity dopants was studied to evaluate the developing feasibility in future. The ZnO thin-film was investigated due to it is friendly for environment. The thermoelectric properties of ZnO thin-film with different aluminum concentration at temperature 300K~600K were analyzed. The Seebeck coefficient of ZnO thin-film with 6% Al dopant was obtained. The ZT value of AZO thin-film is less than 0.4. This result can not support the semiconductor thin-film was used as a thermoelectric device at room temperature. Maybe a feasibility solution can be used which the semiconductor with nanostructure or nanocomposite.**

## 壹、計畫緣起與目的

為執行本研究計畫，發展後續半導體熱電薄膜量測與開發的關鍵性技術，並使相關人員順利瞭解本計畫，有關本計畫之研究緣起與計畫目的分述如后：

### 一、緣起:

石油等能源日益枯竭，在永續與環保的考量下，太陽能為一個值得期待與發展的方向，但由於目前較高效率矽晶圓之效率有限，且價格昂貴，致使目前太陽能發電的每度電成本仍高於火力、核能等發電成本，因此太陽能電池的發展前景雖看好，但仍然受限於成本價格。而太陽光譜除了太陽電池可予以轉換成能源外，仍有不被現今太陽電池所吸收轉換的長波長部分，這部分光卻常促使太陽電池模組在戶外長時間日曬下，溫度提升、無形中浪費能源亦因高熱太促使太陽電池老化，嚴重影響其壽命。

近年更由於地球暖化所造成的極端氣候變遷日益嚴重，世界主要國家無不關心 節能減碳議題。巴黎協定更 2050 年全球 CO<sub>2</sub> 排放量需要比 2000 年至少削減一半以上，其成功關鍵在各國政府需增加投入的資金 以支持低碳能源研發、制定更有效的能源政策，

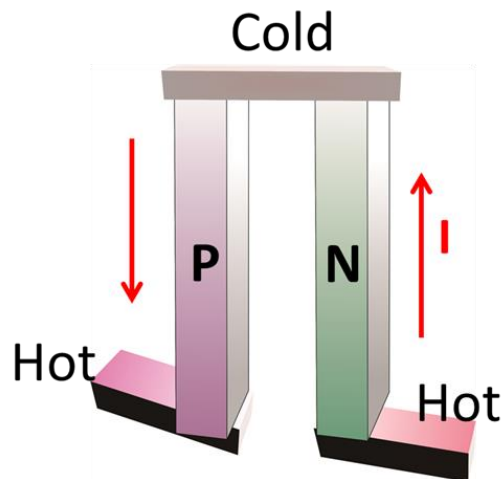
為提升太陽電池發電效率、改善電池模組壽命與有效減碳的趨勢下，人類必須更有效開發綠色能源，因此在工程技術發展上已將眼光逐漸投向熱電薄膜開發與應用的議題上，對於熱電材料的尋找與開發已逐漸形成新的能源探索領域。

所謂熱電材料，係利用材料的熱電性質，使其產生發電或能源管理的應用，通常對於材料的熱電原理描述可分為：Seeback effect[1]、Peltier effect[2]與 Thomson effect[3]三種基本熱

電原理，藉由 Thomson relation 可將三種理論連結在一起，可成功解釋熱電現象，而一個理想的熱電材料須具備高電導、低熱電以及高熱電轉換效應，即高的 Seebeck 係數。

一般具備這種理想熱電效應的材料，即非常適合開發做為熱電特性的應用，近年來由於電子元件不斷朝向高速反應及微型化發展、其發展密度越來越高，因此元件的熱管理問題變成重要關鍵，預料對未來電子元件與生醫晶片等方面的熱源管理解決方案帶來新的革命性影響。而熱電薄膜雖與熱電塊材的熱電元件工作原理相同，但實際應用卻有很大差異，因此聚焦於熱電薄膜的熱電特性探討與應用可行性，為熱電實用議題研究的重要方向。

迄今，已有數十種適合作為溫差發電用途的半導體材料已被開發出來[4-7]。有關熱電發電的原理可簡單說明如下：以 P 型半導體材料為例，在有溫差的狀態下，熱端的多數載子（電洞）有較大的機率由熱端往冷端移動，整體表現如同電流由熱端流向冷端；同理，N 型半導體上的多數載子（電子）也是一樣的狀況，當這一對 P 型及 N 型半導體材料以導電材料將其串接後，整體迴路形成電流。簡單來說：就是利用溫差控制電子及電洞移動的方向，進而形成電流，此即溫差發電原理。[8] 如下圖一所示：



圖一、熱電發電原理示意圖

## 二、目的：

鑒於氧化鋅材料對於環境的友善與製造成本相對低廉、且廣泛是用在薄膜光電元件的製程中，因此對於氧化鋅半導體材料的熱電特性探討，就成為我們第一個考量到的目標。本研究期望透過對氧化鋅不同濃度含鋁量的摻雜方式，以量測在不同工作溫度的熱電特性，藉以評估其薄膜元件在未來熱電能源管理議題上，發展的可能性。

## 貳、研究方法與過程

執行本研究計畫方法採取實作驗證與歸納，過程包含一般研究上相同之學術文獻收集與分析、實驗規劃與歸納結論。

### 一、文獻蒐整

有關本研究文獻蒐整主要以下三個方向進行：

- (一)熱電係數量測平台架設；
- (二)摻鋁氧化鋅半導體薄膜開發與製作；
- (三)半導體熱電薄膜特性；
- (四)熱電薄膜的應用；

### 二、以射頻濺鍍製摻鋁氧化鋅薄膜結構。

#### (一)濺鍍靶製作：

為了有效探討不同摻鋁濃度氧化鋅薄膜的熱導特性，研究中選定以在氧化鋅的靶材中分別選定摻鋁濃度為 2 at%, 4 at% 與 6at%，這些摻雜則是透過  $Al_2O_3$  的鋁粉完成。

#### (二)摻鋁氧化鋅薄膜的製作：

為有效量測半導體薄膜的熱電特性、選定不導電的玻璃基板，分別透過調整濺鍍機台不同的射頻功率與不同 Ar 氣流量，分別製作品質良好不同厚度(250 nm 與 370 nm)的 AZO 薄膜，做為量測分析用。

### 三、變溫薄膜熱電量測平台架設。

### 四、數據分析

## 參、主要發現與結論

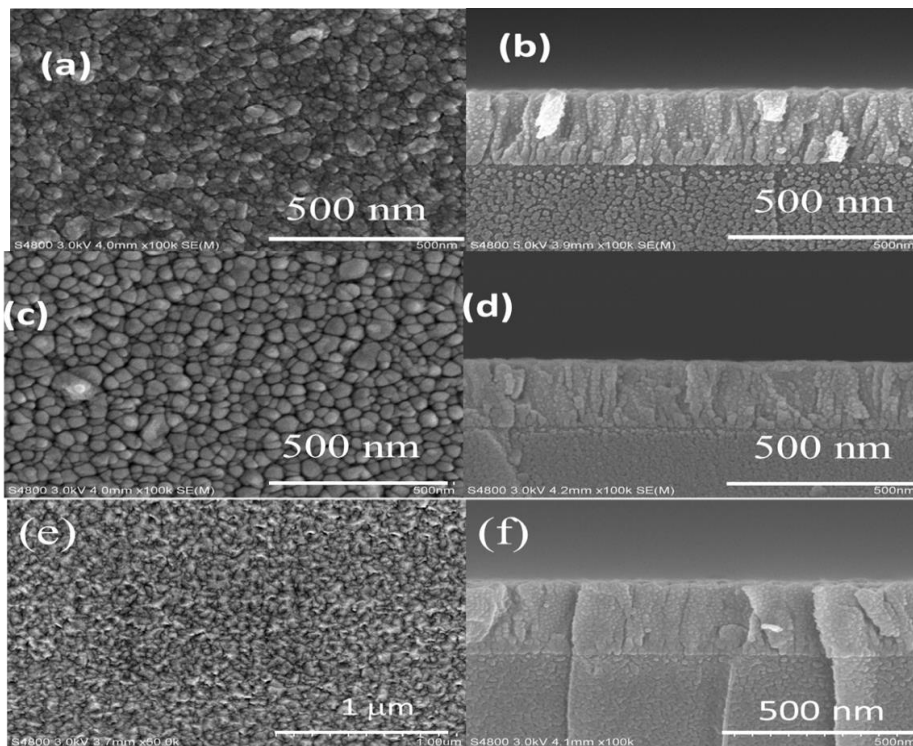
為實現低製作成本且品質較優之 Al-doped ZnO 半導體薄膜，評估其熱電特性研究，透過射頻濺鍍的方式，製作不同濃度



摻鋁元素的氧化鋅薄膜，並量測其基本特性。

### 一、RF-Sputter 製備氧化鋅薄膜與基本特性分析:

依據實驗設定，研究中特別訂製不同摻鋁濃度(2%、4%與 6%)的氧化鋅濺鍍靶材，透過製程參數的開發，成功製作出可供本研究熱電實驗量測的薄膜元件，各薄膜的結構與特性分析如下：

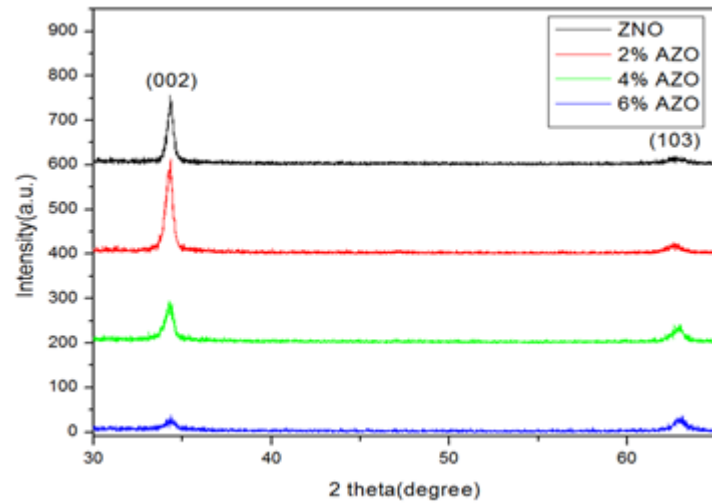


圖一、不同摻鋁濃度氧化鋅薄膜俯視與剖面 SEM 圖 (a)、(b):2% ; (c)、(d)4% ; (e)、(f)6%

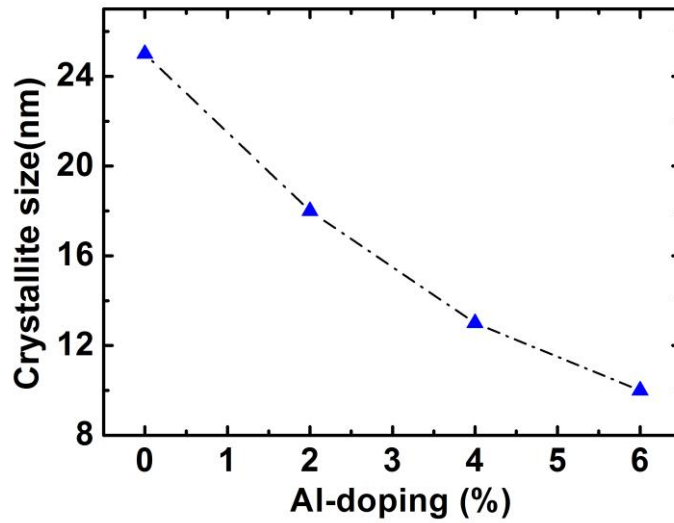
由 SEM 圖顯示，在高摻雜鋁含量(6%)下，仍可以透過射頻(RF)濺鍍的方式透過製程摻數的調整，得到薄膜品質均勻的氧化鋅半導體薄膜。

為進一步深入探討薄膜品質，以確定半導體熱電薄膜熱傳遞特

性，利用 X-ray 繞射儀去觀察不同濃度氧化鋅薄膜的製作的結晶特性，(002) 的繞射角度，由於很明顯的雜質摻雜量的增加，依照 Debye-Scherrer's Equation:[9]，可由[002]峰值繞射角的全高半寬(Full width of half maximum, FWHM)計算，得到不同晶粒大小對摻雜濃度的變化，如下圖二。這個結晶品質的改變，這將對熱傳導的聲子(phonon)平均自由路徑(mean free of path)有所改變，所以對於電子與熱的傳導均將有一定程度影響。



圖二、不同摻鋁氧化鋅濃度 XRD 圖

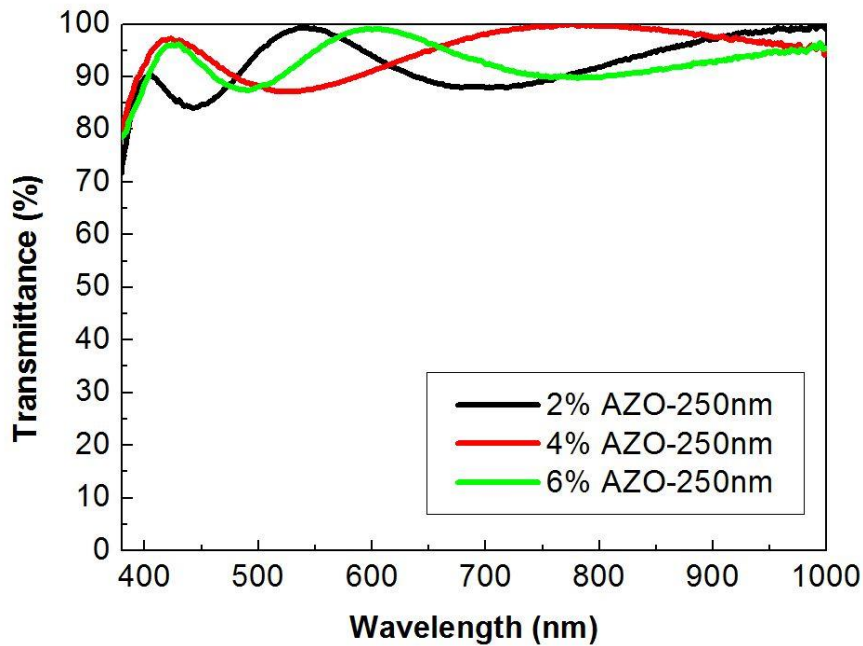


圖三、氧化鋅薄膜不同摻鋁濃度晶粒尺寸變化圖

藉由方程式[10]，我們可以由晶粒的改變大小，去推算氧化鋅薄膜因為摻鋁後，它的能隙的變化值。

$$\Delta E_g = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left\{ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right\} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{RY}^* \quad (1)$$

其中  $h$  為縮減的普朗克常數  $h=1.0545 \times 10^{-34}$  J.s， $R$  為晶粒的尺寸， $E_{RY}^*$  為有效雷德堡能量  $E_{RY}^*=4.3 \times 10^{-39}$  J； $\epsilon$  為 ZnO 的介電係數， $m_e$  與  $m_h$  為電子與電洞的有效質量，對照計算結果， $\Delta E_g \approx 0.1 \sim 0.2 eV$ ，能隙寬度變化並不十分明顯，這點可以從不同摻鋁氧化鋅的穿透光譜進得以驗證，如圖四。



圖四、不同摻鋁氧化鋅薄膜對波長 400~1000 nm 的穿透光譜

圖四顯示不同摻鋁氧化鋅薄膜對於波長 400~1000 nm 仍具有高的穿透能力，仍是一個良好的透明導電材料。

由前面的分析結果，進一步對薄膜進行電性分析，由表一得知，所製作的摻鋁氧化鋅薄膜，以霍爾(Hall)量測電子濃度結果，其電性表現為 n-型半導體，隨著溫度的改變，內部載子濃度明顯改變，滿足載子濃度為溫度變異的關係[11]。

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left[\frac{-(E_c - E_v)}{kT}\right] = N_c N_v \exp\left[\frac{-E_g}{kT}\right] \text{ -----(2)}$$

其中  $n_i$  為本質載子濃度,  $N_c$  為價電帶電子濃度,  $N_v$  為導電帶電子濃度,  $E_c$  為導電帶能階,  $E_v$  為價帶電能階,  $K$  為波茲曼常數,  $T$  為絕對溫

度。

表一、不同摻鋁濃度氧化鋅薄膜在 77K 與 300K 的載子遷移率與載子濃度比較表

Room temperature 300K					
2% AZO		4% AZO		6% AZO	
Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Concentration (/cm <sup>2</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Concentration (/cm <sup>2</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Concentration (/cm <sup>2</sup> )
1.989 × 10 <sup>2</sup>	-1.149 × 10 <sup>18</sup>	2.64 × 10 <sup>2</sup>	-1.346 × 10 <sup>18</sup>	2.966 × 10 <sup>2</sup>	-5.349 × 10 <sup>16</sup>

(Liquid nitrogen) 77K					
2% AZO		4% AZO		6% AZO	
Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Concentration (/cm <sup>2</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Concentration (/cm <sup>2</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Concentration (/cm <sup>2</sup> )
2.645 × 10 <sup>2</sup>	-8.816 × 10 <sup>16</sup>	1.842 × 10 <sup>3</sup>	-2.95 × 10 <sup>17</sup>	2.109 × 10 <sup>3</sup>	-5.299 × 10 <sup>15</sup>

從表一得知，ZnO 摻鋁後為 n 形半導體，在低溫下，由於載子濃度的下降，所以高摻雜具有高的載子遷移率，隨著溫度的升高，載子濃度的提升，載子遷移率變低，但隨著鋁的摻雜濃度提升，改善了載子遷移率，證明有效摻雜可以改變 AZO 的電學特性。

## 二、摻鋁氧化鋅 (AZO) 薄膜熱電係數量測:

### (一) 氧化鋅半導體薄膜熱物理與電性

由於熱電特性大部分取決於聲子在晶體內的運動行為，為分析並評估不同濃度摻鋁氧化鋅薄膜的熱電特性，首先對不同濃度的薄膜進行聲子的平均自由路徑 (mean free path of phonons)  $l_{ph}$ ，以下式計算:[12]

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} C v l_{ph}; v = \left( \frac{E}{\rho_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中 C 為常數，在薄膜中可視為一樣；v 為平均聲子速度(可以聲速取代)。E 為楊氏係數(Young modulus)， $\rho_d$  為密度( $5.664 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ )；因此不同濃度的  $\lambda_{ph}$  可以計算得：

表二、AZO 薄膜的熱導、電導、自由電子的熱導與聲子的熱導值

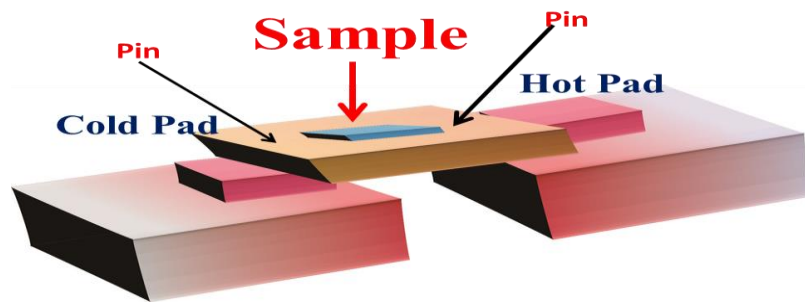
	熱導 Thermal conductivity ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	電導 Electrical conductivity ( $\text{Sm}^{-1}$ )	自由電子引起的熱導 Thermal conductivity carried by free electrons, $\lambda_{e1}$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	聲子引起的熱導 Thermal conductivity carried by phonons, $\lambda_{e1}$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
ZnO[12]	5.2	$5.8 \times 10^2$	0.32	4.7
AZO(2%)	5.3	$4.4 \times 10^4$	0.32	5.0
AZO(4%)	5.84	$6.4 \times 10^4$	0.34	5.5
AZO(6%)	6.69	$8.4 \times 10^4$	0.39	6.3

註:AZO 薄膜的 Young Modulus 均為 106.7GPa 計算[12]

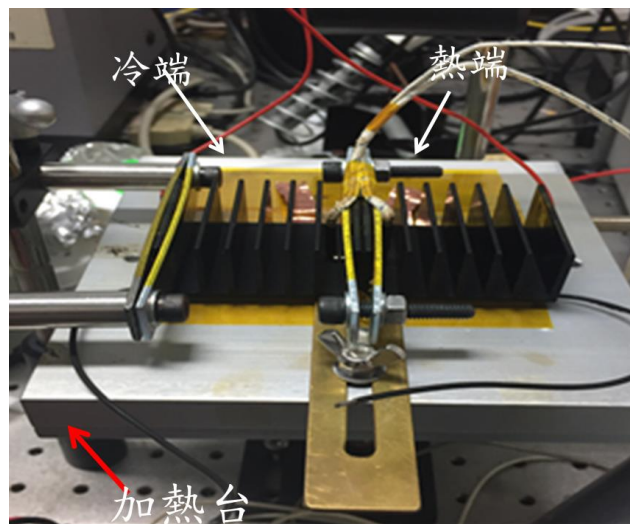
文獻報告，在多晶 AZO 薄膜中  $l_{ph}$  值被估計為平均 1.3 nm[12]，由於六角纖鋅礦 ZnO 薄膜的 c-axis 長數約 0.5266(nm)；所以針對 AZO 薄膜我們可以結論在多晶 AZO 薄膜的  $l_{ph}$  約為晶格常數的兩倍。通常金屬氧化物在金屬與氧原子的質量比接近 1 時，由於晶格的振盪  $\lambda_{ph}$  值比較高，但摻鋁並影響內部主要鋅原子與氧原子的質量比，所以其  $l_{ph}$  對不同摻鋁氧化鋅的薄膜而言，其值應相同。

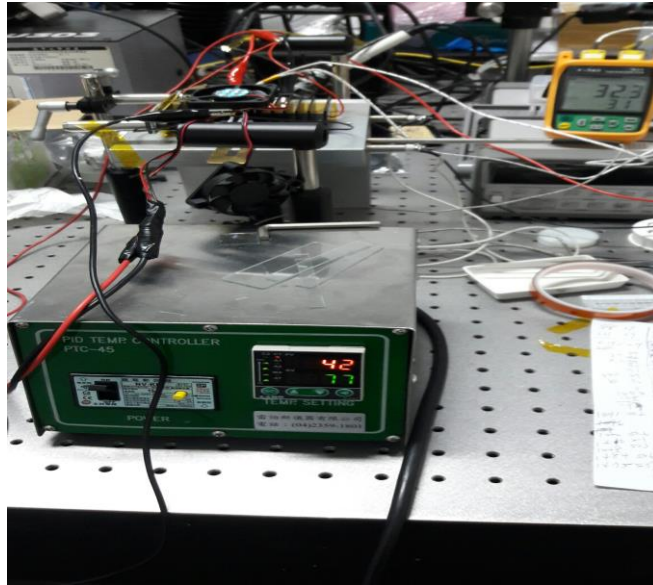
## (二) 摻鋁氧化鋅薄膜熱電壓量測

熱電特性的最主要考量，在於材料因為溫差( $\Delta T$ )所引起的熱電壓( $\Delta V$ )，因此若給予薄膜兩端溫度，可以量測薄膜兩端的電壓差異；然而不同溫度的熱導係數不同，因此量測熱電特性時常以變溫方式，求取材料最適合熱電工作的溫度，針對不同摻鋁氧化鋅薄膜，我們設計一個熱電壓量測平台，量測示意圖如



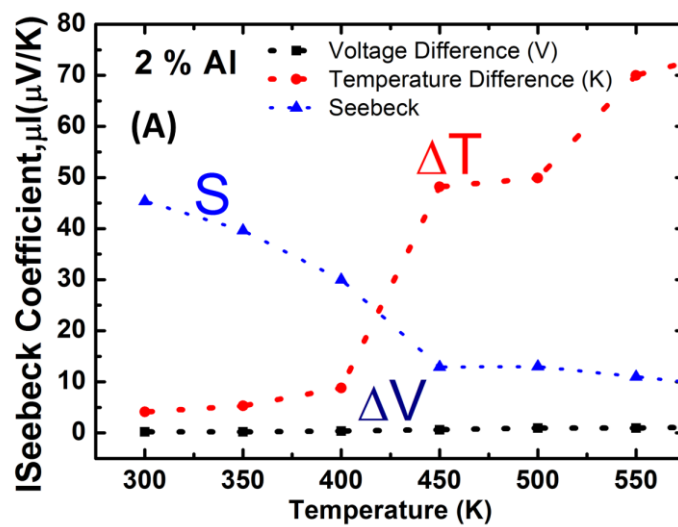
圖五、薄膜熱電壓量測示意圖



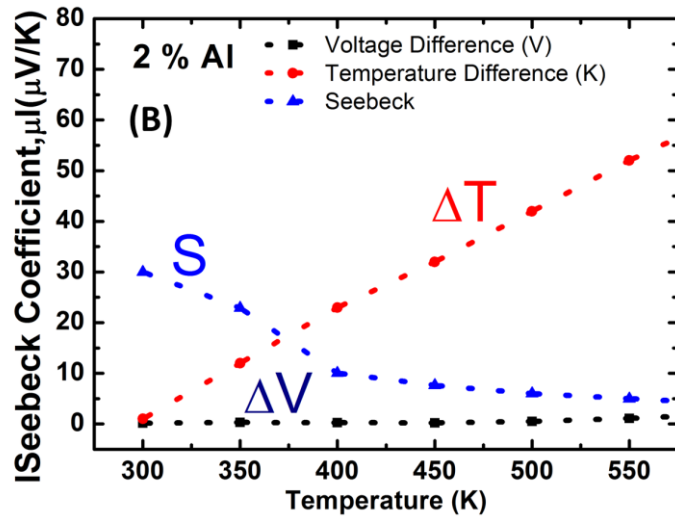


圖六、薄膜熱電壓量測示意圖

我們針對不同的摻鋁氧化鋅薄膜，將其鍍製在玻璃基板上方，以自組裝的熱電平台進行溫控量測，量測結果如下表所示。

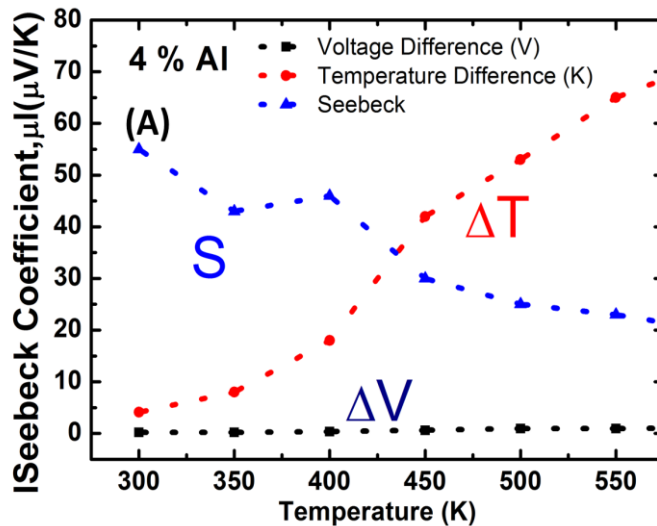


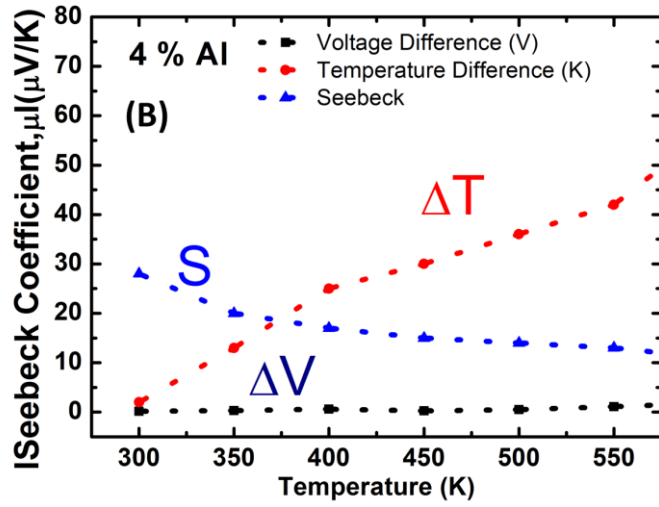




圖七、不同厚度摻鋁(2%)氧化鋅薄膜熱電參數對溫度關係圖(a)250 nm (b)375 nm

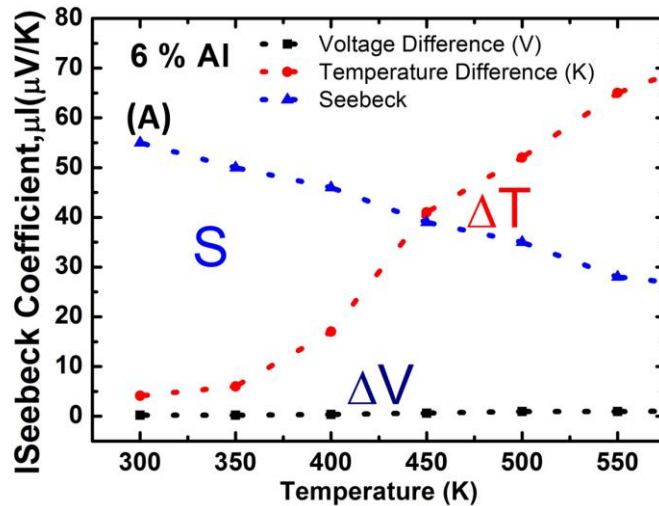
圖七為不同厚度摻鋁(2at%)氧化鋅薄膜隨溫度的熱電參數量測結果，在薄膜厚度比較薄的情況下，隨著樣品溫度差的增加，seeback 產生較為明顯的下降趨勢，量測結果符合多數熱電材料 seeback coefficient 隨溫度增加呈線性下降的結果。

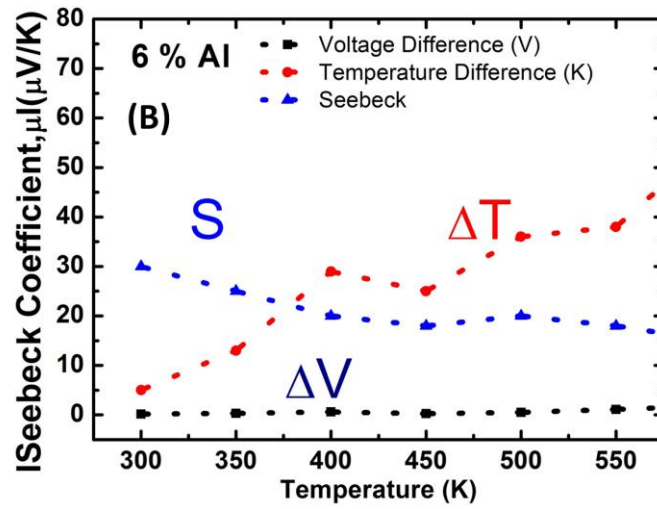




圖八、不同厚度摻鋁(4%)氧化鋅薄膜熱電參數對溫度關係圖(a)250 nm (b)375 nm

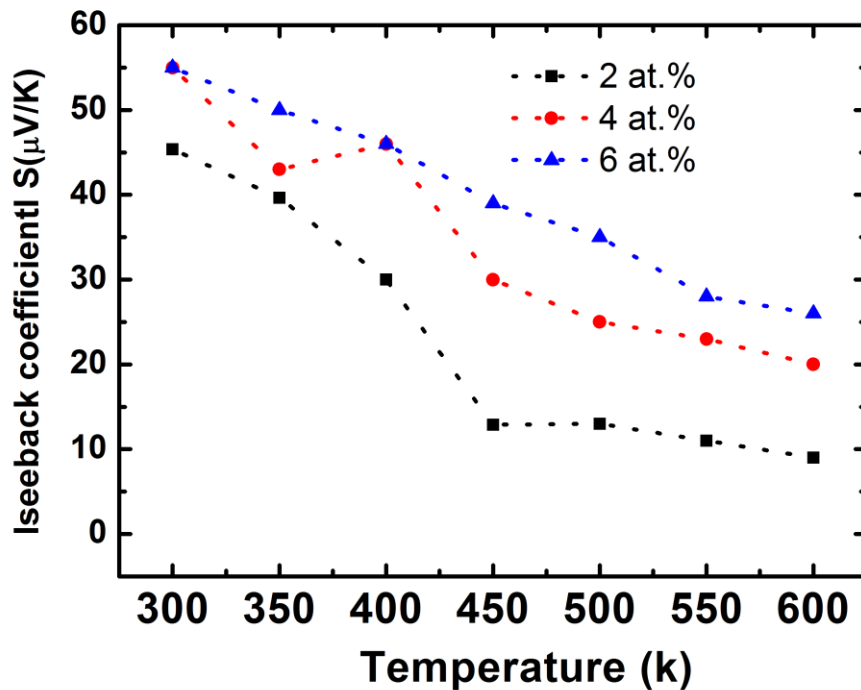
圖八為不同厚度摻鋁(4 at%)氧化鋅薄膜隨溫度的熱電參數量測結果，隨著樣品溫度的增加，seeback 產生較為明顯的下降趨勢，量測結果符合多數熱電材料 seeback coefficient 隨溫度增加呈線性下降的結果。





圖九、不同厚度摻鋁(6%)氧化鋅薄膜熱電參數對溫度關係圖(a)250 nm (b)375 nm

圖九為不同厚度摻鋁(6 at%)氧化鋅薄膜隨溫度的熱電參數量測結果，隨著樣品溫度的增加，seeback 產生較為明顯的下降趨勢，量測結果符合多數熱電材料 seeback coefficient 隨溫度增加呈線性下降的結果。



圖十、不同摻鋁氧化鋅薄膜 Seebeck 係數對溫度關係圖

將圖七~圖十所得資訊，加以整理，我們得到不同摻鋁濃度氧化鋅薄膜對溫度(300K~600K)的 seeback 係數，從圖十得知，因為摻鋁含量的改變，明顯造成 Seeback 絕對值的變化，隨著摻雜濃度的提升，Seeback 係數的大小亦明顯變大，雖然 seeback 值變小，但影響薄膜的熱電功率因素並非只有 seedback 係數，而最主要考量仍在於薄膜的 Z T 值。

### (三)不同摻鋁氧化鋅薄膜的功率因子(power factor)

一個好的熱電材料應用在熱電功率的產生，最主要的參數為 ZT 值:[13]

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} \quad (4)$$

其中  $k=k_e+k_p$ ，分別為由電子所引起的熱導與聲子所引起的熱導： $\sigma$  為電導係數、 $S$  為 seeback 係數；因此我們將這個關係數帶入到所研究過程中求得的各項參數，就可以正確獲得不同摻鋁氧化鋅不同溫度下的  $ZT$  值。

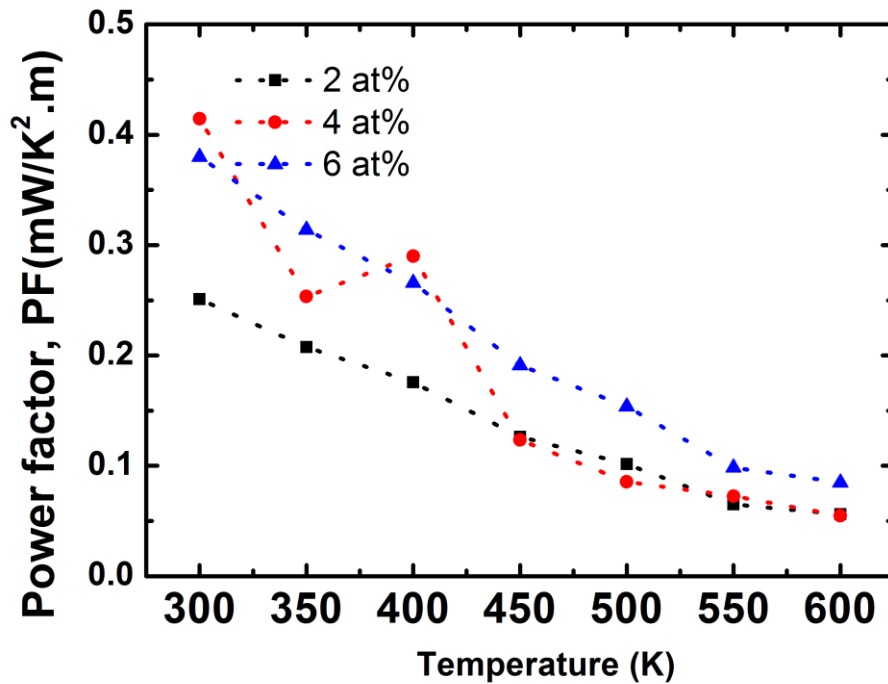
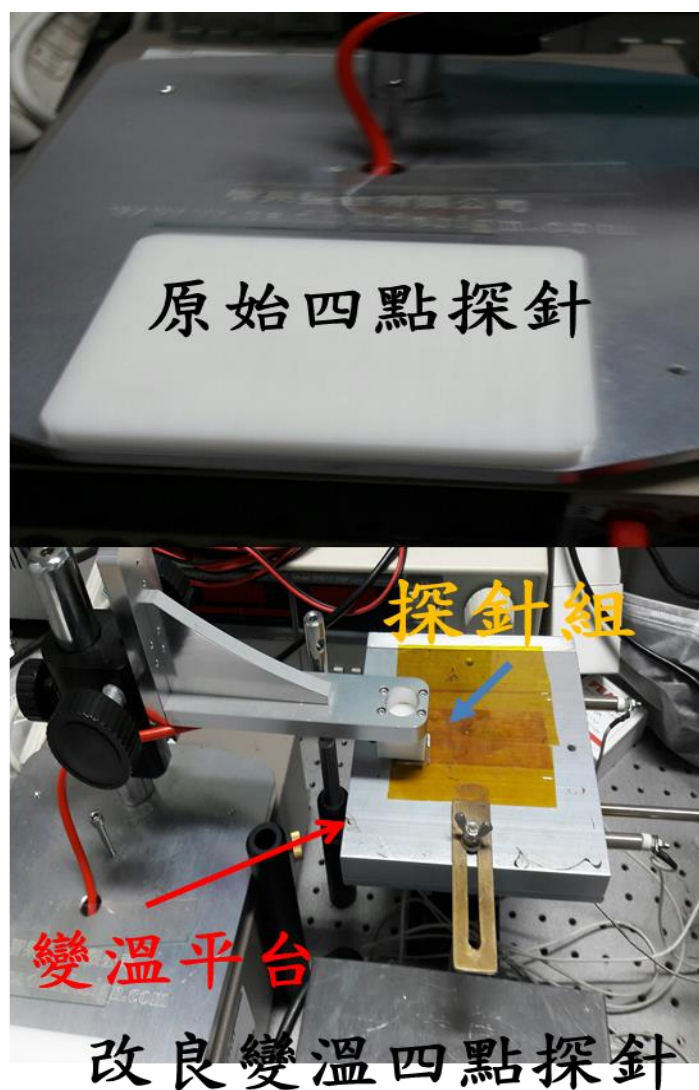


圖 十一 固定熱電參數與熱導係數下不同溫度的功率因子變化圖

在此我們 若以 300K 的熱導係數與電導係數帶入方程式(4)計算，經過計算後，溫度越高，則熱功率因子越低，這個結果顯然與多數熱電材料的研究相違背，因此我們發現必須能正確量測到熱導與電導隨溫度變化的趨勢，將數值引進方程式中計算，才能得到精確的熱電參數。

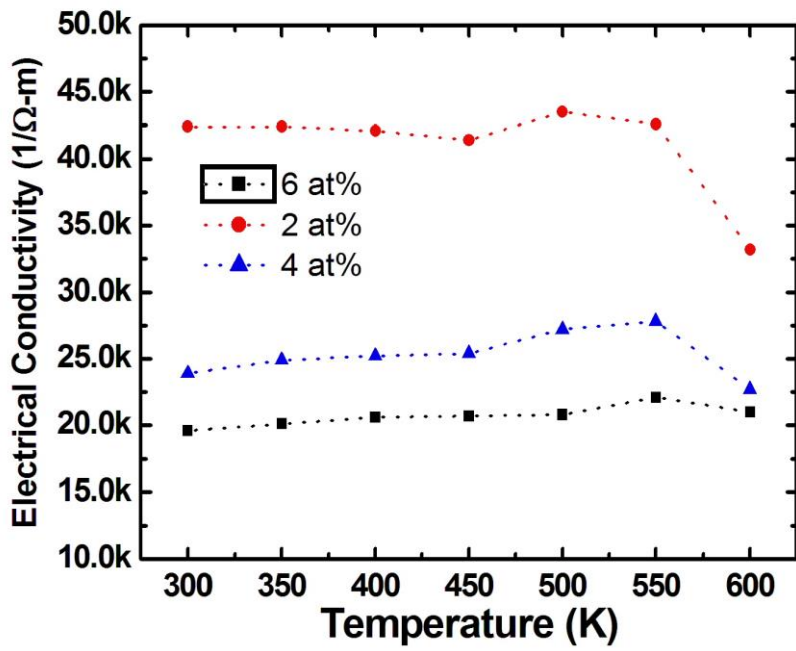
#### (四)不同溫度(300K~600K)摻鋁氧化鋅薄膜的熱電參數

為真實反映薄膜的工作環境、接近各項參數的實際變因，研究中將摻鋁氧化鋅薄膜置於變溫平台上，並改良四點探針的量測裝置(如十二)，將可以順利量取薄膜的片電阻隨溫度的變化情形，藉以求得變溫的熱電參數，結果如圖(十三)

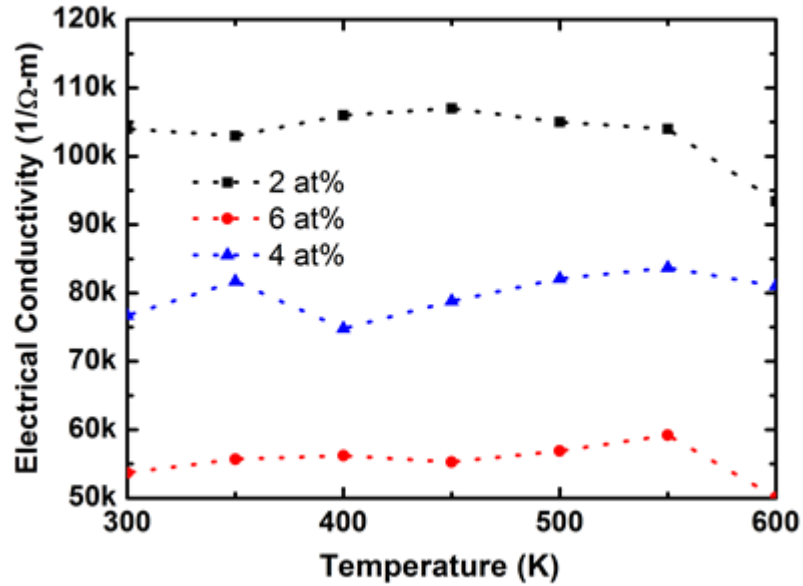


W

圖十二 變溫片電阻量測平台



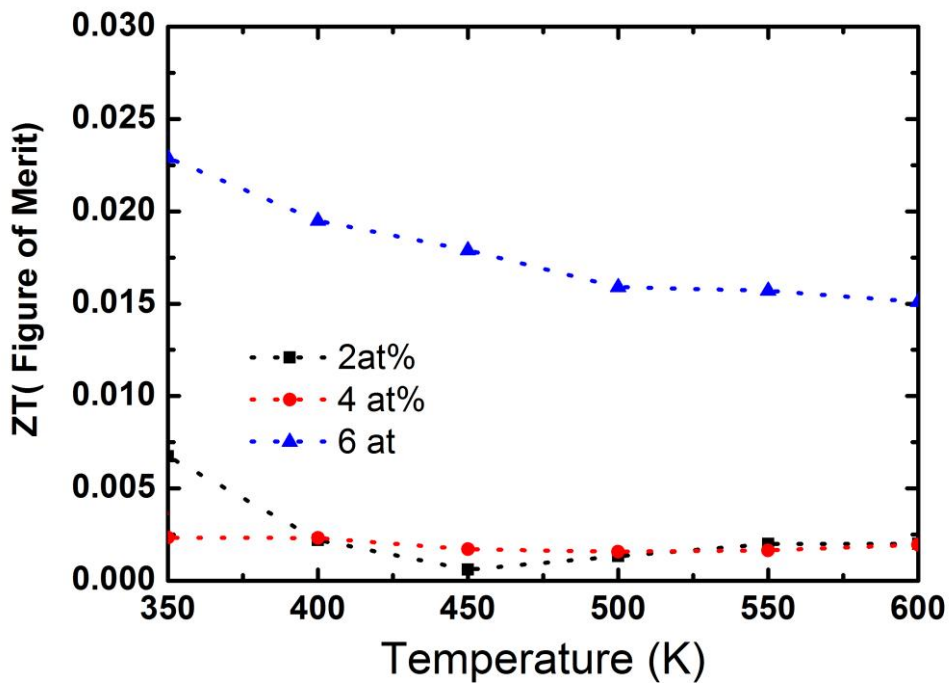
(a)



(b)

圖十三 不同厚度 AZO 薄膜不同溫度電導關係圖(a)250 nm (b)300 nm

從圖十四得知，摻鋁氧化鋅的薄膜其摻雜濃度越高，電導率越低，隨溫度越高，電導率也因此降低，厚度越薄，其電導值較低越好為順利評估，摻鋁氧化鋅的熱點特性，因此研究中結合各項參數，最後計算得到不同濃度摻鋁氧化鋅在溫度 300~600K 的品質因素 (Figure of Merit)，在摻鋁濃度為 6 at% 的 AZO 厚度為 250 nm 時，薄膜的品質因子約為  $ZT \sim 0.025$ ，此值離商品化目標值  $ZT > 1$ ，雖有段距離，但可借用降低熱導  $K$  與提高電導  $\sigma$  進行。



圖十四 不同濃度摻鋁氧化鋅的品質因子(Figure of Merit)



#### 肆、參考文獻

1. H, J, Thermoelectric properties of Te-doped ternary CuAgSe compounds, Chem. Mater. 22 604–11 (2011)
2. J Flipe, et al ,Direct observation of the spin-dependent Peltier effect, Nature Nanotechnology, 7, 161-168 (2012)
3. Jincan, Chen, The influence of Thomson effect on the maximum power output and maximum efficiency of a thermoelectric generator Kleinke, J. Appl. Phys. 79, 8823 (1996)
4. Toberer E S, May A F and Snyder G 2010 J. Chem. Mater. 22 624–34 (2010)
5. Kanatzidis M G, “Synthesis, optical and magnetic properties of hybrid a,a<sup>0</sup> -oligothiophenecarboxylates/transition metal hydroxide multilayered compounds, J. Chem. Mater. 22 648–59 (2010)
6. Lingen Chen, et al. Performance optimization of a two-stage semiconductor thermoelectric-generator, 82, 300-382 (2005)
7. Joseph P. Heremans, Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States, Science, 2001
8. Olga Bubnive, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Nature, materials 10, (2011)
9. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978)
10. Yang Wang, N. Herron, Nanometer-sized semiconductor

- clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties, *J. Phys. Chem.* 525–532 (1995)
11. Nomura Kenji, Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$  films, (200)
  12. Nobuto Oka, Kentaro Kimure, Takashi Yagi, Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, and Yuzo Shigesato, Thermophysical and electric properties of Al-doped ZnO films. *J. Appl. Phys.* 111, 093701 (2012)