

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



選擇性雷射燒結鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒及其

熱電方面的應用

Selective Laser Sintering of Al-doped Zinc Oxide

Nanoparticles for Thermoelectrical Application

廖育德

Yu-De Liao

指導教授：許麗 博士

Advisor : Li Xu , Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July, 2023

口試委員審定書



國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書 MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

選擇性雷射燒結鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒及其熱電方面的應用

Selective Laser Sintering of Al-doped Zinc Oxide Nanoparticles for Thermoelectrical Application

本論文係廖育德君(R10522120)在國立臺灣大學機械工程學系完成之碩士學位論文，於民國 112 年 7 月 27 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department of Mechanical Engineering on 27th July 2023 have examined a Master's thesis entitled above presented by Yu-De Liao (R10522120) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

許慶
(指導教授 Advisor)

莊嘉揚

陳奕宏

系主任/所長 Director: 林泮祥

誌謝



首先，我要感謝指導教授 許麗老師 在我讀碩這段時間的指導，每當實驗遇到瓶頸或對於下一步該做的事感到迷茫時，老師的建言總是可以在關鍵時推我一把，老師也時常在討論的空檔和我們分享一些自己的經驗談，不管是學理上還是做人方面，都讓我感到受益良多，也謝謝莊嘉揚教授及陳奕君教授在口試時給予我的建議，讓我知道自己的實驗可能還有哪些地方可能有缺漏或是需要精進，讓研究更加完整。

謝謝學長 品超、章柏、家源、承軒 在剛進實驗室還懵懂時，不厭其煩地為我們解答實驗相關的問題，甚至在我們修課及實驗遇到瓶頸時，學長也不吝嗇的分享他們先前學習的筆記、解決問題及調適心情的方法，也感謝實驗室同居的同學 冠維、招辰、家豪 的陪伴及幫助，縱使各自都有自己的課題，在因課業或實驗而忙碌的時候，仍會撥出時間幫忙一起尋找答案並一同討論，在許多關鍵的時刻提供不同的思路，讓實驗能順利的邁進下一步，接著要謝謝學弟 威佑、梓軒、品騰，除了在維持實驗室的氣氛活絡，也幫忙處理了許多實驗室的行政，使我能更專心的專注在自己的研究上，才能讓研究順利的完成。

最後，謝謝家人在求學階段給予我的支持，讓我能在沒有現實因素的壓力下，無後顧之憂地完成我的碩士學位，甚至在我遭遇挫折想放棄時，給予支持。在這裡，再次感謝所有幫助過我的人，包含上述沒有提及到的人，謝謝你們，我才能順利走到這裡。

中文摘要



隨著科技的發展，人類對於能源的消耗日益上升，換言之，廢熱的總量也在日益的增加，工業上的廢熱因其熱源溫度較高，已經有許多人在探討回收的方法，一般生活上也會有廢熱的產生，但其規模、時長及溫差大多不向工業廢熱一樣容易回收利用，因此如何將讓電裝置的體積縮小、提高轉換效率甚至是對人體無害就變成是重要的議題，而熱電薄膜就是為此而誕生的里程碑。

選擇鋁摻雜氧化鋅作為此研究之材料是由於高導電性、易取得(成本低)，對環境的污染程度較低，使其成為近年來研究發現頗具潛力的熱門熱電材料之一，本研究利用波長 532 nm、脈衝波時間 8 ns 的雷射，利用雷射高能量密度以及極短的加熱時間，搭配 2D 振鏡系統，高效和低成本的方式。將摻雜鋁的氧化鋅燒結沉積在石英上。

本實驗表面質量密度固定為 5.1 mg/cm^2 ，並將雷射掃面之線段間距固定為 $20 \text{ }\mu\text{m}$ ，藉由調整不同脈衝重疊率及雷射能量大小來找出最佳的鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒(0.5 wt%)薄膜製成的區間參數，並以相同的雷射能量區間及相同的脈衝重疊率來對不同摻雜濃度(0.5 wt%、1 wt%、2 wt%)的鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒的雷射燒結結果進行表面型態、電性急熱電性質的比較。

關鍵字：雷射燒結、鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒、熱電薄膜、席貝克係數、功率因子

Abstract



With increasing energy consumption, the amount of waste heat generated has become a pressing issue. Industrial waste heat, known for its high temperature, has attracted attention for potential recovery methods. However, recovering waste heat from everyday life poses challenges due to its smaller scale, shorter duration, and lower temperature differentials. To address this, researchers have focused on developing thermoelectric thin films.

Aluminum-doped zinc oxide has been chosen for this research due to its high conductivity, availability, low cost, and minimal environmental impact. It has emerged as a promising thermoelectric material. In this study, a laser with specific parameters and a 2D scanning mirror system were utilized for efficient and cost-effective fabrication. Aluminum-doped zinc oxide was sintered onto quartz substrates using laser-induced forward transfer.

The experiment involved a fixed surface mass density and controlled line spacing of the scanned laser. By adjusting pulse overlap ratios and laser energy levels, the optimal parameters for fabricating thin films with aluminum-doped zinc oxide nanoparticles (0.5 wt%) were determined. Surface morphology and electrical and thermoelectric properties of the laser-sintered films were compared among different doping concentrations (0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%) of aluminum-doped zinc oxide nanoparticles, using the same laser energy range and pulse overlap ratio.

Keywords: laser sintering, aluminum-doped zinc oxide nanoparticles, thermoelectric thin films, Seebeck coefficient, power factor

目錄



口試委員審定書	i
誌謝	ii
中文摘要	iii
Abstract	iv
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xii
第 1 章 緒論	1
第 2 章 文獻回顧及實驗動機	2
2.1 熱電原理	2
2.1.1 席貝克效應 (Seebeck Effect)	2
2.1.2 帕爾帖效應 (Peltier Effect)	3
2.1.3 湯姆森效應 (Thomson Effect)	5
2.1.4 無因次熱電參數	6
2.2 不同摻雜材料之氧化鋅應用	9
2.2.1 砷摻雜之氧化鋅	9
2.2.2 銻摻雜之氧化鋅	11
2.2.3 鎵摻雜之氧化鋅	12
2.2.4 鋁摻雜之氧化鋅	13
2.2.5 雙摻雜之氧化鋅	14
2.2.6 不同摻雜之氧化鋅	16
2.3 鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒	17
2.3.1 摻雜濃度對電性和熱電性質之影響	17
2.3.2 不同基材之影響	19

2.3.3 摻雜濃度對光學性質之影響	20
2.4 加法雷射燒結之應用	23
2.4.1 金屬奈米顆粒	23
2.4.2 金屬氧化物之燒結	27
2.4.3 陶瓷材料之燒結	28
2.5 研究動機與實驗目的	29
第 3 章 實驗方法與實驗架構	31
3.1 氧化鋅奈米顆粒之塗層製備	31
3.1.1 鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒塗層之溶液配置	31
3.2 選擇性雷射燒結實驗	33
3.2.1 脈衝雷射光路架設	35
3.2.2 振鏡掃描系統	37
3.2.3 掃描狹縫光束分析儀	39
3.2.4 微型控制走台	41
3.3 薄膜表面分析	42
3.3.1 膜厚測定儀 (Surface Profiler)	42
3.3.2 X 光繞射儀(X-ray diffractometer , XRD)	43
3.3.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM)	44
3.4 薄膜之電性及熱電分析	45
3.4.1 四點探針 (Four point Probe)	45
3.4.2 霍爾量測儀 (Hall Effect Measurement System)	47
3.4.3 數位多功能電表 (Digital Multimeter , DMM)	49
3.4.4 加熱系統 (Heater)	50
第 4 章 結果與討論	51
4.1 鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒塗層	51

4.2 選擇性雷射燒結之參數討論	53
4.2.1 脈衝雷射輸出功率	53
4.2.2 雷射光斑大小測量	55
4.3 雷射燒結鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒線段.....	56
4.4 雷射燒結鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒薄膜.....	59
4.4.1 98 %脈衝重疊率之結果	59
4.4.2 不同脈衝重疊率之薄膜型態比較	62
4.4.3 判斷燒結材料分佈及燒結現象之分析	65
4.4.4 薄膜電性分析	67
4.5 不同摻雜濃度之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒薄膜	69
4.5.1 不同摻雜濃度下之薄膜形態	70
4.5.2 不同摻雜濃度下薄膜電性表現	76
4.5.3 不同摻雜濃度下薄膜電性比較	78
4.6 熱電性質量測.....	80
4.6.1 席貝克係數及功率因子	80
4.6.2 SEM 結果.....	82
第 5 章 結論及未來展望.....	83
5.1 結論.....	83
5.2 未來展望	84
參考文獻.....	85

圖目錄



圖 2-1 席貝克效應示意圖	2
圖 2-2 半導體材料席貝克效應示意圖	3
圖 2-3 帕爾帖效應示意圖	4
圖 2-4 半導體材料之帕爾帖效應示意圖	5
圖 2-5 ZT 值與效率關係圖[14].....	7
圖 2-6 常見熱電材料歷年 ZT 值變化[15]	7
圖 2-7 不同 RTA 溫度下，砷摻雜氧化鋅樣品的載子濃度變化[18] ...	10
圖 2-8 熱電性質隨溫度之變化[19]	11
圖 2-9 熱電性質隨溫度之變化[20]	12
圖 2-10 熱傳率隨溫度變化[21].....	13
圖 2-11 不同摻雜濃度下之 ZT 值[21].....	13
圖 2-12 不同摻雜之 ZT 值隨溫度之變化[22]	14
圖 2-13 不同摻雜之熱傳比較[22]	14
圖 2-14 不同摻雜之 Seebeck 值比較[22]	15
圖 2-15 (左)熱傳率變化 (右)導電率變化[31]	17
圖 2-16 Seebeck 值之變化[31]	18
圖 2-17 (左)熱傳率之變化 (右)各電性之變化[16].....	19
圖 2-18 不同基板上長晶之結果 [32].....	19
圖 2-19 不同摻雜濃度對應之穿透度[33]	21
圖 2-20 Burstein–Moss effect 示意圖	21
圖 2-21 能隙及顆粒大小和摻雜濃度之關係[36]	22
圖 2-22 可見光穿透度的趨勢和鋁摻雜濃度之關係[36].....	22
圖 2-23 不同掃描速度下之電阻率和雷射功率之關係[37]	24
圖 2-24 金奈米顆粒在不同掃描速度下和雷射功率之關係[38].....	25

圖 2-25 AFM 測量其燒結後之表面型態[38].....	25
圖 2-26 馬倫哥尼效應示意圖	26
圖 2-27 改善後之 AFM 測量結果[38].....	26
圖 2-28 光斑改變影響雷射能量分布示意圖	26
圖 2-29 雷射掃描路徑示意圖[39]	27
圖 2-30 穿透度和雷射功率之關係[39].....	27
圖 2-31 在不同環境下燒結的單層厚度[40]	29
圖 3-1 滴塗溶液及樣品.....	31
圖 3-2 溶液配置流程	32
圖 3-3 雷射實驗流程	34
圖 3-4 雷射光路示意圖.....	35
圖 3-5 光學元件 (a)平凸透鏡 (b)分光鏡 (c)止光器 (d)反射鏡.....	35
圖 3-6 擴束示意圖	36
圖 3-7 脈衝雷射光源	37
圖 3-8 2D 振鏡.....	38
圖 3-9 鋁擠架高振鏡	38
圖 3-10 掃描狹縫光束分析儀	40
圖 3-11 測量示意圖	40
圖 3-12 X & Y 軸測量示意圖	40
圖 3-13 測量出 (左)光束樣貌 (右)截面能量圖	40
圖 3-14 微控走台	41
圖 3-15 膜厚測定儀	42
圖 3-16 XRD 儀器	43
圖 3-17 (左)NOVA 外觀圖 (右)白金濺鍍機	44
圖 3-18 四點探針.....	45

圖 3-19 四點探針量測示意圖	47
圖 3-20 霍爾量測儀	47
圖 3-21 霍爾量測示意圖	48
圖 3-22 左手定則示意圖	49
圖 3-23 (a)數位多功能電表 (b)量測探針座	49
圖 3-24 (a)加熱棒 (b)加熱板 (c)直流電源供應器	50
圖 4-1 不同鋁摻雜濃度滴塗樣品在 OM (10×) 下之背光圖	51
圖 4-2 無加入乙醇胺之樣品	52
圖 4-3 有無乙醇胺之懸浮溶液比對	53
圖 4-4 40 kHz 之脈衝雷射功率趨勢	54
圖 4-5 雷射光斑在不同軸向上之能量分布	55
圖 4-6 不同脈衝重疊率及雷射平均功率之線段燒結 OM 10×	56
圖 4-7 不同脈衝重疊率下雷射功率和線段高度之關係	57
圖 4-8 提高雷射能量示意圖	58
圖 4-9 雷射燒結示意圖	58
圖 4-10 雷射掃描路徑示意圖	59
圖 4-11 98 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)	60
圖 4-12 98 %脈衝重疊率下雷射功率和薄膜平均厚度之關係	61
圖 4-13 薄膜燒結樣品之邊緣處	61
圖 4-14 98 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)	62
圖 4-15 98 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)	63
圖 4-16 不同脈衝重疊率下雷射功率和薄膜平均厚度之關係	64
圖 4-17 不同雷射參數對溫度之影響[43]	64
圖 4-18 判斷雷射燒結材料分佈	65
圖 4-19 SEM 及 EDS Mapping	66

圖 4-20 不同脈衝重疊率下之導電率	67
圖 4-21 不同脈衝重疊率下之載子濃度/遷移率和雷射能量之關係	68
圖 4-22 未燒結 ZnO 及 AZO 樣品之 XRD 測量結果	68
圖 4-23 99 %脈衝重疊率下之 XRD 測量結果	69
圖 4-24 1 wt% - 99 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖) ..	71
圖 4-25 1 wt% - 98.5 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖) ..	72
圖 4-26 1 wt% - 不同脈衝重疊率之平均後厚度和雷射功率之關係 ...	72
圖 4-27 不同摻雜濃度之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒懸浮溶液	73
圖 4-28 2 wt% - 99 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖) ..	74
圖 4-29 2 wt% - 98.5 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖) ..	75
圖 4-30 2 wt% - 不同脈衝重疊率之平均後厚度和雷射功率之關係 ...	75
圖 4-31 不同脈衝重疊率之導電率	76
圖 4-32 1 wt%濃度下不同脈衝重疊率下	77
圖 4-33 不同脈衝重疊率之導電率	78
圖 4-34 2 wt%濃度下不同脈衝重疊率下	78
圖 4-35 不同鋁摻雜濃度在相同脈衝重疊率下之導電率	79
圖 4-36 不同鋁摻雜濃度在相同脈衝重疊率下之載子濃度	79
圖 4-37 測量熱電性質之樣品及其對應之雷射參數	81
圖 4-38 Seebeck 係數	81
圖 4-39 Power Factor	81
圖 4-40 測量熱電性質樣品之 SEM 結果	82

表目錄



表 2-1 砷摻雜之氧化鋅在不同退火溫度下之結果[17].....	10
表 2-2 不同元素之離子直徑	15
表 2-3 不同材料摻雜及其功率因子	16
表 2-4 ZT 值之變化.....	18
表 2-5 長晶之尺寸及孔隙率[32]	20
表 2-6 在不同基板上之電性和熱電性質[32].....	20
表 2-7 在紅外線區域不同雷射功率對應之電阻率[39].....	28
表 3-1 光學元件用途	36
表 3-2 脈衝雷射源規格.....	37
表 3-3 微控走台規格	41
表 3-4 多功能電表操作範圍	50
表 4-1 各參雜濃度下之光穿透度.....	52
表 4-2 不同軸向之半高寬及最後選定之光斑尺寸.....	55
表 4-3 各摻雜濃度之最佳導電率及其雷射參數.....	79

第1章 緒論



隨著時代的不斷演進和科技的飛速進步，能源在現代社會中扮演著不可或缺的角色，無論是工業生產、交通運輸，還是個人生活，都需要大量的能源來維持運作。然而，隨著人口的增加和經濟的發展，能源消耗量也隨之增加。藉由熱力學第二定律可知，所有能量轉換的過程都必定會符合熵增的過程，換句話說，能量轉換的過程必定會有大量的廢熱產生[1, 2]，這些熱能大多都沒有被充分利用，因此，如何將這些過去被忽視的熱源再利用，正是熱電技術的主要目標。

熱電材料需要具備良好的導電性和較低的導熱性。金屬具有良好的導電特性，但其導熱性也很高；非金屬材料傳熱性差，但其導電性低；而半導體材料則具有介於兩者之間的性質，因此被視為具有潛力的材料之一。氧化鋅是一種常被研究和應用的金屬氧化物，由於其優異的電性、豐富的原料、化學穩定性和環境友善等特性[3]，在透明導電薄膜[4-6]、氣體感測器[7, 8]和抗菌鍍膜[9]等領域得到廣泛應用。

雷射燒結技術已然是一項成熟的技術，通過將聚焦的雷射光束照射在目標區域，配合軟體和 2D 振鏡系統控制其掃描路徑，可以實現小範圍、選擇性和短時間的燒結且無需額外的遮罩。使用脈衝雷射可以提高功率密度，進一步縮短加熱時間[10]，降低熱累積效應，更有效地利用能量[11]，同時避免基板破壞[12]。

本實驗使用 532nm 波長的奈秒脈衝雷射對滴塗在石英基板上的鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒進行燒結。利用高功率密度和短加熱時間，結合基板和材料對雷射光吸收率的差異，成功實現在不損壞基板的情況下燒結不同鋁摻雜濃度下的氧化鋅奈米顆粒並對其做分析。

第2章 文獻回顧及實驗動機



2.1 熱電原理

2.1.1 席貝克效應 (Seebeck Effect)

席貝克效應 (Seebeck Effect) 是一種熱電效應，描述了當兩個不同種類的導體或半導體形成一個封閉回路，當兩端的溫度不同時，導體中會產生電壓。這種現象是由於兩種材料之間的能帶結構不同，使得電子在溫度梯度下產生能帶彎曲，從而引起電位差。具體而言，其機制是基於熱能轉換為電能的原理。當兩端的溫度不同時，一個導體的一側會比另一側溫度高，這會導致這個導體中的自由電子在高溫側能量較高，而在低溫側能量較低。因為能帶結構不同，這些自由電子會從高溫側向低溫側遷移，形成電流。這樣，在導體中就會產生一個電壓，稱為 Seebeck 電壓，其大小與溫度差異、材料特性有關。

席貝克效應通常被應用於熱電元件和熱電模組中，用於熱能轉換和熱能回收的應用，例如熱電發電、溫度測量和熱能控制等領域。席貝克效應以 19 世紀德國科學家 Thomas Johann Seebeck 的名字命名，他於 1821 年首次描述了這一現象。

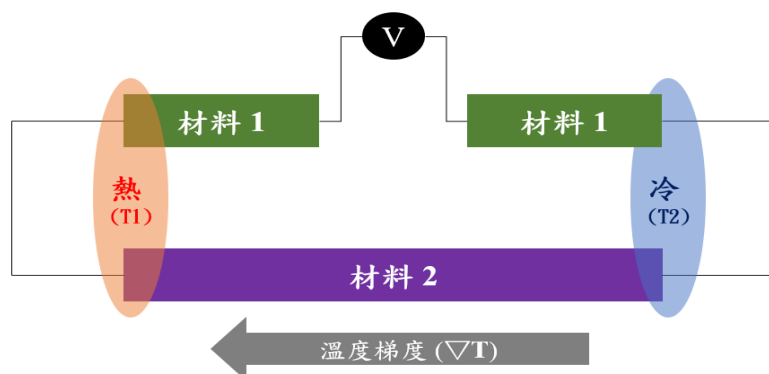


圖 2-1 席貝克效應示意圖

如圖 2-1 所示，當 T_1 和 T_2 不相等時，材料兩端會有溫度梯產生，此時會因材料兩端的溫度差而產生的能差，進而產生電位差，因此當電路封閉時，內部便會產生電流。

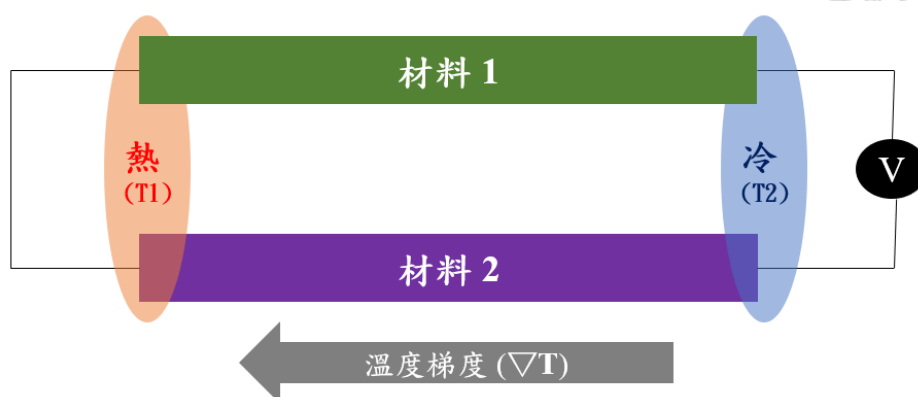


圖 2-2 半導體材料席貝克效應示意圖

如圖 2-2 所示，對於半導體，溫度的不同會造成不同濃度的載子被激發。因此對於半導體材料，兩端給予不同的溫度使其形成溫度梯度，材料兩端載子濃度會因溫差而不同，進而產生電動勢，當兩端溫差越大，其產生的電動勢就會更大。由此現象可定義出席貝克係數 S 如公式(1)

$$S = \frac{V}{\Delta T} \quad (1)$$

2.1.2 帕爾帖效應 (Peltier Effect)

帕爾帖效應 (Peltier Effect) 得名於法國物理學家 Jean-Charles-Athanase Peltier (1785 年-1845 年)，他在 19 世紀初首次觀察並描述了這一現象。當時，Peltier 通過將一個導體棒接觸到一個電池並通過電流，觀察到在導體棒的接觸點處，一側變冷，而另一側變熱的現象。他進一步進行了一系列實驗，並確定了這種效應與電流的方向、材料的性質和溫度差等因素有關。

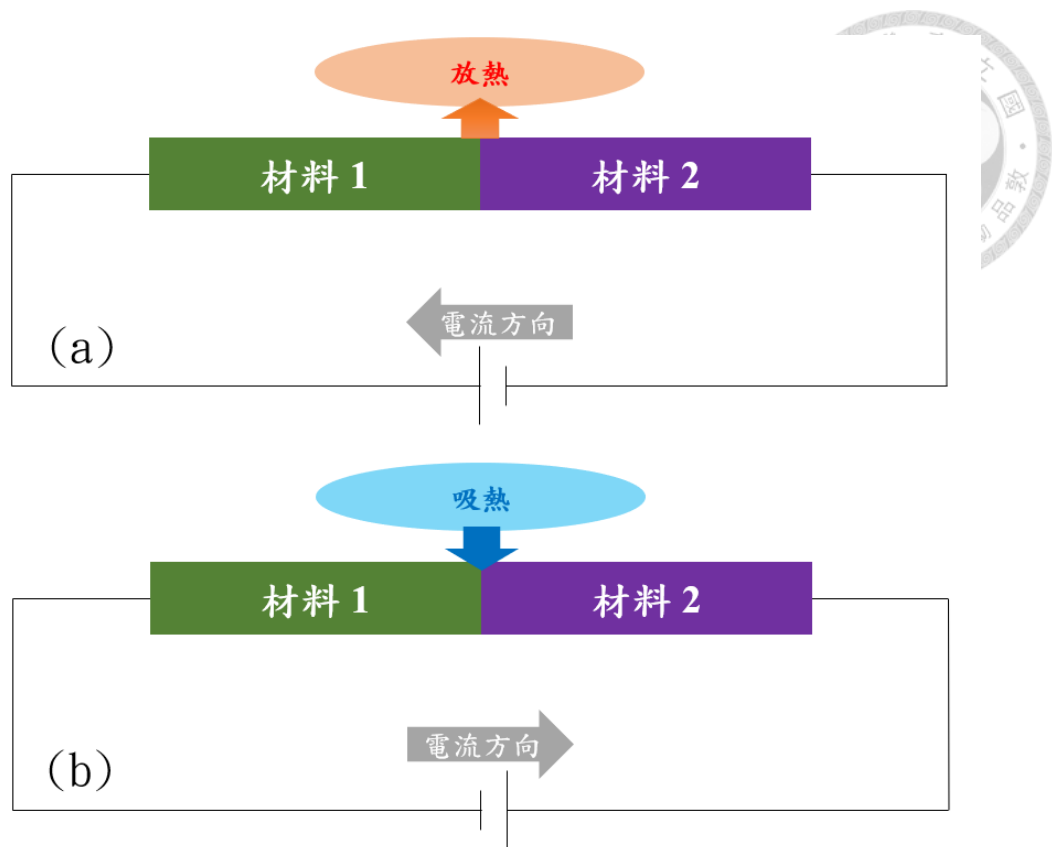


圖 2-3 帕爾帖效應示意圖

若材料皆為導體，假設材料 1 之電荷能階較材料 2 大，如圖 2-3 (a)所示，當電流自材料 1 端流入時，材料接觸面會放熱；反之，如圖 2-3 (b)所示，電流從材料 2 端流入時，則會使得接觸面吸熱。

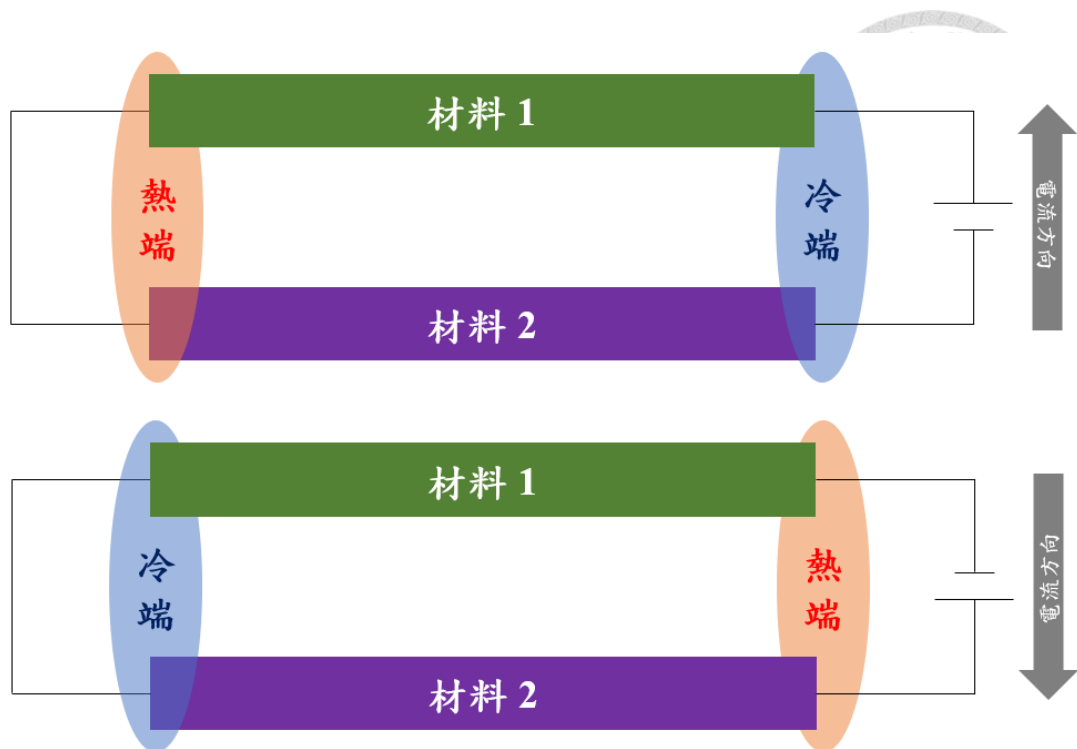


圖 2-4 半導體材料之帕爾帖效應示意圖

如圖 2-4 所示，對於半導體來說，如，當我們給予電流時，串聯中的半導體材料會有著一端吸熱，一端放熱的效應產生；如電流方向相反時，則吸放熱端對換。而帕爾帖係數 π 則可定義為

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (2)$$

其中 Q 為吸收或釋放的熱通量， I 為電流大小。

2.1.3 湯姆森效應 (Thomson Effect)

這個現象首先由蘇格蘭物理學家 William Thomson 於 1854 年發現，因此得名為 "Thomson 效應"，其闡述物理現象有以下兩種：

- 一. 湯姆森效應，是指當熱通過由不同材料組成的導體時，導體中的溫度梯度會引起電位差或電壓的現象。

二. 加熱小部分在一個通有電流的導線中，使其局部產生一個溫度梯度，讓原本因為電阻而發熱的導線額外多出吸熱或放熱的現象

湯姆森效應的由來可以追溯到熱力學中的熵 (Entropy) 概念。根據熱力學第二定律，能量會自高溫區流向低溫區，而熵則是描述系統無序度的量度，通常在能量轉移的過程中會增加。當兩種不同材料組成的導體形成一個封閉回路，並且一端受熱而另一端保持冷卻時，導體中會產生溫度梯度。這導致了兩種材料中的電子在導體內的遷移，從而產生電位差或電壓。這種現象就是 Thomson 效應。

2.1.4 無因次熱電參數

熱電優值 ZT [13]是用於評估熱電材料性能的指標。它是由三個關鍵參數組成：Seebeck 系數 (S)、電導率 (σ) 和熱導率 (κ)。熱電材料的 ZT 值越高，其熱電效應越強。 ZT 值的計算公式如下：

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (3)$$

其中， S 是席貝克系數 (Seebeck Coefficient)(V/K)，描述了熱電材料在溫度梯度下產生的電壓與溫度差之間的關係， σ (Conductivity) ($1/\Omega\cdot m$) 是電導率，衡量了材料導電的能力。 T 是絕對溫度。 κ 是熱導率 (Thermal Conductivity)(W/m-K)，表示材料將熱能傳遞的能力。提高熱電優值 ZT 的方法包括增加 Seebeck 系數、提高電導率，同時降低熱導率。這樣可以在溫度差異存在時更有效地產生電壓，從而提高熱電轉換效率。高 ZT 值的熱電材料對於熱電能轉換和熱能回收等應用具有重要意義。另外，科學家們也將 $S^2 \sigma$ 定義為功率因子 (Power Factor, PF)，專門用於評估熱電元件中將熱能轉換成電能的效率。

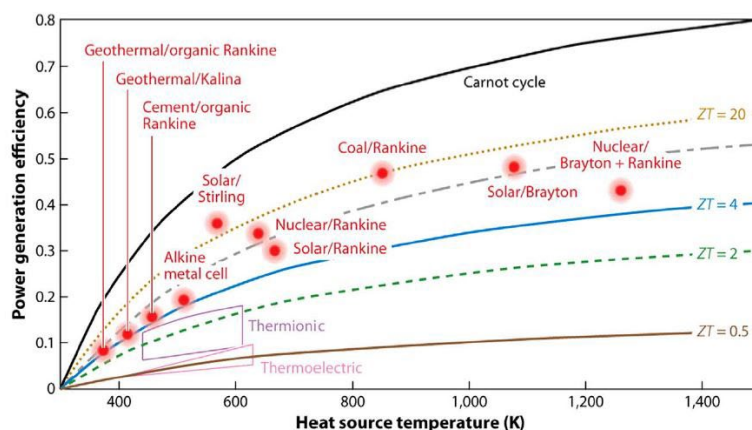


圖 2-5 ZT 值與效率關係圖[14]

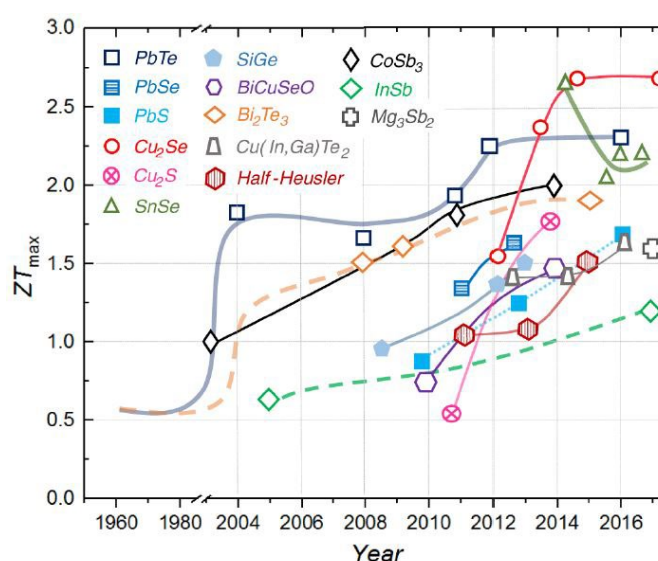


圖 2-6 常見熱電材料歷年 ZT 值變化[15]

由公式(3)可知 ZT 值和席貝克係數以及導電率成正比，熱傳導係數成反比，其中載子遷移率 (Mobility)、能態密度 (Density of States)、散射參數 (Scattering parameter)、費米能階 (Fermi Level)是研究中常見來調整 ZT 值的控制變因；其中前三項性質與基材本身有關，可藉由不同材料選取及製成方式來做調整，而費米能階則是透過摻雜不同的材料及不同摻雜濃度來變化。

要提升導電率的首要前提，必須知道影響導電率參數為何，其中導電率相關公式如下：

$$\sigma = \mu n q \quad (4)$$

其中 σ 是導電率 (Conductivity)($1/\Omega\cdot\text{m}$)， μ 是載子遷移率 (Carrier Mobility)(cm^2/Vs)， n 是載子濃度 (Carrier Concentration)($1/\text{cm}^3$)， q 是載子的電荷值。

席貝克係數與載子濃度的關係式為：

$$s = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3q h^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (5)$$

其中 k_B 是波茲曼常數 (Boltzmann constant)， q 是載子的電荷值， h 是普朗克常數 (Planck constant)， m^* 是載子有效質量 (Effective mass)， n 是載子濃度 ($1/\text{cm}^3$)。由上述公式可以發現，當載子濃度和導電率會成正比，但和席貝克係數成反比，因此，一昧的提升載子濃度雖然理論上能提升導電率，但席貝克係數也會因此下降。

熱傳導係數 κ 也是影響熱電轉換效率的關鍵因素，而熱傳導係數 κ 由晶格熱傳導 κ_l 與電子熱傳導 κ_e 所組成的如公式(6)所示：

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (6)$$

其中電子熱傳和導電率成正比，可由 Wiedemann-Franz 定理得其關係式如下：

$$\kappa_e = L T \sigma \quad (7)$$

其中 T 為絕對溫度 (K)， σ 為導電率， L 為羅倫茲常數 (Lorenz number)。所以當導電上升時，電子熱傳也會跟著上升，會導致 ZT 值下降。另外，晶格熱傳則是會受材料定容比熱(C_v)、聲速(V_s) (Sound Velocity)、平均自由徑 λ (Mean Free Path) 影響，因此若要降低熱傳導係數就需從降低晶格熱傳為主，而常見的熱電材料都是以晶格熱傳為其主要的傳熱機制，因此熱電性質的提升與降低晶格熱傳有極大的關係。



2.2 不同摻雜材料之氧化鋅應用

氧化鋅因其較高的導電、材料的豐富性以及環境友善[3]的特性，被在各研究中被廣泛應用，由於其整齊的纖鋅礦結構 (Wurtzite structure)，使材料的晶格熱傳性極佳，並且晶格熱傳主導了此材料的熱傳性質[16]，對於材料在熱電領域的應用而言，這是較為不利的因素，因此，許多學者及研究團隊將材料摻雜不同的元素，摻雜元素會破壞原本整齊的晶格結構，有效降低其熱傳性，並藉由摻雜的元素來提高自由載子來提高其電性，來最佳化其熱電性質，除此之外，摻雜不同材料也可以使氧化鋅擁有不同的特性；以下為不同材料摻雜之氧化鋅及其應用。

2.2.1 砷摻雜之氧化鋅

2012 年，Liang et al.[17]使用金屬有機化學氣相沉積法 (MOCVD) 製備 ZnO 薄膜，並使用未摻雜的 (001) 面砷化鎵 (GaAs) 晶元作為基板，同時也作為砷 (As) 的摻雜源。由於氧化鋅理應是電中性的半導體材料，但在合成氧化鋅時，無法確保每一顆鋅離子都和氧離子有鍵結，故一般而言，氧化鋅中都會存在氧空缺，使材料自帶 n 型半導體的性質。

本文獻之作者藉由摻雜砷作為受體 (Acceptor)，並配合退火程序，使砷離子 $[As^{3-}]$ 能部份取代鋅離子 $[Zn^{2+}]$ 和氧離子做鍵結 $[O^{2-}]$ ，藉此讓摻雜砷後的氧化鋅由 n 型變為 p 型，其結果如錯誤! 找不到參照來源。所示，在退火溫度到達 600 °C 時，材料轉為 p 型，且薄膜電阻率低，僅有 0.01 ohm-cm。

表 2-1 砷摻雜之氧化鋅在不同退火溫度下之結果[17]

Electrical properties	As-grown	Annealing-500 °C	Annealing-600 °C
Mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	1.64	3.5	36
Carrier concentration (cm^{-3})	1.5×10^{19} (n-type)	8.1×10^{18} (n-type)	1.7×10^{19} (p-type)
Resistivity (ohm-cm)	0.26	0.22	0.01

同年，另一位學者 Chen et al.[18]使用磁控式濺鍍來製作 p 型砷摻雜氧化鋅薄膜，其中，實驗使用靶材是由氧化鋅和 5 wt% 之 Zn_3As_2 粉末混合製成，濺鍍完後在氧氣環境中進行快速熱退火 (RTA)，操作溫度範圍由 700 °C 至 1100 °C，其載子濃度及特性如圖 2-1 所示，在 1000 °C 時呈現 p 型，且載子濃度約為 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 。

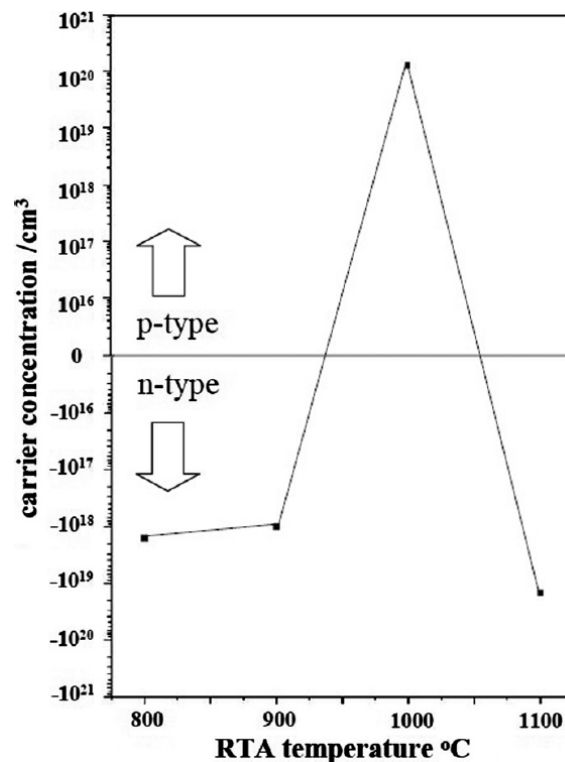


圖 2-7 不同 RTA 溫度下，砷摻雜氧化鋅樣品的載子濃度變化[18]

由於 700 °C 時結晶度太差，故此時的測量結果無法作為參考，而文獻中對於 700 °C 至 900 °C 時電子濃度降低以及 1000 °C 時轉變為 p 型的原因有稍做統整，其原因如下：

- (1) 隨著退火溫度上升，薄膜結晶品質提升，使施主缺陷 (Donor defect) 減少，導致電子濃度下降。
- (2) 隨著退火溫度上升，砷離子參與結晶的比例升高，因而產生受主形成 (Acceptor formation)，此現象會和失主缺陷相互抵消。

2.2.2 銦摻雜之氧化鋅

2018 年，Ullah et al.[19]透過固態燒結製備了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}$ ($x = 0.05$ 、 0.02 、 0.01 和 0.005)的組成。使用 ZnO (99.5%)和 In_2O_3 (99%)作為原材料進行配比，使用乙醇作為潤滑劑並使用氧化鋯球作為磨料，在聚乙烯磨罐中進行球磨處理 15 小時。所得到的懸浮液在 105°C 的爐管中靜置過夜。最後，將乾燥的粉末過篩，篩選孔徑為 $140\mu\text{m}$ ，壓製成 $10.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ 的矩形條狀樣品，並在氬氣環境中以 1450°C 燒結 10 小時，結果如圖 2-8 所示，在 2 at% 之摻雜濃度時可獲得最大的功率因子(PF)，其值約為 $4.66 \times 10^{-4}\text{ W/mK}^2$ 。

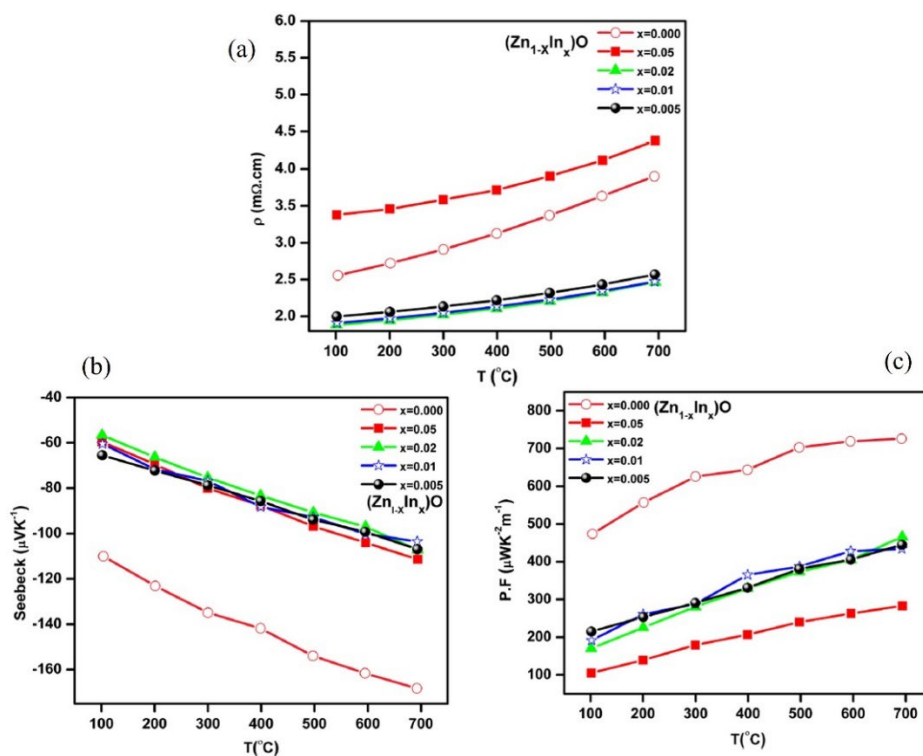


圖 2-8 熱電性質隨溫度之變化[19]

(a)電阻率 (b)席貝克係數 (c)功率因子

2.2.3 鎵摻雜之氧化鋅

1997 年，Tsutoba et al.[20]利用尼龍內襯球磨機來製備混合氧化物，將 ZnO 分別和 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 及 In_2O_3 放入球磨機中進行混合和粉碎處理 24 小時，隨後將處理完的粉末壓成圓盤，在空氣中以 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 燒結處理 10 小時，燒結過程中加熱和冷卻速率皆為 $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ ，摻雜濃度皆固定為 2 at%。

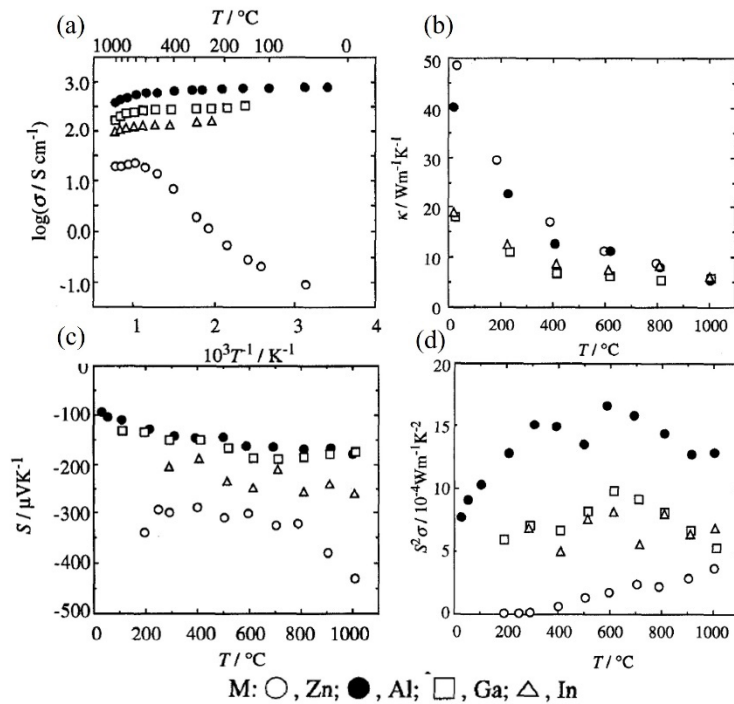


圖 2-9 熱電性質隨溫度之變化[20]

(a)導電率 (b)熱傳率 (c)席貝克係數 (d)功率因子

結果如圖 2-9 所示，ZnO 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 時有最高的功率因子，約為 $3 \times 10^{-4}\text{ W/mK}^2$ ，而 GZO 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 時功率因子約為 $5.38 \times 10^{-4}\text{ W/mK}^2$ ，由此可見其熱電性質確實有因鎵了摻雜提升，並且由實驗結果可觀察到，摻雜後的氧化鋅顆粒，其導電性相較未摻雜之氧化鋅有顯著的提升，同時，摻雜也明顯的抑制了氧化鋅顆粒導熱性質。由此文獻之結果可做出以下結論，單就熱電性質的優化而言 $\text{Al} > \text{Ga} \geq \text{In} > \text{Pure ZnO}$ 。



2.2.4 鋁摻雜之氧化鋅

2002 年，Cai et al.[21]使用溶膠-凝膠法 (Sol-Gel processing) 製備出鋁濃度分別為 0 mol%、1 mol%、3 mol%、5 mol%的樣品，由於鋁離子比鋅離子更容易和氧做鍵結，因此在結晶時，部分鋁離子會取代鋅離子在晶格中的位置，且因鋁離子原子半徑較小，部分鋁離子甚至會直接嵌入氧化鋅的晶格中，以上兩種因素，都會使原本整齊的纖鋅礦結構變得較不定形，進而使晶格熱傳下降，而氧化鋅之熱傳本身又以晶格熱傳主導，如圖 2-10 所示。本實驗藉由摻雜濃度的調整來獲得不同的結果，觀察結果可發現，雖然 3 mol%及 5 mol%有相同的最大值，但 3 mol%在整個測量的溫度區間內，還是有較佳的 ZT 值，如圖 2-11 所示。

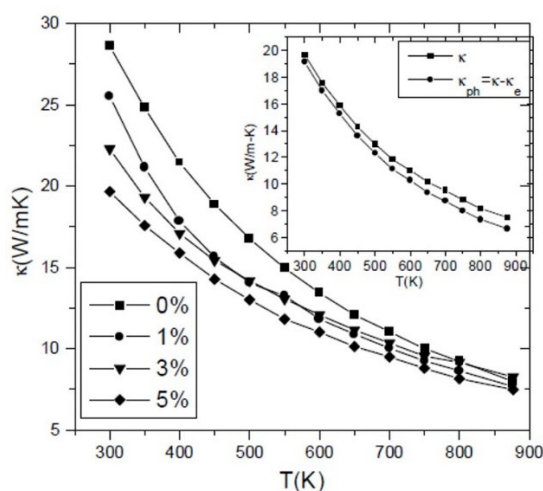


圖 2-10 熱傳率隨溫度變化[21]

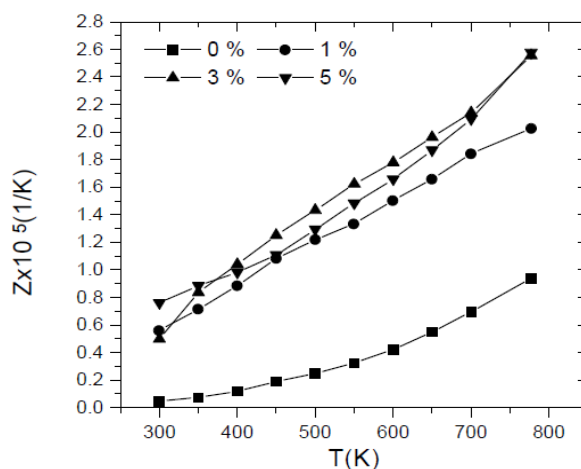


圖 2-11 不同摻雜濃度下之 ZT 值[21]

2.2.5 雙摻雜之氧化鋅

2016 年，Nguyen et al.[22]使用直流磁控式濺鍍製備出 5 at% (0.5 at% In + 4.5 at% Ga) 的 IGZO 薄膜，由此獲得的最佳 ZT 值為 0.019，相較於同樣為 5 at% 摻雜濃度並同樣以直流磁控式濺鍍所製備之 GZO 薄膜來說，其熱電性質較佳，結果如圖 2-12 所示。

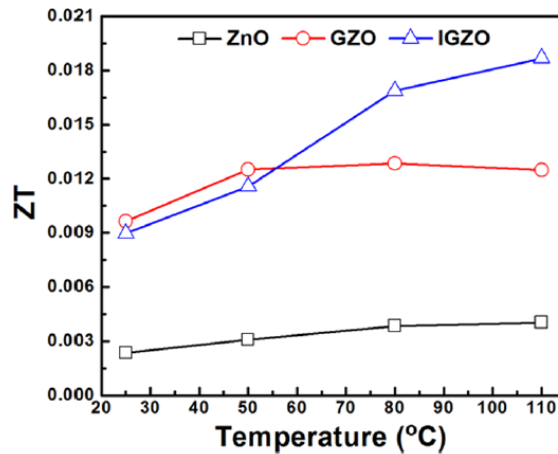


圖 2-12 不同摻雜之 ZT 值隨溫度之變化[22]

單元素摻雜主要是藉由摻雜元素的離子大小和鋅離子大小不同，來破壞纖鋅礦結構，讓晶格變得不定形並降低晶隔熱傳，同時，由於摻雜材料的介入，使自由載子濃度上升維持甚至是提高材料的電性。這個摻雜的過程，會使材料的晶性變差，因此此文獻中提出藉由摻雜兩中大小不一的元素，並調整其比例，能有效地提升整體薄膜的結晶性，並保持較低的晶隔熱傳，結果如圖 2-13 所示。

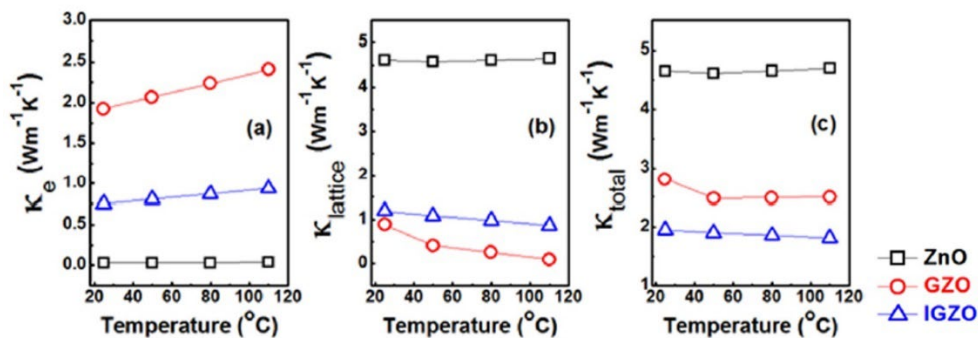
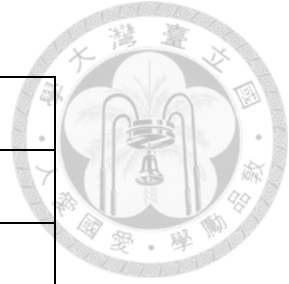


圖 2-13 不同摻雜之熱傳比較[22]

表 2-2 不同元素之離子直徑

元素	離子直徑 (nm)
Zn	0.074
Ga	0.062
In	0.08



一般而言，材料經過摻雜之後，其 Seebeck 係數都會下降，因此，文獻中引用 Teehan et al.[23]在 2010 年所發表的文獻，其中有提到，雙摻雜會引起局域子帶 (Localized Subbands)的現象產生並提高材料的態密度 (Density of States)進而提升材料的 Seebeck 值，其結果如圖 2-14 所示。

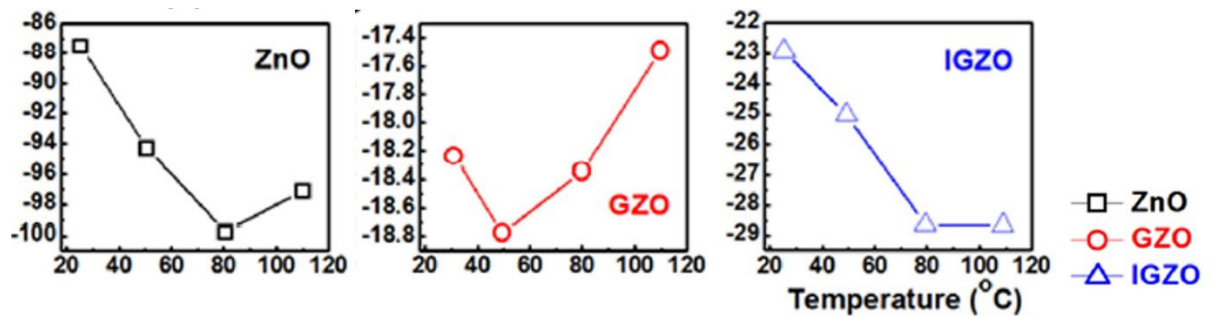


圖 2-14 不同摻雜之 Seebeck 值比較[22]

2.2.6 不同摻雜之氧化鋅

表 2-3 不同材料摻雜及其功率因子

摻雜材料	摻雜濃度	製備方法	功率因子 W/mK ²	文獻
As	3.4 at%	MOCVD	N/A	[17]
	5 wt%	Sputtering	N/A	[18]
In	2 at%	Solid-State sintering	4.66×10^{-4}	[19]
	2 at%	RF-Sputtering	0.59×10^{-4}	[24]
Ga	2 at%	Ball mill	5.38×10^{-4}	[20]
	2 mol%	Atomic layer deposition	6.66×10^{-4}	[25]
Al	3 mol%	Sol-Gel	2.46×10^{-4}	[21]
	1 at%	RF plasma powder	4×10^{-4}	[26]
	3 at%	Chemical co-deposition	8.6×10^{-4}	[27]
Sn	1 at%	Solid-state reaction	12.5×10^{-4}	[28]
Ni	3 at%	Tape casting method	17.6×10^{-4}	[29]
In - Ga	0.5 at% In 4.5 at% Ga	Sputtering	1×10^{-4}	[22]
Al - Ga	2 at% In 2 at% Ga	Solid-State sintering	24×10^{-4}	[30]



2.3 鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒

目前對於氧化鋅而言，熱電性質提升或、提升其導電性質抑或是控制其光學特性，鋁作為摻雜材料算是非常具有潛力的選項之一，因此本章節特別將鋁提出作討論。

2.3.1 摻雜濃度對電性和熱電性質之影響

2018 年，Hong et al.[31]使用溶膠-凝膠法配合旋轉塗布，將摻雜濃度分別為 0 at%、1 at%、2 at%、4 at%-之鋁摻雜氧化鋅凝膠均勻塗布至石英基板上，先用 300 °C 加熱一小時，之後再提高至 450 °C 加熱 4 小時讓晶體能充分結晶，最後製成厚度約為 150 nm 的薄膜再對其進行各項量測，結果如圖 2-15 所示，其熱傳性質確實隨著鋁摻雜的上升而有所下降，其導電性質則隨之提升，而這正是我們想的到的摻雜結果，但在由圖 2-16 所示可得知，Seebeck 係數會隨摻雜濃度提高而下降，而計算出之 ZT 值則如表 2-4 所示，熱電優值 ZT 的大小是有一最佳值存在，並非是和摻雜濃度呈單調的關係。

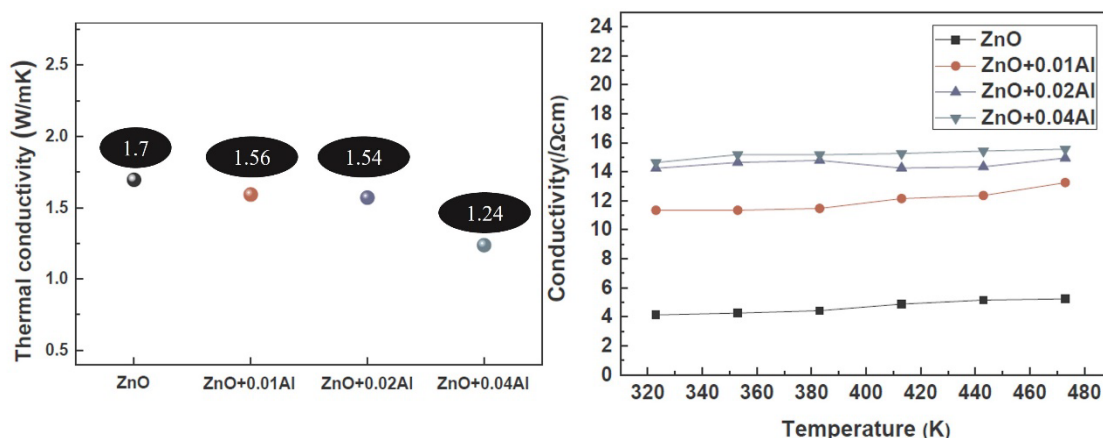


圖 2-15 (左)熱傳率變化 (右)導電率變化[31]

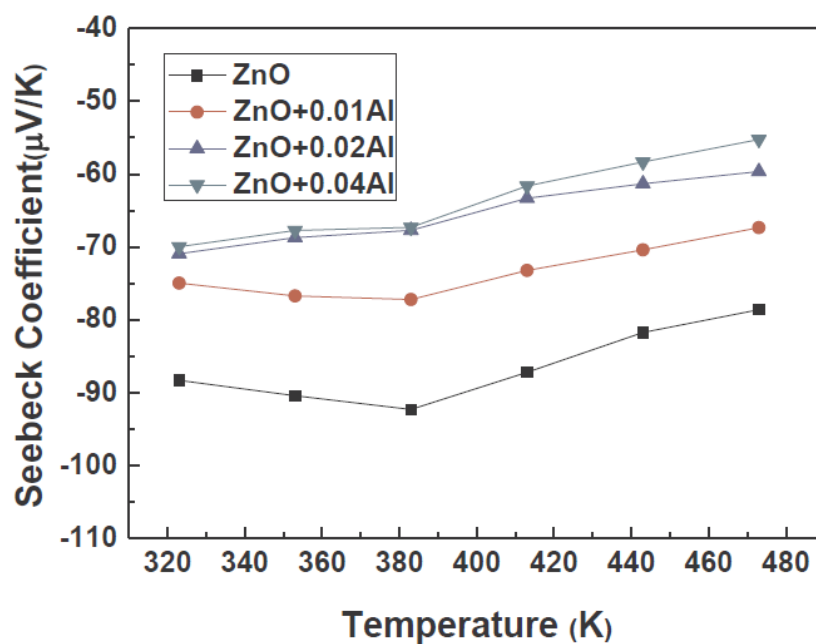


圖 2-16 Seebeck 值之變化[31]

表 2-4 ZT 值之變化

T (K) \ Doping	322	352	382	412	442	472
ZnO	0.0006	0.0007	0.00085	0.0009	0.00089	0.0009
AZO(1 at%)	0.00129	0.00147	0.00167	0.0017	0.00172	0.00182
AZO(2 at%)	0.00148	0.00161	0.00168	0.00151	0.00153	0.00166
AZO(4 at%)	0.00186	0.00196	0.00211	0.00193	0.00186	0.0018

2011 年，Jood et al.[16]使用固態燒結製備不同摻雜濃度的塊狀 AZO 樣品，其摻雜濃度分別為 0 at%、1 at% 和 2 at%，其熱傳率及導電率隨摻雜濃度之變化如圖 2-17 所示，觀察實驗結果可以發現，熱傳率仍然是隨著鋁摻雜濃度上升而下降，但其下降趨勢會逐漸變緩，並非線性下降；導電率則有一最佳值，當摻雜濃度提高時，其摻雜濃度會因鋁離子參與結晶過程而上升，但鋁離子的加入是有限的，反之，隨著自由載子濃度提高，載子遷移率會隨之下降，因此，要優化材料之電性不能一味地提高摻雜濃度。

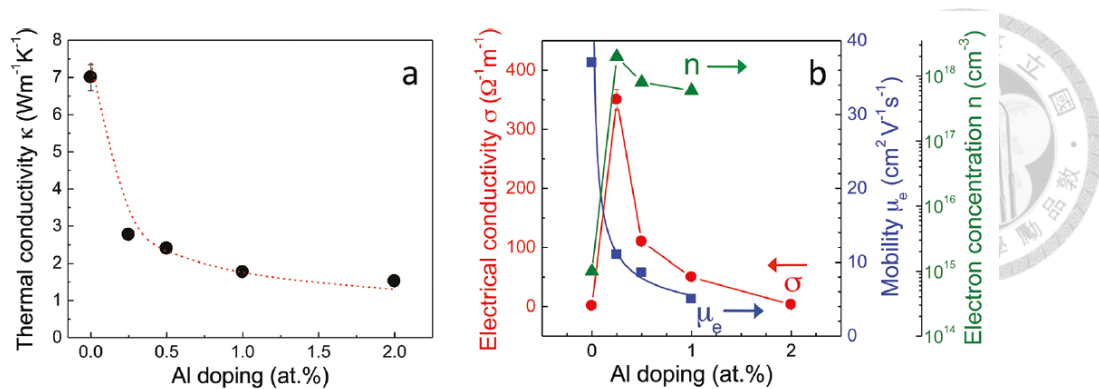


圖 2-17 (左)熱傳率之變化 (右)各電性之變化[16]

2.3.2 不同基材之影響

2019 年，Saini et al.[32]使溶膠-凝膠法將鋁摻雜濃度固定為 2 mol%，藉由在不同基材上製備鋁摻雜氧化鋅薄膜，產生不同的長晶形態，而不同的晶形導致不同的薄膜孔隙率，晶隔熱傳和導電性也因此不同，進而影響最後的熱電性質。基板可分為單晶氧化鋁(藍寶石)、鈦酸鋁及熔融石英(Fused Silica, FS)，其長晶形態及結晶尺寸如圖 2-18 和表 2-5 所示，而實驗結果之電性、熱電性質及孔隙率則如表 2-6 所示，觀察結果可以發現，孔隙率的占比越低，其導電性越佳，STO 基板擁有相對最好的導電率，但即使製成方法及各參數相同，Seebeck 值的變化趨勢仍和導電率的趨勢成反比，反而是在 FS 上有最大的 Seebeck 係數，其值為 -166/-121 $\mu\text{V/K}$ 。

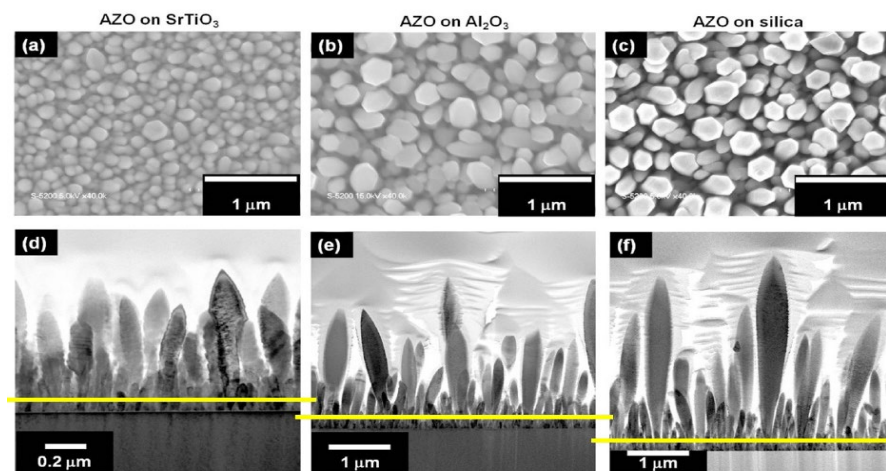


圖 2-18 不同基板上長晶之結果 [32]
(上)SEM (下)TEM

表 2-5 長晶之尺寸及孔隙率[32]

Substrate	Maximum length of rods	Thickness of seed layer	c-axis	Absolute density	Porosity
	(nm)	(nm)	(Å)	(g/cm ³)	(%)
STO	807	185	5.203	4.2	24.2
Al ₂ O ₃	2826	242	5.207	3.9	30.9
Fused Silica	3659	185	5.205	2.6	52.9
STO (PLD)	500			5.2	7.8



表 2-6 在不同基板上之電性和熱電性質[32]

Substrate	σ	S	σS^2	Porosity	κ
	(300 K/ 600 K)	(300 K/600 K)	(300 K/ 600 K)	(300K)	(300 K)
	(S/cm)	(μ V/K)	(mW/m.K ²)	(%)	(W/m.K)
STO	54/57	-108/-163	0.063/ 0.152	24.2	5.54
Al ₂ O ₃	28/35	-122/-177	0.036/ 0.108	30.9	2.44
Fused Silica	10/13	-166/-212	0.026/ 0.057	52.9	0.60
STO (PLD)	98/133	-90/-163	0.11/0.37	7.9	6.5
Bulk AZO	206/152	-132/-150	0.35/0.34		34

圈起處之結果作為本實驗之對照組

2.3.3 摻雜濃度對光學性質之影響

2006 年，Xu et al.[33]使用溶膠-凝膠法配合旋轉塗布製造不同同度的均勻鋁摻雜氧化鋅薄膜樣品，其穿透度結果如圖 2-19 所示，波長越長的光越容易穿透，這是因為光子的強度和波長成反比，當波長越短，其光子所蘊含的能量越強，當光子能量大於材料的能隙大小時，射入樣品的光就能被材料吸收，反之，當光子能量不夠高時，就會直接穿透，而隨著摻雜濃度上升，穿透度的趨勢現有慢慢向左(短波長)延伸的趨勢，此現象稱為藍移(Blue Shift)，此現象使 AZO 在可見光範圍內穿透度高的範圍拓寬，進而提升整體的穿透性。

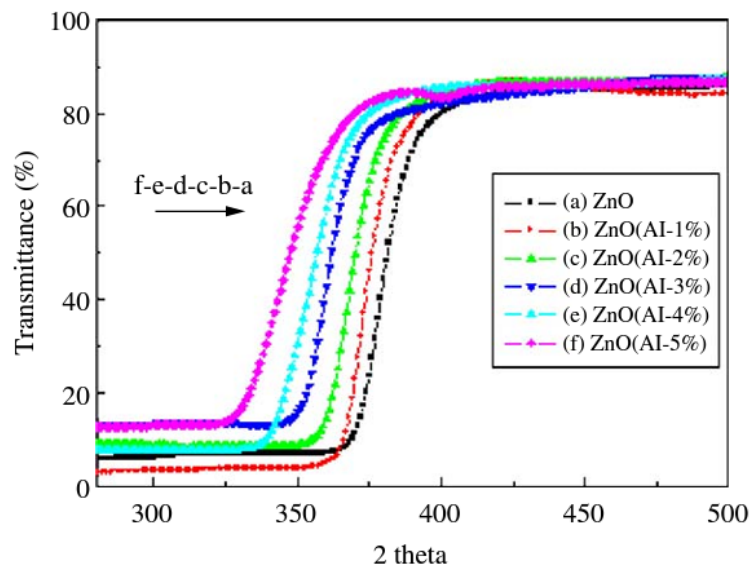


圖 2-19 不同摻雜濃度對應之穿透度[33]

上述提到的藍移現象主要是由於材料因材料的摻雜而提高了能隙所導致，而會提高能隙的原因有兩個：

(1) Grain Size Variation[34]

由實驗結果得出，結晶的尺寸和其能隙大小成反比

(2) Burstein–Moss effect[35]

以本實驗為例，鋁的摻雜會使材料中的載子(電子)濃度提升，部分電子躍遷至導帶(Conduction Band, CB)，這些電子可能會佔據導帶下方原本是空的能級，形成一個新的類邊界，進而使能隙拓寬。

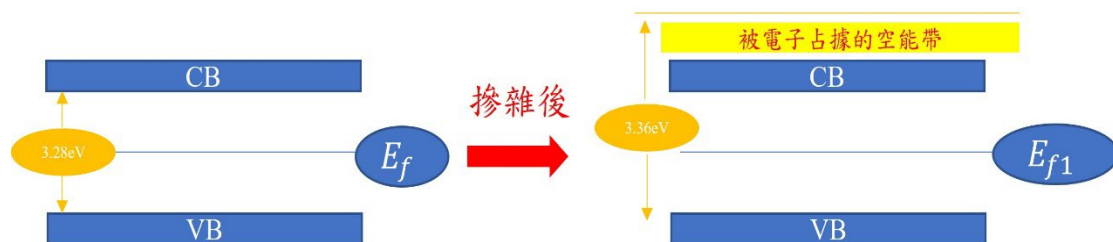


圖 2-20 Burstein–Moss effect 示意圖

2011 年，Zhang et al.[36]使用球磨法製備出不同濃度的 AZO 粉末，鋁摻雜濃度分別為 0 at%、2 at%、4 at%、6 at%，將製備完成的 AZO 粉末個別是固態燒結加工成塊狀，在對完成之樣品做光學性質及電性等性質進行測量，樣品之顆粒

及能隙大小如圖 2-21 所示，隨著摻雜濃度上升，能隙會隨之上升，直到鋁摻雜濃度為 4 at%時達到峰值，濃度再往上能隙反而下降，而 AZO 的顆粒大小則呈現完全相反的趨勢。

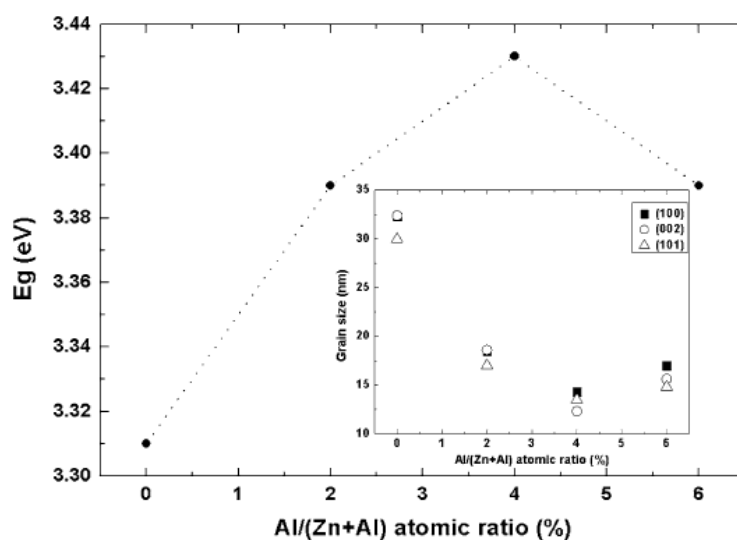


圖 2-21 能隙及顆粒大小和摻雜濃度之關係[36]

圖 2-22 所示為不同摻雜濃度之氧化鋅樣品在可見光範圍內的穿透度趨勢圖，圖中所顯示趨勢線的低點即為剛摻雜濃度在可見光範圍內穿透度的反曲點，可以發現隨濃度上升，藍移現象逐漸加劇，然而當摻雜濃度同樣達到 4 at%後，反曲點又有稍微向左回移，表示當濃度過高時，會產生紅移現象(Red Shift)。

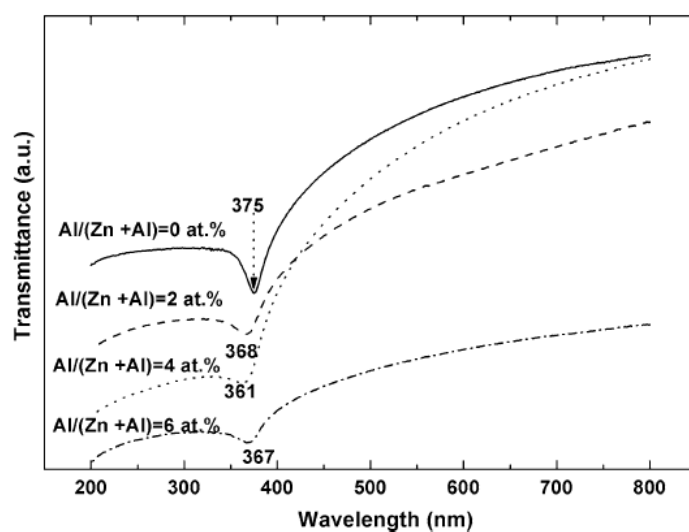


圖 2-22 可見光穿透度的趨勢和鋁摻雜濃度之關係[36]

本實驗結果顯示，隨著摻雜濃度上升，AZO 的穿透度反而沒有單純的氧化鋅來的高，但以濃度 4 at%和 2 at%之結果做比較，波長在 400 nm 至 800 nm 範圍時，4 at%之穿透度較佳，甚至逼近未摻雜氧化鋅，且 4 at%之結果是藍移最嚴重的，表明藍移現象確實能提升穿透度；當到達 6 at%濃度時，材料反而產生了一些微的紅移現象，此時樣品表現出的穿透度遠低於其他三個樣品，但其能隙其實並沒有大於 2 at%濃度時的能隙，這也間接地顯示出，鋁的摻雜在配合不同的製程手法，也是有可能會降低整體的透光性。

2.4 加法雷射燒結之應用

雷射技術在各個領域之中被廣泛應用，其應用包含雷射退火、雷射燒結、雷射消融及雷射薄化，但其中牽涉之物理機制極其複雜，不單單是雷射本身的光學特性及熱性質，材料之間的交互作用也是影響雷射加工結果的重要因素，而本實驗主要之應用為雷射燒結，故本章節會針對雷射燒結相關文獻做回顧。

2.4.1 金屬奈米顆粒

2013 年，Zenou et al.[37]將濃度為 25 wt%的銅奈米顆粒墨水用旋轉塗布法均勻的塗布在玻璃基板上，並在大氣環境下再加熱板上以 70 °C 將溶液蒸發，用以製備出均勻的銅奈米顆粒薄膜，銅奈米顆粒之粒徑大約 50 nm，再藉由最大功率為 3 W 之連續波雷射來對其進行燒結，藉由改變其雷射掃描速度及雷射功率來獲取不同的結果，如圖 2-23 所示，隨著雷射功率上升可以使薄膜的電阻有效的降低，而提升掃描速度可以使進一步使薄膜電阻率的曲線下降。

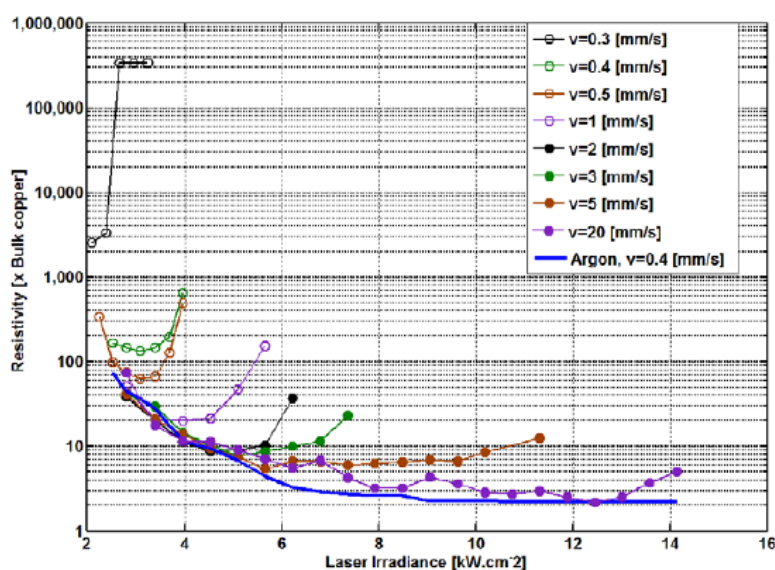


圖 2-23 不同掃描速度下之電阻率和雷射功率之關係[37]

同樣在圖 2-23 中可發現，每一條電阻率和雷射功率都有最低電阻率的存在，只有圖中藍色趨勢線，也就是在氬氣環境下進行雷射燒結，電阻率不會有回升的趨勢，且電阻率的值最低，此趨勢線也被稱為”標準電阻率曲線”，而電阻率回升的原因正是因為氧化，這是金屬奈米顆粒燒結不可避免的問題，藉由調整掃描速度配合提升雷射功率，可以使燒結過程的時長縮短，藉此減少氧化對燒結結果的劣化，因此調高掃描速度會優化電阻率曲線的表現。

2003 年，Chung et al.[38] 通過使用改進的即時滴墨（DOD）印刷技術，在玻璃基板上生成了奈米顆粒墨水的細線，並以 30 Hz 的頻率，生成了直徑為 46 微米的穩定微滴，再透過將精密走臺以 2 mm/s 的速度移動，在玻璃基板上形成了連續的線條。其中墨水由粒徑為 2 – 4 nm 的金奈米顆粒並以甲苯作為溶劑組成，其濃度為 30–35 wt%。配合波長為 514 nm 之 Argon 氣體雷射，調整掃描速率及雷射功率並觀察其結果，結果如圖 2-24 所示。

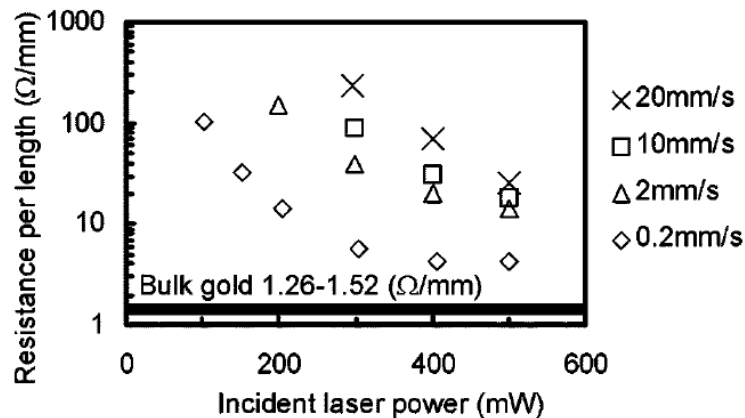


圖 2-24 金奈米顆粒在不同掃描速度下和雷射功率之關係[38]

可以發現和銅奈米顆粒不同，當掃描速度越慢，其電阻率越低，這是因為黃金屬於惰性金屬，其本身不易氧化，因此當掃描速度放慢時，金屬顆粒接受到的雷射能量增加，顆粒和顆粒間的燒結更加完整，使電阻率的值隨之降低。值得一提的是，當氧化不影響薄膜電性變化時，燒結的完整性及形變就更值得被注意，文獻中 0.2 mm/s 的電阻率曲線有最佳的電性表現，但在 0.2 mm/s 之掃描速度時，其線段的表面型態如圖 2-25 所示，由於熱毛細現象(Thermocapillary Flow)的影響材料被推至雷射掃描路徑之兩側，此現象又被稱為熱馬倫哥尼現象(Thermal Marangoni Effect)，如圖 2-26 所示。由於雷射能量為高斯分布，因此路經中心的溫度大於兩側而產生溫度梯度，且在燒結過程中材料會呈熔融狀，又溫度梯度會導致液態的材料產生表面張力的梯度，通常情況下溫度高的一端表面張力會較低，而液體會被表面張力高的一端拉扯，因此熔融狀的材料會向線段兩側集中，形成中間低兩側高的表面型態。

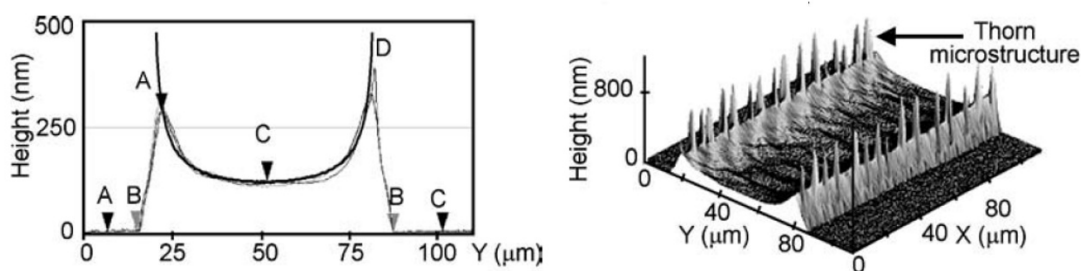


圖 2-25 AFM 測量其燒結後之表面型態[38]

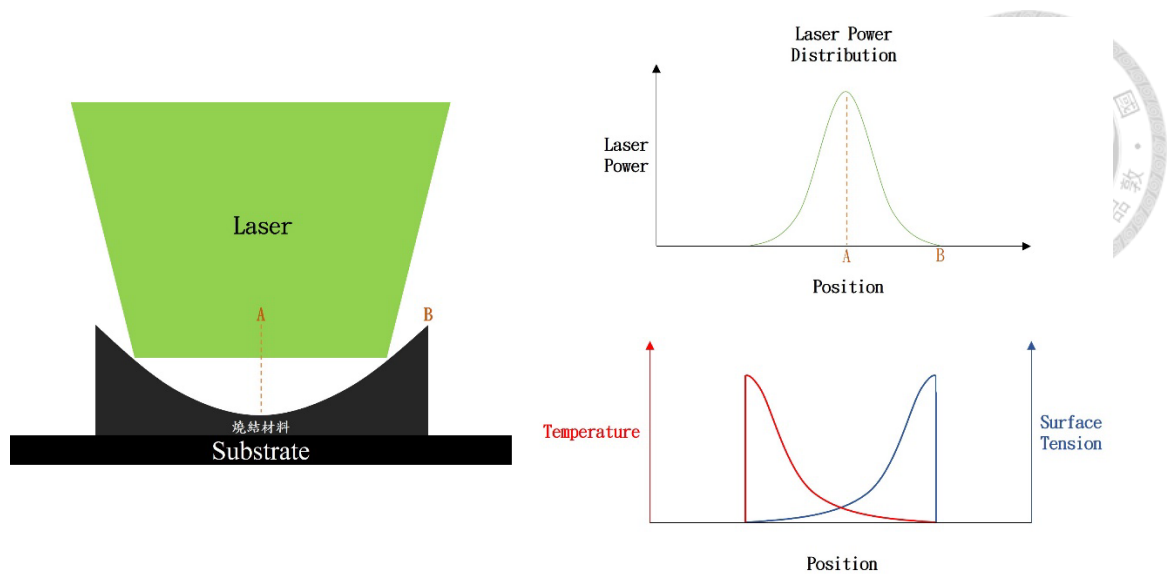


圖 2-26 馬倫哥尼效應示意圖

此文獻藉由將雷射光束傾斜，讓雷射光斑變橢圓形，橢圓長邊垂直於雷射掃描路徑，在雷射功率不變的情況下，雷射在此軸向的能量分布變得較為平緩，溫度梯度也會隨之平緩，進而降低馬倫哥尼效應之影響，傾斜雷射後之燒結結果如圖 2-27 所示。

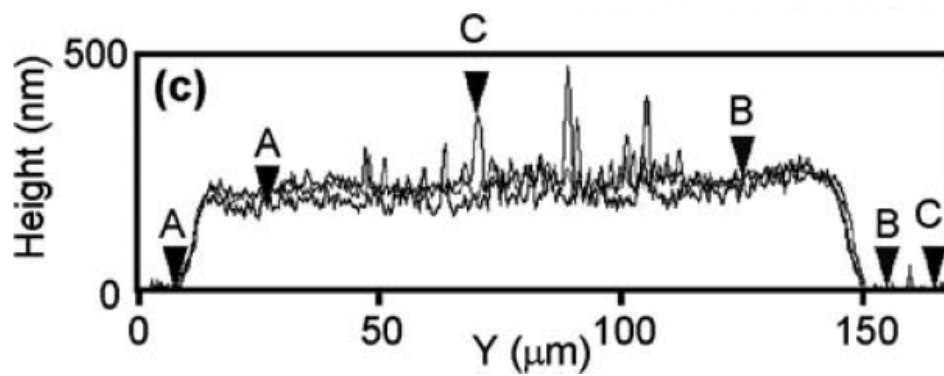


圖 2-27 改善後之 AFM 測量結果[38]

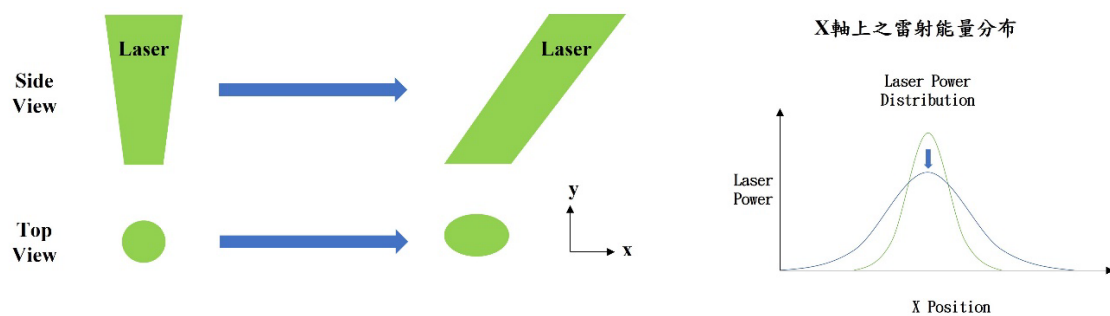


圖 2-28 光斑改變影響雷射能量分布示意圖



2.4.2 金屬氧化物之燒結

2015 年，Watanabe et al.[39]將濃度為 20.4 wt% (其中銦和錫的質量比為 9:1) 之 In – Sn 奈米顆粒墨水利用旋轉塗布法均勻塗布至玻璃基板上，墨水中的合金奈米顆粒尺寸大約為 4 nm，而旋轉塗布的階段則是維持轉速為 2000 rpm 並持續 30 s，在塗布前，基板會先經過 UV-ozone 處理，在表面引入羥基官能團，從而增加其親水性並改善基板與顆粒之間的結合力，最後在加熱板上以 110 °C 加熱 30 s，到此完成雷射所需之樣品製備。

本實驗所使用之雷射波長為 1064 nm，最大功率為 5 W，為了形成連續透明導電膜，採用了掃描線形激光束進行激光燒結，其掃描路徑、穿透度和雷射功率之關係及電阻率和雷射能量之關係分別如圖 2-29、圖 2-30 及表 2-7 所示，

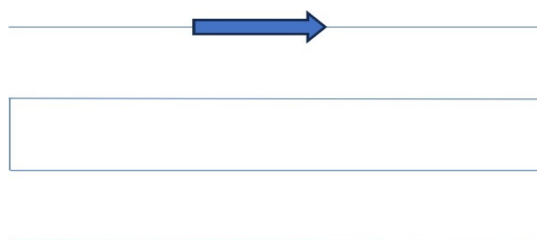


圖 2-29 雷射掃描路徑示意圖[39]

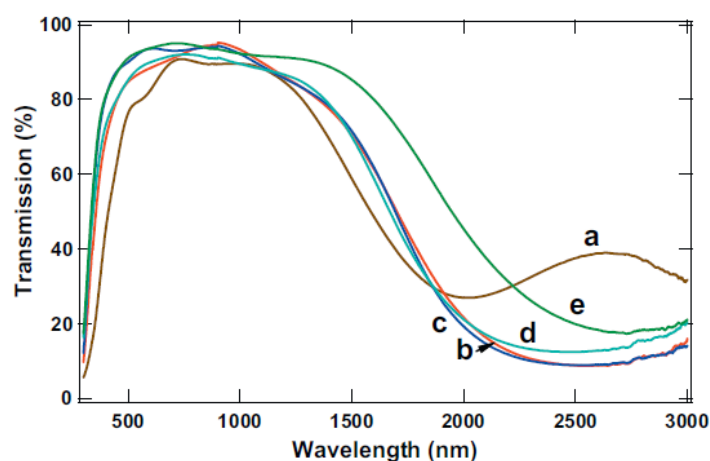


圖 2-30 穿透度和雷射功率之關係[39]

Laser scan spacing: 200 m / scan speed: 4000 m/s
laser power: (a) 1.5 W (b) 2.2 W (c) 2.5 W (d) 2.8 W and (e) 3.4 W

表 2-7 在紅外線區域不同雷射功率對應之電阻率[39]

Laser power(W)	ρ_s (Ω/sq)
1.5	6.03×10^5
2.2	272
2.5	406
2.8	1355
3.4	1.45×10^4

Laser scan spacing: 200 μm ; scan speed: 4000 $\mu\text{m/s}$.

觀察實驗結果可以發現，使用 1.5 W 之功率進行燒結，在波長為 280–1800 nm 的範圍穿透度較低，而將能量提高至 2.2 W、2.5 W、2.8 W，其展現出的穿透度趨勢近乎相同，相同波長範圍的穿透度也有些微提升，若將 1800–3000 nm 的波長範圍也考慮進去，1.5 W 燒結之結果整體的穿透率還是較高，所對應的電阻率也是相對高的，提高能量使電阻率降低可歸因於載子濃度上升，導致低能量光子區域(波長較長)的散射和吸收增加。

能量在 2.2 W 時，電性的表現是最好的，當能量在往上提升時，可能會造成顆粒形成不均勻和過度氧化，從而使電性再次變差。

2.4.3 陶瓷材料之燒結

2007 年，Shishkovsky et al.[40]使用 YAN: Nd^{+3} 連續波雷射進行燒結處理，粉末混和物是將鈮安定氧化鋯(ZrO_2 90 wt.%, Y_2O_3 10 wt.%)和鋁以 4:1 的比例配置，其燒結結果如圖 2-31，與在空氣中的激光燒結相比，氬氣中的激光燒結需要的掃描速度幾乎要小一個數量級。同時，單層厚度增加了 1.5-2 倍。在空氣中燒結的雷射功率大於 16 W 時，單層在快速冷卻過程中出現裂痕，這種現象可以通過高溫四方相 ZrO_2 的不穩定化，並向單斜相轉變來解釋。為了穩定四方相 ZrO_2 ，建議在缺氧環境或真空中進行燒結。在高雷射功率下燒結，鋁是最容易受能量激發而產生氧化鋁，即使是在氬氣環境下進行燒結也會導致二氧化鋯的分解產生氧化鋁。

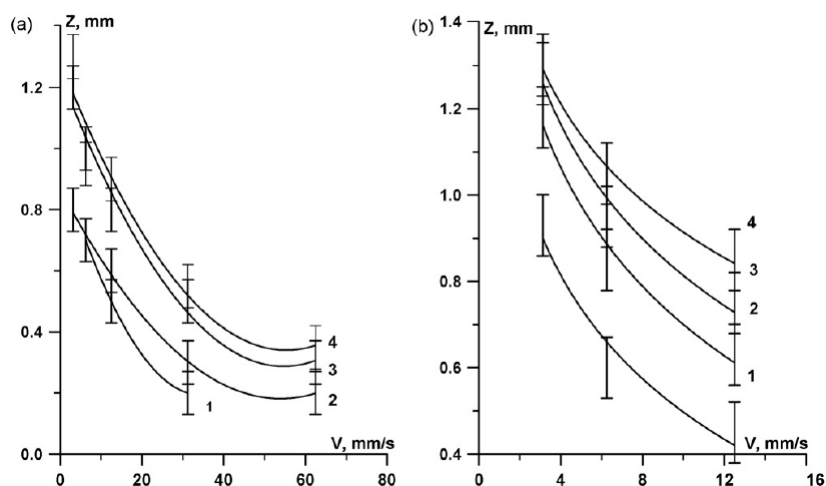


圖 2-31 在不同環境下燒結的單層厚度[40]

(a)在大氣環境下 (b)在氬氣環境下

Laser power: (1) $P = 9.7$ W, (2) $P = 16$ W, (3) $P = 21.2$ W and (4) $P = 24.1$ W

2.5 研究動機與實驗目的

根據 2.2 到 2.4 章節之文獻回顧可以發現，氧化鋅在熱電相關的研究領域已有了廣泛的應用，但目前普遍使用的製程方法，大多都是高真空的製程方式來製作出薄膜，如化學氣相沉積或濺鍍，這些製程方式雖然精度高，但相對應的成本也較高；而在大氣下進行的製程大多是將粉末壓制成塊狀再進行固態燒結或是使用溶膠-凝膠法配合旋轉塗布將摻雜/未摻雜氧化鋅溶液塗布至硬基材上，在使用高溫退火的方式進行長晶，這些製程方法不要求極低真空度的，但加工時必須考慮基材的耐熱性，抑或是在進行複合材料的加工處理時，無法精準地對特定位置進行所需的熱處理。

接續上述原因，使用雷射進行熱加工的方法問世，雷射具有高功率密度、極小的加工範圍以及相對短的製程時長，這些特性可以顯著的解決部分高榮典材料進行熱處理時，基板選擇受限的問題，就拿本實驗所使用之材料為例，氧化鋅屬於陶瓷材料，塊狀的氧化鋅熔點高達 1975°C ，若是使用傳統的退火方式或是一般高真空度的製程，許多不耐高溫的基板變無法使用，就更不用說在聚合物材料上進行應用，然而連續波雷射雖然擁有高功率密度及小加工範圍的優點，但對於

縮短加熱時間還是有一定的限制，因此，脈衝雷射問世。

脈衝雷射，顧名思義是將雷射光束以單個脈衝的方式連續的擊打在目標樣品上，保留極高功率密度的同時，還可以藉由脈衝和脈衝間的時間，讓累積的熱散失，降低熱累積效應，避免因材料因熱累積升至太高的溫度而使基板受損，其次，使用連續波雷射對材料進行燒結時，當掃描速度較低或能量較高時，較容易由雷射燒結(Selective Laser Sintering, SLS)的過程轉變至雷射熔化(Select Laser Melting, SLM)[41]，而雷射熔化則可以使燒結樣品緻密性較佳;反之，使用脈衝雷射燒結，可以降低奈米顆粒整體燒結的緻密性，並使燒結的成品趨近於多孔性的材料[42]，當然，藉由增加脈衝重疊率或是調高脈衝功率也能使燒結結果接近連續波雷射，而這對熱電材料的製程而是一項優勢，因為能更彈性的在導電性和導熱性中進行調整，若是更進一步在軟性基材上進行製成，脈衝雷射也是較為適合的製程手段。

第3章 實驗方法與實驗架構



3.1 氧化鋅奈米顆粒之塗層製備

3.1.1 鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒塗層之溶液配置

本實驗使用之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒由台灣格雷蒙特有限公司所生產，三雜濃度分別為 0.5 wt%、1 wt%、2 wt%，粒徑尺寸約為 15-30 μm ；石英基板是向新輔科技有限公司購買，其厚度為 500 μm 。

本實驗使用滴塗法作為基本塗層的方式，塗佈溶液是先將所需重量之鋁摻雜氧化新奈米秤好並裝於 7 ml 容量之樣品瓶中，加入 99.8 %之無水乙醇 7 ml 加入承裝奈米顆粒的樣品瓶中，並將其放入超聲波震動儀中震 10 分鐘，讓底部聚集 (Aggregation) 的大顆粒震散。而後取出並以 1:1 (奈米顆粒和乙醇胺之莫爾數比) 加入乙醇胺作為穩定劑，讓溶液中的奈米顆粒懸浮時間更長，並且較不易再次聚集，再次放入超音波震動儀中震動 10 分鐘後取出，最後放在磁石攪拌器上加熱攪拌 1 小時，即可獲得滴塗用之溶液。攪拌完成後以微量滴管將溶液均勻地滴在石英基板上，由於酒精的高揮發性可降低溶液中咖啡漬 (Coffee-ring Effect) 效應或毛細現象 (Capillarity Flow) 的發生，以獲得相對均勻的奈米顆粒塗層。

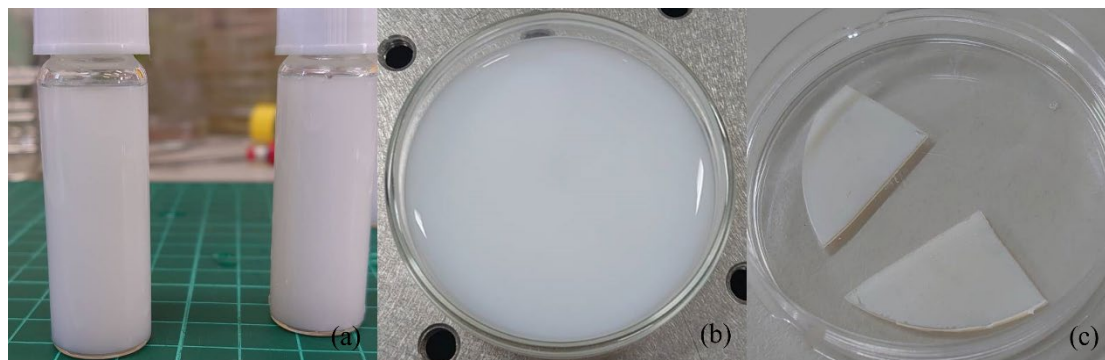


圖 3-1 滴塗溶液及樣品

(a)AZO 奈米顆粒懸浮液 (b)剛滴塗完 AZO 溶液的培養皿 (c)溶劑揮發後的樣品

將欲使用之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒秤好並加入適量無水乙醇



放入超音波震動儀 10 分鐘



取出後再加入適量乙醇胺



再次放入超音波震動儀 10 分鐘



加熱攪拌溶液 1 hr



將石英機板裁切成所需大小
清洗後放入玻璃培養皿中



將攪拌後的溶液均勻的滴塗在培養皿中



待溶液揮發完
即可獲得鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒塗層

圖 3-2 溶液配置流程

詳細步驟如下：

- 
- Step 1. 以精密天秤秤量 0.1 g 的鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒，並將其與 7 ml 的乙醇，將其置於超音波震盪機震盪 10 分鐘後，再加入 72 μ l 的乙醇胺於樣品瓶內混合，再次將其置於超音波震盪機震盪 10 分鐘，並放置於磁石攪拌機上以 800 rpm 以及溫度 70 $^{\circ}$ C 攪拌一個小時讓奈米顆粒能均勻懸浮於溶液中，如圖 3-1(a)。
- Step 2. 裁切石英至適當大小以作為樣品基板，放入裝有去離子水的超聲波震動儀進行第一次清洗，清洗十分鐘後，再將去離子水倒出，改加入異丙醇再次清洗十分鐘，兩次清洗結束後再以氮氣槍將其吹乾，最後將基材置於內徑為 5.2 cm 的玻璃培養皿底部。
- Step 3. 將充分攪拌完之懸浮液，以微量滴管將其均勻的滴塗培養皿內，且必須保持滴塗速度不能過快，以避免已覆蓋奈米顆粒的區域被過快的滴塗沖散，滴塗完的培養皿如圖 3-1 (b)所示，再置於大氣中 1、2 天待溶液完全揮發，即可獲得均勻分布之奈米顆粒塗層。
- Step 4. 以鑷子取出培養皿內之樣品，如圖 3-1 (c)，使用光學顯微鏡 (Optical microscope) 觀察同一平面是否有失焦來確認塗層均勻性。

3.2 選擇性雷射燒結實驗

本實驗使用奈秒脈衝雷射 (Nano-second Pulsed Laser) 對滴塗沉積鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒進行燒結製成，鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒屬於熔點較高的材料，使用奈秒級的脈衝雷射，可在短時間內到達極高的功率密度，進而在石英基板上形成一相對連續的薄膜。圖 3-3 為實驗之流程圖，在此流程中根據不同雷射參數來獲得對應的結果，並探討不同雷射參數對應奈米顆粒燒結之關係。

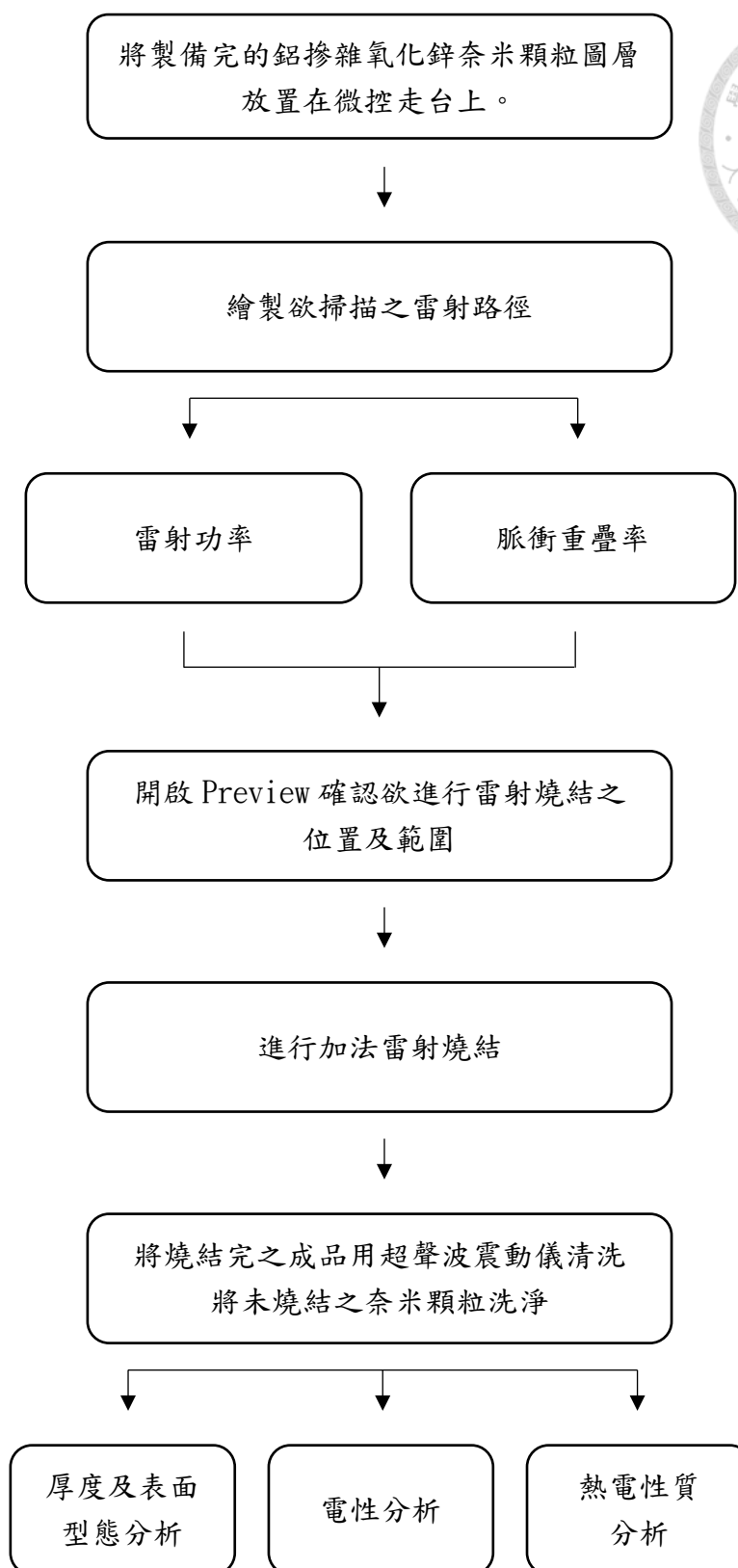


圖 3-3 雷射實驗流程



3.2.1 脈衝雷射光路架設

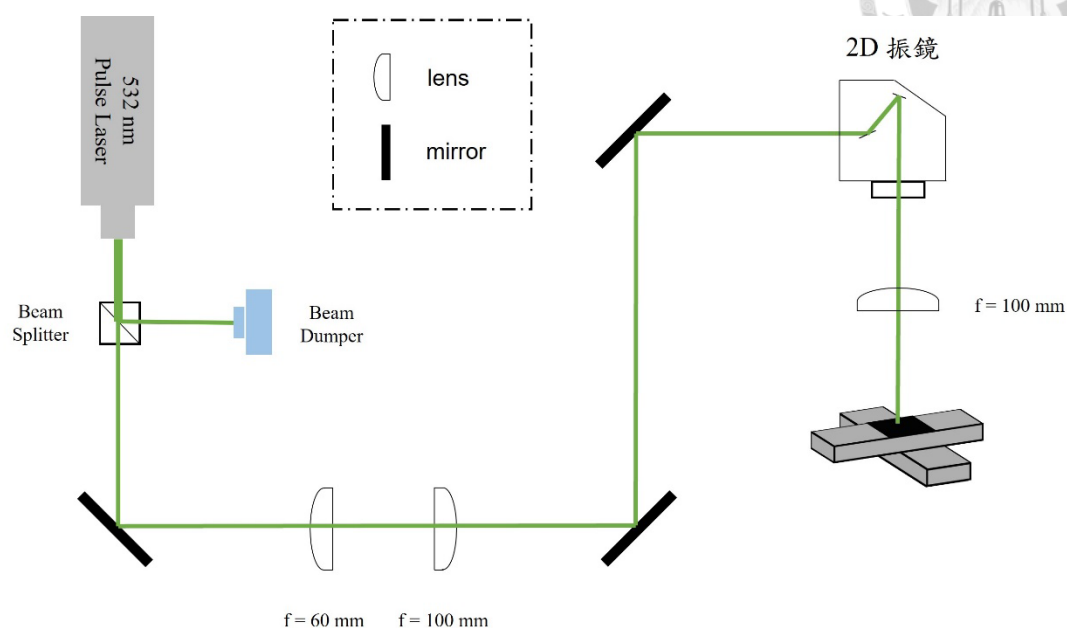


圖 3-4 雷射光路示意圖

在架設之光路中會使用到下列光學元件：三組平凸透鏡 (Lens)、三組反射鏡 (Mirror)、分光鏡 (Beam Splitter)、止光器 (Beam Dumper)。此處提及之光學元件皆是向 THORLABS 購買，產品如圖 3-5 所示。

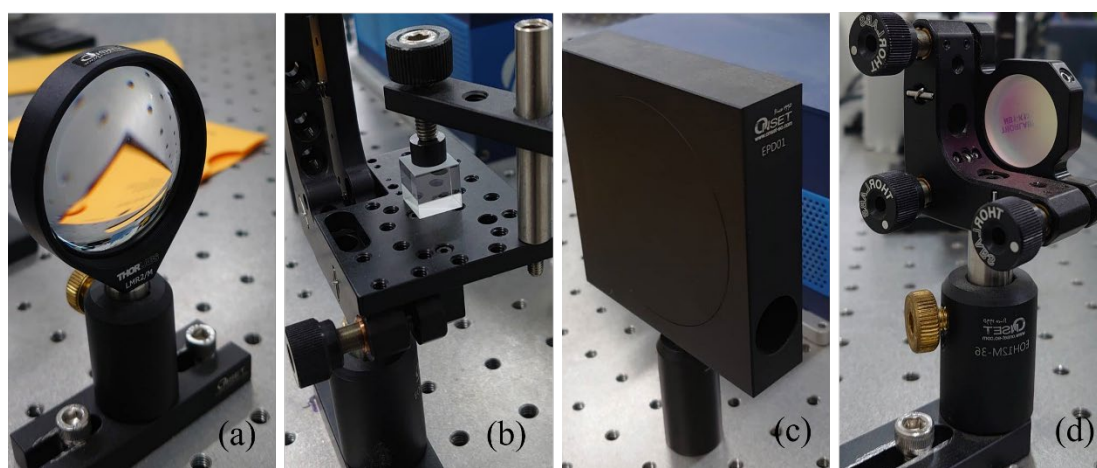


圖 3-5 光學元件 (a)平凸透鏡 (b)分光鏡 (c)止光器 (d)反射鏡

下表為各光學元件之用途：

表 3-1 光學元件用途

平凸透鏡	1. 兩組用於產生平行光
	2. 一組用於將平行光聚焦至樣品上
分光鏡	以固定比例將光束一分為二，用以調整光束強度
止光器	剛分光鏡分出的多餘光束吸收
反射鏡	將雷射光束反射至指定位置

光路架設順序如圖 3-4 所示，先將雷射光源固定於光學桌上，將 30:70 比例之分光鏡架設在光源處將光束強度調整至實驗所需之工作區間，並以止光器將分光鏡分出之多餘光束接收，接著使用反射鏡將所需之光束導入第一片平凸透鏡 ($f_1 = 60 \text{ mm}$) 將光束做第一次聚焦，並且須確保光束平行於光學桌，並在第一片平凸透鏡焦點後方位置放至第二片平凸透鏡 ($f_2 = 100 \text{ mm}$)，兩平凸透鏡間距為兩者焦距相加，此時第二片平凸透鏡會將光束導正回平行光，且由於兩透鏡焦距的不同，可使穿透的光束達到擴束的效果。再以狹縫光束分析儀校正，校正後誤差約為 1.6%，而擴束的目的是為了確保光束和光學桌桌面平行，並且提升最後雷射光聚焦的品質，如圖 3-6 所示。

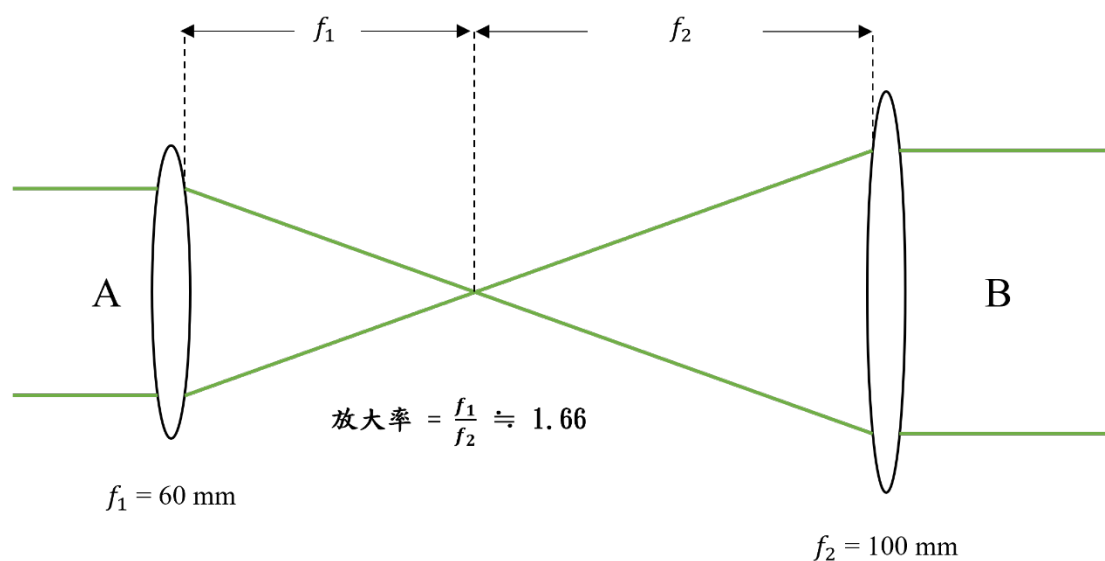


圖 3-6 擴束示意圖

雷射光源的部分，本實驗使用由 Shanghai Laser & Optics Century Co, Ltd 所生產之半導體泵浦固體雷射 (Diode-Pumped Solid-State Laser)，此雷射為 Nd:YAG 脈衝雷射 (Pulsed Laser)，型號為 GL532T6，如圖 3-7 所示。

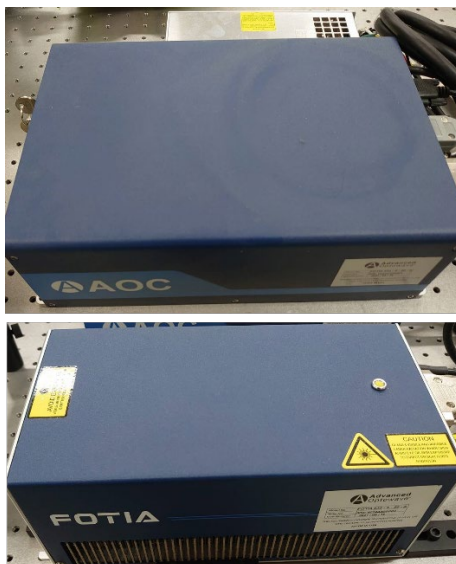


圖 3-7 脈衝雷射光源

下表為脈衝雷射的各項規格：

表 3-2 脈衝雷射源規格

波長 (nm)	532
光束橫向模態 (Transverse Mode)	TEM00 (高斯光強分布)
光束直徑 (mm)	~ 1.55
雷射功率 (W)	0 ~ 5
脈衝頻率 (kHz)	40 ~ 150

3.2.2 振鏡掃描系統

本次實驗使用 FEELTEK CO.,Ltd 所生產之 2D 振鏡系統(產品型號為 S10)，產品如圖 3-8 所示。此振鏡掃描速度可調整區間為 2 mm/s – 20000 mm/s，且標刻精度可達 8 μ rad。



圖 3-8 2D 振鏡

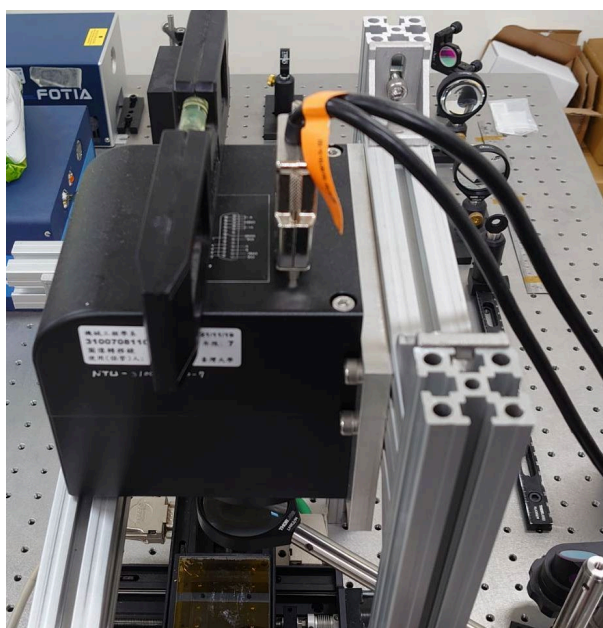


圖 3-9 鋁擠架高振鏡

在自架光路中，脈衝雷射光束藉由反射鏡導入 2D 振鏡系統，而 2D 振鏡系統利用鋁擠及鋁板固定並架高於光學桌上預設位置，如圖 3-9 所示，且為了確保振鏡系統沒有歪斜，另外使用水平儀放置振鏡上來確保其兩個方向的水平度。振鏡系統由兩顆高精度伺服馬達以及兩組反射鏡所構成，以伺服馬達控制反射鏡的傾角，則可使光束依照電腦上繪製的雷射掃描路徑移動，進而將預設路徑標刻在樣品上。當光束從振鏡出來時，光束仍是平行光，因此會在振鏡出口架設一平凸透鏡作為聚焦鏡，來將光束聚焦在樣品表面。

本實驗中，我們在振鏡下方架設之平凸透鏡焦距為 100 mm，並於振鏡控制軟體中設定一正方形，邊長為 10 mm，利用振鏡將雷射光依照此圖層掃描後，發現實際掃描之正方形經聚焦後變為邊長 8 mm 的正方形。故之後實驗記錄的掃描速率會根據控制軟體設定參數的 80% 來計算及分析；其中，平凸透鏡的運用是防止雷射能量損失及控制掃描區域來減小圖形偏移的機率。

3.2.3 掃描狹縫光束分析儀

本實驗使用由美國新澤西州 THORLABS 公司所出產之掃描狹縫光束分析儀 (Scanning-Slit Optical Beam Profilers)，型號為 BP209，產品如圖 3-10 所示。掃描狹縫光束分析儀是一種用於測量光束的空間和能量特性的儀器。它基於光學原理，通過將光束通過狹縫並掃描狹縫的位置，可以獲得有關光束直徑、發散角和功率分佈等信息。

其元件及工作原理如下：

1. 光束輸入：要進行分析的光束通過進光口進入儀器。通常使用透鏡或光纖進行耦合，以將光束導入儀器。
2. 狹縫：光束通過一個狹縫，這個狹縫可以是可調節的，以改變光束的直徑。
3. 掃描：狹縫的位置掃描器開始掃描光束。可水平或垂直地移動狹縫，以獲得光束於正交之 X 軸及 Y 軸的參數。
4. 接收器：在掃描過程中，光束透過狹縫投射到接收器上。接收器可能是一個光敏元件，如光電二極管或光敏電阻，用於檢測光束的能量。
5. 數據處理：接收器將光束的能量轉換為電信號，然後通過數據處理系統進行分析。這些系統可以計算光束的直徑、發散角、功率分佈等參數。



圖 3-10 掃描狹縫光束分析儀

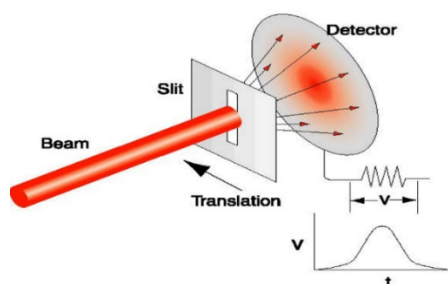


圖 3-11 測量示意圖

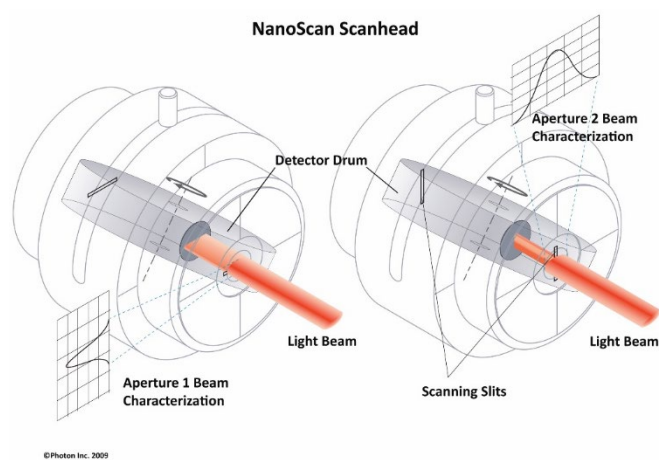


圖 3-12 X & Y 軸測量示意圖

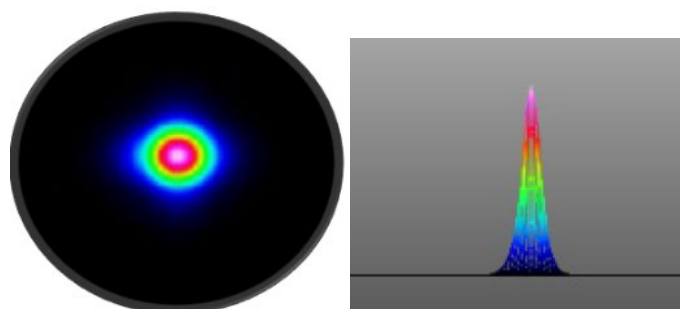


圖 3-13 測量出 (左)光束樣貌 (右)截面能量圖



3.2.4 微型控制走台

本實驗所使用由 Karlsruhe, Germany, Physik Instrumente 所出產之微控線性走台，型號為 VT-80，產品如圖 3-14 所示。

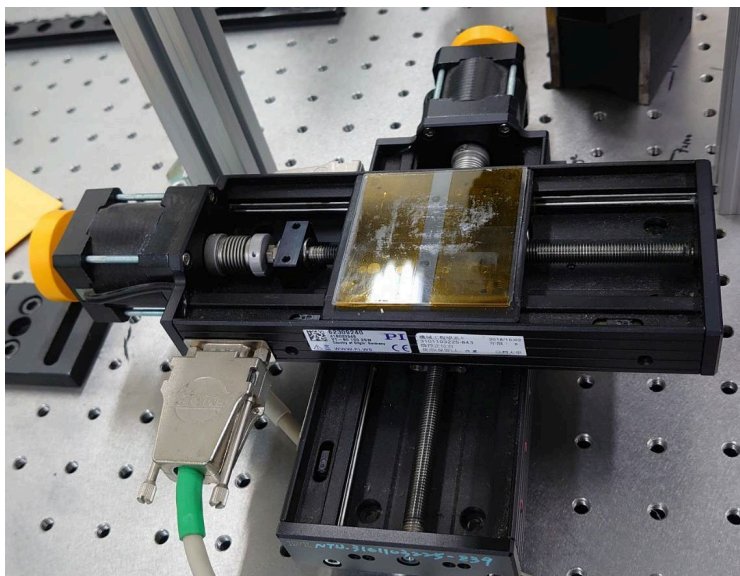


圖 3-14 微控走台

其規格如下表所示：

表 3-3 微控走台規格

移動範圍 (mm)	25 - 100
移動精度 (μm)	25
最高移速 (mm/s)	20
載台最大負重 (kg)	5
其他	也可在真空環境下操作

部分實驗所須知雷射掃描範圍較大，可能會超出振鏡之工作範圍抑或著掃描範圍過大導致光束偏離聚焦鏡中心導致光束品質不佳，此時可配合此微控走台來輔助完成實驗。



3.3 薄膜表面分析

3.3.1 膜厚測定儀 (Surface Profiler)

本實驗使用由美國馬薩諸塞州的科學儀器製造商 Bruker 所出產之 DektakXT 探針接觸式表面分析儀，儀器如圖 3-15 所示，並配合 Bruker (Vision64) 的控制軟體來操作及數據分析，並呈現出表面型態之結果及各項數據，且其重複性量測誤差小於 0.5 nm。

此儀器由直接接觸式的測量探針、移動樣品走台、正向壓力感測器，高倍率鏡頭組成，開始測量前先將樣品放置於走台的載台上並設定測量樣品範圍及樣品預設高度，再配合儀器上的高倍率鏡頭以手動的方式移調整樣品使欲測量位置對準探針，按下測量後，探針會落於樣品表面，此時探針會朝固定方向水平移動，因樣品表面之高度不一，探針會受到不同大小之正向力，使探針沿樣品垂直方向上下位移，此時上方壓力感測器會將探針各位置對應的壓力記錄下，並匯入軟體中繪製出表面型態，並藉由這些數據進而計算出其平均厚度及粗糙度。

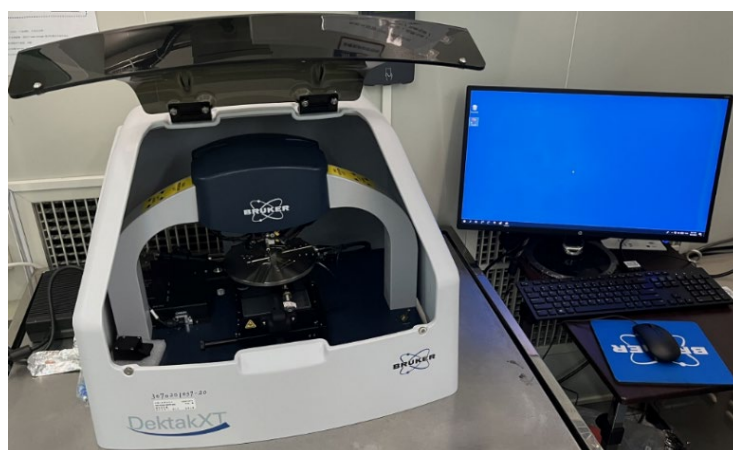


圖 3-15 膜厚測定儀

3.3.2 X 光繞射儀(X-ray diffractometer , XRD)

本實驗使用 PANalytical 所生產之 XRD，型號為 EMPYREAN，如圖 3-16 所示。XRD 是一種常用於分析晶體結構的技術。儀器利用 X-ray 與晶體的原子間相互作用產生的繞射，來獲取有關晶體的結構和晶格信息。

以下是 XRD 儀器的工作原理：

1. X-ray 來源：儀器使用 X 射線管（通常是鉬或銅金屬作為陰極）產生高能量的 X-ray。當電流通過射線管時，產生的電子撞擊金屬靶，產生 X-ray 輻射。
2. X-ray 照射樣品：X-ray 由射線管發射，通過濾波器選擇特定的波長範圍。這些 X-ray 進一步被狹縫和反射鏡引導，使它們以確定的方向及入射角打在待測樣品上。
3. 產生繞射光：入射的 X 射線與晶體的原子間的晶格相互作用，被散射並繞射出來。繞射角度取決於晶體的晶格間距和入射 X-ray 的波長。這些繞射峰值的強度和位置包含了關於晶體結構的信息。
4. 探測器：探測器（例如平板探測器或多道器）放置在衍射角的特定位置，以收集繞射峰值的數據，再藉由儀器旋轉樣品以獲得不同角度的數據點。
5. 數據分析：收集之數據通過數據處理和分析軟件進行處理。藉由與已知的數據庫或理論模型的比對，可以得晶體的結構、晶格參數、晶粒尺寸等特性。



圖 3-16 XRD 儀器

3.3.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

本實驗使用來自 FEI Company 所生產之掃描式電子顯微鏡，型號為 Nova Nano SEM 450，產品如圖 3-17 所示。



圖 3-17 (左)NOVA 外觀圖 (右)白金濺鍍機

SEM (掃描電子顯微鏡) 是一種高解析度的顯微鏡，使用電子束而不是光束，以下是 SEM 的工作原理的基本描述：

Step1. 電子束產生：

SEM 使用一個電子槍來產生高能量的電子束。電子槍通常由熱陰極 (例如白金) 和一個加速電極組成。通過加熱熱陰極，電子會從其表面解離，形成電子雲。加速電極會加速這些電子，使其形成一束高能電子束。

Step2. 電子束聚焦：

SEM 中的聚焦系統通常由一組電磁透鏡組成，用於將電子束聚焦到非常細小的尺寸。聚焦系統中的透鏡根據需要調整電子束的焦距，以保持對樣品表面的高解析度。

Step3. 樣品準備：

在進行 SEM 觀察之前，樣品需要被準備好。通常，樣品表面需要被塗上一層薄薄的導電性物質 (本實驗使用鉑)，以便電子束能夠在其表面進行導電，

並形成反射或散射的信號。

Step4. 電子束掃描：

SEM 中的掃描系統將電子束在樣品表面上掃描。掃描系統通常由一個掃描線圈組成，用於在水平和垂直方向上掃描電子束。掃描過程中，電子束與樣品交互作用，產生不同的信號。

Step5. 結果呈現：

SEM 檢測並收集由交互作用產生的信號。大多來自與樣品表面碰撞的次級電子（secondary electrons）和反射的電子。次級電子信號提供有關樣品表面形貌和拓撲的信息，而反射電子信號則提供原子結構和組成的信息，最後轉換為圖像。

3.4 薄膜之電性及熱電分析

3.4.1 四點探針 (Four point Probe)

本實驗所使用由 KeithLink Technology Co.,Ltd 所生產的四點探針來量測鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒之薄膜電阻測量，型號為 LRS4-TG1，產品如圖 3-18 所示。

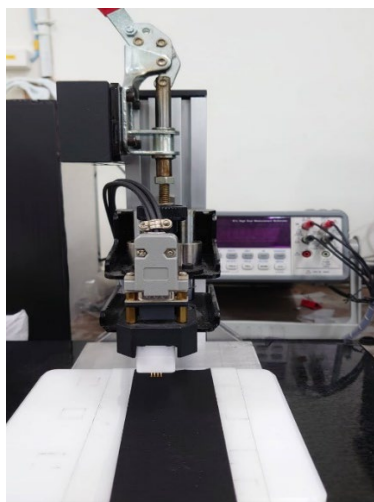


圖 3-18 四點探針

四點探針 (Four-Point Probe) 是一種常用的電阻測量技術，用於測量材料的電阻值。它基於對待測材料通過電流和電壓的相互關係進行測量。以下是四點探針的工作原理：

1. 探針：四點探針系統由四個金屬探針組成，這些探針通常平行且等距分佈在待測樣品的表面上。外側兩個探針稱為電流探針 (Current Probes)，通過它們施加一個恆定的電流。內側兩個探針稱為電壓探針 (Voltage Probes)，用於測量待測樣品上的電壓。
2. 電流通過：電流探針施加一個已知大小和方向的恆定電流。這個電流將通過待測樣品，形成一個電阻。電流的通過過程中會在材料內產生一個電位差。
3. 電阻計算：通過測量電流和電壓，可以使用歐姆定律計算電阻值。

歐姆定律之公式如下：

$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

其中，電 R 為電阻、 V 為電壓、 I 為電流。另外，電阻也可改寫為以下公式：

$$R = R_s \frac{L}{W} \quad (9)$$

其中，電 R 為電阻、 R_s 為薄膜電阻、 L 和 W 分別為樣品的長和寬。

公式(2)中的 R 用公式(1)替換可得下式：

$$\frac{V}{I} = R_s \frac{L}{W} \quad (10)$$

L 和 W 會隨樣品的幾何形狀不同而有所改變，且 $\frac{L}{W}$ 無因次，我們將其定義為 CF (Calibration Factor)，又稱校正因子。再將公式(3)移項後可獲得公式(4)，即可求得薄膜電阻。

$$R_s = CF \frac{V}{I} \quad (11)$$

其中，影響 CF 的因素包含薄膜厚度(t)、探針間距(S)、樣品邊長(L & W)及探針和樣品邊緣的距離(d)。再 KeithLink 所配套的四點探針軟體中，可藉由選

取近似的樣品幾何形狀，再選擇相近尺寸，軟體會自動推算出對應的 CF，以提升量測的可靠度。

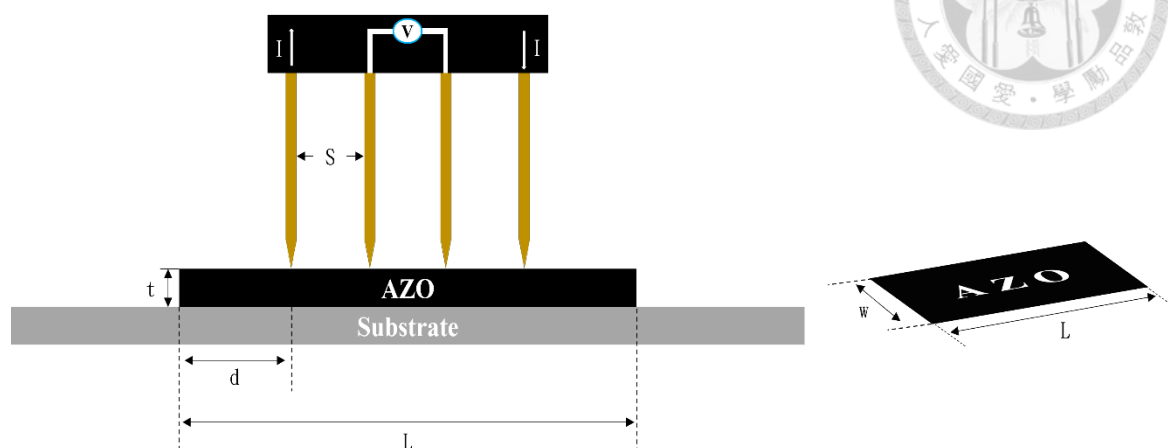


圖 3-19 四點探針量測示意圖

3.4.2 霍爾量測儀 (Hall Effect Measurement System)

本實驗使用由韓國 Ecopia 公司所生產之霍爾量測儀，型號為 HMS3000，產品如圖 3-20 所示，用於量測樣品的載子濃度(Carrier concentration, n)及載子遷移率(Mobility, μ)。

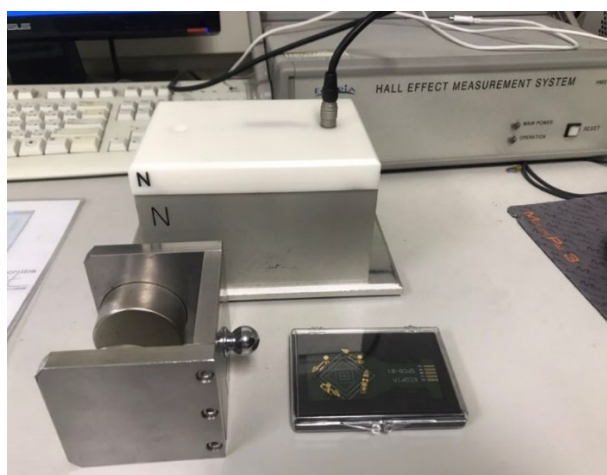


圖 3-20 霍爾量測儀

霍爾量測儀是一種用於測量磁場強度的設備，它的工作原理基於”霍爾效應”，該效應是由於磁場對於運動中的電荷載流體產生的偏轉力而引起的，當一個電流載流體（例如金屬或半導體）通過一個垂直於磁場方向的導體時，會在

導體的兩側產生一個電位差。這個電位差稱為霍爾電壓（Hall voltage, V_H ），並與磁場的強度成正比，霍爾量測儀則是利用這個原理來測量磁場強度。

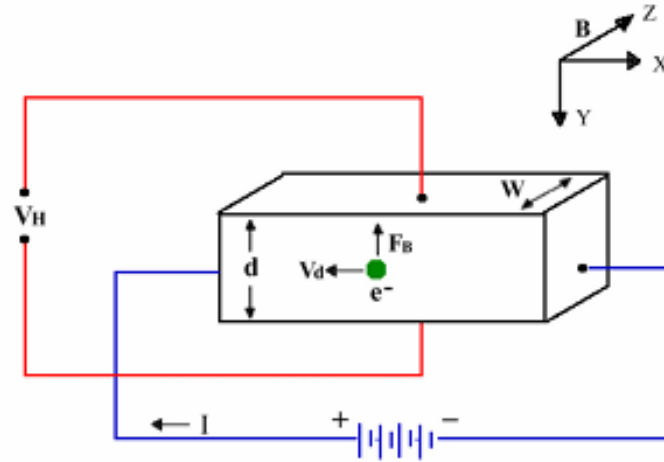


圖 3-21 霍爾量測示意圖

如圖 0 所示，電流由+X 方向流入，外加磁場 B 向+Z 方向給予，若量測樣品為 n 行半導體時，由佛萊明左手定則可以得知，電子會朝著-Y 方向移動，此力為勞倫茲力 (F_B)，其公式如下：

$$\vec{F}_B = q\vec{V}_d \times \vec{B} \quad (12)$$

其中 V_d 為電子飄移率，漂移率的值和外加電流 I、樣品截面積 A 及載子濃度 n 有關，其公式如下：

$$V_d = \frac{I}{neA} \quad (13)$$

受到勞倫茲力的影響，電子會向-Y 方向堆積，但這種堆積的現象並不會無限的發生，因為電子堆的上層產生電位勢較低而產生一電位差，此電位差會另外形成一電場，使電子另外受到一個朝+Y 方向的力，此力是由於電荷堆積產生，又稱庫倫力 (F_E)，其公式如下：

$$\vec{F}_E = e\vec{E} \quad (14)$$

隨著電荷堆積，電場值會上升，進而使庫倫力也上升，最後庫倫力會和勞倫茲力達到平衡，此時電場也不再增加，Y 軸上之靜電流便不會再產生。

$$\vec{F}_E = \vec{F}_B ; e\vec{E} = e\vec{V}_d \times \vec{B} \quad (15)$$



當平衡時所量得的霍爾電壓 V_H 之公式如下：

$$V_H = Ed ; E = \frac{V_H}{d} \quad (16)$$

將公式(555)及公式(222)代入公式(444)，可得載子濃度之公式：

$$n = IB/eV_H w ; w = \frac{d}{A} \quad (17)$$

其中 d 為樣品寬度， w 為樣品厚度，而載子遷移率之定義如下：

$$\mu = V_H / E \quad (18)$$

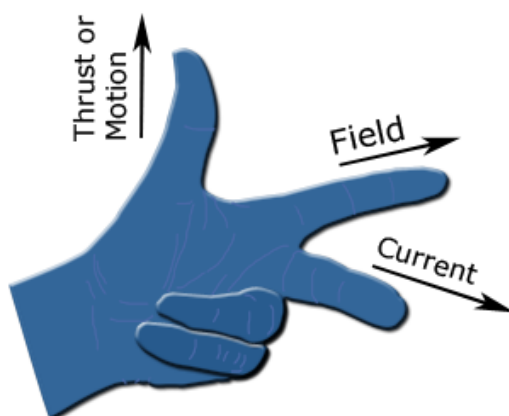


圖 3-22 左手定則示意圖

3.4.3 數位多功能電表 (Digital Multimeter , DMM)

本實驗使用由美國俄亥俄州 Keithley Instruments 公司所生產之數位多功能電表來做溫度及電性量測，型號為 DMM6500，產品如圖 3-23 所示。此電表可量測包含溫度、電壓、電阻及電容量等性質。

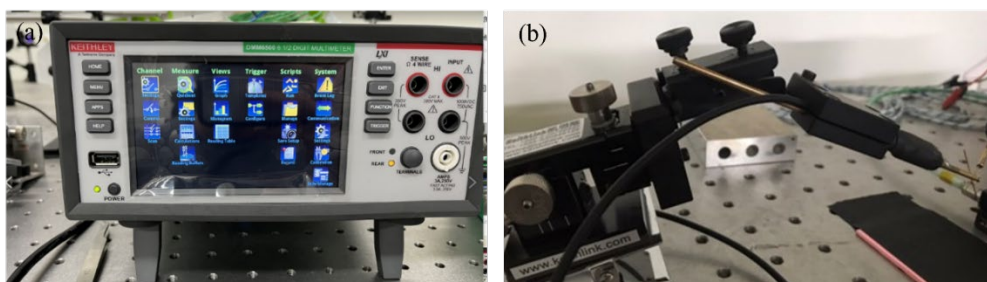


圖 3-23 (a)數位多功能電表 (b)量測探針座

儀器規格如下表所示：

表 3-4 多功能電表操作範圍

量測之性質	量測範圍
電壓	10 nV – 1010 V
電阻	10 $\mu\Omega$ – 120 M Ω
溫度	-200 °C – 1820 °C

3.4.4 加熱系統 (Heater)

本實驗之熱電特性量測系需要之加熱系統由一台直流電源供應器及台灣三柱所生產之加熱棒與加熱版所組成，如圖 3-24 所示。

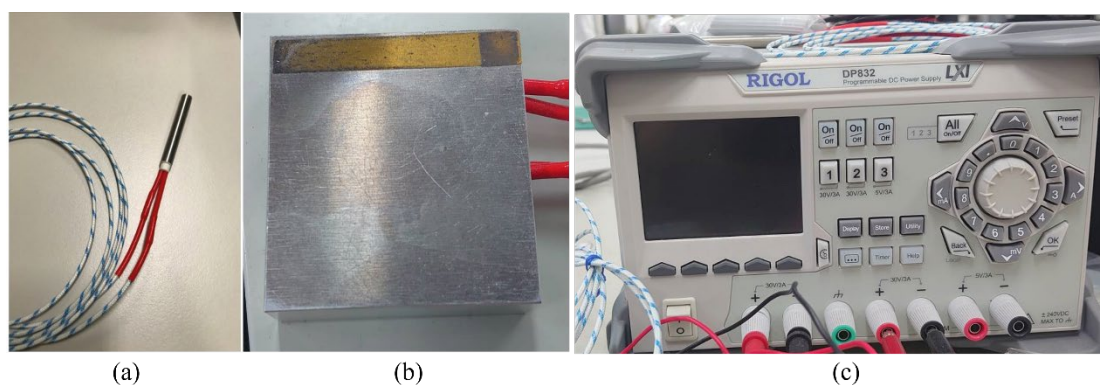


圖 3-24 (a)加熱棒 (b)加熱板 (c)直流電源供應器

電源供應器設定電壓源，穩定提供 30 V 的直流電壓給加熱棒，讓加熱棒能以穩定的輸出功率來使加熱版升溫，再透過數位多功能電表紀錄不同溫度以及各溫度所對應的電壓值來計算樣品得席貝克係數。

第4章 結果與討論



本章節將對鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒在不同雷射參數下的燒結之結果進行分析，並在獲得可重複性結果後，再對其電性及熱電性質做探討，將實驗方法延用至不同參雜濃度之旅摻雜奈米顆粒，並比較其差異。

4.1 鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒塗層

本實驗使用滴塗法並配合自然蒸乾法來製造雷射實驗所需之樣品，為了定量描述為燒結前樣品上奈米顆粒的量，我們在此定義”表面質量密度”(Surface mass density)，已表示單位面積上有多少重量之奈米顆粒。面積為滴塗時所使用之培養皿的面積，而重量則為單次滴塗所使用的奈米顆粒總重。

本實驗用於製備樣品的培養皿直徑為 5.2 cm，且固定每次滴塗之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒的重量為 0.1 g，不同摻雜濃度之奈米顆粒仍保持相同的用量，即表面質量密度固定為 4.71 mg/cm^2 。

我們會利用光學顯微鏡來初步判斷滴塗完的樣品是否能進行下一步的雷射實驗，首先用顯微鏡觀察樣品背光圖，從此背光圖判斷樣品是否有肉眼不可見的裂紋存在，如圖 4-1 所示。不同摻雜濃度之樣品也是如此。

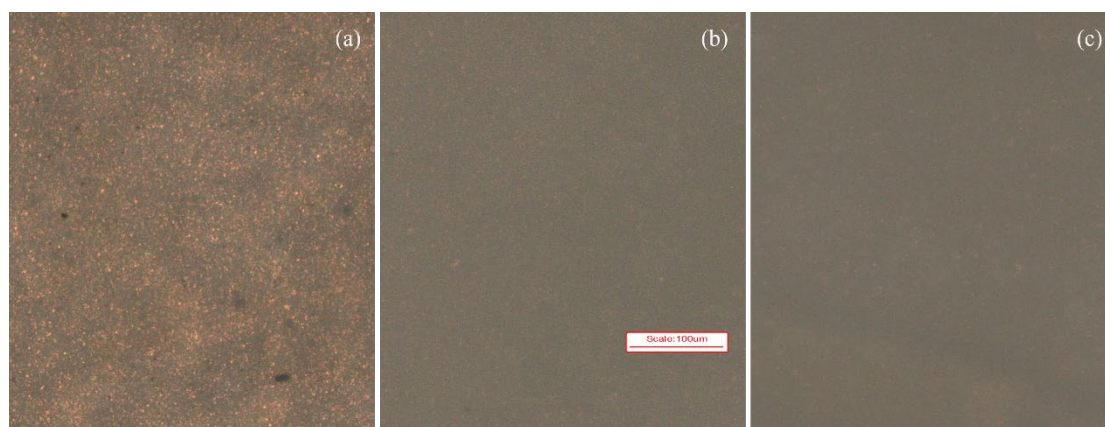


圖 4-1 不同鋁摻雜濃度滴塗樣品在 OM (10×) 下之背光圖

(a) 0.5 wt% (b) 1 wt% (c) 2 wt%

確認完樣品的緻密性後，再來需要確認樣品的厚薄是否均勻，因為雷射燒結需要在相對一致的厚度下進行，才不會出現部分區域存在雷射光失焦的問題，因此同樣需在顯微鏡下開啟背光，並上下左右調整樣品，觀察樣品是否會失焦，若無上述現象，才會進行下一步的雷射實驗。由實驗結果觀察可知，隨著鋁摻雜的濃度上升，可見光的穿透度會有些微的下降。

下表為各摻雜濃度樣品對應之 532 nm 光穿透率

表 4-1 各參雜濃度下之光穿透度

摻雜濃度(wt%)	光穿透率(%)
0.5	45.2
1	40.7
2	28.8

此外，由於鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒本身容易聚集，且使用無水乙醇做為溶劑時，也容易產生沉澱現象，進而加劇滴塗時奈米顆粒堆積的現象，導致樣品產生肉眼無法觀察到的裂痕，如圖 4-2 所示。

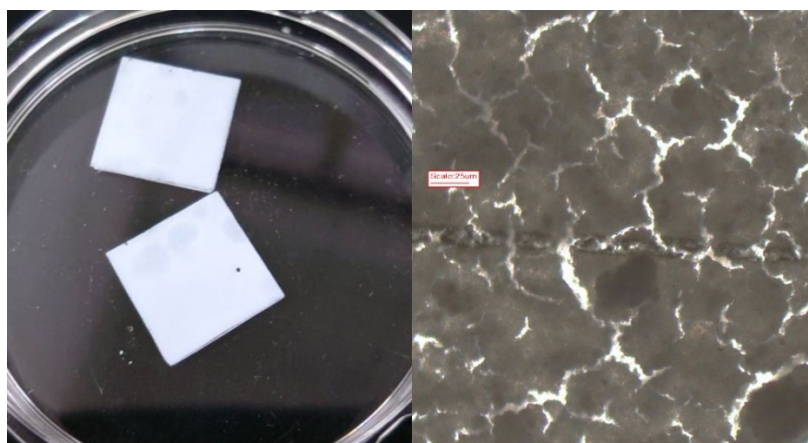


圖 4-2 無加入乙醇胺之樣品

因此在配置懸浮溶液時需先使用超聲波機將顆粒於無水乙醇中震散，再加入乙醇胺作為表面活性劑，再次攪拌均勻，就能使顆粒在溶液中均勻懸浮的時間變長，如圖 4-3 所示。

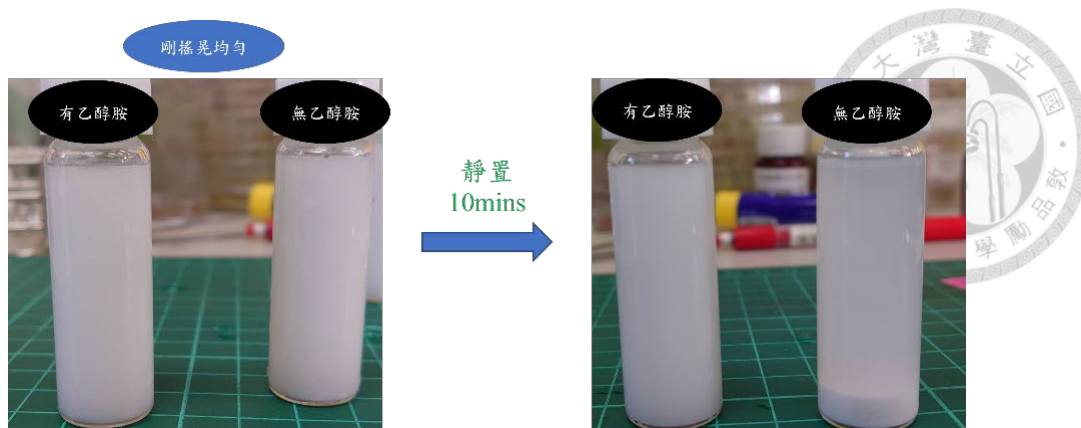


圖 4-3 有無乙醇胺之懸浮溶液比對

4.2 選擇性雷射燒結之參數討論

本實驗所使用之雷射系統及其光路架設等設備之介紹於第三章詳細說明，本章節將對此系統後續須計算之參數做進一步討論，包括：雷射輸出功率校正、雷射常用各基本量化參數及其單位以及欲加功平面之光斑大小。

4.2.1 脈衝雷射輸出功率

本實驗所使用之脈衝雷射光源為 Nd:YAG 532 nm 固態雷射，透過配套的軟體可直接在電腦上調整其脈衝頻率、功率因數（Power factor）及掃描速度來調整對樣品進行燒結的雷射功率；本實驗選用 40 kHz 作為實驗之脈衝頻率，其功率趨勢圖如圖 4-4 所示，其中，脈衝雷射之功率趨勢在紅色線區間內呈現性增長，線性區間對應的功率為 400 mW – 1300 mW，故本實驗將雷射功率調整範圍訂定在此區間內，有助於提升實驗之穩定性及可重複性。

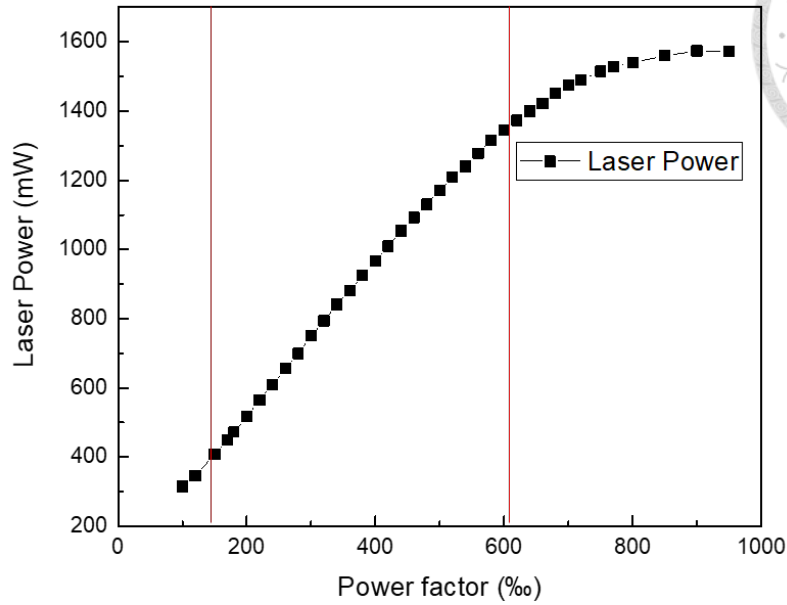


圖 4-4 40 kHz 之脈衝雷射功率趨勢

以下為分析雷射實驗常用之參數及其定義：

1. 脈衝功率：

$$\text{Pulse power (W)} = \frac{\text{Average power(W)}}{\text{Repetition rate}\left(\frac{1}{s}\right) \times \text{Pulse duration(s)}} \quad (19)$$

其中，Average Power 為圖 4-4 中所對應之功率

Repetition rate 即為脈衝頻率，本實驗固定為 40 kHz

Pulse duration 為單個脈衝持續時間，本實驗所使用之脈衝為 8 ns

2. 脈衝重疊率：

$$\text{Pulse overlaps ratio (\%)} = \frac{(\text{Beam size(mm)} - \frac{\text{Scannig speed}(\frac{\text{mm}}{s})}{\text{frequency}(\frac{1}{s})})}{\text{Beam size(mm)}} \quad (20)$$

其中，Beam sizes 為雷射光斑能量分布之半高寬(FWHM)，本實驗為 25 μ m

3. 脈衝功率密度：

$$\text{Pulse power density} \left(\frac{W}{\text{mm}^2}\right) = \frac{\text{Pulse power (W)}}{\frac{\pi}{4} \times \text{Beam size}^2(\text{mm}^2)} \quad (21)$$



4.2.2 雷射光斑大小測量

在進行雷射相關實驗時，會藉由調整雷射光源平均功率來獲得不同的結果，但由於不同實驗所使用的雷射光路及雷射光源都不盡相同，這會導致個實驗之脈衝頻率及最後聚焦之雷射光斑皆不同，因此實驗設定的功率是無法直接比較的，通常會換算為功率密度才做進一步的比較。一般來說，雷射脈衝頻率的值比較直觀，為了求得脈衝的功率密度，必須測量雷射聚焦後的光斑大小才能進行計算，並逕行後續之分析。

本實驗使用焦距為 100 mm 之平凸透鏡作為聚焦鏡，並以狹縫光束分析儀對齊聚焦後的光束光斑做測量，光斑之能量分布結果如圖 0 所示，本實驗以半高寬 (FWHM) 之大小定義為光斑尺寸，而半高寬之定義為 50 %最高能量射的大小，觀察測量結果可之，光斑大小大約為 25 μm ，且光束能量成高斯分布，無其它變形的峰值產生。

表 4-2 不同軸向之半高寬及最後選定之光斑尺寸

X 軸	24.7 μm	25 μm
Y 軸	25.9 μm	

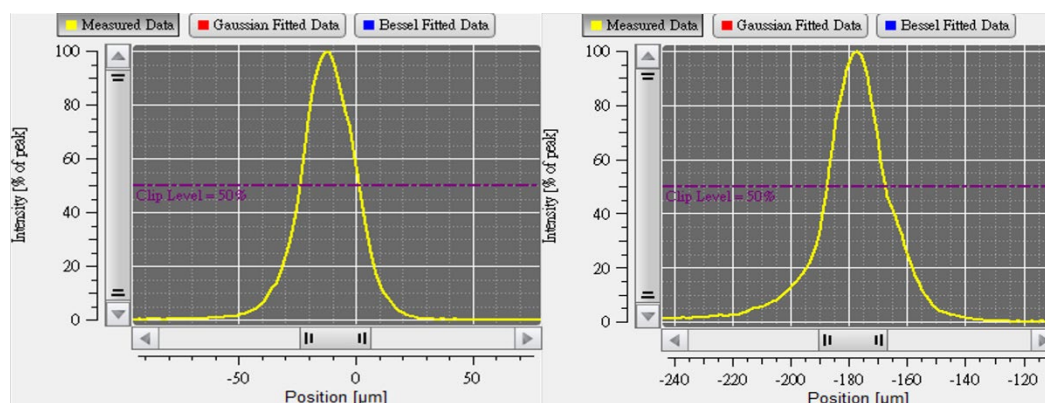


圖 4-5 雷射光斑在不同軸向上之能量分布

(左)X 軸 (右)Y 軸

4.3 雷射燒結鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒線段

由於氧化鋅奈米顆粒屬於陶瓷類的半導體材料，也就是說其熔點極高，摻雜鋁後亦是如此，因此使用脈衝雷射來進行燒結是較為適當的選擇，而脈衝的時間尺度越小，越能避免雷射燒結時造成的熱累積效應，因此奈秒雷射燒結這種高熔點的奈米顆粒可以將燒結時間縮短，避免因熱累積而破壞基板。

為了找出雷射能量及脈衝重疊率對奈米顆粒圖層燒結之結果並選定最適合的初始參數，本實驗首先利用最簡單的線段圖形來進行燒結實驗。先使用鋁摻雜濃度為 0.5 wt% 之氧化鋅奈米顆粒，滴塗之表面質量密度固定為 4.71 mg/cm^2 ，調整不同掃描速度及雷射平均功率來獲得不同結果，結果如圖 4-6 所示。

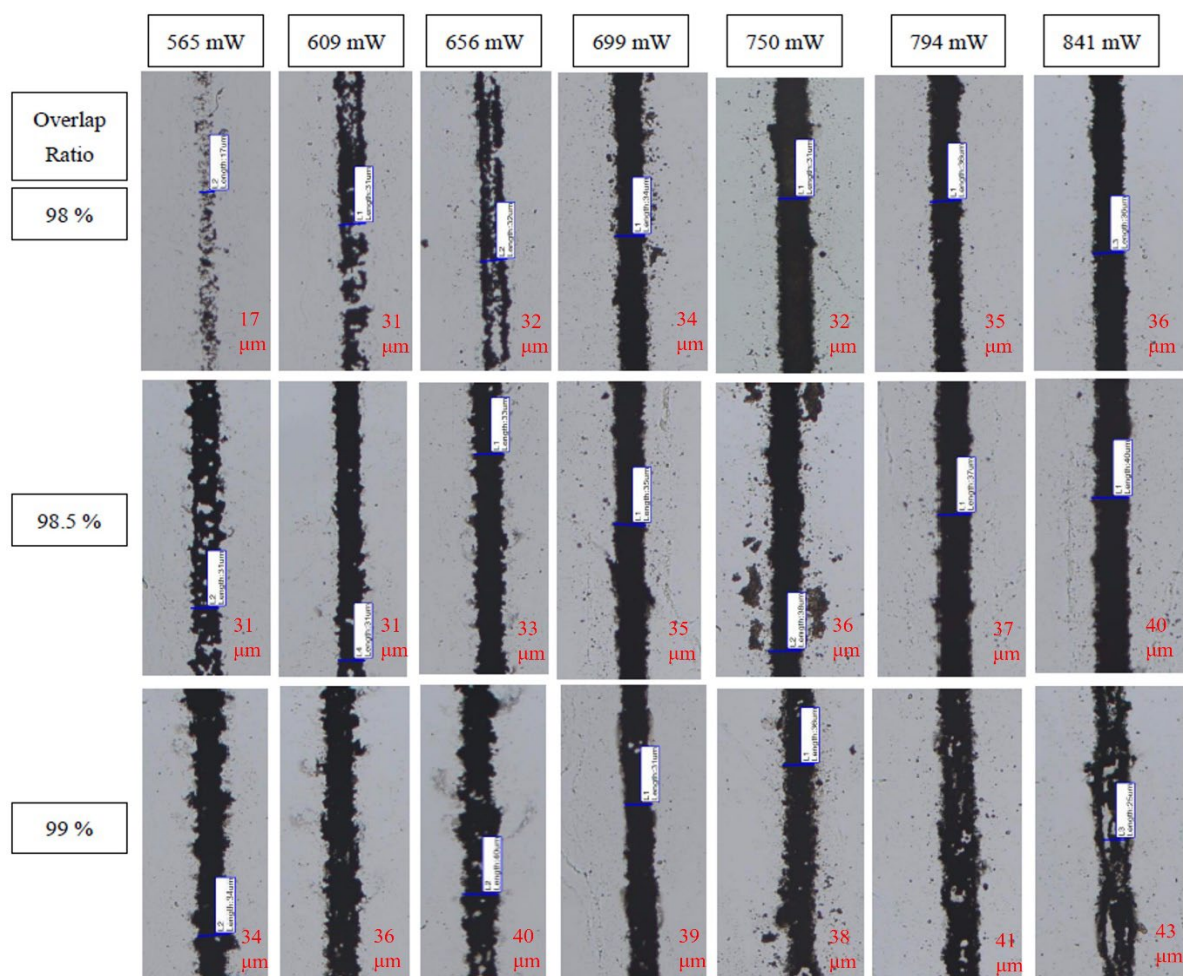


圖 4-6 不同脈衝重疊率及雷射平均功率之線段燒結 OM 10×

將以上在不同條件下燒結之線段結果用膜後測定儀進行量測，每一條燒結線段在線段上 5 處不同位置量其高度，再將量測值平均後可得不同雷射參數與線段平均高度之關係，結果如圖 4-7 所示。

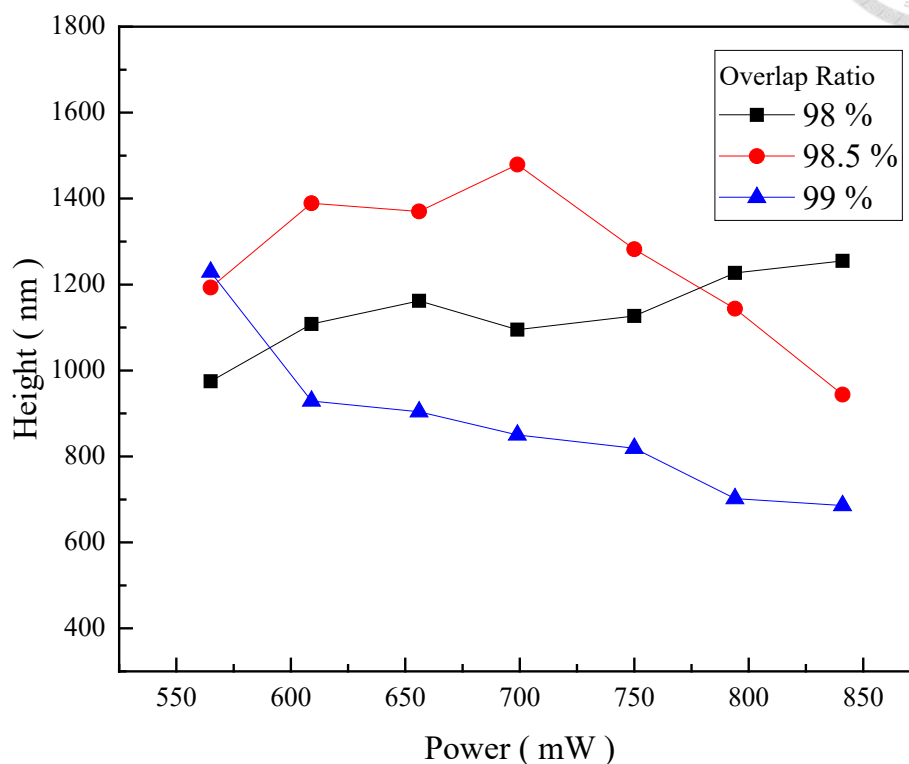


圖 4-7 不同脈衝重疊慮下雷射功率和線段高度之關係

圖 4-6 所示，在脈衝重疊率固定的情況下，雷射能量提高會是燒結線寬上升，是因為雷射能量為高斯分布，換句話說，雷射靠近中心區域之能量較大，而材料具有燒結臨界點(Sintering Threshold)以及燒蝕臨界點(Ablation Threshold)，當能量提高時雷射能量的高斯曲線向上拉伸，在燒結臨界點上的能量分布曲線寬度上升，換言之能燒結出的線寬也隨之上升，如圖 4-8 所示；若是固定雷射功率，隨著脈衝重疊率上升，雷射在單一位置的滯留時間越長，而雷射光可視為是一小範圍、高強度的輻射熱源，其熱傳導不受樣品升溫影響，換言之，雷射光斑滯留時間越長，樣品上受光斑照射位置之熱累積越多，且由於有更長的加熱時長，熱影響範圍(Heat-affected zone)也會更大，進而拓寬燒結之線寬，當能量或脈衝重疊率過高時，線段中心就開始會產生燒蝕現象。

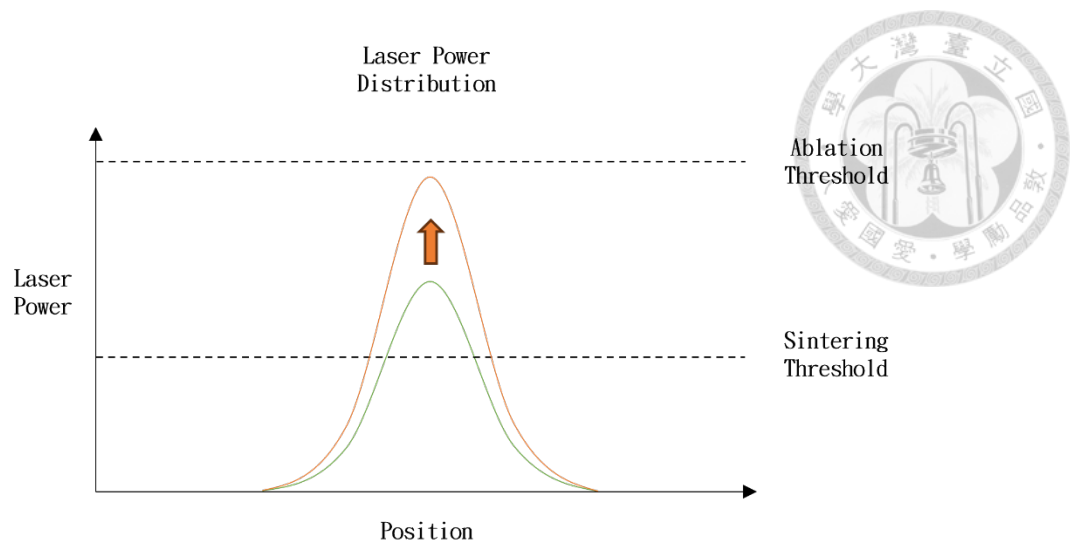


圖 4-8 提高雷射能量示意圖

另外，由於鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒具有一定程度的透光性，在燒結過程時，雷射光會在薄膜內部反射或散射，可能會導致在較低雷射功率時，熱累積在薄膜的隨機區域，形成部分燒結，經過清洗後曾經上層有燒結但並未和下層相連的部分一同剝離，使線段不連續，如圖 4-9 及圖 4-6 中低能量部分所示。

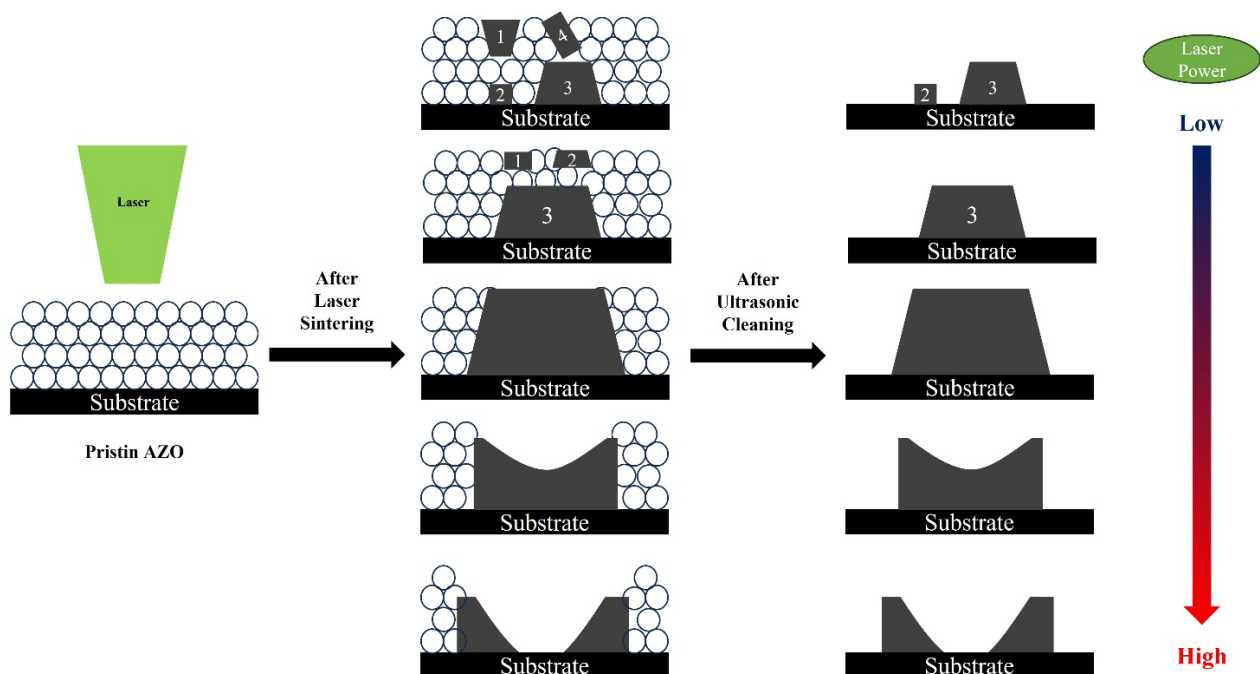


圖 4-9 雷射燒結示意圖

4.4 雷射燒結鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒薄膜

基於 4.3 節所獲得線段燒結之結果，利用 2D 振鏡系統繪製面燒結之雷射路徑，其中，雷射掃描路徑如圖 4-10 所示，由先前實驗之結果可得，燒結線段寬度大約 30 μm 至 40 μm 左右，因此定義平均線寬為 35 μm ，將線段間距訂為 20 μm ，換算成線段重疊率大約為 42 %，燒結出之薄膜利用四點探偵測出其薄膜電阻值(R_s)，再利用膜後測定儀測量薄膜不同處橫截面之高度，將所測得的值平均後即可獲得該雷射參數下之薄膜平均厚度，配合公式(22)可計算出該薄膜之電阻率，再進行後續各項電性之探討。

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s \times t} \quad (22)$$

其中 σ 為導電率， ρ 為電阻率， R_s 為薄膜電阻， t 為薄膜厚度



圖 4-10 雷射掃描路徑示意圖

4.4.1 98 %脈衝重疊率之結果

由 4.3 節之實驗結果可得知，脈衝重疊率為 98 %的情況下，雷射功率大於 699 mW 開始會燒結出相較完整的線段，一直到雷射功率為 841 mW 時線段仍舊完整，並未出現燒蝕現象，在進行燒結薄膜時，線與線之間也會有部分重疊，因

此我們將薄膜燒結的起始功率值下降至 656 mW，再由圖 4-7 可觀察到，當脈衝重疊率為 98 %時，線段平均高度和雷射功率之間的關係呈現單調遞增，故將功率上限訂為 841 mW，最後訂定之實驗功率區間為 656 mW 至 841 mW，而燒結之薄膜結果如圖 4-11 所示，所使用之材料為 0.5 wt%之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒。

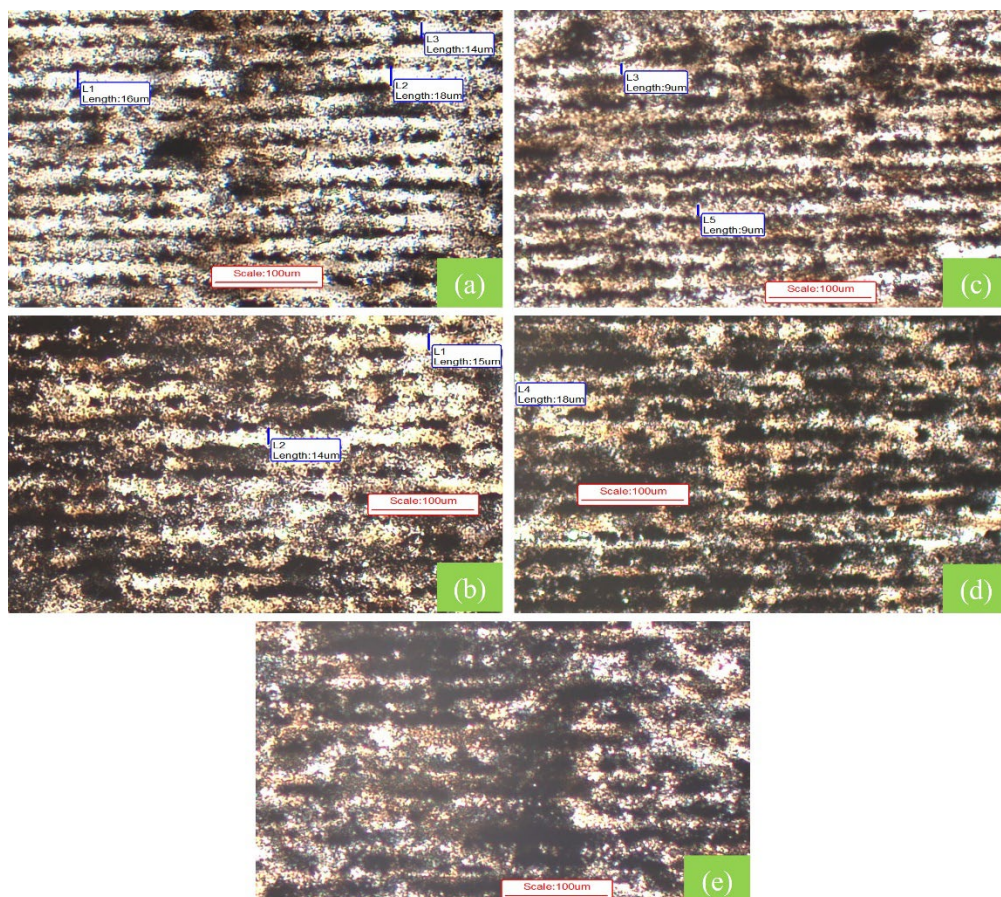


圖 4-11 98 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)

Laser Power : (a)656 (b)699 (c)750 (d)794 (e)841 mW

觀察結果可發現，隨著雷射功率向上調整，整體透光度有隨功率上升而下降，材料分佈有更加均勻的趨勢，另外，如圖 4-12 所示，在此能量區間內，薄膜之平均厚度的變化是呈現單調遞增的形式，這也間接證實，此功率區間未到達高功率的雷射燒蝕區間，因此還未出現厚度下降的趨勢。

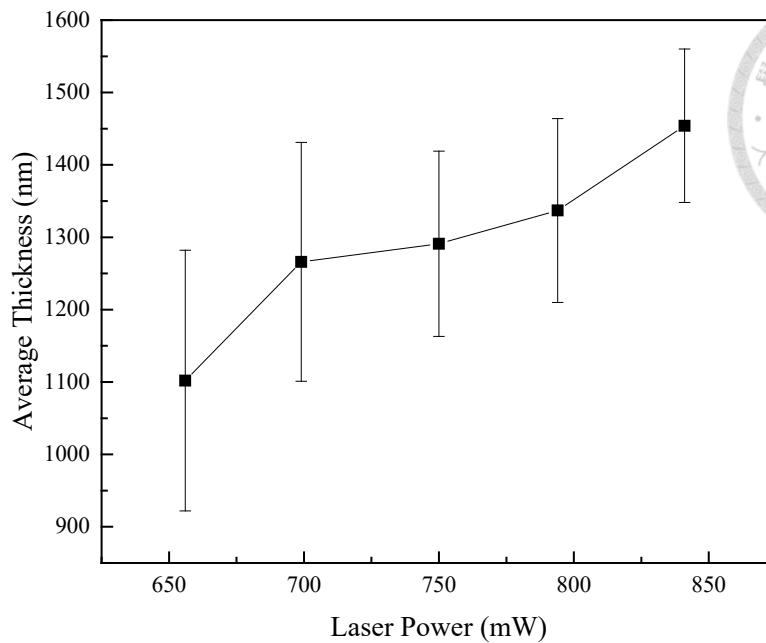


圖 4-12 98 %脈衝重疊率下雷射功率和薄膜平均厚度之關係

值得一提的是，使用光學顯微鏡(OM)觀察此參數之燒結結果時，在雷射功率為 841 mW 之樣品邊緣處出現相對緻密的面燒結結果，結果如圖 4-13 所示，圖中圈起處為雷射掃秒路徑之拐彎處，每當轉一直角時，振鏡系統都會需要將光束移動速度降低，再重新加速，此時雷射的平均速度是低於薄膜中心掃描時的光束移速，故我們推測，比起將雷射能量上調，或許降低掃描速度，也就是提高脈衝重疊率可以比較有效的獲得緻密薄膜的燒結結果。

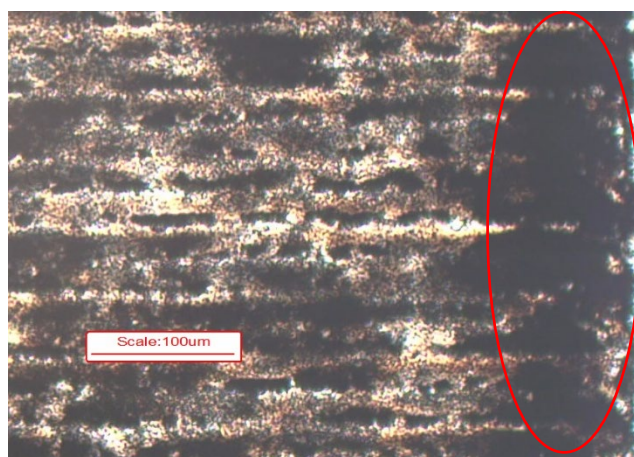


圖 4-13 薄膜燒結樣品之邊緣處

4.4.2 不同脈衝重疊率之薄膜型態比較

延續 4.4.1 節所述，雷射功率區間同樣固定在 656 mW 至 841 mW，將脈衝重疊率提高至 98.5 % 及 99 % 進行鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒之燒結，藉此來嘗試優化燒結結果，以獲得更為連續的燒結薄膜，其中 98.5 % 脈衝重疊率之面燒結結果如圖 4-14 所示，能量區間為 656 mW 至 750 mW 時，燒結之線段逐漸變得連續，而當能量到達 794 mW 之後，燒結的線段變得較為模糊，整體透光性也有些微下降，示意材料分布較為均勻且平均厚度時隨能量提高而上升。

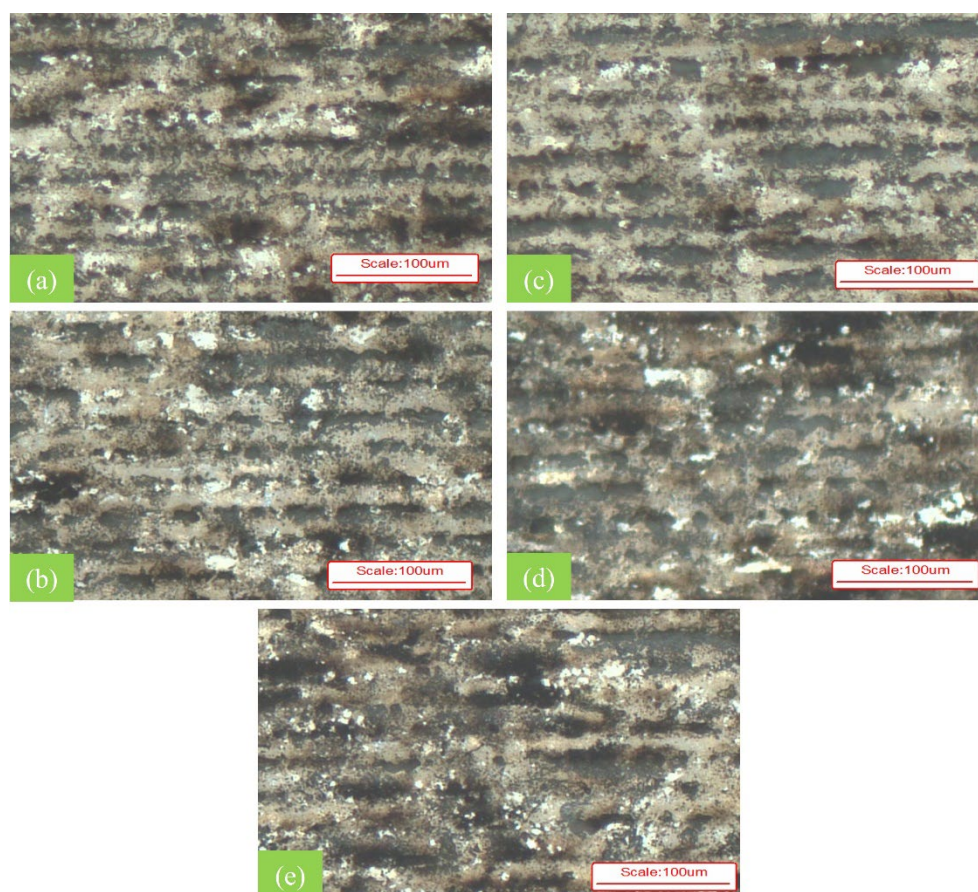


圖 4-14 98 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)

Laser Power : (a)656 (b)699 (c)750 (d)794 (e)841 mW

將脈衝重疊率再次調升至 99%，燒結之結果如圖 4-15 所示，在 656 mW 時，此時材料燒結主要在雷射路徑中心上，可以明顯看到以線段為單位組合成一相對平整的薄膜，但線段和線段間仍有較透光的白色細線條存在。能量上升至 699 mW 時，線條顏色加深，各線段厚度增加，示意更多奈米顆粒參與燒結，雷射功率 750 mW 時得到相對理想的薄膜燒結結果，此時線段交界模糊，燒結的薄膜相對其他參數最為緻密。當能量在次上調至 794 mW 時，線段的燒結再次出現，但奈米顆粒的燒結主要集中在線段交界處，到了 841 mW 時此現象更為明顯，圖 4-15 (e) 中淺色區域為雷射掃描路徑之中心，不同脈衝重疊率下之薄膜厚度和雷射功率之關係如 所示，基本上，在三種脈衝重疊率下，平均厚度都和能量成正比關係，然而在 99%脈衝重疊率、能量為 841 mW 時，相較於同脈衝重疊率，功率為 750 mW 時，薄膜透光度有稍微上升，且厚度有些微下降，如圖 4-16。

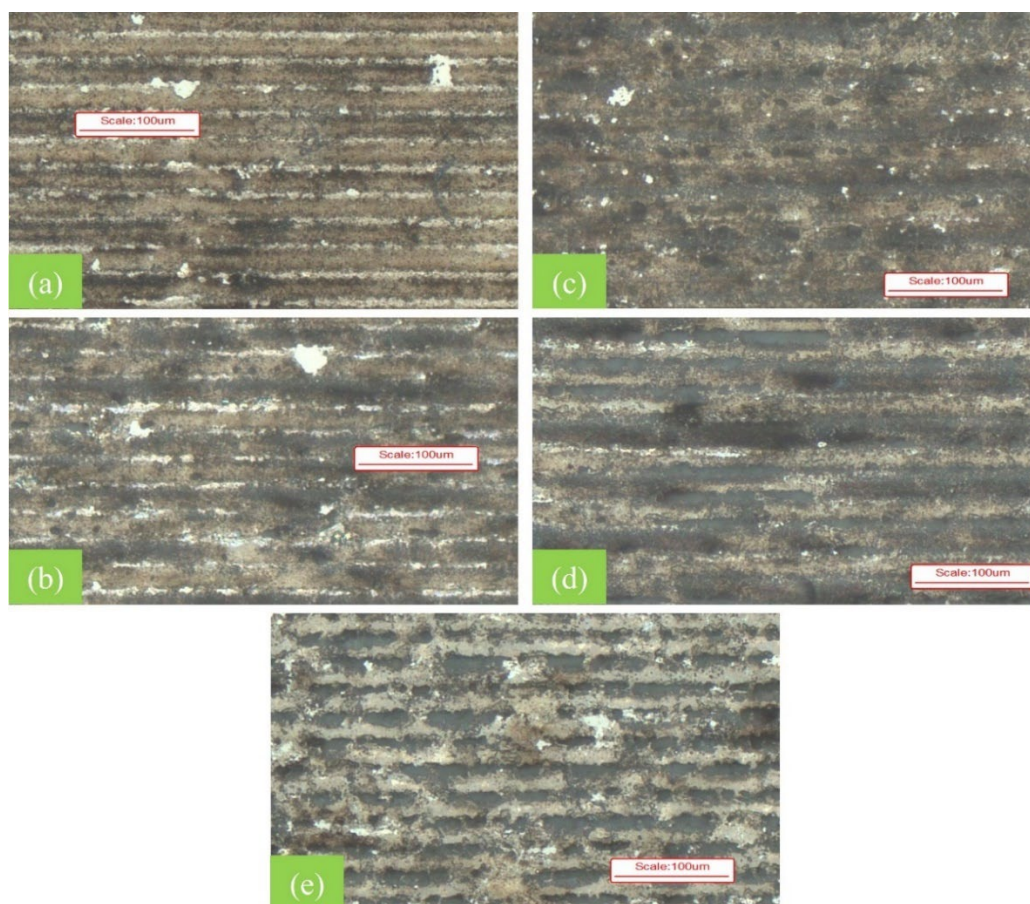


圖 4-15 98 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)
Laser Power : (a)656 (b)699 (c)750 (d)794 (e)841 mW

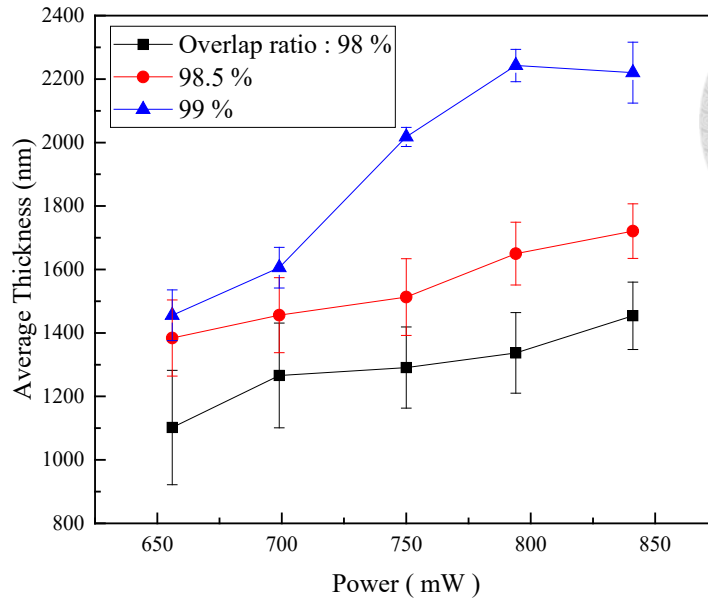


圖 4-16 不同脈衝重疊率下雷射功率和薄膜平均厚度之關係

在一定程度內，增加雷射功率大小和脈衝重疊率同樣都可以達到增加線寬及薄膜平均厚度，但兩者對溫度的變化有不同的影響。

(1) 固定脈衝重疊率、增加雷射功率:

主要是藉由提升單個脈衝加熱樣品的高溫極值，進而提升樣品的平均溫度，由於脈衝的功率被提高，但單點受脈衝輻射加熱的時間依舊很短，因此雷射中心和周圍會形成較大的溫差。

(2) 固定雷射功率、增加脈衝重疊率:

主要是藉由提升單點受到脈衝輻射加熱的時長，增加熱影響範圍進而提升整體薄膜平均溫度，雖然雷射中心仍會因加熱時程變長而升溫，但因有充分的時間和周圍熱傳，因此溫度差值較為平緩。

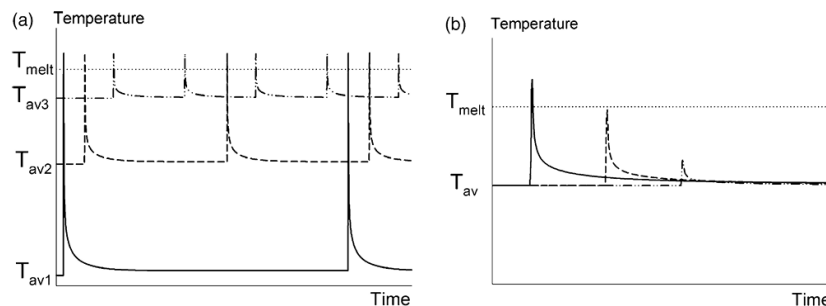


圖 4-17 不同雷射參數對溫度之影響[43]

(a) 固定雷射功率、增加脈衝重疊率 (b) 固定脈衝重疊率、增加雷射功率

4.4.3 判斷燒結材料分佈及燒結現象之分析

為了進一步探討雷射功率對於燒結結果之影響，我們必須確定圖中灰色線段位置，是否為雷射掃描路徑之中心，抑或是雷射光束之兩側，藉此才能判斷能量的大小，並提出可能的合理因素，進一步作出定性之分析。為此，我們需要觀察燒結樣品之邊緣處，由於雷射光束路徑在邊緣有轉彎結點的存在，故可藉由觀察拐彎處之燒結材料分佈來判斷燒結現象主要是分佈在雷射中心或是在雷射線段和線段交界處，圖 4-18 所示圈起處即為雷射轉彎節點，由節點處即可清楚的觀察到，若是燒結材料平均分佈在路徑上，則線段轉彎處會如圖 4-18 (a)所示，整個轉彎處的線段軌跡上都會有材料均勻分布；反之，若材料主要分佈於線段兩側交界處，則會如圖 4-18 (b)所示，轉彎處的材料燒結在內外兩側，而路徑中心的透光性則較高。

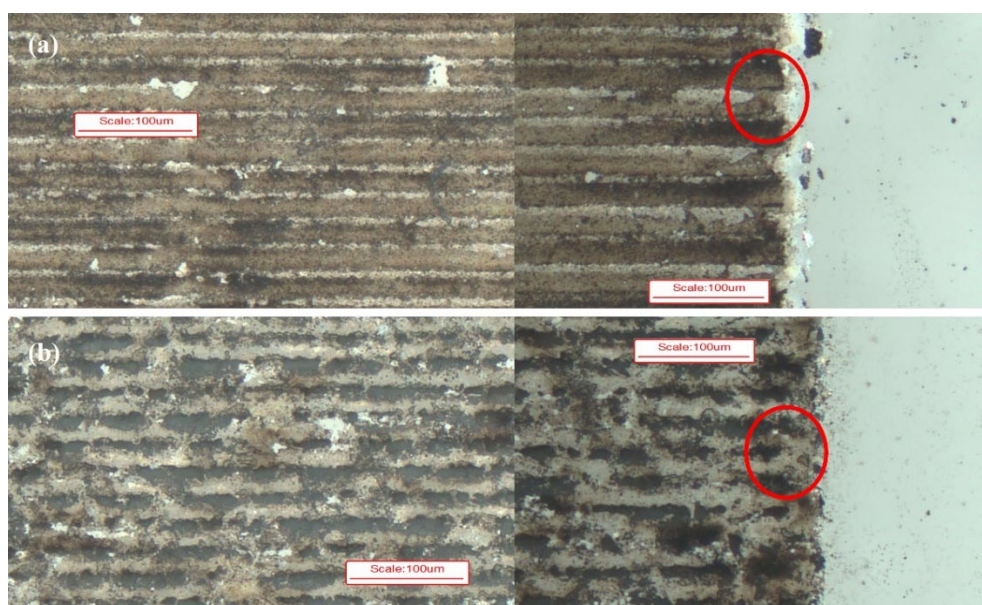


圖 4-18 判斷雷射燒結材料分佈

正常情況下會希望材料燒結平均的座落於路徑上，如此一來，燒結出的薄膜才會相對平整且緻密，由 4.4.2 章節可以發現，在 99 %脈衝重疊慮的條件下，且於雷射功率 794 mW 時開始出現燒結材料堆積在路徑兩側的現象，由此可知，此

現象在樣品獲得總雷射能量較高時會產生，由於薄膜燒結是基於線段燒結組成，而在線段燒結時，會出現燒結奈米顆粒堆積於線段兩側之原因有兩個，即熱毛細現象和能量過高導致雷射中心產生燒蝕。

又因鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒本身屬於較為透光的材料，本身就有部分學者將其作為透明導電薄膜之材料[44, 45]，因此無法直接由光學顯微鏡下所呈現之透光性來判斷材料是否聚集於兩側，換言之圖 4-18 (b)所示之淺色透光區域有可能是因為鋁氧化鋅奈米顆粒的結晶性因高雷射能量而提升，使其透光度較好，為了確定其厚度是否如顯微鏡下之透光度所示，本實驗使用掃描式電子顯微鏡觀察圖 4-18(b)所示之樣品，配合元素成分分析(EDS)分析拍攝區域之元素分佈，結果如圖 4-19 所示，可以清楚觀察到，同樣有線段的存在，而其中看似淺色塊狀的材料對應圖 4-18 (b)中深灰色之線段，可以發現塊狀材料區域所偵測到鋅(Zn)的訊號較強，而矽(Si)的較弱；反之，圖 4-19 中較為平整且深色之區域有較強的矽訊號，而鋅的訊號較弱但仍然有分佈在此區域，示意燒結之奈米顆粒較薄，使基板被偵測到的訊號變強。藉由上述之分析，可以確定材料的厚度如同我們在光學顯微鏡下所觀察到的結果相同，透光度較高的區域表示材料的厚度較薄，而深色不透光區域之材料則較厚。

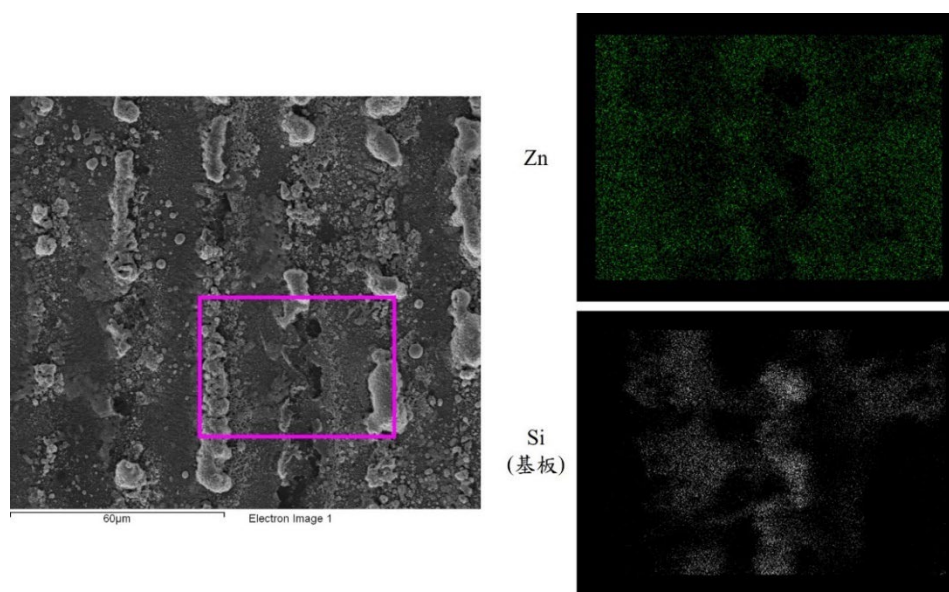


圖 4-19 SEM 及 EDS Mapping



4.4.4 薄膜電性分析

對燒結之表面型態進行分析後，再來需要探討的便是薄膜的電性，尤其是導電性質尤為重要，導電性的好壞也可作為薄膜燒結品質的評判標準，且導電性的高低和薄膜的熱電性質表現也成正比的關係，因此除了由表面型態判斷觀察燒結品質外，我們也整理了在不同參數下的薄膜導電率，結果如圖 4-20 所示，脈衝重疊率為 98 %及 98.5%時，導電率隨能量上升而提升，主要原因是因為薄膜的均勻性提升，而在脈衝重疊率為 99 %的條件下，電阻率在 750 mW 具有最佳值 17.8 S/cm，此時薄膜在顯微鏡下也最為緻密，如圖 4-15 (c)所示，而能量上升至 794 之後導電率開始下降，其中，在 794 mW 時，其薄膜電阻(R_s)和 750 mW 時所測得的值差不多，大約都坐落在 270 ohm 左右，但由於平均厚度上升，導致其電阻率有些微的降低。

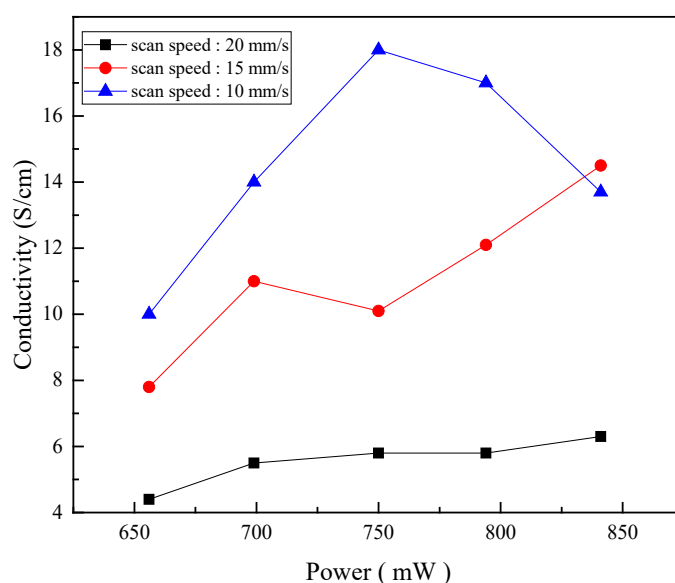


圖 4-20 不同脈衝重疊率下之導電率

圖 4-21 所示分別為不同脈衝重疊率下之載子濃度及載子遷移率隨能量之變化，可以發現，隨著能量上升載子濃度隨之上升，而遷移率正常情況下會和濃度成反比，這是因為當載子濃度上升時，單位體積內的自由載子數量增加，使載子彼此碰撞的機率上升，故載子遷移率也隨碰撞機率上升而下降。

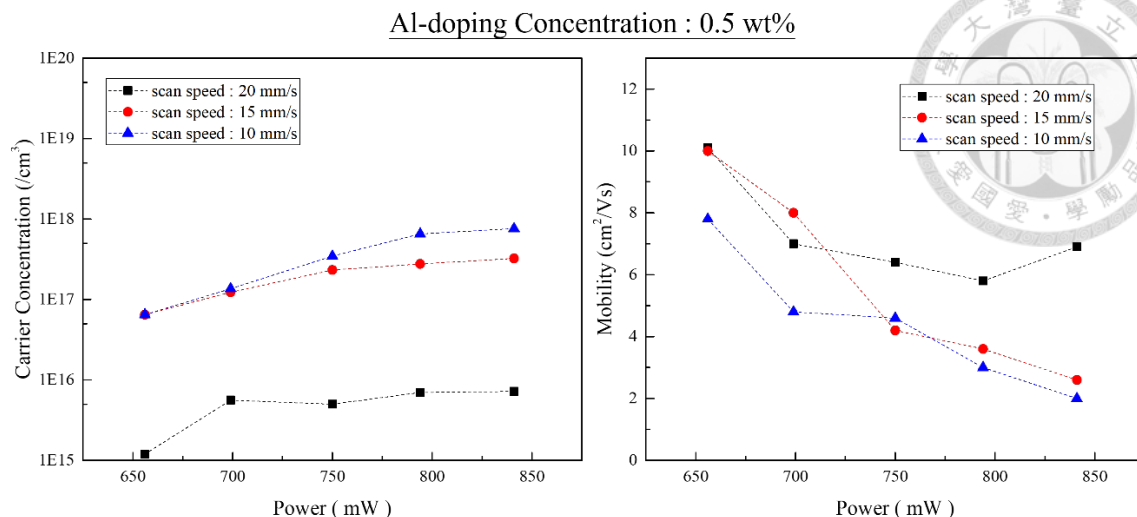


圖 4-21 不同脈衝重疊率下之載子濃度/遷移率和雷射能量之關係

一般而言，在製備鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒時，鋁離子並不會改變氧化鋅奈米顆粒晶格之晶向[46]，如圖 4-22 所示，其中，100、002、101、102、110、103、112、021 之訊號示意樣品仍呈現纖鋅礦結構，而未經處理之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒之 XRD 測量結果，亦證明鋁離子的加入並沒有使晶相產生改變。

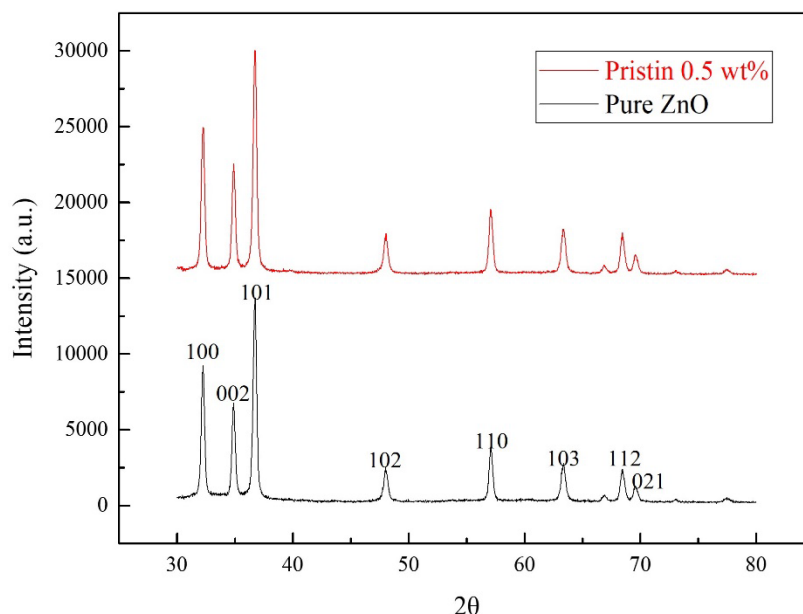


圖 4-22 未燒結 ZnO 及 AZO 樣品之 XRD 測量結果

由於在 99 %脈衝重疊率下有明顯的載子濃度變化，因此我們將此重疊率下燒結之樣品進行 XRD 的測量，其中 100、002 及 101 為主要觀察之信號，結果如

圖 4-23 所示，根據測量結果可以發現，隨著能量上升，002 峰值訊號相對 100 峰值的強度是先上升後下降，而 002 信號主要來自於垂直於基板的晶格散射[35]，當味精雷射的樣品由低能量開始燒結後，顆粒因燒結過程聚合為大顆粒，此現象會使 002 的訊號強度上升[47]，但此時能量仍不足以驅使鋅離子介入氧化鋅的晶格，當雷射功率上升，雷射在燒結的同時，也給予足夠的能量讓鋁離子介入結晶的過程[48]，其結果相當於提升鋁摻雜濃度，因此圖 4-21 才會出現摻雜濃度隨雷射功率上升而上升，此外，鋁離子較小的粒徑，使薄膜晶格趨於不定形，換言之，鋁的增加會使結晶品質下降從而降低 002 的訊號強度[33, 49]，由於上述原因，使 002 訊號隨雷射功率上升呈現先升後降的現象，另外，晶格的不定形也會以 101 之訊號強度下降呈現[35]，也因此能發現，隨雷射功率上升，100 和 101 兩訊號強度之高度差越來越小，到 841 mW 時甚至趨近於等高。

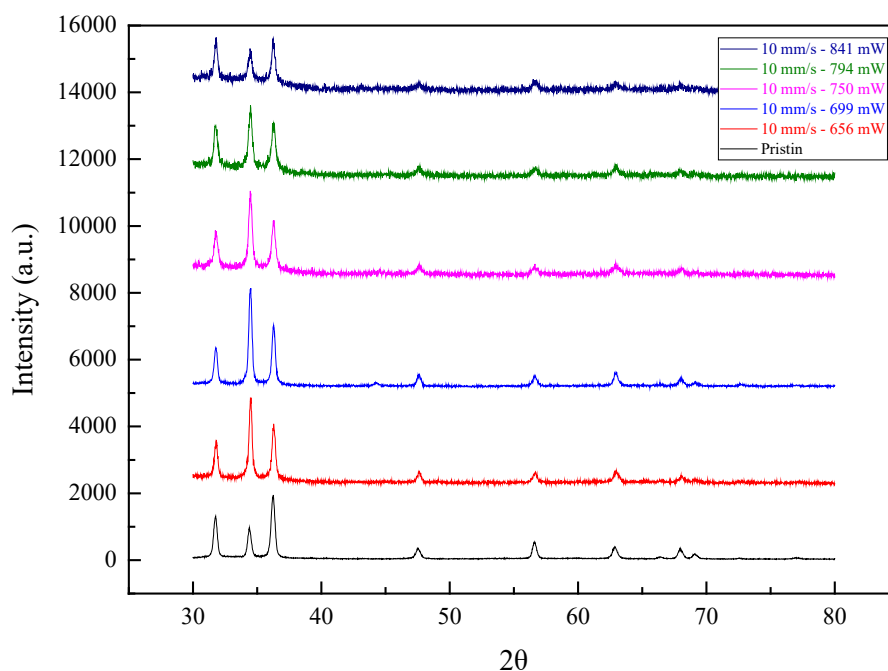


圖 4-23 99 %脈衝重疊率下之 XRD 測量結果

4.5 不同摻雜濃度之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒薄膜

由 4.4.4 章節之分析結果可知，雷射功率上升會激活更多的鋁離子參與材料的結晶，從而達到提升載子濃度的效果，然而，在薄膜最佳的燒結參數下，載子

濃度仍未到達最高值，因此本章節希望能藉由提升摻雜濃度，使得在相同雷射參數下之載子濃度提升，並觀察其電性表現是否有所優化，除此之外，也可以順便觀察摻雜濃度是否會影響雷射燒結之結果。



4.5.1 不同摻雜濃度下之薄膜形態

本小節將分別呈現鋁摻雜濃度為 1 wt% 及 2 wt% 之氧化鋅奈米顆粒的燒結結果，所使之雷射功率區間延續前面實驗，其值為 656 mW 至 841 mW，且質量密度同樣固定 4.71 mg/cm^2 ，另外，因摻雜濃度為 0.5 wt% 時，在脈衝重疊率為 99 % 的條件下具有最佳之燒結結果，因此這兩種摻雜濃度也優先以 99 % 脈衝重疊率的條件開始燒結實驗。

(1) 鋁摻雜濃度為 1 wt% 之氧化鋅奈米顆粒

圖 4-24 為脈衝重疊率 99 % 條件下之雷射燒結結果，可以發現，在此條件下燒結出來都有很明顯的線段存在，此時深灰色線段，即主要材料燒結處是在雷射路徑的交界處，能量由 656 mW 提高至 750 mW 時，薄膜上白色透光的小孔有逐漸減少，但當能量大於 750 mW 後，薄膜上透光的小孔又開始出現，尤其是深灰色線段淺色透光線段處有透光度變好的情形，示意雷射掃描路徑之中心的厚度較薄，其厚度隨雷射功率之變化如圖 4-26 所示，其厚度變化符合顯微鏡下之結果，雷射功率由 656 mW 提高至 750 mW 時厚度是逐漸變厚，示意此時能量還未過大，材料仍會隨雷射功率上升增加，而當功率大於 750 mW 時，厚度則會逐漸下降，在 750 mW 時具有最大厚度，但此時線段的型態還是存在，表示薄膜燒結的均勻性有改善空間。

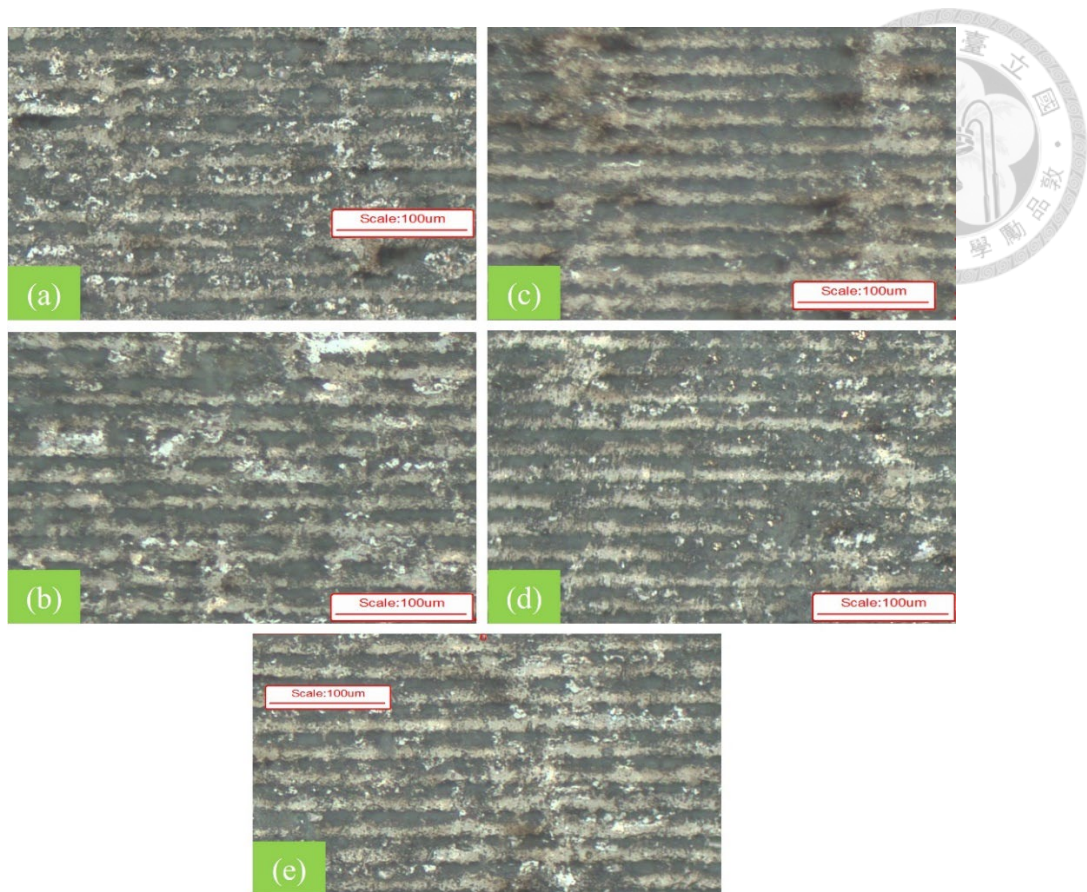


圖 4-24 1 wt% - 99 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)

Laser Power : (a)656 (b)699 (c)750 (d)794 (e)841 mW

燒結時有線段的形態出現在雷射路徑的兩側如 4.4.3 小節所分析，是因為熱毛細現象或燒時現象的發生，導致雷射燒結時，產生線段中心低兩側高聳的表面形態，此現象主要在高雷射能量情況時產生，因此我們選擇將脈衝重疊率下降至 98.5%，藉由提高雷射掃描速度來縮短加熱時間，以此降低樣品燒結時照射的雷射能量。

圖 4-25 所呈現的結果為脈衝重疊率為 98.5 %之結果，在 656 mW 至 841 mW 之雷射功率區間，薄膜的透光度隨能量上升而逐漸下降，雷射功率 656 mW 提高至 750 mW 時，此時燒結材料是在雷射路徑中心，當到達 794 mW 時，線段的型態已經很模糊了，由光學顯微鏡可觀察到此時的材料分布已經相對緻密且均勻，其厚度變化同樣如圖 4-26 所示，其平均厚度雷射功率之間成正比的關係

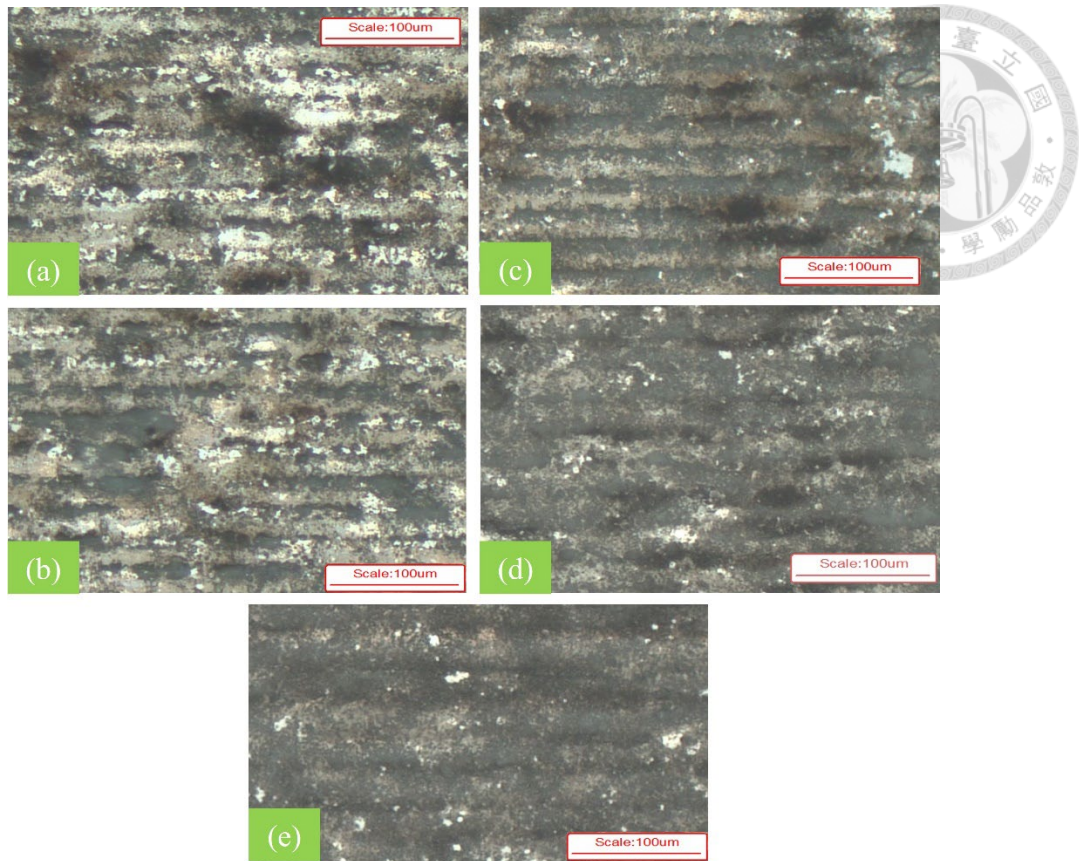


圖 4-25 1 wt% - 98.5 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)
Laser Power : (a)656 (b)699 (c)750 (d)794 (e)841 mW

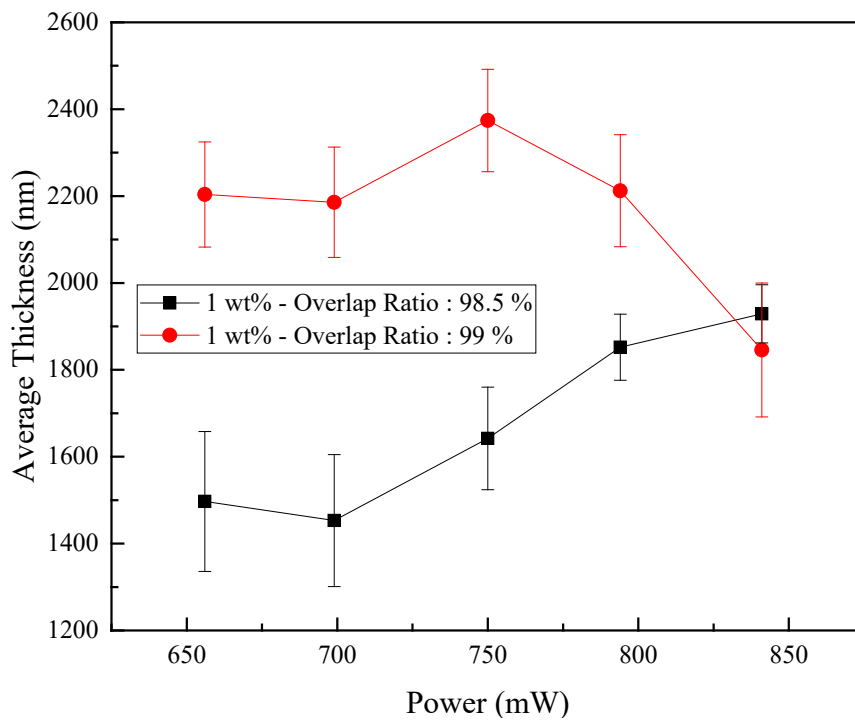


圖 4-26 1 wt% - 不同脈衝重疊率之平均後厚度和雷射功率之關係

由上述之實驗可以發現，摻雜濃度為 1 wt% 在脈衝重疊率為 99 % 的情況下出現兩邊高中間低的燒結情況，而摻雜濃度為 0.5 wt% 且脈衝重疊率為 99 % 時，結果如圖 4-15 所示，只有在 841 mW 才會出現此現象，我們可以得出，在相同雷射參數作為燒結條件下，1 wt% 之樣品所接受到的雷射能量較大，會出現此現象是因為鋁摻雜濃度的變化，導致氧化鋅奈米顆粒對可見光的吸收率產生改變[50, 51]，圖 4-27 所示為不同摻雜濃度之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒懸浮溶液，可以發現 0.5 wt% 和 1 wt% 的顏色並沒有太大的差別，但由表 4-1 可知，1 wt% 的可見光穿透率相較 0.5 wt% 還是有些許下降，然而當摻雜濃度提升至 2 wt% 時，光穿透率就有明顯降低，且其懸浮溶液的顏色也明顯較其他兩者深。



圖 4-27 不同摻雜濃度之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒懸浮溶液

(2) 鋁摻雜濃度為 2 wt% 之氧化鋅奈米顆粒

圖 4-28 為脈衝重疊率 99 % 條件下進行雷射燒結，此時材料燒結處為線和線的交界處，而根據結果可發現，隨著雷射功率提高，透光度有越來越高的趨勢，且深灰色線段的線寬也逐漸縮小，示意雷射功率過，使雷射中心掃過區域，即透光之淺色線段區域越來越寬，另外，圖 4-30 所示，薄膜平均厚度也是隨雷射功率上升而下降，由此可知，對於 2 wt% 樣品之燒結而言，此雷射參數能量過高。

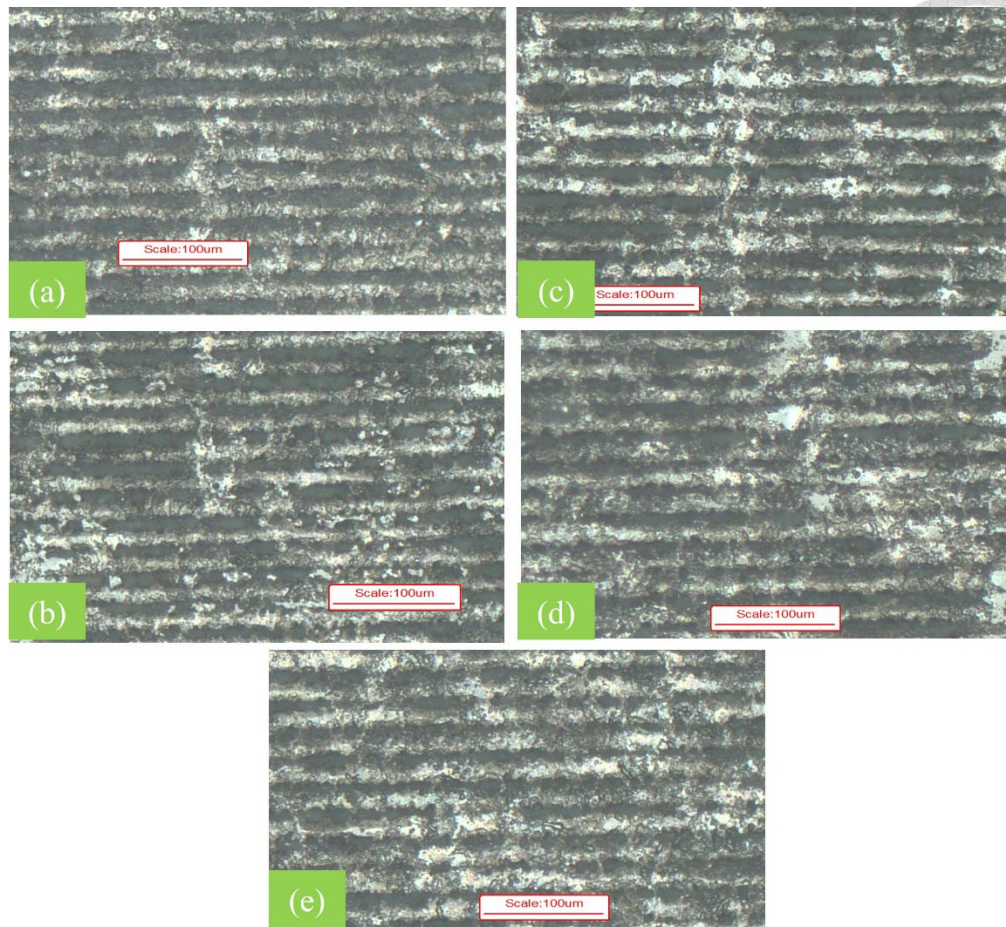


圖 4-28 2 wt% - 99 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)

Laser Power : (a)656 (b)699 (c)750 (d)794 (e)841 mW

基於上述之實驗，我們同樣將脈衝重疊率下降至 98.5 %藉此降低燒結之雷射能量，結果如圖 4-29 所示，可以觀察到，隨著雷射功率上調，薄膜透光的部分有逐漸減少，雷射功率到達 794 mW 時，材料燒結的線段結構已經近乎觀察不到，當功率為 841 mW 時，薄膜燒結非常緻密且均勻，且由圖 4-30 也可以發現，隨著能量上升，厚度也確實隨之上升，示意此時雷射的參數是較為合適的。

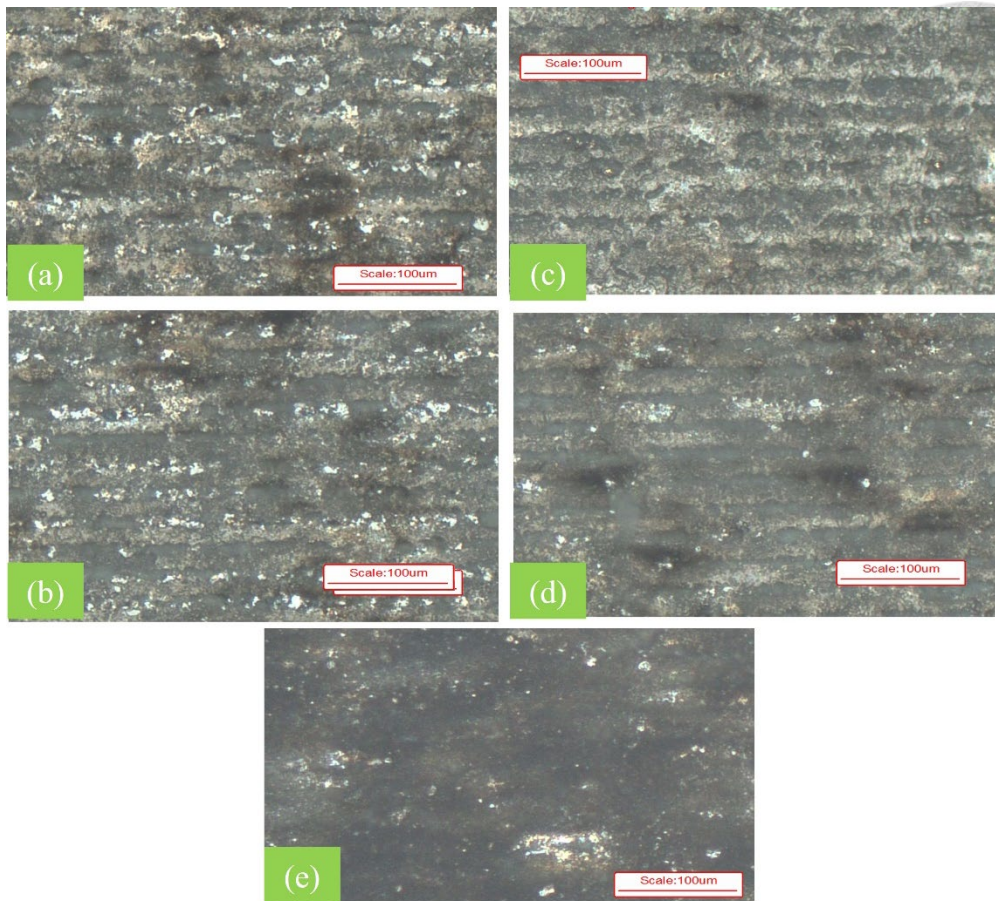


圖 4-29 2 wt% - 98.5 %脈衝重疊率下之燒結結果 OM 10× (背光圖)
Laser Power : (a)656 (b)699 (c)750 (d)794 (e)841 mW

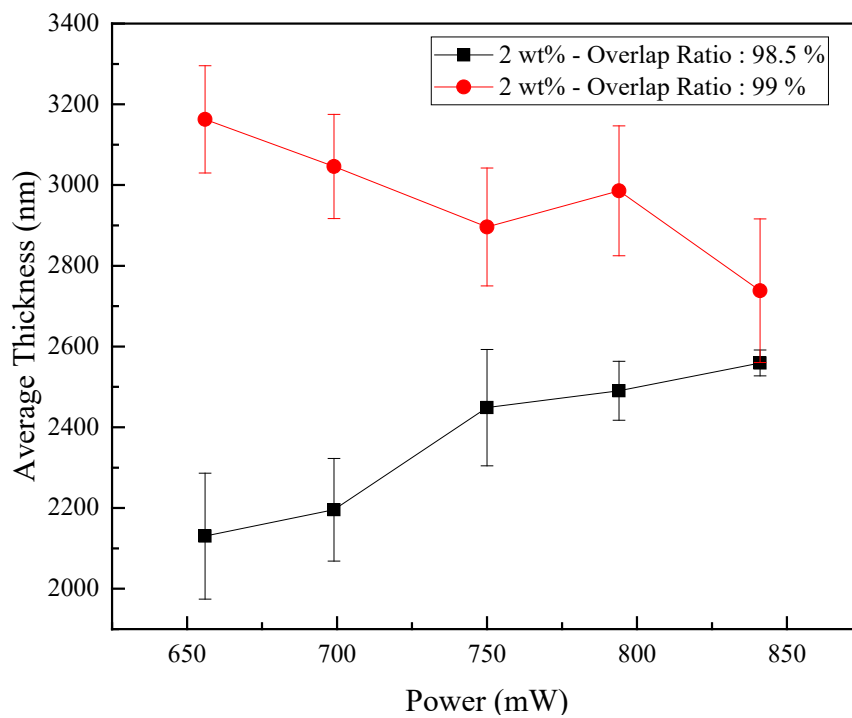


圖 4-30 2 wt% - 不同脈衝重疊率之平均後厚度和雷射功率之關係



4.5.2 不同摻雜濃度下薄膜電性表現

(1) 鋁摻雜濃度為 1 wt%之氧化鋅奈米顆粒

如圖 4-31 所示，脈衝重疊率在 98.5 %條件下之導電率隨能量上升遞增，且在所有雷射功率條件下，其導電率的值皆高於 99 %脈衝重疊率下燒結的薄膜，並且在 841 mW 時有最佳導電率，其值為 15.4 S/cm。由圖 4-25 及圖 4-26 可以發現 98.5 %的燒結均勻性優於 99 %之結果，再由圖 4-32 可觀察到，隨著雷射功率上升，兩種脈衝重疊率條件下之載子濃度隨雷射功率增加而遞增，且脈衝重疊率為 98.5 %之情況下，656 mW 至 794 mW 之載子濃度皆大於 99 %時的結果，在此情況下，載子遷移率仍是 98.5 %情況下之結果大於 99 %，此現象是由於薄膜均勻性在 98.5 %時較佳所導致。

當能量上升到 841 mW 時，可以發現在 99 %條件下，該點的導電率因電阻過高無法計算，由圖 4-32 可以觀察到 841 mW 之載子濃度高達 $5.5 \times 10^{18} \text{ } \square/\text{cm}^3$ ，但此時遷移率僅只有 $0.285 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，遷移率極小的原因除了載子濃度極高，也因此時薄膜燒結品質變差而導致。

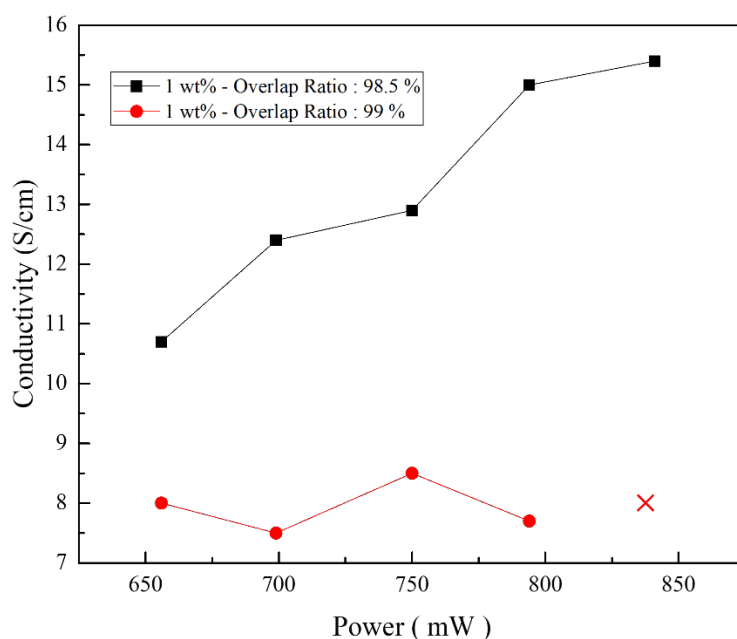


圖 4-31 不同脈衝重疊率之導電率

Al-doping Concentration : 1 wt%

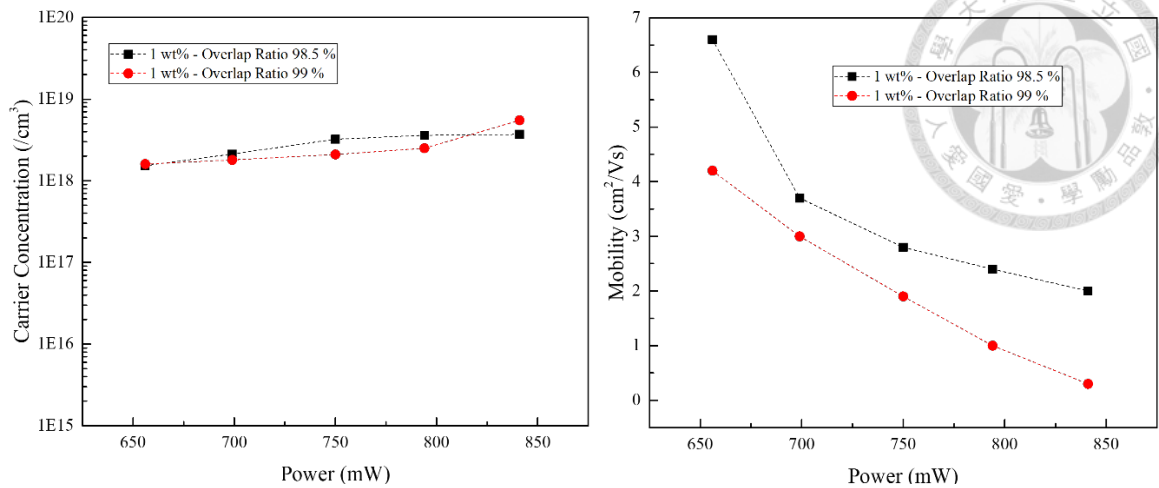


圖 4-32 1 wt%濃度下不同脈衝重疊率下
載子濃度/遷移率和雷射能量之關係

(2) 鋁摻雜濃度為 2 wt%之氧化鋅奈米顆粒

如圖 4-33 所示，脈衝重疊率為 98.5 %時，導電率的值相較 99 %的條件下提升許多，在雷射功率為 841 mW 時有最佳值 22.3 S/cm，由 4-28 及圖 4-30 可觀察到，在脈衝重疊率為 99 %的情況下，薄膜燒結的均勻性隨雷射功率上升而下降，且厚度也隨雷射功率上升而遞減，示意薄膜材料被雷射移除，故此雷射參數下之導電率也是隨雷射功率上升而遞減。

在摻雜濃度為 2 wt%的情況下，99 %脈衝重疊率的載子濃度皆大於 98.5 %之結果，且兩者也都是隨著雷射功率上升而遞增，在 841 mW、99 %的條件下，載子濃度甚至到達 $8.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，也因此在此脈衝重疊率下，如圖 4-34 所示，除了在 656 mW 時，載子遷移率到達 $4.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，當雷射功率提升後，載子遷移率隨即降至 $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 左右甚至更低，又因雷射能量過高，隨著雷射功率提高移除更多材料，使薄膜產生肉眼可見的燒結不均勻，導致導電率的值偏低，。

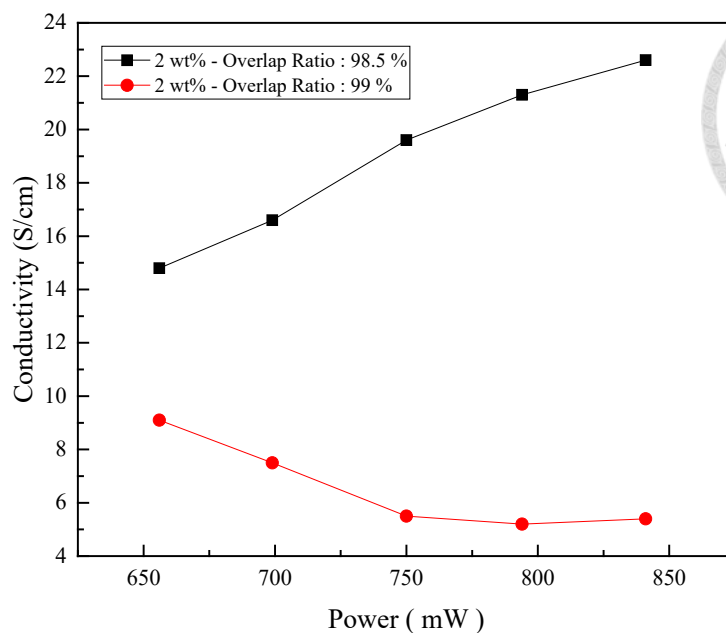


圖 4-33 不同脈衝重疊率之導電率

Al-doping Concentration : 2 wt%

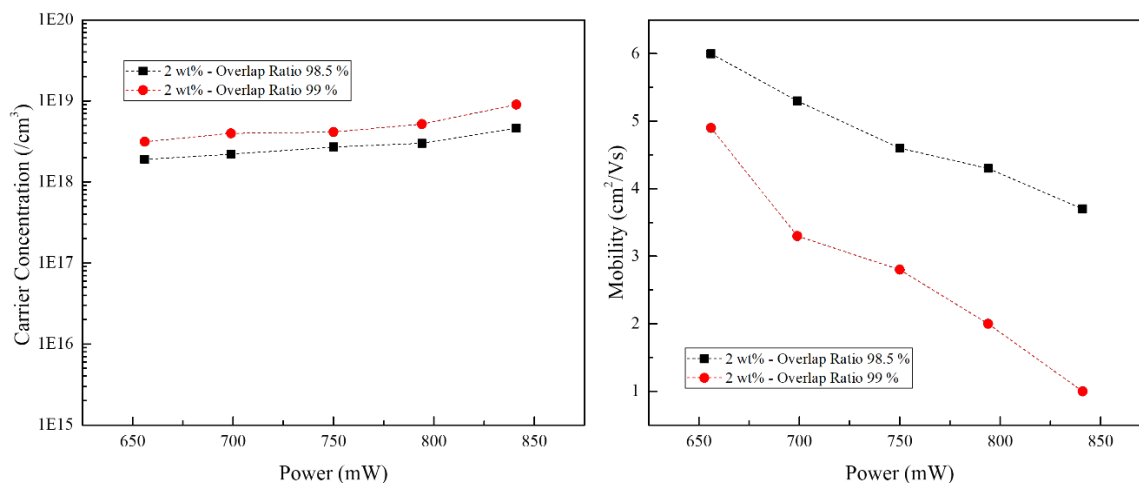


圖 4-34 2 wt%濃度下不同脈衝重疊率下
載子濃度/遷移率和雷射能量之關係

4.5.3 不同摻雜濃度下薄膜電性比較

圖 4-35 所示，在 98.5% 的條件下，隨著摻雜濃度上升，導電率整體都有所上升，然而在 99% 條件下，反而在濃度為 0.5 wt% 時電阻率最高，因在此條件下，1 wt% 和 2 wt% 燒結的薄膜品質不佳，因此無法直接比較摻雜濃度提高是否會優化導電率，而表 4-3 分別將各摻雜濃度下導電性最佳的薄膜與其對應的雷射參

數列出，在鋁摻雜濃度為 2 wt%時，出現了導電率最佳的薄膜，其值為 22 S/cm。

雖然無法比較導電率，但由圖 4-36 可以比較出，在相同雷射功率下，提高摻雜濃度確實能有效的提高載子濃度，而提高脈衝重疊率可以再進一步提高載子濃度。

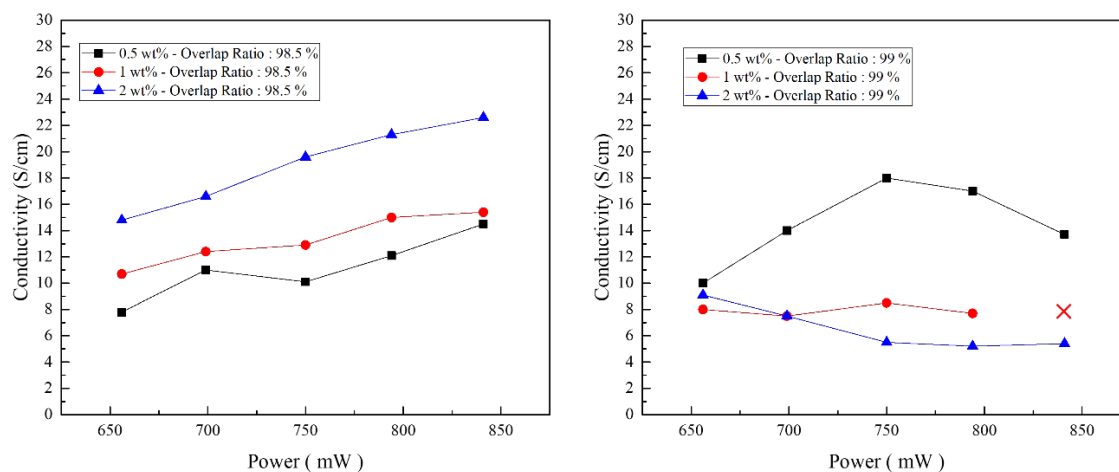


圖 4-35 不同鋁摻雜濃度在相同脈衝重疊率下之導電率
Overlap Ratio : (左)98.5 % (右)99 %

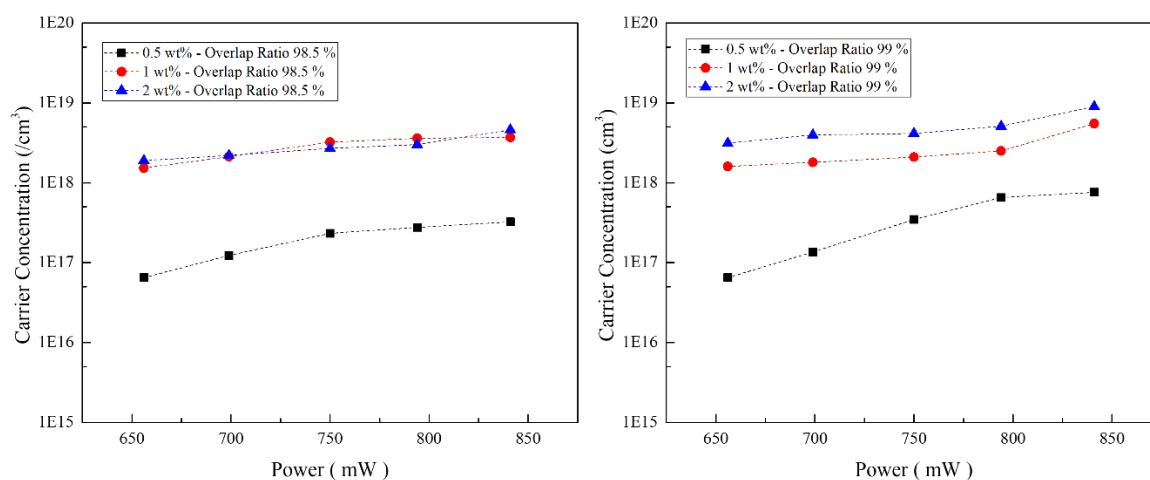


圖 4-36 不同鋁摻雜濃度在相同脈衝重疊率下之載子濃度
Overlap Ratio : (左)98.5 % (右)99 %

表 4-3 各摻雜濃度之最佳導電率及其雷射參數

鋁摻雜濃度(wt%)	雷射功率(mW)	脈衝重疊率	最高導電率(S/cm)
0.5	750	99	17.8
1	841	98.5	15.4
2	841	98.5	22



4.6 熱電性質量測

4.6.1 席貝克係數及功率因子

將上述實驗之所有樣品進行熱電量測後，我們將可以量測熱電性質的樣品及其對應之燒結雷射參數整理，如圖 4-37 所示，可以發現僅僅只有以下六個樣品能測出熱電性質，且此六片樣品分別都是個摻雜濃度條件下燒結相對緻密的樣品，其 Seebeck 係數如圖 4-38 所示，可以發現隨著摻雜濃度提高，Seebeck 係數會降低，這是因為 Seebeck 係數和載子濃度成反比，而兩者之間的關係可參考公式(5)。

另外，在相同摻雜濃度下，雷射功率較低條件下燒結的樣品，Seebeck 係數也會相對較高，其原因也是因為載子濃度上升，但和上述不同之處在於，此時載子上升的原因是因為雷射能量上升，使更多鋁離子被激發並取代了鋅離子的位置，進而使載子濃度上升，可以理解為，鋁在氧化鋅薄膜內的利用率提高了。

最後，我們獲得這些樣品之熱電功率因子(PF)，其結果如圖 4-39 所示，表現最佳的樣品是在 0.5 wt%摻雜濃度，配合 99%脈衝重疊率及 750 mW 之雷射功率下之結果，其值為 $11.05 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ ，雖然摻雜濃度上升確實有燒結出導電性較佳的薄膜，然而載子濃度上升所導致的 Seebeck 係數下降之幅度大於提升的導電率，因此最後計算出之功率因子也因此較低。

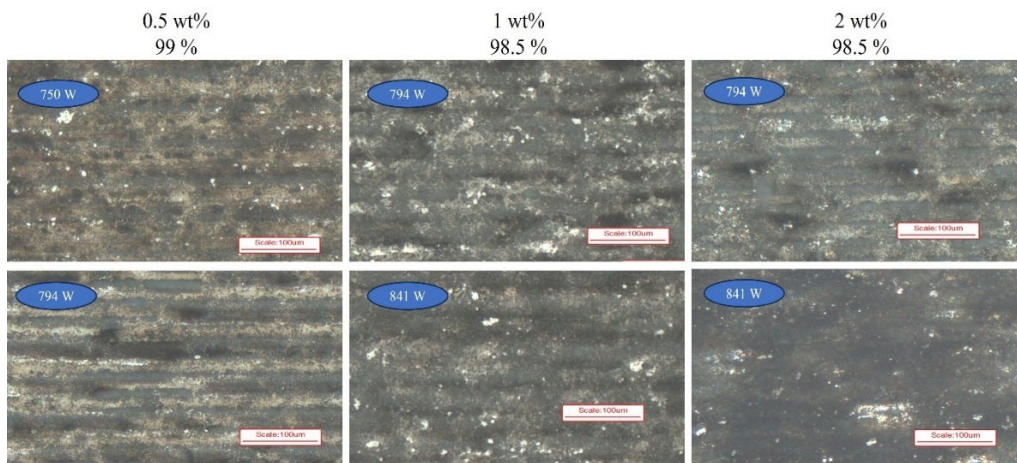


圖 4-37 測量熱電性質之樣品及其對應之雷射參數

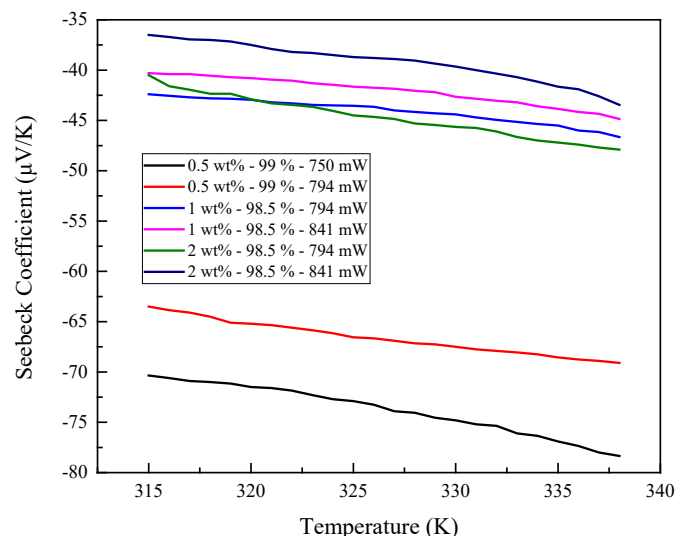


圖 4-38 Seebeck 係數

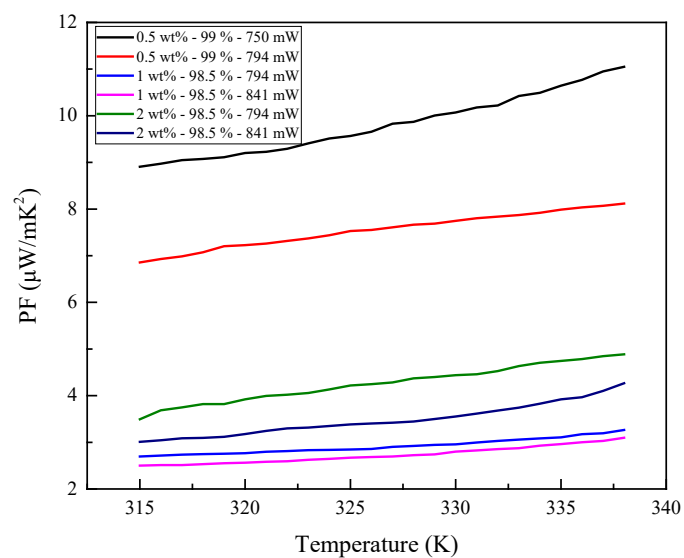


圖 4-39 Power Factor

4.6.2 SEM 結果

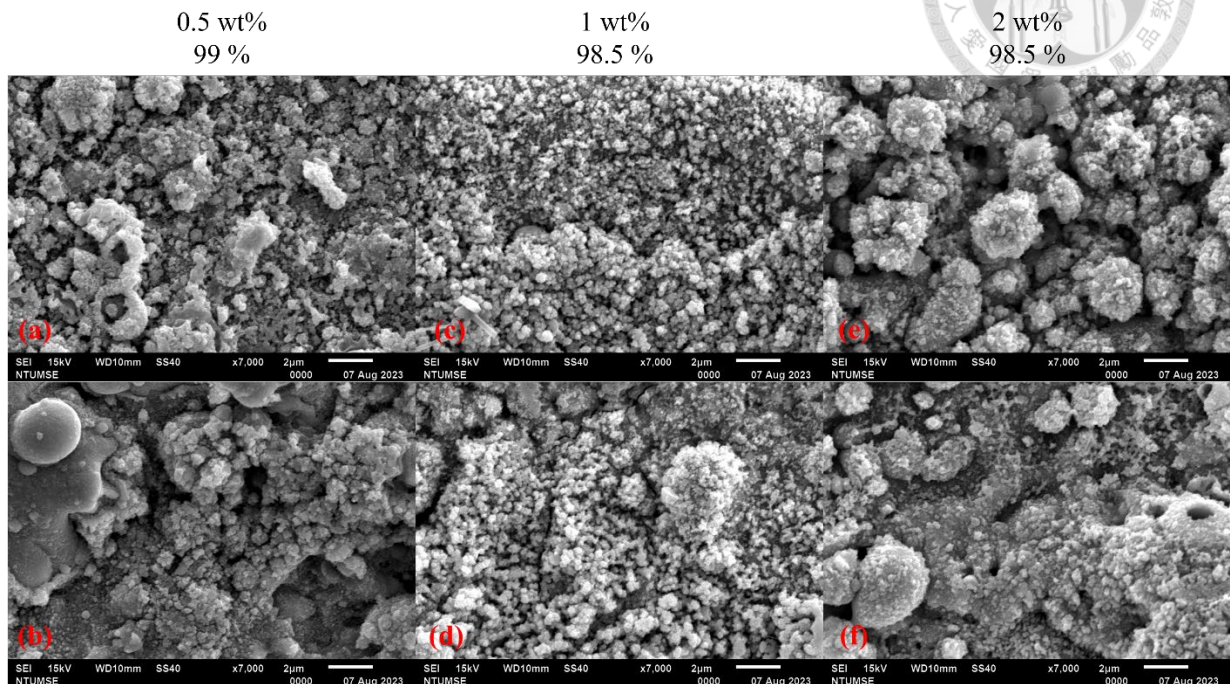


圖 4-40 測量熱電性質樣品之 SEM 結果

(a)750 mW (b)794 mW (c)794 mW (d)841 mW (e)794 mW (f)841 mW

圖 4-40 之(a)、(b)所示為 0.5 wt%濃度之樣品，可以發現(b)的雷射功率大於(a)，其顆粒經燒結而聚合的現象也因而更加明顯，(c)、(d)和(e)、(f)分別是濃度為 1 wt%和 2 wt%下燒結的樣品，且脈衝重疊率皆為 98.5 %，可以發現雷射功率是(d)>(c)及(f)>(e)，因此，將(d)、(f)和(c)、(e)相互比較可發現，(d)、(f)有較明顯的大顆粒燒結現象。

另外，比較(c)、(d)和(e)、(f)之 SEM 結果可以發現，2 wt%的結果呈現較為明顯的顆粒燒結聚合現象，由 4.5.1 章節可以發現，摻雜濃度上升，會使樣品對雷射光的吸收率有所上升，因此在相同雷射參數下，鋁摻雜濃度的樣品會吸收更多的雷射能量，使顆粒燒結更加完整。

第5章 結論及未來展望



5.1 結論

本實驗透過加法雷射燒結技術，將不同摻雜濃度之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒燒結至石英基板上，並獲得均勻且緻密的熱電薄膜，最佳熱電功率因子到達 $11.05 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 。

首先透過燒結線段來分析脈衝雷射對奈米顆粒的影響，藉由調整不同脈衝重疊率及雷射能量，並觀察線段之形態及線段高度隨雷射功率之變化找出欲用於面燒結之雷射功率，以此作為初始條件進行雷射燒結，後續在改變雷射功率及脈衝重疊率，並成功在摻雜濃度為 0.5 wt% 的條件下燒結出均勻的鋁摻雜氧化鋅薄膜，再沿用此方法將分別找出 1 wt% 及 2 wt% 濃度之鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒燒結成薄膜的最佳雷射參數配置。

由濃度為 1 wt%，並再 99 % 脈衝重疊率下燒結之趨勢可以發現，此樣品正好以 750 mW 為界線，分別處於能量不足材料增厚及能量過高導致材料被減薄的範圍，藉此可以發現，若需減低能量使薄膜更均勻，降低脈衝重疊率可以有效縮短每一條線鍛燒結的加工時間，使相同雷射功率不會出現熱毛細現象，優化薄膜品質。

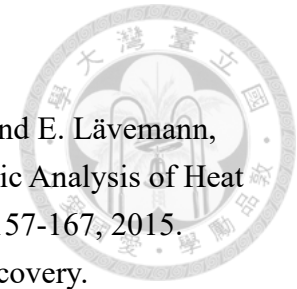
從 0.5 wt% 的電性及 XRD 量測結果可以發現，載子濃度會隨雷射功率上升，而相同雷射功率下，提高脈衝重疊率亦是如此，且藉由比較不同摻雜濃度的燒結結果配合文獻的調查，可得出摻雜濃度提升會增加可見光的吸收率。

最後，藉由熱電性質的量測可以發現，載子濃度的提升在薄膜均勻的前提下確實能提升導電率，但同時也會降低 Seebeck 係數，因此導電最佳的條件下不一定會有最佳的熱電性能。

5.2 未來展望

本實驗對不同摻雜濃度的鋁摻雜氧化鋅奈米顆粒在不同雷射參數下的燒結情況做了一項初步的分析，但仍有部分不同鋁摻雜濃度之結果因薄膜燒結均勻性不佳而導致無法比較，因此若要進一步釐清不同雷射參數下改變鋁摻雜濃度可能會造成的材料性質之改變，可能就需要將雷射各項參數的工作區間拓寬，甚至進行更多不同參數的調整，如雷射路徑之線間距、不同的表面質量密度和不同的脈衝頻率等等方法，找出某一參數配置，能在不同摻雜濃度條件下，接燒結出均勻的薄膜，才能更進一步對其材料性質做探討。

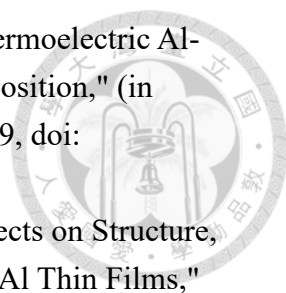
參考文獻



- [1] S. Brückner, S. Liu, L. Miró, M. Radspieler, L. F. Cabeza, and E. Lävemann, "Industrial Waste Heat Recovery Technologies: An Economic Analysis of Heat Transformation Technologies," *Appl. Energy*, vol. 151, pp. 157-167, 2015.
- [2] I. Johnson, W. T. Choate, and A. Davidson, "Waste Heat Recovery. Technology and Opportunities in Us Industry," BCS, Inc., Laurel, MD (United States), 2008.
- [3] S. Sulaiman, S. Izman, M. B. Uday, and M. F. Omar, "Review on Grain Size Effects on Thermal Conductivity in ZnO Thermoelectric Materials," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 9, pp. 5428-5438, Feb 10 2022, doi: 10.1039/d1ra06133j.
- [4] L. J. Huang, B. J. Li, and N. F. Ren, "Enhancing Optical and Electrical Properties of Al-Doped ZnO Coated Polyethylene Terephthalate Substrates by Laser Annealing Using Overlap Rate Controlling Strategy," (in English), *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 6, pp. 7246-7252, May 1 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.01.118.
- [5] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. A. Helms, and D. J. Milliron, "Tunable Infrared Absorption and Visible Transparency of Colloidal Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4706-10, Nov 9 2011, doi: 10.1021/nl203030f.
- [6] D. R. Sahu, S. Y. Lin, and J. L. Huang, "ZnO/Ag/ZnO Multilayer Films for the Application of a Very Low Resistance Transparent Electrode," (in English), *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 20, pp. 7509-7514, Aug 15 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.09.021.
- [7] B. L. Zhu, C. S. Xie, A. H. Wang, J. Wu, R. Wu, and J. Liu, "Laser Sintering ZnO Thick Films for Gas Sensor Application," (in English), *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 14, pp. 5416-5420, Jul 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0768-2.
- [8] M. S. Chavali and M. P. Nikolova, "Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology," (in English), *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 6, p. 607, Jun 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0592-3.
- [9] M. Abbas, M. Buntinx, W. Deferme, N. Reddy, and R. Peeters, "Oxygen Gas and Uv Barrier Properties of Nano-ZnO-Coated Pet and Phbhhx Materials Fabricated by Ultrasonic Spray-Coating Technique," *Nanomaterials (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 449, Feb 10 2021, doi: 10.3390/nano11020449.
- [10] Y. D. Yu, W. Zhu, Y. L. Wang, P. C. Zhu, K. Peng, and Y. Deng, "Towards High Integration and Power Density: Zigzag-Type Thin-Film Thermoelectric Generator Assisted by Rapid Pulse Laser Patterning Technique," (in English), *Appl. Energy*, vol. 275, p. 115404, Oct 1 2020, doi:

- 10.1016/j.apenergy.2020.115404.
- [11] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Frechet, and D. Poulikakos, "Air Stable High Resolution Organic Transistors by Selective Laser Sintering of Ink-Jet Printed Metal Nanoparticles," (in English), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 14, p. 141103, Apr 2 2007, doi: 10.1063/1.2719162.
- [12] A. Hussain, H. L. Lee, Y. J. Moon, H. Kang, S. J. Moon, and J. Y. Hwang, "Temperature Estimation During Pulsed Laser Sintering of Silver Nanoparticles," (in English), *Appl. Sci-basel.*, vol. 12, no. 7, p. 3467, Apr 2022, doi: 10.3390/app12073467.
- [13] R. Seeram and F. REng, "A Review on the Enhancement of Figure of Merit from Bulk to Nano Thermoelectric Materials," 2012.
- [14] A. Shakouri, "Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials," (in English), *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, pp. 399-431, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100445.
- [15] J. He and T. M. Tritt, "Advances in Thermoelectric Materials Research: Looking Back and Moving Forward," *Science*, vol. 357, no. 6358, p. eaak9997, Sep 29 2017, doi: 10.1126/science.aak9997.
- [16] P. Jood *et al.*, "Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4337-42, Oct 12 2011, doi: 10.1021/nl202439h.
- [17] J. H. Liang, Y. J. Chen, and Y. C. Wang, "Preparation of P-Type ZnO Film on the Gaas Substrate by Thermal Annealing Treatment," (in English), *Surf. Coat. Technol.*, vol. 231, pp. 243-246, Sep 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.079.
- [18] Y. J. J. Chen *et al.*, "The Study of Rapid Thermal Annealing on Arsenic-Doped ZnO for the P-Type ZnO Formation," (in English), *J. Cryst. Growth*, vol. 362, pp. 193-196, Jan 1 2013, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2012.03.060.
- [19] M. Ullah, C. L. Wang, W. B. Su, A. Manan, A. S. Ahmad, and A. U. Rehman, "Thermoelectric Properties of Indium-Doped Zinc Oxide Sintered in an Argon Atmosphere," (in English), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 5, pp. 4813-4818, Mar 2019, doi: 10.1007/s10854-019-00775-6.
- [20] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai, "Thermoelectric Properties of ZnO Doped with the Group 13 Elements," in *XVI ICT'97. Proceedings ICT'97. 16th International Conference on Thermoelectrics (Cat. No. 97TH8291)*, 1997: IEEE, pp. 240-243.
- [21] K. F. Cai, E. Muller, C. Drasar, and A. Mrotzek, "Preparation and Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO Ceramics," (in English), *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 104, no. 1-2, pp. 45-48, Nov

- 15 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(03)00280-0.
- [22] N. H. Tran Nguyen *et al.*, "Thermoelectric Properties of Indium and Gallium Dually Doped ZnO Thin Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 49, pp. 33916-33923, Dec 14 2016, doi: 10.1021/acsami.6b10591.
- [23] S. Teehan, H. Efstathiadis, and P. Haldar, "Enhanced Power Factor of Indium Co-Doped ZnO:Al Thin Films Deposited by Rf Sputtering for High Temperature Thermoelectrics," (in English), *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 1094-1098, Jan 21 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.10.004.
- [24] L. Fang *et al.*, "Thermoelectric and Magnetothermoelectric Properties of In-Doped Nano-ZnO Thin Films Prepared by Rf Magnetron Sputtering," (in English), *J. Supercond. Novel Magn.*, vol. 23, no. 6, pp. 889-892, Aug 2010, doi: 10.1007/s10948-010-0706-z.
- [25] S. H. Lee, J. H. Lee, S. J. Choi, and J. S. Park, "Studies of Thermoelectric Transport Properties of Atomic Layer Deposited Gallium-Doped ZnO," (in English), *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 10, pp. 7784-7788, Jul 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.087.
- [26] H. Cheng, X. J. Xu, H. H. Hng, and J. Ma, "Characterization of Al-Doped ZnO Thermoelectric Materials Prepared by Rf Plasma Powder Processing and Hot Press Sintering," (in English), *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 8, pp. 3067-3072, Dec 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.04.010.
- [27] X. R. Qu, W. Wang, S. C. Lv, and D. C. Jia, "Thermoelectric Properties and Electronic Structure of Al-Doped ZnO," (in English), *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 4, pp. 332-336, Feb 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2010.11.020.
- [28] K. Park, J. K. Seong, Y. Kwon, S. Nahm, and W. S. Cho, "Influence of SnO₂ Addition on the Thermoelectric Properties of Zn_{1-x}Sn_xO (0.01 ≤ x ≤ 0.05)," (in English), *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 1, pp. 54-61, Jan 8 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.02.018.
- [29] K. Park, J. K. Seong, and G. H. Kim, "NiO Added Zn_{1-x}Ni_xO (0 ≤ x ≤ 0.05) for Thermoelectric Power Generation," (in English), *J. Alloys Compd.*, vol. 473, no. 1-2, pp. 423-427, Apr 3 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.05.101.
- [30] M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto, "High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics," (in English), *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1234-1238, Jul 2009, doi: 10.1007/s11664-009-0816-1.
- [31] M. H. Hong, H. Choi, D. I. Shim, H. H. Cho, J. Kim, and H. H. Park, "Study of the Effect of Stress/Strain of Mesoporous Al-Doped ZnO Thin Films on Thermoelectric Properties," (in English), *Solid State Sci.*, vol. 82, pp. 84-91, Aug 2018, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.010.

- 
- [32] S. Saini *et al.*, "Porosity-Tuned Thermal Conductivity in Thermoelectric Al-Doped ZnO Thin Films Grown by Mist-Chemical Vapor Deposition," (in English), *Thin Solid Films*, vol. 685, pp. 180-185, Sep 1 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.06.010.
- [33] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan, and C. Hang, "Al-Doping Effects on Structure, Electrical and Optical Properties of C-Axis-Orientated ZnO: Al Thin Films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 9, no. 1-3, pp. 132-135, 2006.
- [34] R. Viswanatha, S. Sapra, and S. Satpati, "Pv; Dev, Bn; Sarma, Dd," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 661-668, 2004.
- [35] N. Azizah *et al.*, "Influence of Al Doping on the Crystal Structure, Optical Properties, and Photodetecting Performance of ZnO Film," (in English), *Prog. Nat. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 28-34, Feb 2020, doi: 10.1016/j.pnsc.2020.01.006.
- [36] Y. L. Zhang *et al.*, "Optical and Electrical Properties of Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanoparticles," (in English), *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 774-780, Feb 2011, doi: 10.1007/s10853-010-4813-9.
- [37] M. Zenou, O. Ermak, A. Saar, and Z. Kotler, "Laser Sintering of Copper Nanoparticles," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, no. 2, p. 025501, 2013.
- [38] J. W. Chung, S. W. Ko, N. R. Bieri, C. P. Grigoropoulos, and D. Poulikakos, "Conductor Microstructures by Laser Curing of Printed Gold Nanoparticle Ink," (in English), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 5, pp. 801-803, Feb 2 2004, doi: 10.1063/1.1644907.
- [39] G. Qin, L. D. Fan, and A. Watanabe, "Formation of Indium Tin Oxide Film by Wet Process Using Laser Sintering," (in English), *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 227, pp. 16-23, Jan 2016, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.07.011.
- [40] I. Shishkovsky, I. Yadroitsev, P. Bertrand, and I. Smurov, "Alumina-Zirconium Ceramics Synthesis by Selective Laser Sintering/Melting," (in English), *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 4, pp. 966-970, Dec 15 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.001.
- [41] S. Sulaiman, I. Sudin, U. M. B. Al-Naib, and M. F. Omar, "Review of the Nanostructuring and Doping Strategies for High-Performance ZnO Thermoelectric Materials," (in English), *Crystals*, vol. 12, no. 8, p. 1076, Aug 2022, doi: 10.3390/cryst12081076.
- [42] K. Murali *et al.*, "Direct Selective Laser Sintering of Iron-Graphite Powder Mixture," (in English), *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 136, no. 1-3, pp. 179-185, May 10 2003, doi: 10.1016/S0924-0136(03)00150-X.
- [43] P. Fischer, M. Locher, V. Romano, H. P. Weber, S. Kolossov, and R. Glardon, "Temperature Measurements During Selective Laser Sintering of Titanium Powder," (in English), *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 44, no. 12-13, pp.

- 1293-1296, Oct 2004, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2004.04.019.
- [44] Q. S. Xu *et al.*, "Flexible Transparent Conductive Films on Pet Substrates with an Azo/AgNW/Azo Sandwich Structure," (in English), *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 19, pp. 3750-3755, 2014, doi: 10.1039/c3tc32554g.
- [45] T. Minami, K. Oohashi, S. Takata, T. Mouri, and N. Ogawa, "Preparations of ZnO-Al Transparent Conducting Films by Dc Magnetron Sputtering," (in English), *Thin Solid Films*, vol. 193, no. 1-2, pp. 721-729, Dec 15 1990, doi: 10.1016/0040-6090(90)90224-2.
- [46] B. Zhou *et al.*, "Significant Enhancement in the Thermoelectric Performance of Aluminum-Doped ZnO Tuned by Pore Structure," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 46, pp. 51669-51678, Nov 18 2020, doi: 10.1021/acsami.0c16506.
- [47] J. Sengupta, R. K. Sahoo, and C. D. Mukherjee, "Effect of Annealing on the Structural, Topographical and Optical Properties of Sol-Gel Derived ZnO and Azo Thin Films," (in English), *Mater. Lett.*, vol. 83, pp. 84-87, Sep 15 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.130.
- [48] F. Wang, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Y. M. Yu, X. M. Wu, and L. J. Zhuge, "Influence of Thickness and Annealing Temperature on the Electrical, Optical and Structural Properties of Azo Thin Films," (in English), *Vacuum*, vol. 89, pp. 127-131, Mar 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.02.040.
- [49] K. E. Lee, M. Wang, E. J. Kim, and S. H. Hahn, "Structural, Electrical and Optical Properties of Sol-Gel Azo Thin Films," (in English), *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 3, pp. 683-687, May 2009, doi: 10.1016/j.cap.2008.06.006.
- [50] M. Mitra, A. Ghosh, A. Mondal, K. Kargupta, S. Ganguly, and D. Banerjee, "Facile Synthesis of Aluminium Doped Zinc Oxide-Polyaniline Hybrids for Photoluminescence and Enhanced Visible-Light Assisted Photo-Degradation of Organic Contaminants," (in English), *Appl. Surf. Sci.*, vol. 402, pp. 418-428, Apr 30 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.072.
- [51] A. Mahmood *et al.*, "Analyses of Structural and Electrical Properties of Aluminium Doped ZnO-Nps by Experimental and Mathematical Approaches," *J. King Saud Univ. Sci.*, vol. 34, no. 2, p. 101796, 2022.