



國立中山大學機械與機電工程學系

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

共濺鍍  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  高熵合金薄膜之微結構與熱電

性質分析

**Microstructure and Thermoelectric Property Analysis of**

**Co-Sputtered  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  High Entropy Alloy Films**

研究生：葉柏遠

Po-Yuan Yeh

指導教授：林哲信 教授

Prof. Che-Hsin Lin

中華民國 112 年 7 月

July 2023

# 論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生葉柏遠（學號：M103020025）所提論文

共濺鍍AgMnGeSbTex高熵合金薄膜之微結構與熱電性質分析  
Microstructure and Thermoelectric Property Analysis of Co-Sputtered  
AgMnGeSbTex High Entropy Alloy Films

於中華民國 112 年 7 月 31 日經本委員會審查並舉行口試，符合  
碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 陳智彥 陳智彥

委員 林哲信 林哲信

委員 朱訓鵬 朱訓鵬

委員 李伯軒 李伯軒

委員 郭哲男 郭哲男

委員 \_\_\_\_\_

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

## 致謝

兩年的碩士生活說長不長，說短不短，轉眼間也完成了這份碩士論文。我覺得我是一個非常幸運的人，從兩年前的新生訓練開始，受到許多人的幫助，不斷的充實自己，才能完成現在這份論文。非常感謝指導教授林哲信博士，在我對研究方向還很迷茫的時候，給我機會透過寫文章，增加自己知識的基石，讓我比較能確定自己的研究方向，在寫文章的過程中，也訓練我如何寫出一篇好的文章。在之後的研究過程，每周的 Meeting，老師也會與我們討論當周的實驗結果，並在實驗遇到瓶頸時，給予適當的建議與知識，引導我如何進行實驗的設計，得到正確的結果，不僅如此，老師也會點出研究未來可行的方向，讓我的論文可以更加豐富。在這兩年的碩士生涯，老師不斷教導我們作為一個工程師該有的能力與態度，相信這些在未來工作時也都會非常有用處，感謝老師給我充分的資源進行研究，以及傳授給我的經驗與知識。另外，在定好口試日期後，竟然遇到颱風，而且高雄還放了睽違 5 年以上的颱風假，因此，特別感謝老師、朱訓鵬教授、李伯軒教授、郭哲男教授、陳智彥教授，在颱風天冒著風雨前來參與學生的口試，並且給予充分建議，使我的論文更加完整。

在求學的路上，非常感謝我的家人，讓我能夠快樂的成長，並且沒有壓力的專注於課業上，也謝謝高中、大學同學一路上的相互扶持。在這兩年的碩士生涯中，非常感謝生醫機電實驗室這個大家庭，感謝學長尉馨、岱恩、賢益、柏賢、宗輝，在新生訓練與碩一的時候教導我實驗室的一切，讓我在碩二的時候也能獨當一面，傳承給下一屆新生。也感謝同屆的同伴昌奕、奕圻、政鎧分工處理實驗室大小事，以及一起修理實驗室大大小小的設備，甚至還一起改裝過實驗室的濺鍍系統，以兩個 turbo pump 提高抽真空的速率。另外也感謝升碩二的瑋仁與王翔，以及新生恩誼、郁傑、睿騏在颱風天幫我打理口試場地，讓我能專心地準備口試。最後感謝生醫機電實驗室熱鬧的環境，讓我能紓解研究壓力，也感謝幫助我充實自己的貴人與老師，還有家人無怨無悔地付出。

## 中文摘要

近年來，高熵合金的提出為熱電材料的發展提供了一個新的方向，漸漸開始出現將高熵合金系統應用於熱電材料的研究，研究結果顯示高熵合金系統的應用，大幅的提升熱電材料的性能。此外，隨著半導體線寬的下降，電子裝置消耗的功率逐漸降低，與熱電材料所能產生之功率相當接近。其中藉由體熱發電的穿戴裝置是一項非常熱門的研究方向，而塊狀熱電材料會導致電子裝置無法進一步微縮，且無法良好應用於穿戴式裝置，因此具備可撓性的熱電薄膜材料研究也隨之興起。結合高熵合金於熱電材料之應用，與熱電薄膜材料的興起，高低熱電薄膜會是非常具有潛力的發展方向。但目前為止對於高熵熱電薄膜的相關研究極少，因此本研究欲透過已研究之高熵熱電材料，合成其薄膜，並研究成分、維結構與熱電性質之關係。本研究首先合成出與文獻中相同成份及微結構的薄膜-AgMnGeSbTe<sub>4</sub>，透過調整不同的熱處理溫度與處理時間，可以看出其相變化，而在 500°C 下進行 3 分鐘的退火，即可在得到完整的結晶。在進行退火參數的調整後，本研究繼續以共濺鍍系統製備不同 Te 含量的高熵熱電薄膜 AgMnGeSbTe<sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4)，並進行後續微結構與熱電性質之分析。從分析結果可以得知，當 Te 含量較低時 (x=1, 2)，其結晶結構為碲銀礦，電導率的量測結果約為 40 S/cm。根據 XRD 分析結果可得知，AgMnGeSbTe<sub>2</sub> 的結晶較 AgMnGeSbTe 完整，而 AgMnGeSbTe<sub>2</sub> 的席貝克係數達到了 115 μV/K，高於 AgMnGeSbTe 之席貝克係數(約為 45 μV/K)。當 Te 含量較高時(x=3, 4)時，其結晶結構為岩鹽結構，電導率達到約 80 S/cm，而 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 的席貝克係數測量結果與文獻中相符，約為 170 μV/K。AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 的功率因數達到在 75°C 時達到了 2.88 μW/(cm · K)，雖然較 Bi-Te 超晶格系統低，但透過共濺鍍製程可以做到快速合成高熵熱電薄膜，在製程方面也相較容易許多。因此從結果表明，本研究所合成之高熵熱電薄膜-AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 在熱電薄膜的應用上具有非常大的潛力。

關鍵字： 共濺鍍系統、高熵合金材料、顯微結構分析、熱電材料、薄膜。

# Abstract

The proposal of high-entropy alloys provides a new direction for the development of thermoelectric materials. Research on applying high-entropy alloy systems to thermoelectric materials gradually emerge, with results indicating a significant enhancement in thermoelectric material performance. Additionally, as semiconductor linewidths decrease, the power consumption of electronic devices also decreases. It is comparable to the power generated by thermoelectric materials. Wearable thermoelectric devices based on body heat generation becomes a very popular research direction. However, bulk thermoelectric materials restrict further miniaturization of electronic devices and are not well-suited for wearable applications. Therefore, flexible thermoelectric thin-film materials have gradually gained attention. The combination of high-entropy alloys in thermoelectric materials and the rise of thermoelectric thin-film materials make high-entropy thermoelectric thin films a highly promising development direction. Nonetheless, research on high-entropy thermoelectric thin films is currently scarce. Thus, this study aims to synthesize thin films of high-entropy thermoelectric materials and investigate the relationship between their composition, microstructure, and thermoelectric properties. Initially, this study synthesizes thin films with the same composition and microstructure as reported in the literature ( $\text{AgMnGeSbTe}_4$ ). Its phase transitions are then observed by adjusting different heat treatment temperatures and times. Complete crystallization is achieved by annealing at  $500^\circ\text{C}$  for 3 minutes. After confirming the annealing process parameters, this study continued to prepare high-entropy thermoelectric thin films with varying Te content, denoted as  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ). The analysis results showed that when Te content is low ( $x=1, 2$ ), the crystalline structure is  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ . Its electrical conductivity is approximately 40 S/cm. According to XRD analysis,  $\text{AgMnGeSbTe}_2$  exhibited more complete crystallinity

compared to AgMnGeSbTe. The Seebeck coefficient of AgMnGeSbTe<sub>2</sub> reaches 115  $\mu\text{V/K}$ , higher than that of AgMnGeSbTe (approximately 45  $\mu\text{V/K}$ ). When Te content is higher ( $x=3, 4$ ), the crystalline structure becomes rock-salt-like. Its electrical conductivity reaches about 80 S/cm. The Seebeck coefficient of AgMnGeSbTe<sub>4</sub> matched the literature, at approximately 170  $\mu\text{V/K}$ . The power factor of AgMnGeSbTe<sub>4</sub> reaches 2.88  $\mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$  at 75°C. Although lower than the Bi-Te superlattice system, the co-sputtering process enabled the rapid synthesis of high-entropy thermoelectric thin films. It is much more feasible in terms of the manufacturing process. Therefore, the results indicate that the high-entropy thermoelectric thin film-AgMnGeSbTe<sub>4</sub>, synthesized in this study, holds significant potential for thermoelectric thin-film applications.

Keywords: Co-sputtering, High entropy alloy, Microstructure, Thermoelectric materials, Thin films.

# 目錄

論文審定書 .....	i
致謝 .....	ii
中文摘要 .....	iii
Abstract.....	iv
目錄 .....	vi
圖目錄 .....	ix
表目錄 .....	xii
中英文符號對照表 .....	xiii
簡寫表 .....	xiv
第一章 緒論 .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 熱電材料的歷史及發展 .....	1
1.2.1 熱電效應 .....	1
1.2.2 熱電材料第二次熱潮 .....	2
1.2.3 近年興起的熱電材料 .....	3
1.2.4 傳統熱電材料 .....	4
1.2.5 高熵熱電材料 .....	5
1.3 熱電薄膜材料 .....	6
1.3.1 Bi-Te 熱電材料系統 .....	7
1.3.2 銅基熱電材料系統 .....	8
1.3.3 鋅基熱電材料系統 .....	9
1.3.4 有機熱電薄膜 .....	9
1.4 研究動機與目的 .....	11
1.5 論文架構圖 .....	12
第二章 理論背景 .....	13
2.1 高熵合金的簡介 .....	13

2.1.1	高熵效應 .....	14
2.1.2	緩慢擴散效應 .....	15
2.1.3	晶格扭曲效應 .....	16
2.1.4	雞尾酒效應 .....	17
2.2	高熵合金薄膜沉積技術 .....	18
2.2.1	熱成型技術 .....	18
2.2.2	冷成型技術 .....	19
2.3	真空濺鍍鍍膜沉積原理 .....	21
2.3.1	薄膜生長原理 .....	21
2.3.2	電漿原理 .....	22
2.3.3	輝光放電 .....	23
2.3.4	濺鍍形式 .....	23
2.3.5	濺鍍率的影響因素 .....	25
2.3.6	多靶材共濺鍍之影響 .....	25
2.3.7	薄膜與基板間的附著力 .....	26
第三章	實驗步驟 .....	27
3.1	實驗設備 .....	28
3.1.1	濺鍍系統 (Sputtering system).....	28
3.1.2	快速熱處理製程 (Rapid thermal process).....	30
3.2	實驗分析儀器 .....	32
3.2.1	DSC 熱分析 .....	32
3.2.2	SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 元素分析 .....	32
3.2.3	XRD 繞射分析 .....	33
3.2.4	EBSD 背向散射電子繞射分析 .....	33
3.2.5	熱電性質分析 .....	34
第四章	實驗結果與討論 .....	36
4.1	鍍膜表面顯微結構及成份分析 .....	37
4.2	DSC 熱分析 .....	40
4.3	XRD 繞射分析 .....	41
4.3.1	不同退火溫度之影響 .....	41
4.3.2	不同退火時間之影響 .....	42

4.3.3	不同 Te 含量之影響 .....	43
4.4	EBSD 背向散射電子繞射分析 .....	45
4.4.1	AgMnGeSbTe 結晶型態分析 .....	45
4.4.2	AgMnGeSbTe <sub>4</sub> 結晶型態分析 .....	47
4.5	電性分析 .....	49
4.5.1	低溫長時間退火之影響 .....	49
4.5.2	不同 Te 含量之影響 .....	50
4.6	席貝克係數與功率因數分析 .....	51
4.7	功率因數分析 .....	52
4.8	不同負載之功率分析 .....	53
第五章	結論與未來展望 .....	55
5.1	結論 .....	55
5.2	未來展望 .....	56
參考文獻	.....	58
論文原創性比對	.....	66

# 圖目錄

圖 1-1 不同維度電子狀態密度之演變.....	3
圖 1-2 方鈷礦晶體結構與不同方估況之 ZT 值.....	4
圖 1-3 SnSe, AgSnSbSe <sub>3</sub> , and AgSnSbSe <sub>1.5</sub> Te <sub>1.5</sub> 的晶體結構.....	6
圖 1-4 AgMnGeSbTe <sub>4</sub> 之 XRD 圖譜與晶體結構圖.....	6
圖 1-5 不同 ZT 值隨材料兩側溫差得出的熱電轉換率.....	7
圖 1-6 10 Å/50 Å p 型 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 超晶格 ZT 值.....	8
圖 1-7 聚苯胺之結構.....	10
圖 1-8 論文架構圖.....	12
圖 2-1 不同降低晶格熱導率的策略.....	14
圖 2-2 合金混和熵之簡略定義與名稱.....	14
圖 2-3 體心立方結構示意圖.....	16
圖 2-4 晶格扭曲導致 X 光散射示意圖.....	16
圖 2-5 CrMnFeCoNi 及 NiCoCr 合金前六個 XRD 繞射峰之 FWHM.....	17
圖 2-6 CrMnFeCoNiAl <sub>x</sub> 之 XRD 圖譜.....	17
圖 2-7 熱噴塗技術基本原理.....	18
圖 2-8 電火花沉積之原理圖.....	20
圖 2-9 馬賽克靶材與各元素在不同氬離子能量之濺鍍率.....	21
圖 2-10 入射原子接觸基板後成核行為.....	22
圖 2-11 輝光放電的組成區域.....	23
圖 2-12 靶材與基板間不同角度與距離濺鍍後的厚度分布.....	26

圖 3-1 薄膜製備流程圖.....	28
圖 3-2 殘餘水分子於退火後造成的圓形破裂.....	28
圖 3-3 濺鍍系統示意圖.....	29
圖 3-4 濺鍍系統裝置圖.....	30
圖 3-5 快速熱處理系統裝置圖.....	31
圖 3-6 鍍膜退火流程圖.....	31
圖 3-7 DSC 熱分析裝置圖.....	32
圖 3-8 四點探針裝置及原理示意圖.....	34
圖 3-9 席貝克係數量測系統架構圖.....	35
圖 4-1 MnGe/AgSb/Te 三塊靶材之濺鍍率.....	37
圖 4-2 鍍膜橫截面顯微影像.....	39
圖 4-3 鍍膜表面顯微影像.....	39
圖 4-4 退火後鍍膜表面顯微影像.....	39
圖 4-5 AgMnGeSbTe <sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4)之 DSC 熱分析結果.....	40
圖 4-6 AgMnGeSbTe <sub>4</sub> 不同退火溫度之 XRD 繞射圖.....	42
圖 4-7 AgMnGeSbTe <sub>4</sub> 於 773K 不同退火時間之 XRD 繞射圖.....	43
圖 4-8 AgMnGeSbTe <sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4)XRD 繞射圖.....	44
圖 4-9 NaCl 岩鹽結構 XRD 繞射圖.....	45
圖 4-10 AgMnGeSbTe 之 EBSD 圖譜分析結果.....	46
圖 4-11 AgMnGeSbTe 之 MATLAB <sup>®</sup> 晶界分析圖.....	46
圖 4-12 AgMnGeSbTe 之粒徑分析.....	47

圖 4-13 AgMnGeSbTe <sub>4</sub> 之 EBSD 圖譜分析結果.....	48
圖 4-14 AgMnGeSbTe <sub>4</sub> 之 MATLAB® 晶界分析圖 .....	48
圖 4-15 AgMnGeSbTe <sub>4</sub> 之粒徑分析 .....	49
圖 4-16 低溫長時間退火之電導率測量 .....	50
圖 4-17 AgMnGeSbTe <sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4) 之電性測量.....	51
圖 4-18 AgMnGeSbTe <sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4) 之席貝克係數測量結果.....	52
圖 4-19 AgMnGeSbTe <sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4) 之功率因數計算結果.....	53
圖 4-20 不同負載下材料發電能力之 IV 圖.....	54
圖 4-21 不同負載下材料發電功率 .....	54
圖 5-1 3 $\omega$ 測量法所需之加熱以及測量線條 .....	57
圖 5-2 3 $\omega$ 測量法之測量及計算架構圖 .....	57
圖 5-3 TEG 之圖案設計 .....	57

# 表目錄

表 2-1 電漿內部電子與粒子撞擊產生之主要反應.....	22
表 3-1 合金靶材之成份比例.....	27
表 4-1 以靶材濺鍍率計算 $\text{AgMnGeSbTe}_4$ 各靶材所需之功率.....	37
表 4-2 以計算結果進行濺鍍後成份分析結果.....	38
表 4-3 $\text{AgSb}$ 、 $\text{MnGe}$ 、 $\text{Te}$ 三塊靶材濺鍍 $\text{AgMnGeSbTe}_x$ 個別所需之功率 .....	38
表 4-4 $\text{AgMnGeSbTe}_x$ ( $x=1, 2, 3, 4$ )之元素成份分析 (單位： at%).....	38
表 4-5 $\text{NaCl}$ 與 $\text{AgMnGeSbTe}_4$ 6 個主要繞射峰之角度比較.....	45
表 4-6 $\text{AgMnGeSbTe}$ 相解出率.....	46
表 4-7 $\text{AgMnGeSbTe}_4$ 相解出率.....	48
表 5-1 不同熱電薄膜之席貝克係數與功率因數比較表.....	56

## 中英文符號對照表

$a_0$ ：晶格常數	$n$ ：主元素數量
at%：原子百分比	nm：奈米
G：吉布斯自由能	R：氣體常數
H：焓	S：西門子
hr：小時	s：席貝克係數
HV：維氏硬度	sccm：每分鐘標準毫升
$K_e$ ：電子熱導率	torr：托爾
$K_L$ ：晶格熱導率	V：伏特
m：公尺	W：瓦
MHz：百萬赫茲	wt%：重量百分濃度
mins：分鐘	$\Delta H_{mix}$ ：混合焓
ml：毫升	$\Delta S_{conf}$ ：混合熵
mm：毫米	$\lambda$ ：波長
mtorr：毫托爾	$\mu A$ ：微安培
mV：毫伏特	$\mu m$ ：微米
mW：毫瓦	$\mu V$ ：微伏特
N：牛頓	$\sigma$ ：電導率

## 簡寫表

BCC : Body Center Cubic, 體心立方體

CSA : Camphorsulfonic Acid, 2-氧雜莰烷-10-磺酸

DOS : Density of Electronic States, 電子狀態密度

DSC : Differential Scanning Calorimetry, 差示掃描熱量計

EBSA : Electron Back Scattered Diffraction, 背向散射電子繞射

EDS : Energy Dispersive Spectrometry, 能量分散質譜儀

ES : Emeraldine Salt, 聚苯胺鹽

FCC : Face Center Cubic, 面心立方體

FWHM : Full Width at Half Maximum, 半高寬

IMEC : Interuniversity Microelectronic Centre, 比利時微電子研究中心

LPE : Lattice Potential Energy, 晶格勢能

MG : Metallic Glass, 金屬玻璃

PANI : Polyaniline, 聚苯胺

PGEC : Phonon-Glass Electron-Crystal, 聲子玻璃電子晶體

RTG : Radio Thermoelectric Generator, 放射性同位素熱電式發電機

SEM : Scanning Electron Microscopy, 掃描式電子顯微鏡

TEG : Thermoelectric Generator, 熱電發電機

XRD : X-ray Diffraction, X 光繞射

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

熱電效應顧名思義就是熱能與電能相互轉換的技術，在 1820 年代作為一種無須機械做功、部件損耗較小的發電方案掀起了研究的熱潮。但隨著熱電材料的研究與發展，當時的研究人員逐漸發現熱電材料在發電應用上的物理極限。一方面是熱電材料的熱電轉換效率始終無法顯著提升，另一方面為了提供足夠的電能，熱電材料的兩端必須長時間維持高達幾百甚至一千度左右的溫差，這對於材料是一種極大的考驗，關於熱電發電的研究也因此漸漸式微。在熱電材料發展的進程中，半導體材料的出現以及材料科學的發展是提升熱電材料性能的兩個關鍵，例如近年興起的高熵合金就具有提升熱電效率的潛力。此外，隨著半導體的製程越來越先進，線寬的縮小大幅降低了電晶體的功耗。市場上便出現了許多主打低功耗的電子裝置與產品，其所需的功耗正好與當今熱電材料所能提供的電功率相近。再加上 21 世紀後人們逐漸重視氣候變遷與環境保護的議題，對於可再生能源的研究變成為了當今的顯學，許多使用廢熱進行發電的研究紛紛出現。其中一種應用環境便是使用體溫與周圍氣溫的溫差進行發電，並用以驅動穿戴式電子裝置。對於穿戴式裝置而言，塊狀熱電材料會導致電子設備的體積無法進一步微縮。因此而熱電薄膜變成為了當今的研究方向，也是本篇論文的研究主題。

## 1.2 熱電材料的歷史及發展

### 1.2.1 熱電效應

熱電效應的研究始於 19 世紀初期，由 Thomas 發現，當時他注意到，將帶有磁性的細針放置於具有溫差的兩種金屬形成的迴路旁，細針會產生偏轉。當時的他並沒有發現細針的偏轉是因為迴路的電流所導致，更不知道此電流是因為兩種具有溫差的金屬所產生的，因此他稱此現象為「熱磁效應」[1]。直到 Ørsted 發現具

有電流的導線會使磁針偏轉，確立了電流磁效應之後，「熱磁效應」才被正名為「熱電效應」[2]。不僅如此，1823 年，Ørsted 與 Joseph 以鉍和銻組成的熱電偶製作第一台熱電發電機(Thermoelectric generator, TEG)[3]。此後，19 世紀下半葉 TEG 快速發展，出現了許多由熱電偶串聯組成的熱電裝置。其中最引人注目的是 1869 年 Clamond 所製造的熱電電池，他使用鐵接頭和 Te 與 Zn 合金製成的熱電偶為電燈供電。後續更以此熱電偶為基礎，透過在壁爐上堆疊 3000 組熱電偶，在每小時燃燒約 10kg 煤炭的情況下，最大可以輸出 200 W[4]。這些熱電裝置都是由金屬材料所組成，因為金屬本身具有良好的導熱能力，導致金屬熱電偶難以產生較大的溫差。這樣的特性限制了金屬熱電偶的熱電轉換效率。為了滿足一般電器供電需求，就必須串聯好幾組的熱電偶，導致整個熱電裝置變的既龐大且沉重，因此關於 TEG 的研究在 19 世紀末之後漸漸式微。

## 1.2.2 熱電材料第二次熱潮

在半導體技術開始發展之後，關於熱電材料的研究再次興起。1930 年代，Ioffe 以 P 型和 N 型半導體在熱電應用取得重大進展，隨後便投入半導體於熱電發展的理論，並且確立熱電品質因數「ZT 值」[5]，其定義如下：

$$ZT = \frac{s^2 \sigma T}{K}$$

其中  $s$  是熱電功率或稱席貝克係數 (Seebeck coefficient)， $\sigma$  是電導率， $s^2 \sigma$  為熱電材料的功率因數(Power factor)， $T$  是絕對溫度， $K$  是熱導率，而熱導率又分電子熱導率 ( $K_e$ )及晶格熱導率 ( $K_L$ )。除此之外，他還開發了其他不同低溫材料，如 PbSe-PbTe、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 等。雖然半導體的應用使熱電材料有了重大發展，相對於金屬具有小型化的優勢，但轉換效率仍然較低，而當時 TEG 的效率仍然不及 5%[3]，因此對於民生發電或是機器的研究在 20 世紀中後期再次式微。然而，熱電材料無震動、體積小、全固態發電以及控制設備溫度等優點，在航太或是軍用設備等特殊應用的方面上有著極大的優勢。1950 年代後期，美國的 Mound 實驗室開發

出「放射性同位素熱電式發電機」(Radioisotope thermoelectric generator, RTG)，其以  $^{238}\text{PuO}_2$  的衰變為熱源，能夠產生數百瓦的功率[4]。後續也接著發展出不同放射性物質的 RTG，而這些 RTG 也被應用於太空任務的探測器上，2011 年發射至火星進行探勘任務的好奇號也是採用 RTG 做為沒有太陽時的發電裝置。

### 1.2.3 近年興起的熱電材料

20 世紀末的時候，熱電材料的研究又掀起一波熱潮。1993 年，Hick 和 Dresselhaus 實驗得出縮小材料的尺寸能有效提升 ZT 值[6, 7]，當材料縮小至奈米程度，會顯著影響電子狀態密度 (Density of electronic states, DOS)，如圖 1-1，且計算顯示二維量子阱 (Quantum well) 及一維量子線 (Quantum wire) 的結構有可能顯著提升熱電材料的功率因數，不僅如此，內部奈米結構增加了聲子介面散射的可能性，顯著影響材料的晶格導熱率[8, 9]。

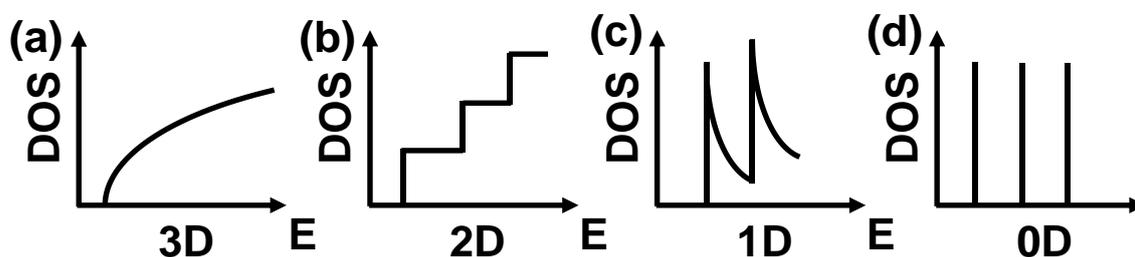


圖 1-1 不同維度電子狀態密度之演變 (a)三維(b)二維(c)一維(d)零維[9]。

此結果在經過十幾年的驗證以及 Slack 提出的「Phonon-glass electron-crystal, PGEC」概念[10]，重新引起熱電材料的研究。在不影響材料電導率的情況下，透過新的複雜結構或製造奈米結構材料降低熱導率，是熱電材料後續研究著重的目標。目前為止已經開發出許多降低熱導率的結構及策略，像是擁有缺陷或是被扭曲的晶格，可以在不影響電導率的情況下降低熱導率，以及透過局部特定原子對聲子產生共振散射，以此降低材料的熱導率。此策略最常見的就是方鈷礦 (Skutterudite) 的結構以及籠型化合物 (Clathrates compound)[11]，如圖 1-2(i) 即為方鈷礦的晶體結

構。該結構是一種砷化鈷礦物由八個 Co 原子形成晶胞，晶胞內部則會有由 As 形成的方型平面環，而這種結構被認為是具有低導熱率的「低成本」熱電材料。同時，方鈷礦有較高的熱穩定性，適用於高溫型熱電材料之應用，但根據礦物本身的情況，還會需要填入其他原子優化其晶格導熱率。Sales 等人將結構填入不同元素的 P 型和 N 型方鈷礦進行研究，可以看出方鈷礦在填入元素的優化後有良好的熱電特性 [11]。籠形化合物與方鈷礦晶體結構相似，也有主體晶格結構，將客體分子包在結構中之空腔，在不影響主體晶格結構的電導性質，透過空腔中客體分子增加聲子的散射，以此達到降低材料的熱導率。

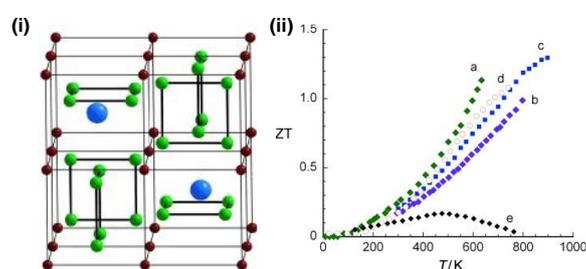


圖 1-2 方鈷礦晶體結構與不同方估況之 ZT 值。(i) 方鈷礦晶體結構。(ii) 不同方鈷礦的溫度與 ZT 值之關係。(a)  $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , (b)  $\text{Ca}_{0.18}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{3.97}\text{Sb}_{12.4}$ , (c)  $\text{Ba}_{0.30}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$ , (d)  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ , (e)  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  [11]。

## 1.2.4 傳統熱電材料

早期的熱電材料大多都是二、三元組成，其中碲化物的研究較為興盛。Jing 等人透過 Cr 的摻雜以提高 GeTe 的熱電性能，結果顯示少量摻雜的 Cr ( $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ,  $x=0-0.04$ ) 能夠大幅提升熱電性質。在室溫的情況下，其塞貝克係數從  $45 \mu\text{V/K}$  提升至  $75 \mu\text{V/K}$ ，熱傳導係數從  $7.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  降低至  $3.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [12]。Xu 等人則是透過 Ag 摻雜在  $\text{MnTe}_2$ ，以提高熱電性質，在少量 Ag 的摻雜 ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}_2$ ,  $x=0-0.04$ ) 下，其熱電性質獲得大幅提升。室溫時，其電阻率從  $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  降低至  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，塞貝克係數則從  $150 \mu\text{V/K}$  提升至  $325 \mu\text{V/K}$  [13]。Fu 等人在  $\text{SnTe}$  中加入 Sb 及 Mg，合成  $\text{Sn}_{0.85-x}\text{Sb}_{0.15}\text{Mg}_x\text{Te}$  ( $x=0-0.1$ )，其熱傳導係數從  $3.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  降低至  $1.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，

席貝克係數也從  $45 \mu\text{V/K}$  提高至  $65 \mu\text{V/K}$ [14]。這些二、三元的材料系統皆在熱電材料中有良好的發展，此外，近年提出的五元以上高熵合金的概念，其引起傳統合金沒有的核心效應也很適合應用於熱電材料。可以將這些材料系統結合起來，創造出新的高低熱電材料系統，以達到更好的熱電性能。

### 1.2.5 高熵熱電材料

自 2004 年以來，關於高熵合金的研究成指數增長，但近年高熵合金才慢慢受到熱電的關注[15-17]。高熵合金中的緩慢擴散效應使其內部結構呈現奈米晶粒，而奈米結構在 20 世紀末被證明是提升熱電材料的一種手段。此結構造成更多的晶介面，能夠增加聲子散射的機會，使得材料熱導率降低。不僅如此，高熵合金中的晶格扭曲效應也會導致聲子散射，進一步降低材料熱導率，但必須注意的是晶格扭曲效應同時會產生電子散射，造成電導率一定程度的下降。此外，混合熵的增加可以提高晶體的穩定度，使材料不易受溫度影響而造成晶體結構改變。2020 年，Luo 等人將 SnSe 與  $\text{AgSbSe}_2$  合金化，並將兩者以 1:1 混合，形成穩定的岩鹽結構，如圖 1-3 所示。其在 400-823K 時的平均功率因數和 ZT 值為  $4.6 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$  及 0.47，約為 SnSe 功率因數及 ZT 值的 3 倍。此外，通過 Te 合金化結構中 Se 的位置，創建五元的高熵合金系統- $\text{AgSnSbSe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ ，如圖 1-3 所示。Te 的加入使得晶格中陰離子點位增強了聲子的散射，又再進一步降低晶格熱導率，在 723K 時 ZT 值為 1.14，其平均功率因數為  $9.54 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ [15]。隔年，Luo 等人繼續研究一種陽離子無序岩鹽結構的高熵熱電材料- $\text{AgMnGeSbTe}_4$ ，其 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD)圖譜與晶體結構如圖 1-4 所示。該結構由 Te 擔任岩鹽結構中陰離子位，Ag/Mn/Ge/Sb 則會隨機固溶於結構中陽離子位。這五種元素原子半徑相差大，導致晶格扭曲，降低材料的晶格熱導率 ( $0.54 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ )。該研究中以該高熵熱電材料之析出物- $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ ，作為聲子散射的因子，進一步降低材料的熱導率 ( $0.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ )。研究結果顯示， $\text{AgMnGeSbTe}_4$  在 400K-773K 之間期平均 ZT 值有 0.93，已經明顯高於他們先前的研究與其他組成的熱電材料。

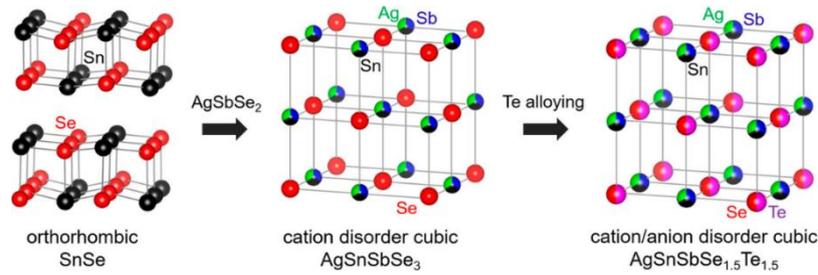


圖 1-3 SnSe, AgSnSbSe<sub>3</sub>, and AgSnSbSe<sub>1.5</sub>Te<sub>1.5</sub> 的晶體結構[15]。

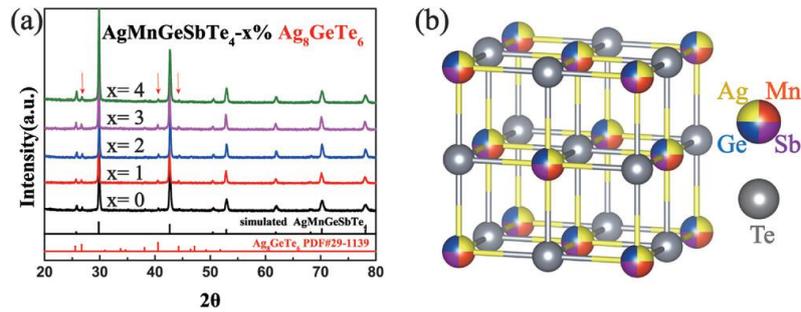


圖 1-4 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 之 XRD 圖譜與晶體結構圖。(a) AgMnGeSbTe<sub>4-x</sub> mol% Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> 之 XRD 圖譜。(b) AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 之晶體結構，Ag, Mn, Ge, Sb 隨機固溶於結構中陽離子位，而 Te 則是結構中陰離子位[18]。

### 1.3 熱電薄膜材料

熱電材料是能將熱能與電能相互轉換的重要技術，以現今的發電而言，能源的轉換有很大一部分是以廢熱形式消耗，當面臨能源危機時，如何善加利用這些廢熱資源，無疑是值得人們繼續深入研究的重要領域。但如上所述，傳統熱電塊狀材料已經歷相當長的研究歷史，過程中人們透過調整載流子濃度[19]、能帶 (Energy band gap) 工程[20]、奈米結構[21, 22]、具散射聲子的複合結構[11]等方式提升熱電材料的性能。然而如圖 1-5 所示，理想的熱電材料在 100°C、200°C 以內的溫差其熱電品質因數預期能達到 3 以上，此時熱電轉換效率可以達到 30%-40% 以上，但過去研究的各種熱電材料 ZT 值仍低於 3，這限制了塊狀熱電材料在能源轉換這方面的應用。近年隨著半導體製程的進步，線寬微縮伴隨而來的是電子裝置功耗的下降，追尋  $\mu\text{W}$ - $\text{mW}$  的自充電技術興起。比利時微電子中心 (Interuniversity microelectronics centre, IMEC) 於 2004 年製造出第一款可穿戴熱電發電裝置，用於

無線感測器之電源，其發電熱源來自手腕上的體溫[23]，至此具可撓性的熱電材料及熱電發電裝置漸漸引起人們的興趣。薄膜作為典型的二維材料，在近年漸漸受到人們的重視，以下便針對不同種類的熱電薄膜材料介紹。

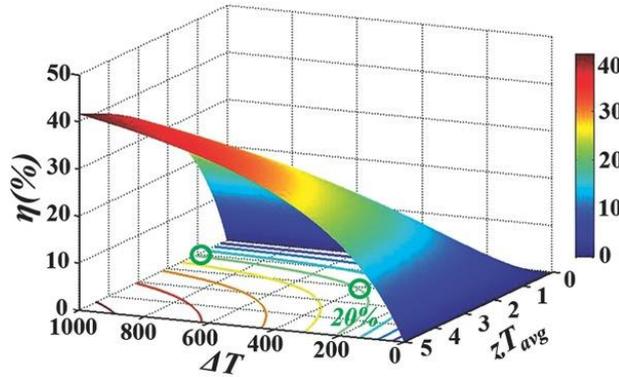


圖 1-5 不同 ZT 值隨材料兩側溫差得出的熱電轉換率[24]。隨著材料兩端溫度的差異變大，熱電材料的轉換效率越好。此外，在較低的溫差時 (約 100°C-200°C)，熱電材料的 ZT 需要 3 以上才能有約 10%的轉換效率。

### 1.3.1 Bi-Te 熱電材料系統

在熱電材料開始發展之後，Bi-Te 一直是研究重點之一，人們不斷找尋新的方法降低材料的熱導率，使其具有優秀的熱電性能。在 20 世紀末，Bi-Te 超晶格 (Super lattice) 之研究逐漸興起，Rama 等人研究 10 Å/50 Å 之  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超晶格薄膜，如圖 1-6 所示。其 ZT 值的表現高於原始塊狀  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  將近 3 倍[25]。然而 Te 是地球上最稀有的元素之一[26]，該熱電材料體系生產成本普遍偏高[27]，因此關於降低生產成本的研究對於此熱電材料的實際應用也是相當重要的。Takashiri 等人透過閃蒸法製備 200  $\mu\text{m}$  之 P 型  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  與 N 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  薄膜，而閃蒸法由真空室、鎢加熱器及基板載台三個簡單的設備組成。其製備出的薄膜皆具有良好的熱電特性，結果顯示出 P 型薄膜之功率因數為 1.88  $\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ，而 N 型薄膜之功率因數為 4.00  $\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ [28]。Kim 等人在矽基板上以共濺鍍製程製備  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜，並進行快速熱處理觀察熱處理溫度對  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  熱電性質的影響。研究中隨著熱處理溫度加高， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的席貝克係數及功率因數最高達到 128  $\mu\text{V}/\text{K}$  與 0.09  $\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ [29]。近年，Cao 等人以絲網印刷的方式製備  $\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_{3.2}$  與  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜，

並針對該方法造成之電阻率進行優化，提供一種低成本批量製造方法。後續使用各種紡織品當作薄膜的基材，展示了熱電薄膜於可穿戴裝置應用的潛力[30]。

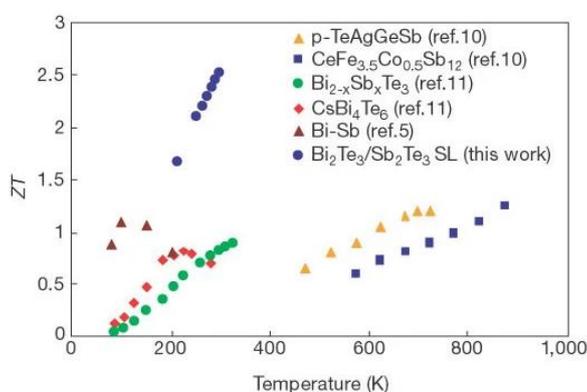


圖 1-6 10 Å/50 Å p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超晶格 ZT 值，與其他發表過的材料[25]。此 P 型超晶格系統在 200°C 的溫差下 ZT 值達到了 1.5 以上，相比其他以發展的熱電材料高出許多。

### 1.3.2 銅基熱電材料系統

除了上述的熱電材料系統，近年銅基複合材料也備受關注，主要研究以  $\text{Cu}_2\text{Se}$  較為熱門。Lin 等人將  $\text{Cu}_2\text{Se}$  粉在室溫下溶解於乙二胺與乙二硫醇的混合物中，並透過旋塗或印刷工藝使油墨溶液塗覆至不同的基板上，接著進行退火處理即可得到  $\text{Cu}_2\text{Se}$  之薄膜。該薄膜之席貝克係數相較其他熱電材料低，在擁有極高的電導率的同時，又能維持較低的熱導率，在 684K 時，功率因數可達  $0.64 \text{ mW}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ [31]。最近，中國科學技術大學 Yang 等人以磁控濺度製備  $\text{Cu}_2\text{Se}$  奈米薄膜，厚度僅約 100 nm。他們製備的薄膜，雖然電導率達到了  $4.5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ ，遠高於其他文獻製備的  $\text{Cu}_2\text{Se}$  薄膜，但席貝克係數只有  $34 \mu\text{V/K}$ ，且熱導率高達  $21.2 \text{ mW}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ ，所以該材料成份或微結構與熱電特性的關係還有需要釐清的地方[32]。除此之外，銅基熱電薄膜也能透過反應濺鍍製程合成，反應濺鍍製程即是在濺鍍過程中通入反應之氣體，使其與靶材元素反應進而合成薄膜。伊利諾大學的 Yang 等人以純銅靶作為濺鍍材料，並於製程中通入碘蒸氣，使其在聚對苯二甲酸乙二酯 (Polyethylene terephthalate) 基板上沉積碘化銅 ( $\text{CuI}$ ) 薄膜，其電導度達到  $285 \text{ S/cm}$ ，且  $\gamma\text{-CuI}$  薄

膜之席貝克係數在 300K 時可達 237  $\mu\text{V/K}$ ，同時還展示了 CuI 在可見光譜範圍內的高透射率 (60-85%) 與其柔韌的機械性質，為可穿戴裝置的體熱供電提供一個可行的方向[33, 34]。

### 1.3.3 鋅基熱電材料系統

關於低成本的熱電薄膜系統還有基於 ZnO 的薄膜，透過各種金屬的摻雜，提升其熱電性能。Ghosh 等人研究 Mn 摻雜的 ZnO 薄膜，並深入了解 Mn 內為填滿的 d 軌域造成導帶中上、下自旋電子不平衡引起熱電功率增強的緣由。他們觀察到 Mn 摻雜的 ZnO 薄膜隨著  $\text{Mn}^{2+}$  的增加，熱電功率也會有線性的增加，在摻雜了 0.07 % 的 Mn 後其熱電功率可以由 21  $\mu\text{V/K}$  提升至 31  $\mu\text{V/K}$ [35]。此外，Zheng 等人則是透過反應濺鍍合成 Al 摻雜之 ZnO 薄膜，並針對 Al 摻雜量與薄膜退火溫度優化其熱電性質。結果發現在 773 K 下退火，薄膜展現更好的結晶性，這可以確保擁有更高的電導率，且 3 wt% 摻雜的 ZnO 薄膜顯示最高的席貝克係數及功率因數，分別為 99  $\mu\text{V/K}$  與 1.54  $\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ [36]。除此之外，Zheng 等人在柔性基板上濺鍍 P 型的 Zn-Sb 薄膜以及 N 型的 Al 摻雜 ZnO 薄膜，並製作成 TEG 研究其發電效率，其最大的輸出功率可達 246.3  $\mu\text{W}$ [37]。

### 1.3.4 有機熱電薄膜

有機聚合物及具有很低的熱導率，相較於傳統無機的熱電材料而言具有很大的優勢，但在熱電功率及電導率的方面就無法相比，因此需透過摻雜其他元素形成半導體聚合物以增加熱電性能。Zuzok 等人在聚乙炔 (Polyacetylene) 中摻雜碘，使其電導率從原本的  $3 \times 10^3 \text{ S/cm}$  大幅提高至  $1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ [38]。Park 等人，研究金屬氯化物 (如氯化鐵、氯化鉬、氯化氮、氯化鋇) 摻雜於聚乙炔後之電導率，結果顯示摻雜了氯化鐵的聚乙炔展現最高的電導率，在 220K 時達到  $3 \times 10^5 \text{ S/cm}$ [39]。雖然摻雜後聚乙炔的電導率明顯提高，但聚乙炔容易發生加成反應，導致共軛結構被破壞。除了聚乙炔，Naoki 將 Emeraldine base (EB, 聚苯胺的一種，如圖 1-7 所示) 摻

雜了樟腦磺酸 (2-氧雜莖烷-10-磺酸, Camphorsulfonic acid, CSA) 形成聚苯胺鹽 (Emeraldine salt, ES) 並製備出多層膜，於 300K 時其 ZT 值比 CSA 摻雜的聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 膜高出 6 倍[40]，於 423K 其 ZT 值最高為 0.011。

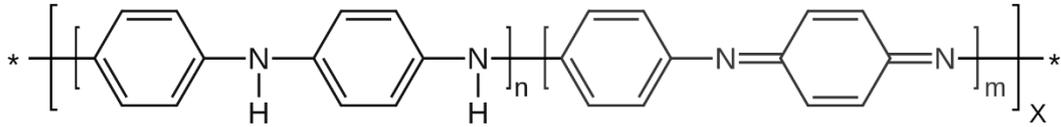


圖 1-7 聚苯胺之結構。n=1, m=0 為還原狀態，n=0, m=1 為氧化態，當 n=0.5, m=0.5 時通常稱為 Emeraldine base。

## 1.4 研究動機與目的

在所有熱電材料中，Bi-Te 是發展最久的材料系統，市面上販售的熱電制冷 (Thermoelectric cooling) 晶片大多都是用此材料系統製作。超晶格的提出更提升了 Bi-Te 的熱電性能，對於熱電材料的研究可以說是具有極高的潛力，但超晶格的製備過程複雜且困難。銅基熱電薄膜在近期研究中展現了良好的熱電性能，但無法穩定控制熱傳導率的特性，這表示關於此系統的特性仍有需要釐清的地方。鋅基薄膜相較於其他系統的熱電性能較低，對於如何提升熱電材料性質還可繼續研究。而有機熱電薄膜基於本身極低的熱傳導率，成為了熱電材料的研究方向之一，但其電導率及席貝克係數仍是需要繼續努力的部分，其 ZT 值相對於金屬即半導體材料而言低很多。而高熵合金的發展給熱電材料帶來新的潛力，近幾年已有高熵熱電材料的研究，其結果也得到良好的熱電性質，但主要都是針對塊材的研究。目前對於高熵熱電薄膜材料的相關研究相對較少，因此本研究以文獻中的高熵熱電材料系統合成出薄膜，並針對其成份與微結構還有熱電性質進行分析。

本研究欲透過共濺鍍系統合成高熵熱電薄膜，並研究其基礎特性及熱電性質。

實驗目的如下：

- 一、參考文獻中高熵熱電材料  $\text{AgMnGeSbTe}_4$ ，合成出高品質的高熵熱電薄膜。
- 二、參考不同元素的濺鍍率，設定靶材組成，計算最佳的元素組成比例。
- 三、建立濺鍍製程的參數，經由 EDS 分析逐步調整薄膜的元素比例。
- 四、建立快速熱處理製程，使薄膜材料從非晶結構形成結晶結構。
- 五、透過調整濺鍍製程的功率，以得到不同 Te 含量的薄膜。
- 六、結合 XRD、席貝克係數測量及電導率量測結果，進而分析薄膜微結構與熱電性質的關係。

## 1.5 論文架構圖

本論文分為五個章節，第一章介紹熱電效應及熱電材料的歷史與發展，還有已研究過的熱電薄膜系統，第二章將對高熵合金的特性與薄膜沉積的技術及原理進行說明，第三章將簡介本研究用於製備薄膜以及量測薄膜性質的儀器，第四章則是薄膜製程的最佳化、比例調控，與其他薄膜性質分析，第五章將針對分析結果進行總結做出結論與未來展望，詳細的論文架構如圖 1-8 如所示。



圖 1-8 論文架構圖。

## 第二章 理論背景

### 2.1 高熵合金的簡介

熱電材料發展至今人們已經透過許多手段降低熱電材料的熱導率，如圖 2-1 所示，透過晶格內點缺陷或其他分子結構散射聲子，或是製作出奈米尺度的晶格，以大量的晶介面散射聲子等[41]。近年一個關於材料的新概念被提出-高熵合金，過去傳統合金大多是基於一到兩種主成份元素組成，並透過添加其他微量成份的元素改變性質，如鋼是以鐵為基礎添加鈷鎳等，增加其強度與抗腐蝕性。此種合金系統發展至今已非常成熟，然而在有限元素的情況下，少量主元素構成的合金其組合相對侷限。1995 年，Yeh 提出「高熵合金」這一新名詞，其由五種以上的主要元素組成的合金系統，且每種元素在材料所佔比例在 5-35 at%，對於多成份合金，n 種元素等原子比混和形成合金時，其混和熵可簡單表示為[42]：

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln (n)$$

其中  $\Delta S_{\text{conf}}$  為材料混和熵、R 是氣體常數 (8.314 kJ/mol)、而 n 為主元素數量。如圖 2-2 所示，當主元素數量達五個以上 (混和熵值達 1.609R)，此即為高熵合金初步的定義。高熵合金因其多成份合金的特性，使某些效應被凸顯出來，分別是高熵效應、緩慢擴散效應、晶格扭曲效應與雞尾酒效應，而這些效應也促使高熵合金這一概念適合用於熱電材料上。

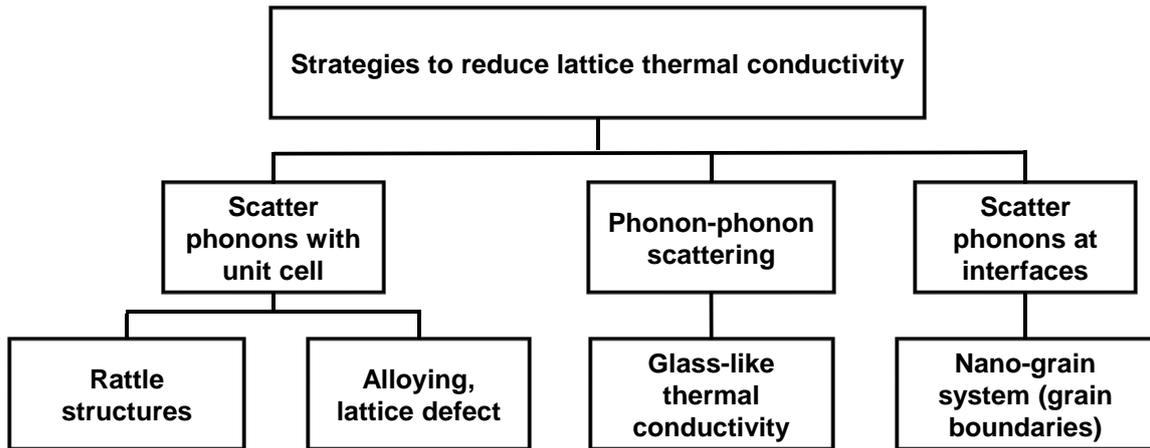


圖 2-1 不同降低晶格熱導率的策略[41]。大致上可以分類為透過晶格、晶介面散射聲子，以及由聲子散射聲子。而晶格散射聲子又可分為由結構散射聲子與固溶體和晶格缺陷散射聲子。

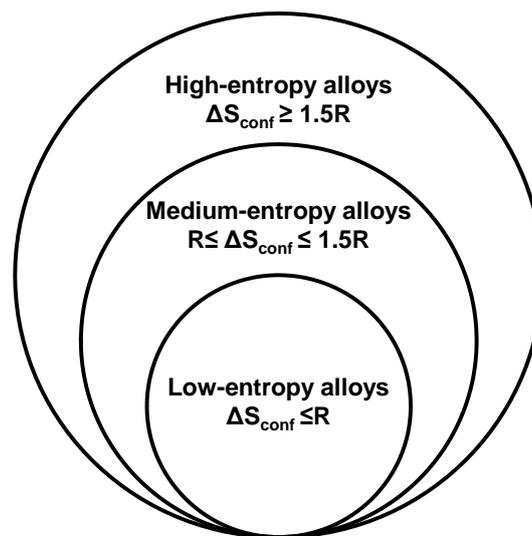


圖 2-2 合金混和熵之簡略定義與名稱。混合熵小於  $R$  為低熵合金，介於  $R$  至  $1.5R$  為中熵合金，高於  $1.5R$  即所謂的高熵合金。

### 2.1.1 高熵效應

合金中的固態存在純元素、固溶、介金屬化合物相，固溶相為這三項中熵值最高的一項，根據吉布斯自由能 (Gibbs free energy) 的定義： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{conf}}$ ，其中  $G$  為吉布斯自由能、 $H$  是焓、 $T$  是絕對溫度、 $\Delta S_{\text{conf}}$  是混合熵，一個穩定的平衡系統。其吉布斯自由能會是最小值，因此熵值最高的固溶相是合金中最理想的結構。

[43]，但傳統合金礙於主元素種類太少，合金內部容易呈現純金屬相，或是隨著少量添加的其他元素，形成介金屬化合物相。而這兩相在機械性能的表現上皆不是理想的，因此過去也有透過不同的退火手段讓合金「固溶強化 (Solid solution strengthening)」，即是藉由固溶相的產生以強化合金。對於五種以上主元素組成的合金，退火時只要能給足能量 (退火溫度夠高)，其內部原子更傾向於隨機分布，也就是所謂的隨機固溶相。反之，若是能量不夠的話高熵合金內部還是會產生介金屬化合物相，除此之外其他能決定高熵合金內部是否能形成隨機固溶相的重要因素包括混和焓 ( $\Delta H_{mix}$ )[43]、原子大小差 (Atomic size difference)和價電子濃度 (Valence electron concentration)[44]等。

### 2.1.2 緩慢擴散效應

由於高熵合金結構為隨機固溶相，每個原子可能都會被不同的其他主元素原子包圍，這造成原子周圍的晶格勢能 (Lattice potential energy, LPE)不同，導致高熵合金的擴散動力學受到影響而擴散的比傳統合金系統慢[45]。關於 LPE 影響擴散動力學之研究可以追溯至 1972 年，當時已經制定了具有隨機 LPE 偏差的隨機遊走模型，用於分析合金中的一維擴散行為[46, 47]。但此研究僅限於二元合金系統，對於三元甚至是更高的合金系統中原子與空位之間的擴散行為是極具挑戰性的。Tsai 等人首次透過準二元方法以簡化高熵合金的擴散現象，他們分析在研究溫度範圍中都保持面心立方結構 (Face center cubic, FCC)的 CoCrFeMnNi 合金系統，並與其他 FCC 結構之金屬的擴散參數比較，研究主元素數量與 LPE 對擴散之影響[45]。雖然緩慢擴散效應在複雜合金系統中難以直接得知，但這一現象可以從其奈米結晶或非晶結構中觀察的到，而這也使高熵合金在高溫時具有相對高的穩定性，並且具有一定的高溫強度。

### 2.1.3 晶格扭曲效應

高熵合金為隨機固溶相結構，內部晶格由多種大小不同的元素組成，而原子尺寸的不一會導致晶格嚴重扭曲。如圖 2-3 所示，隨著合金系統的複雜程度與各元素原子大小之差距，高熵合金的晶格將被扭曲的越嚴重。晶格的扭曲就像充滿了點缺陷的結構，這種效應使高熵合金內部產生巨大的內應力，增強其本身的機械性質。不僅如此，嚴重扭曲的晶格還會導致電子、聲子的散射以及 X 光漫射如圖 2-4 所示，這會使材料的電導率及熱導率下降，也會使 XRD 強度降低[48]。Owen 等人研究 CrMnFeCoNi 的高熵合金系統，同時觀察 NiCr 合金隨 Cr 含量改變之 XRD 圖譜，如圖 2-5 所示，隨著合金內部元素增加，合金前 6 個 XRD 繞射峰的半高寬 (Full width at half maximum, FWHM) 值有明顯的上升，也就表示 XRD 繞射峰產生寬化現象。

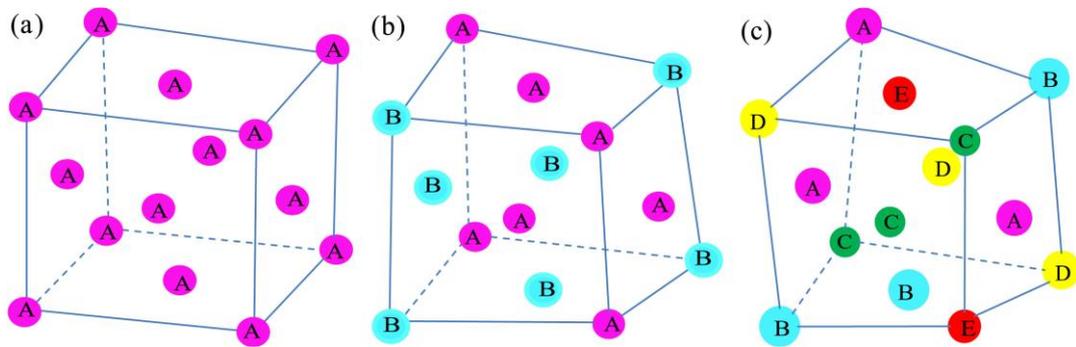


圖 2-3 體心立方結構示意圖(a)單元素。(b)二元合金系統。(c)五元高熵合金系統[49]。

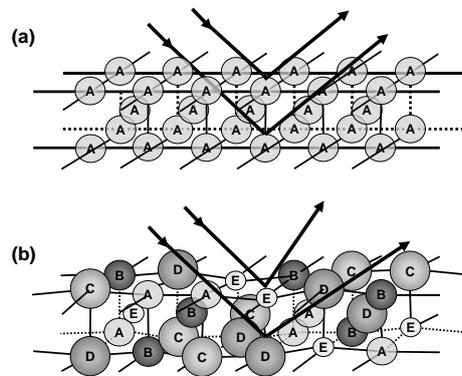


圖 2-4 晶格扭曲導致 X 光散射示意圖。(a)單一元素的完美晶格。(b)高熵合金嚴重扭曲的晶格[50]。

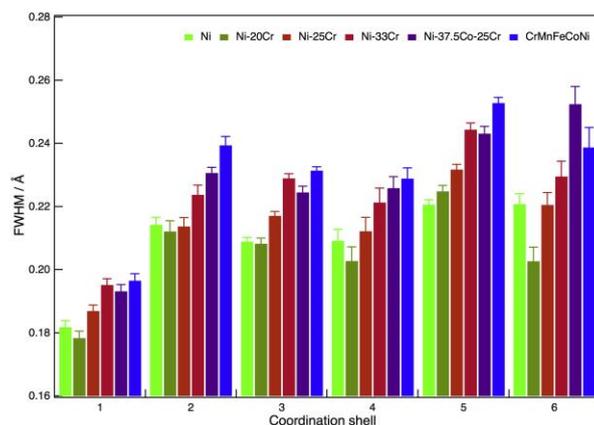


圖 2-5 CrMnFeCoNi 及 NiCoCr 合金前六個 XRD 繞射峰之 FWHM [51]。隨著合金複雜程度的增加，其 XRD 繞射峰的 FWHM 也越高。

### 2.1.4 雞尾酒效應

由 Ranganathan 提出[52]，此效應強調的是高熵合金的結構、機械與化學性質等所有表現都與合金成份的設計息息相關。Xian 等人在 CrMnFeCoNi 高熵合金系統中添加不同比例的 Al，觀察其結構的改變，結果表明添加足夠的 Al，此高熵合金系統會由原本的 FCC 結構轉變為體心立方結構 (Body Center Cubic, BCC)。如圖 2-6 所示，當 Al 添加至 17.39 at% ( $Al_{0.75}$ ) 以上時，材料已有 BCC 結構之繞射峰出現，這種相的轉變也使此高熵合金系統展現更高的高溫強度，在 400°C 和 500°C，其降伏強度 (Yield strength) 分別為 975.59 MPa 和 989.48 MPa[53]。

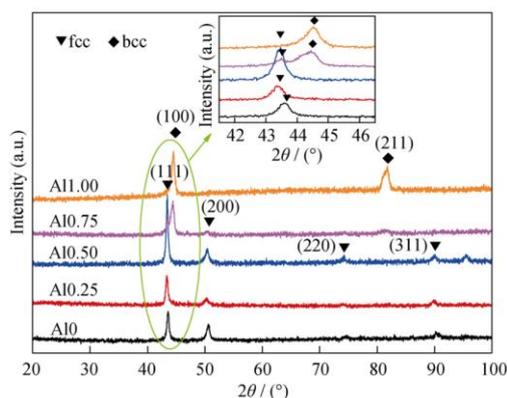


圖 2-6 CrMnFeCoNiAl<sub>x</sub> 之 XRD 圖譜[53]。在 Al 的原子比例增加至 0.75 時，其繞射峰從 FCC 結構轉變為 BCC 結構。

## 2.2 高熵合金薄膜沉積技術

高熵合金薄膜主要有熱成型和冷成型兩種製備方法，其中熱成型又包括雷射熔覆 (Laser cladding)與熱噴塗 (Hot spraying)。這兩種方法原理相似，都是透過熱源熔化高熵合金之粉末，並借助高壓氣體將噴塗製基板表面。而冷成型主要為電火花沉積 (Electric spark deposition)與磁控濺鍍 (Magnetron sputtering)。電火花沉積類似於消耗電極之熔焊工藝，塗覆基板作為陰極，塗覆材料作為陽極，在兩電極相接處短路後產生的電火花以熔化電極材料，塗覆於基板表面。磁控濺鍍則是透過電場作用產生電漿，轟擊材料表面使材料沉積於基板[54]。

### 2.2.1 熱成型技術

隨著製備高熵合金粉末的技術逐漸成熟，透過熱噴塗及雷射覆熔製備高熵合金塗層的方法越來越普及。目前常見的熱源有火焰、電漿以及電弧。其主要原理如圖 2-7 所示，其中熱源溫度、氣體壓力、材料粉末之粒徑大小與流動性是影響塗層性能的關鍵原因。

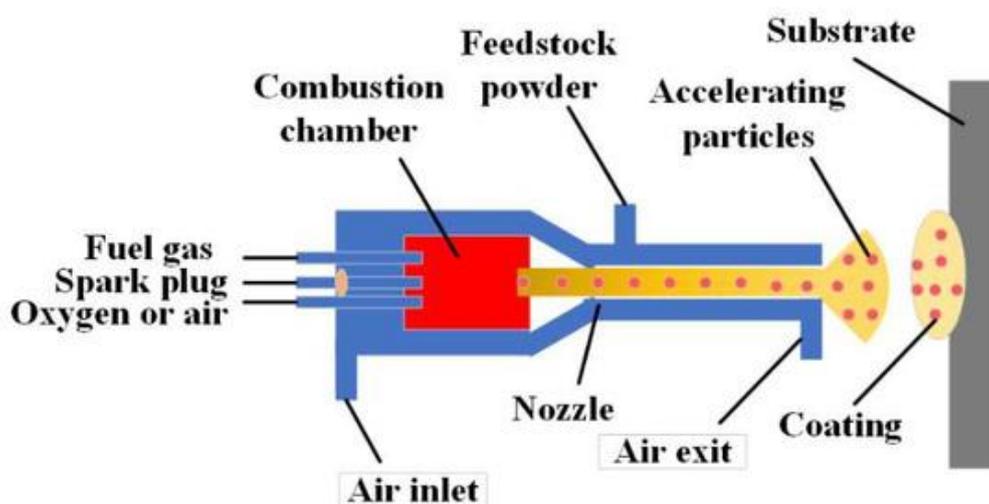


圖 2-7 熱噴塗技術基本原理。透過熱源熔化材料粉末，接著透過高壓氣體噴塗至基板表面[54]。

Zhang 等人分別以高速雷射覆熔和普通雷射覆熔製備了 CoCrFeMnNi 高熵合金塗層，並研究兩種方法製備出塗層之微結構及顯微力學。由於高速雷射覆熔具有低熱量輸入與快速加熱及冷卻之特性，減少了高熵合金塗層之熱影響區，使高速雷射覆熔之塗層產生更具方向性及更小的樹枝狀結晶 (Dendrite)。不僅如此，因為矽晶的強化作用，高速雷射覆熔之高熵合金塗層展現出更高的硬度 (約 184 HV)，而普通雷射覆熔之高熵合金塗層只有約 160 HV[55]。Gao 等人研究電流對電弧覆熔合成之 CoCrFeMnNi 高熵合金塗層摩擦性能之影響，他們分別以 50 A、55 A、60 A 及 65 A 合成高熵合金塗層，結果顯示 65 A 合成之塗層，其磨損質量損失最低 [56]。雖然熱成型高熵合金塗層隨著粉末冶金與霧化法之製程的成熟而普及，但熱成型之塗層對於製程中參數的把控相當嚴謹。因為這會直接影響到塗層後續表現的性能，且對於熱成型的工法，材料在製造出其粉末時就已經固定成份了，後續若要變更材料的成份則須從頭熔出粉末進行更改。

### 2.2.2 冷成型技術

電火花沉積為冷成型技術之一，其原理如圖 2-8 所示。電火花沉積過程擁有快速加熱及冷卻的特性，使塗層表現的性能獲得提升，且電火花沉積之工藝與熔焊相似，相較其他塗層製備方法來說較為廣泛應用。Chandrakant 等人將 AlCoCrFeNi 高熵合金以電火花沉積於 AISI410 不鏽鋼之表面。研究結果顯示，電火花沉積快速冷卻的特性使塗層形成細小的樹枝狀結晶，有效提高了基板的硬度和耐磨性，其硬度相較原本的不鏽鋼提高了三倍 (約 907 HV)[57]。電火花沉積與上述熱成型技術相同，沉積過程的參數會大幅影響塗層後續的表現，且其材料熱成型技術也是在製作出電極後，若要更改就要從材料熔融進行製備。除此之外，電火花沉積要求材料需要具備導電性，非導體材料無法當作陽極導電。

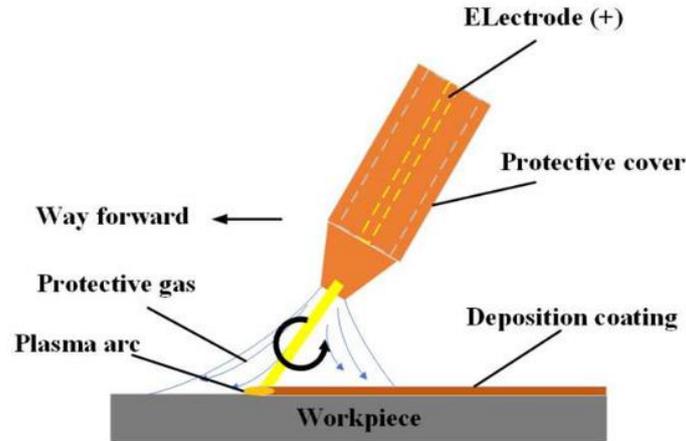


圖 2-8 電火花沉積之原理圖。透過短路形成極高溫之火花熔化電極後塗覆於基板表面，該過程的溫度很容易使材料氧化，因此需有惰性氣體保護隔絕空氣[54]。

近年來，許多研究團隊針對不同體系之高熵合金鍍膜進行大量研究。Cemin 等人使用 5 種元素製成的馬賽克靶材進行高熵合金之濺鍍，其模樣如圖 2-9 所示，材料為 AlTiZrSiTa 透過濺鍍率計算元素在靶材上所佔之面積[58]。Li 等人透過直流磁控濺鍍在石英玻璃上濺鍍 FeAlCuCrCoMn 高熵合金薄膜，並研究其微結構與機械性能。研究顯示隨著濺鍍時間的增加，薄膜由非晶結構轉變為 FCC 結構，其硬度與楊氏係數 (Young's modulus) 也從 8.2 GPa 與 122 GPa 提升至 17.5 GPa 與 186 GPa[59]。Tuten 等人將 TiTaHfNbZr 薄膜沉積於 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V，厚度約為 800 nm，並透過施加三種不同負載，研究 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 與高熵合金鍍膜之摩擦係數 (Coefficient of friction) 與摩擦損失的行為。研究結果顯示，在負載為 1 N 時，薄膜之摩擦係數約為 0.05-1.00，而 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 則在 0.30-0.35。此外，當施加 3 N 進行滑動測試時，在薄膜表面沒有明顯的磨損痕跡，而在 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 上就出現清晰的磨損痕跡。由此可見高熵合金薄膜優秀的硬度與彈性有助於提高基板材料之耐磨性，對於 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 此類生醫用植入材料，能有效地降低磨損提升其植入時間。濺鍍製程提供快速冷卻的環境，相當適合高熵合金薄膜生長，但濺鍍製備的薄膜厚度遠低於前面提及的沉積方法。雖然如此，濺鍍仍可以透過製程參數的調整以達到薄膜成份的控制，且濺鍍之薄膜性質只會受成份影響，相同成份的薄膜不會因製程參數而有大幅的影響，因此濺鍍製程仍非常適合高熵合金薄膜的製備，以下將針對濺鍍之原理進行說明。

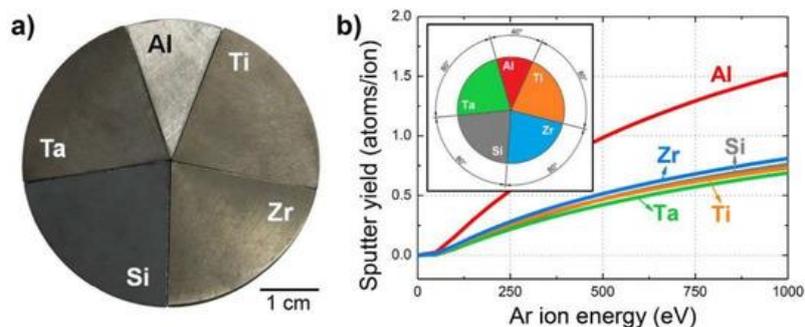


圖 2-9 馬賽克靶材與各元素在不同氬離子能量之濺鍍率。Al 的濺鍍率相較其他元素高許多，因此 Al 在靶材上所佔之面積最小[58]。

## 2.3 真空濺鍍鍍膜沉積原理

沉積薄膜的方法有非常多種，但對於高熵合金這種多成份系統來說，濺鍍是一種相較簡單且快速的薄膜沉積方法。如前面所述，濺鍍沉積是一種由高能離子撞擊靶材表面，將高能離子的動能透過碰撞轉移給靶材的原子，使其離開靶材後，沉積至基板形成薄膜的物理沉積方法。只要有相應的靶材即可製備相應的薄膜，不管高熵合金系統有多麼複雜、主成份元素有幾種，針對不同情況去設計合金靶材即可透過共濺鍍沉積出來，且薄膜的均勻度與品質皆很優良，材料比例的控制也非常容易。

### 2.3.1 薄膜生長原理

薄膜的形成涉及許多步驟，如圖 2-10 所示，在材料原子接觸到基板時，將發生吸附 (Absorption)、擴散 (Diffusion)、成核 (Nucleation) 與成長 (Grow) 四個階段。首先帶有能量的原子入射至基板，與表面原子能量交換後，被吸附於基板。此時入射原子失去了表面垂直方向的動能，只剩平行表面方向之動能進行擴散。在遇到其他擴散的原子後相互碰撞原子對或小原子團，當原子團聚集成一定大小後便稱為核島 (Island)。上述即為形成薄膜初步過程，接著每個核島會繼續聚集其他擴散原子或是直接與入射原子結合並不斷成長，逐漸覆蓋基板形成初步的薄膜，此過程稱為縫道填補 (Filling of channels)。最後便是薄膜成長 (Film growth) 的過程，在這期間依舊不斷發生入射原子與薄膜間的吸附與擴散。

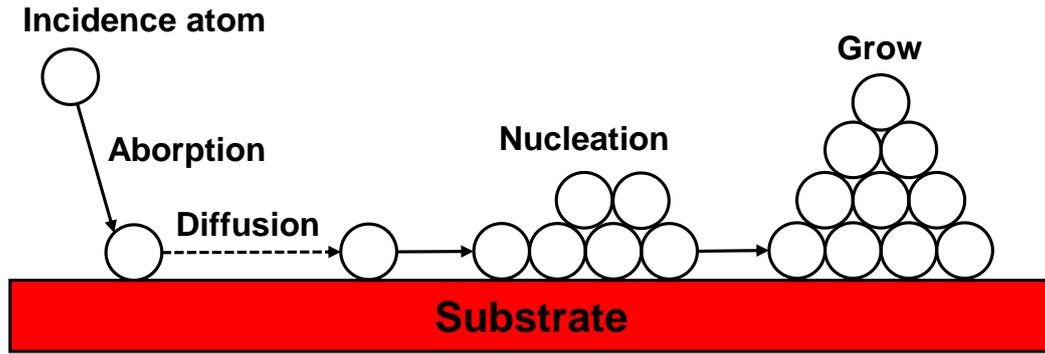


圖 2-10 入射原子接觸基板後成核行為。其分為吸附、擴散、成核及成長。

### 2.3.2 電漿原理

濺鍍薄膜的原理源自於電漿的形成，電漿被稱作物質的第四態，由原子（中性粒子）、陽離子、陰離子與電子組成。由於其正電荷與負電荷數量約略相等，因此整體呈現電中性。電漿具有極高的活性，相當於物質處於非常高溫度時的活性，其內部透過電子與粒子撞擊產生許多化學反應，根據反應電子的能量可以大致分為粒子的解離 (Dissociation) 與激發 (Excitation)。其主要反應過程如表 2-1 所示，其中 A 表示為電漿中粒子，其他反應還包括電荷轉移 (Charge transformation)、再結合 (Recombination) 等。電漿中的電子主要有兩種產生方式，離子撞擊電極後產生的二次電子，與粒子在解離後產生的電子。高壓直流電場使帶電粒子受電場影響，而加速往與本身不同極性之電極衝撞，因此產生的電子多以前者為主。高頻震盪的射頻電漿藉由極高的頻率（多為 13.56 MHz）震盪，使兩電極之間的粒子不斷震盪後解離產生離子與電子，其產生的電子多以後者為主。而當電子撞擊到處於激發態 (Excite state) 的粒子，電子釋放能量產生電子躍遷重回穩定態時，此能量會以光的形式呈現，此即為輝光放電 (Glow discharge)。

表 2-1 電漿內部電子與粒子撞擊產生之主要反應。

主要反應	反應過程
解離 (Dissociation)	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
激發 (Excitation)	$e^- + A \rightarrow A^* + 2e^-$

### 2.3.3 輝光放電

輝光放電是電漿發光的原因，其內部組成區域如圖 2-11 所示。由阿斯頓暗區 (Aston dark space)、陰極輝光區 (Cathode glow)、陰極暗區 (Cathode dark space)、負離子輝光區 (Negative glow)、法拉第暗區 (Faraday dark space)、正態柱列區 (Positive column)、陽極輝光 (Anode glow) 及陽極暗區 (Anode dark space) 8 個區域組成。電子在剛離開陰極的時候，沒有足夠的能量激發原子，形成薄薄的一層阿斯頓暗區。接著當電子獲得足夠的能量激發原子之後，被激發的原子迅速落回基態，並發出特定波長的光形成陰極輝光區。當電子擁有的能量過多時，更容易發生電離反應，此時被分離的兩粒子不會馬上重組，反而導致產生更多的電子與離子形成陰極暗區，也是內部產生最大壓降之區域。在電子與離子的數量達到一定程度後，電子的能量減少，使兩者更容易重新結合便形成了負離子輝光區。而當電子能量持續減少，負離子輝光區也逐漸變暗直至形成法拉第暗區。氣體離子在陰極暗區建立的電場中向陰極加速並撞擊其表面產生二次電子，以維持靶材濺鍍所需之粒子。

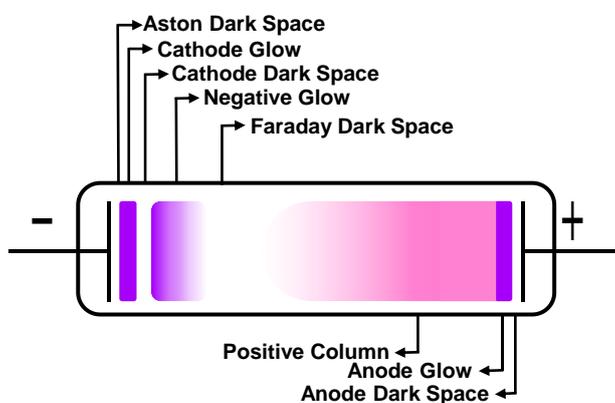


圖 2-11 輝光放電的組成區域。

### 2.3.4 濺鍍形式

根據應用方向的不同，除了上述提及不同電源供應器的直流濺鍍 (DC sputtering)、射頻濺鍍 (RF sputtering) 之外，還有反應式濺鍍 (Reactive sputtering) 與磁控濺鍍 (Magnetron sputtering)，分別可以用在不同材料、領域及提升濺鍍效果。

#### 2.5.4.1 直流濺鍍

直流濺鍍利用直流電源供應器為靶材與基板間提供高壓直流電場，一般而言負極連接著靶材，正極則是連接基板。直流濺鍍透過電漿中的氣體離子受高壓電場強力吸引，高速撞擊靶材進行濺鍍。此時若靶材為非導體的話，氣體離子無法與電子中和，反而聚集於靶材上。隨著正離子的累積，靶材表面將產生很大的靜電場排斥受高壓電場加速的正離子導致濺鍍中斷，因此直流濺鍍的靶材必須是導體，以中和正離子的電荷使靶材表面不會產生電荷累積。

#### 2.5.4.2 射頻濺鍍

射頻濺鍍不同於直流濺鍍，其施加一交流電於靶材，負半周與直流濺鍍相同吸引正離子撞擊靶材，而正半周則吸引電漿中的電子至靶材表面中和負半周累積於靶材表面的正離子，如此便能解決正離子累積於靶材表面的問題。這樣的特性使射頻濺鍍能應用的範圍更廣，其靶材不僅限於直流濺鍍的導體材料，甚至可以是非導體的金屬化合物 (如 ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiN 等)或是半導體材料 (Si, Ge, SiC, GaN 等)。但若施加於靶材上的交流電其頻率不夠高的話，由於電子質量遠小於正離子質量，因此在正半周的時候會吸引較多的電子至靶材表面，導致靶材表面產生一負偏壓，造成電漿不穩定影響濺鍍品質，所以射頻濺鍍的交流電頻率通常為高頻率的 13.56 MHz。此外，交流電的影響也會導致濺鍍效率降低，在相同功率及濺鍍時間下，直流濺鍍的效率約為射頻濺鍍的 1.75 倍。

#### 2.5.4.3 磁控濺鍍

在濺鍍系統中，透過磁控濺鍍槍 (Magnetron gun)於靶材附近產生的磁場，捕捉電子並使電子隨著磁場移動，增加電子碰撞氣體分子的機會以產生更多的氣體離子，濺鍍效率也能獲得大幅提升。射頻濺鍍因交流電的特性，其濺鍍率 (Sputtering yield)本身相較直流濺鍍低，因此可以透過磁控濺鍍槍提升射頻濺鍍的濺鍍率。

#### 2.5.4.4 反應式濺鍍

一般濺鍍製程都會通入惰性氣體當作工作氣體以產生氣體離子，而反應式濺鍍結合化學反應，在濺鍍過程中通入能與薄膜材料的氣體，以反應合成鍍膜，最常見的反應式濺鍍如合成氧化物或氮化物的薄膜[60]。

#### 2.3.5 濺鍍率的影響因素

濺鍍率是每顆受電場影響的高速正離子撞擊到靶材產生動能轉移時，使原子脫離靶材的平均數目。濺鍍率受許多因素影響，如每顆撞擊靶材之正離子的能量(即電供輸入之功率)、工作氣體(入射正離子)的種類，如 Ne、Ar、Ke 等，其濺鍍率會隨著原子序增加，主要因為原子序越大，其半徑也越大，所能攜帶的能量也就更多。此外，正離子的入射角度會影響其能量是否能有效傳遞給靶材的表面原子，其入射角度在  $55^\circ$  到  $80^\circ$  之間時擁有最大效率[61]。除此之外隨著高速離子的轟擊，靶材上會有一定程度的熱累積，此時靶材表面的原子會受溫度影響導致濺鍍率上升，而靶材種類也會造成濺鍍率的差異，其濺鍍率會隨著 d 軌域的電子數增加[62]。除了上述原因會影響濺鍍率，濺鍍時的工作壓力也會影響濺鍍率。一般濺鍍時的工作壓力設定在  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  torr，此時能產生最佳的電漿濃度進行濺鍍。如果壓力過高，會造成平均自由路徑過小，產生大量碰撞失去能量，反之則平均自由路徑過大不容易產生碰撞，兩種情況皆會導致降低電漿濃度，以至於降低濺鍍率。

#### 2.3.6 多靶材共濺鍍之影響

上述說明影響濺鍍率的因素僅限於單一靶材進行濺鍍的情況，多個靶材同時進行共濺鍍製程時，靶材間不同的入射角度以及與基板的距離都會影響到薄膜的均勻性。Guo 等人透過數值模擬計算出三靶材磁控共濺鍍系統之薄膜均勻度，並且實驗結果也與其計算結果相吻合[63]。Guo 等人在相同的濺鍍電壓、氬氣壓力及濺鍍時間，以三個銅靶濺鍍於矽基板上，並且針對靶材與基板間的角度以及距

離對鍍膜均勻性進行探討。其研究結果如圖 2-12 所示，在靶材與基板間呈 35° 距離 70 mm 時能得到均勻度最佳的薄膜。

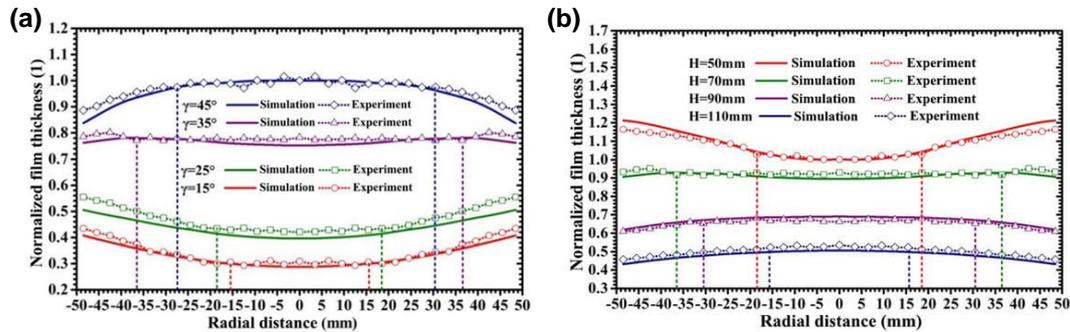


圖 2-12 靶材與基板間不同角度與距離濺鍍後的厚度分布。(a)靶材與基板間相距 70 mm 從 15° 至 45° 之濺鍍結果，(b)靶材與基板固定 35° 從 50 mm 至 110 mm 之濺鍍結果。

### 2.3.7 薄膜與基板間的附著力

薄膜必須沉積於基板表面，而薄膜性質又會受到兩者之間的附著力影響，因此薄膜與基板之間的附著力是決定薄膜品質的其中一個因素。影響薄膜與基板間附著力的主要因素在於薄膜與基板的晶格常數或晶格間距不同，這會使薄膜與基板的介面產生缺陷，導致後續處理可能造成不可預期的破裂。因此可以透過基板的選擇解決問題，當基板無法選擇時，可以在基板與目標薄膜間沉積約數十奈米的黏著層，增加薄膜與基板的附著力。可以用作黏著層的材料有 Cr、Ti、V、Zr，但常用的是 Cr 與 Ti，V 與 Zr 的成本相對較高較少使用。除了薄膜與基板間的晶格差異，基板表面的潔淨程度也是影響附著力的重要因素。在濺鍍過程若有任何粒子殘留在基板表面，對後續的處理過程都可能會造成影響使鍍膜破裂等等，因此在濺鍍前，基板的清潔也很重要。此外，為了減少濺鍍實的污染，須把腔體內的壓力值降至  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  torr，盡量排除其他氣體後再通入工作氣體，確保濺鍍時不會有其他氣體參與濺鍍影響薄膜成份。

### 第三章 實驗步驟

本研究為探討三靶共濺鍍系統所製備之高熵熱電薄膜-AgMnGeSbTe<sub>x</sub>，透過調整 Te 靶的功率製備四種不同成份的薄膜 (x = 1、2、3、4)，由於濺鍍得到的薄膜為非晶薄膜，後續經過快速熱處理製程 (Rapid thermal process) 後，探討其成份對微結構還有熱電特性之影響。實驗所需材料如表 3-1，流程如圖 3-1 所示，為了避免濺鍍基板內部應力導致鍍膜在後續製程上產生不可預期的破裂，需先將載玻片以高溫爐進行退火 (圖 3-1 (A))。接著用食人魚洗液 (Piranha solution) 以 200°C 清洗載玻片表面 (食人魚洗液是由 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3 : 1 配製而成)，之後分別浸入三盆去離子水 (DI water) 將載玻片上的食人魚洗液去除。接著以空氣槍吹乾載玻片上的水分 (圖 3-1 (B))，最後放到加熱板 (Hot plate) 以 120°C 烤 10 mins，將載玻片上殘餘的水分烤乾 (圖 3-1 (C))。烤乾的目的是為了確保玻璃表面沒有殘留任何水分子，如果有任何殘餘的水分子，在後續的退火製程中水分子會聚集使度膜產生圓形的破裂如圖 3-2 所示。完成之後將載玻片放入濺鍍系統的真空腔體 (Chamber) 中抽至 5 x 10<sup>-6</sup> torr，接著導入氬氣作為工作氣體，而腔體內部工作壓力設定在 10 mtorr。濺鍍出來的薄膜經過快速熱處理製程可以得到具結晶的薄膜，隨後根據分析儀器所需的樣本大小以鑽石刀進行切割，進行成份、厚度、XRD 以及熱電性質等分析。

表 3-1 合金靶材之成份比例。

靶材 (target)	成份 (wt%)	尺寸 (Diameter, Thickness)
Ag/Sb	(60.1%/39.9%)99.9%	(3", 3mm)
Mn/Ge	(44.5%/55.5%)99.9%	(3", 3mm)
Te	99.99%	(3", 6mm)



圖 3-1 薄膜製備流程圖。薄膜的製備包含(A)玻璃的退火、(B)清潔及(C)烘烤，(D)主要的濺鍍，接著進行(E)熱處理最後則是(F)各性質量測。



圖 3-2 殘餘水分子於退火後造成的圓形破裂。

## 3.1 實驗設備

### 3.1.1 濺鍍系統 (Sputtering system)

本研究利用三靶磁控共濺鍍系統 (Triple-gun magnetron co-sputtering system) 進行三種靶材 (AgSb/MnGe/Te) 之共濺鍍於載玻片上，濺鍍系統裝置示意圖如圖 3-3、圖 3-4 所示。該系統採用機械幫浦 (Mechanical pump) 及渦輪分子真空幫浦 (Turbo

molecular pumps), 可將真空腔體抽至  $5 \times 10^{-6}$  torr。三個濺鍍槍分別對應三個電源供應器，兩塊合金靶材 (AgSb/MnGe) 使用直流電源供應器、Te 靶則是使用射頻電源供應器。載玻片放置於可旋轉之圓形載台上，其下另外設有石英燈管和熱電偶溫度計 (Thermal couple thermometer)，可在特定製程上加熱基板並以 PID (Proportional-integral-derivative) 控制器控溫，工作氣體則由質流量控制器 (Mass flow controller) 導入。而真空腔體內工作壓力，則透過自動控壓閥控制蝶型閥 (Butterfly valve) 的角度來調整抽氣效率，以穩定腔體之壓力，本實驗設定的氣體流量為 10 sccm，工作壓力為 10 mtorr，腔體內壓力由派朗尼真空計 (Pirani gauge) 及熱絲極離子真空計 (Hot filament ionization gauge) 進行測量，派朗尼真空計檢測壓力範圍約  $10^{-3}$  torr，負責低真空的測量，而熱絲極離子真空計負責  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  torr 屬於高真空範圍的測量。

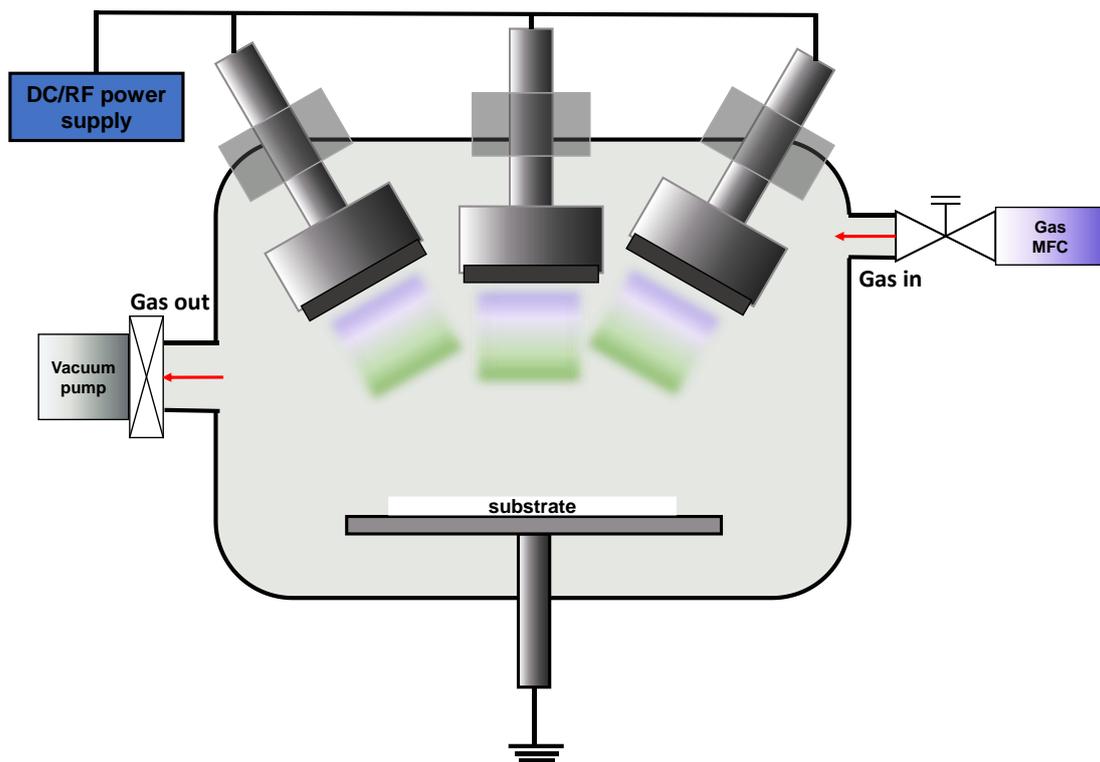


圖 3-3 濺鍍系統示意圖。

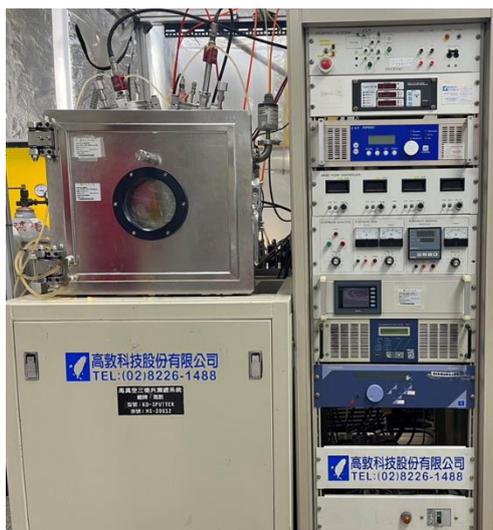


圖 3-4 濺鍍系統裝置圖。

### 3.1.2 快速熱處理製程 (Rapid thermal process)

本實驗使用校內快速熱處理系統 (FA04, Advanced System Technology Co., Ltd., Taiwan)進行熱處理，不同成份的高熵熱電薄膜在 500°C 的高溫下退火，使其內部重新結晶，並透過不同的熱處理時間，觀察其微結構與熱電性質之差異。快速熱處理製程裝置圖如圖 3-5，而鍍膜退火流程如圖 3-6，首先將待退火試片放入真空腔體中，以機械幫浦 (Mechanical pump)進行粗抽。接著利用渦輪幫浦 (Turbo pump)將腔體抽至  $9 \times 10^{-6}$  torr 後通入 10 sccm 的氮氣 (N<sub>2</sub>)，且工作壓力為 10 mtorr。待腔體內氣體穩定後開始進行熱處理，若沒有先通氮氣即馬上進行退火的話，陷在內部腔壁無法被渦輪幫浦抽走的空氣，會在升溫過程中被釋放出來，隨著溫度的升高與空氣的釋放，薄膜表面很容易就會與被釋放的空氣反應氧化。因此再升溫前要確保通入氮氣，使殘餘的空氣不易與薄膜反應。即便升溫過程有氣體釋放出來，在充滿氮氣的環境下也不會因此氧化。此系統以石英燈管加熱，其加熱速率非常快速，若基板與薄膜的熱膨脹係數不匹配的話，有可能會導致薄膜破裂。因此實驗過程以 5 K/s 的升溫速率階段性升溫，在每個階段進行穩溫，使溫度不會在短時間劇烈變化，等熱處理結束關閉加熱，以腔體內循環之氮氣冷卻試片，當溫度降至 50°C 時破腔。



圖 3-5 快速熱處理系統裝置圖。

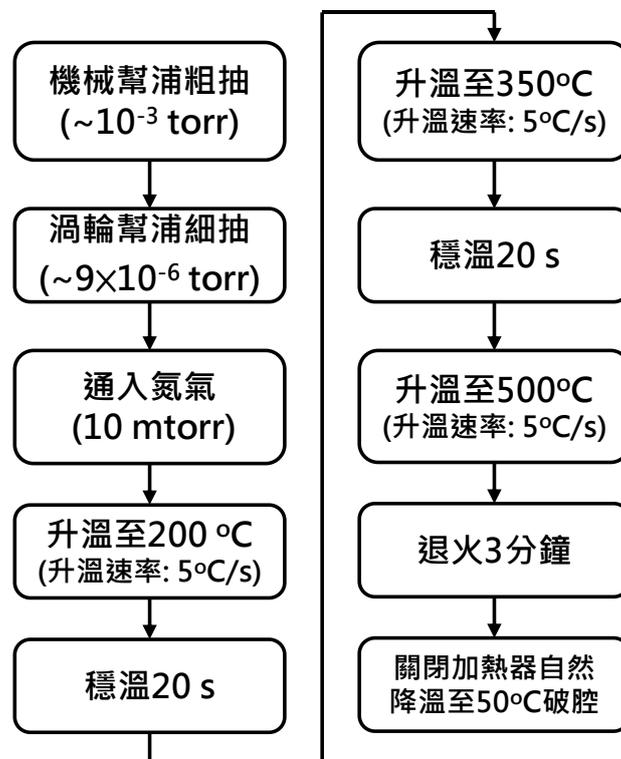


圖 3-6 鍍膜退火流程圖。將腔體抽至高真空後通入氮氣，使氮氣分壓提高，降低腔體中水分子與氧分子反應的機會。接著以 5 °C/s 進行階梯式升溫後退火，最後自然降溫至 50°C破腔。

## 3.2 實驗分析儀器

### 3.2.1 DSC 熱分析

本研究為了探討  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 結構隨著溫度使否產生變化，因此利用差示掃描熱量計 (Differential scanning calorimetry, DSC) 進行熱分析。本研究使用國立成功大學化工系之 DSC (DSC 6000, Perkinelmer, USA)，進行材料熱分析，實驗過程通入氮氣 19.8 ml/min 避免材料氧化，並以 10 K/min 加熱至 300°C 後恆溫 4 分鐘。測量腔體內熱流量的變化，以判斷由材料相變化引起的吸、放熱反應。DSC 的原理如下，通入固定熱流量以測量待測物與參考樣品之間隨溫度產生的熱量差異，而這些差異由材料的相變化 (如熔化、結晶等)。DSC 的裝置圖如圖 3-7 所示，將鍍有薄膜之玻璃裁切至腔體大小，而參考樣品為相同大小之空白玻璃。



圖 3-7 DSC 熱分析裝置圖。

### 3.2.2 SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 元素分析

本研究為了觀察鍍膜表面及鍍膜厚度，利用掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) 拍攝鍍膜表面及橫截面形貌。本研究使用本校材光系高解析熱場發射電子顯微鏡 (Gemini 450, Zeiss, Germany) 進行拍攝，拍攝之電子加速電壓為 10 kV，觀測倍率為四萬。本研究為了確認鍍膜成份是否符合設計比例，同時利用電子顯微鏡附加之能量分散質譜儀 (Energy dispersive spectrometry, EDS)，進行鍍膜之成份分析。本研究所使用本校環工系環境掃描式電子顯微鏡 (Quanta 200 ESEM, FEI, USA)，分析之電子加速電壓為 20 kV。SEM 的原理為透過入射電子束與材料表面作用，擷取不同訊號可以獲得不同訊息，二次電子可以得知薄膜表面的形貌、由材料折射出的特徵 X 光可以定性、半定量得知材料內部成份及比例。

### 3.2.3 XRD 繞射分析

本研究為了探討 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 鍍膜於不同退火情況下之結晶特性，及不同 Te 含量 AgMnGeSbTe<sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4,) 鍍膜之結晶型態，因此利用 X 光繞射儀進行結晶結構分析。本研究使用之 X 光繞射儀為本校材光系之低掠角 X 光繞射儀 (D8 Discover, Bruker, Germany)，實驗中以銅靶作為 X 光光源，其波長為 1.506 Å，並以線掃描的形式進行繞射分析，X 光入射角為 1°，分析時每轉動 0.1° 掃描 3 秒，其掃描角度範圍從 20°-80°，繞射結果透過資料庫數據及文獻資料進行比對分析。此外，因實驗所使用之基板為載玻片，所以在 35° 之前會有玻璃非晶結構的訊號。

### 3.2.4 EBSD 背向散射電子繞射分析

本研究為了深入探討 AgMnGeSbTe<sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4,) 薄膜之結晶特性，因此利用 SEM 附加之背向散射電子繞射技術 (Electron back scatter diffraction, EBSD)，進行結晶形貌分析。本研究所使用之背向散射電子繞射分析為本校材光系之高解析熱場發射電子顯微鏡 (Supra 55, Zeiss, Germany)，掃描條件之電子加速電壓為 15 kV，觀測倍率為兩萬五千，掃描範圍為 3 μm × 3 μm 之方格，晶粒分析之點距 (Step size) 為 0.2 μm，掃描擬合之結果圖透過 MATLAB<sup>®</sup> 之 MTEX 套件進行晶界分析。一般而言，SEM 之入射電子與材料表面的作用時，除了材料產生之二次電子與特徵 X 光外，還有入射電子產生之背向散射電子 (Back scattered electron)。背向散射電子是入射電子束擊中原子核散射出來的電子，因此原子序越大越容易產生背向散射電子。EBSD 則是在入射電子束以 70 度的攻角轟擊樣本時，電子亦會經過晶體結構繞射而產生繞射紋，該繞射紋由日本菊池正士於 1928 年提出，因此亦稱作菊池線 (Kikuchi lines)。EBSD 分析可藉由菊池線進行材料之相鑑定、解析晶粒方向以及晶粒尺寸大小等資訊。本實驗透過 EBSD 分析進行薄膜結晶型態之圖譜分析 (Mapping)，以得知晶粒大小與晶粒方向，而 EBSD 在進行圖譜分析時，需要以確定的結構去讓電腦擬合菊池線的走向，但本研究材料近 1、2 年才被發展出來，電

腦內的資料庫尚無材料的資訊，而  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  與  $\text{NaCl}$  結構除了晶格常數外其餘如晶體的空間群 (Space group) 與晶體系統 (Crystal system) 非常相近，因此本實驗在進行圖譜分析時以  $\text{NaCl}$  的資料進行擬合。

### 3.2.5 熱電性質分析

#### 3.2.5.1 電性測量

本研究為了瞭解  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 薄膜之電性，因此透過四點探針 (Four-point probe) 測量薄膜電導率，本研究使用實驗室之四點探針測量系統 (LRS4-TG, Keith Link Technology, Taiwan) 進行後續量測。四點探針可用於精準量測二維樣品的電阻值，其裝置圖與基本原理如圖 3-8。四隻探針之間格為相同距離，透過對外側兩探針施加固定電流，並以中間兩探針測量相對電壓，計算出電阻值。最後於軟體中輸入薄膜厚度 ( $1.5 \mu\text{m}$ ) 以及尺寸大小 ( $3 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ )，計算其片電阻 (Sheet resistance)、體電阻率 (Volume resistivity) 及電導率 (Electrical conductivity)。

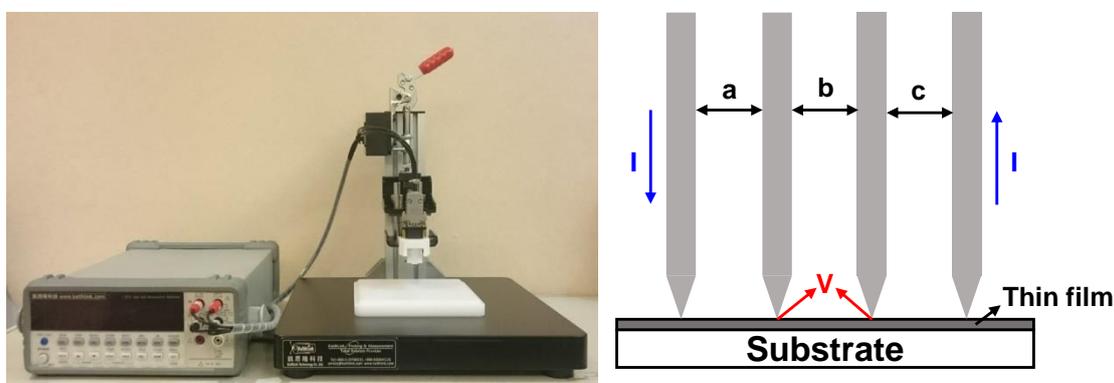


圖 3-8 四點探針裝置及原理示意圖。

#### 3.2.5.2 席貝克係數測量

為了瞭解  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 薄膜的席貝克係數，本研究自行架設一席貝克係數測量系統，其架構示意圖如圖 3-9。本實驗將布滿加熱帶走線之加熱片固定於銅板上，由電源供應器提供直流  $12 \text{ V}$  的電壓進行加熱，透過 K type 熱電偶 (Thermal couple) 測量熱端溫度回饋給 PID 控制器進行溫度控制。實驗首先在薄膜

的兩端貼上銅膠帶作為電表量測的電極，接著將一端與熱電偶固定於加熱板上，另一端在連接另一熱電偶進行冷端之溫度量測，即可獲得薄膜兩端之溫度差。最後使用桌上型數位電表 (34410A, Agilent Technologies, USA)與電腦量測熱電材料產生的微小電壓，待PID 控制器顯示之實際溫度穩定後每 10°C測量 1 分鐘，測量至 80 度，最後將測得的電壓除以兩端溫差，以計算薄膜於不同溫度下之席貝克係數。

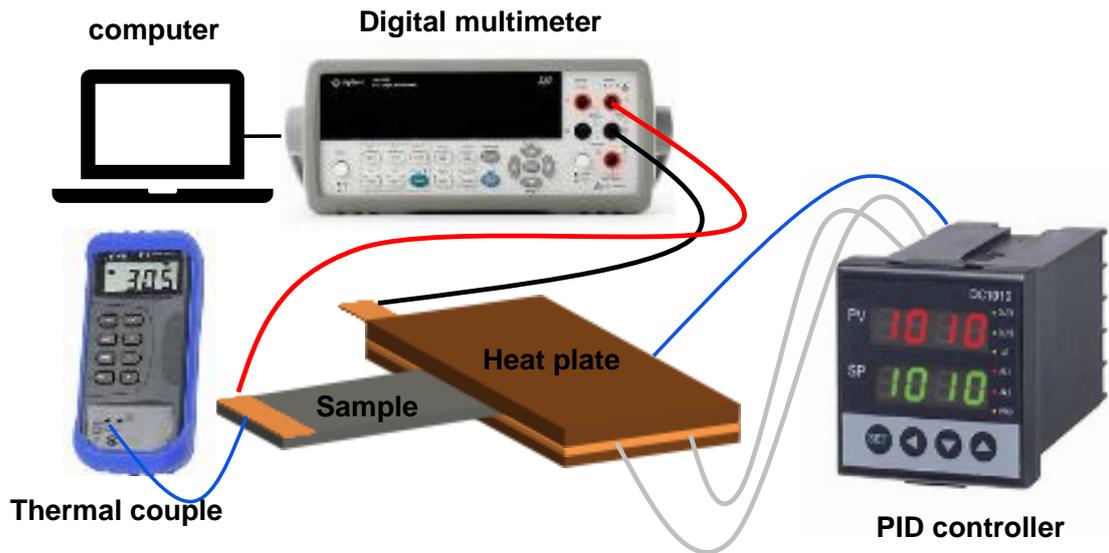


圖 3-9 席貝克係數量測系統架構圖。

## 第四章 實驗結果與討論

本研究以共濺鍍製程製備  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  薄膜，並且針對不同比例的 Te ( $x=1, 2, 3, 4$ )加以研究。首先查詢資料得知 Ag, Mn, Ge, Sb 各元素之濺鍍率，以濺鍍率設計兩塊合金靶材，將濺鍍率相近的材料設計為合金靶，分別是 AgSb 和 MnGe。其成份比例如表 3-1 顯示，接著利用表面粗度儀 (SJ-400, Mitutoyo, Japan)初步測量各靶材之濺鍍率，其中量測長度為 1.21 mm，量測速度為 0.10 mm/s。得到各靶材之濺鍍率之後接下來進行三靶材共濺鍍製程。在共濺鍍的製程上，各靶材的濺鍍情況，會受其他靶材濺鍍所需的電壓而相互影響，原子序較高的原子質量與尺寸較大，更容易產生碰撞取代原子序較低的原子，從而影響鍍膜成份，所以設計好各靶材之濺鍍參數後，尚須進行濺鍍功率之微調以達到理想的成份。

首先將三塊靶材以固定功率與時間在貼有耐熱膠帶的載玻片上進行共濺鍍製程，濺鍍結束後將耐熱膠帶撕下即可透過表面粗度儀測量薄膜的厚度，求得各靶材之濺鍍率，如圖 4-1 所示。橫坐標分別為三塊靶材，縱座標為每瓦每分鐘的濺鍍率，每種靶材取 7 片試片，每片試片測量 3 個點，平均後得出 MnGe, AgSb 與 Te 三塊靶材在 DC 直流之濺鍍系統下，以 100 W 之功率濺鍍 30 分鐘所得到的厚度分別為 0.36  $\mu\text{m}$ , 1.04  $\mu\text{m}$  及 2.27  $\mu\text{m}$ ，計算求得濺鍍率為 0.12 nm/(W•min), 0.35 nm/(W•min) 及 0.76 nm/(W•min)。需要注意的是後續進行實驗時，Te 靶是使用射頻電源供應器進行濺鍍，而直流濺鍍的濺鍍效率比射頻濺鍍的濺鍍效率高 1.75 倍，因此計算與設計實驗參數時須將此考慮進去。此外，以共濺鍍製程而言，三個靶材的濺鍍時間必須相同，若時間不同會導致薄膜產生分層，使後續測量不準確。因此以各靶材之濺鍍功率調整薄膜成份，濺鍍時間則是控制薄膜成長之厚度，透過每塊靶材之濺鍍率所計算之功率如表 4-1。初步靶材濺鍍率的膜厚測量是在實驗室以表面粗度儀進行，後續皆是用掃描式電子顯微鏡進行膜厚測量。

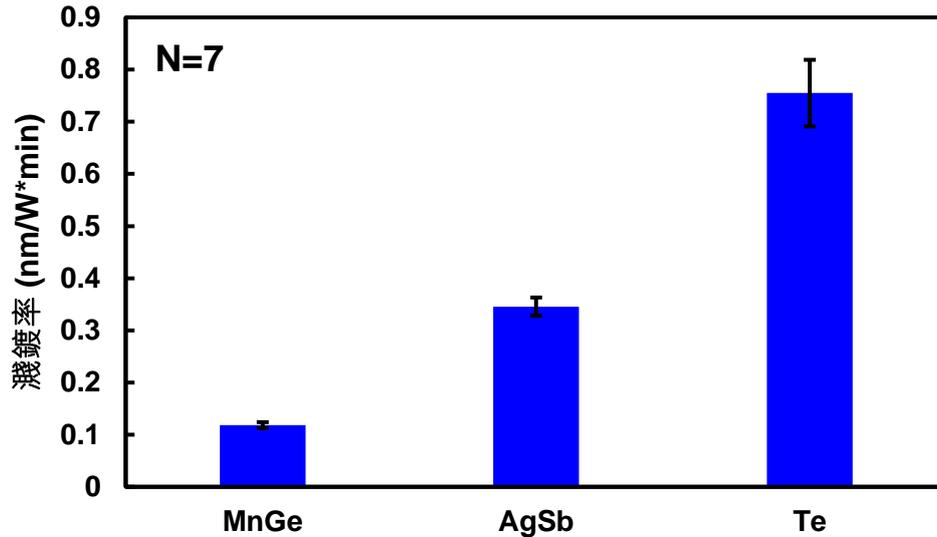


圖 4-1 MnGe/AgSb/Te 三塊靶材之濺鍍率。每塊靶材以直流 100 W 濺鍍 30 分鐘。

表 4-1 以靶材濺鍍率計算 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 各靶材所需之功率。

Target	Power
AgSb (DC)	50 W
MnGe (DC)	150 W
Te (RF)	90 W

#### 4.1 鍍膜表面顯微結構及成份分析

本研究針對不同 Te 的含量對材料微結構與熱電性質之影響進行探討，因此，需要利用 EDS 進行薄膜的成份分析。首先透過上述計算結果進行濺鍍，其成份分析結果如表 4-2 所示，相比預期成份-AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 結果較接近 Ag<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>Ge<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>Te<sub>10</sub>，如上述結果可以看出各靶材間相互影響會導致顯著的成份差異，以此為根據進行靶材間功率的調整。調整後的濺鍍功率與薄膜成份分析如表 4-3、表 4-4 所示，需要注意的是 Te 本身是非金屬，因此以 RF 電源供應器進行濺鍍較佳。此外，Te 的熔點較低，在濺鍍時若功率過高而產生積熱，會影響電漿型態造成不均勻的濺鍍，甚至可能發生靶材直接熔化的情形。本研究調整薄膜成份時，Te 靶在射頻 150 W 時已有電漿不穩定的情況產生，超過 200 W 時 Te 靶會直接熔化，導致靶材損毀，因此本研究 Te 靶之濺鍍參數最高為 120 W，並透過其他靶材之功率調整成份。

表 4-2 以計算結果進行濺鍍後成份分析結果。

Element	Atomic %
Ag	11.7
Mn	19.54
Ge	21.6
Sb	7.7
Te	39.46

表 4-3 AgSb、MnGe、Te 三塊靶材濺鍍 AgMnGeSbTe<sub>x</sub> 個別所需之功率。

Composition	AgSb (DC)	MnGe (DC)	Te (RF)
Te <sub>1</sub>	60 W	90 W	60 W
Te <sub>2</sub>	50 W	80 W	70 W
Te <sub>3</sub>	50 W	80 W	100 W
Te <sub>4</sub>	45 W	75 W	120 W

表 4-4 AgMnGeSbTe<sub>x</sub> (x=1, 2, 3, 4)之元素成份分析 (單位： at%)。

Composition	Ag	Mn	Ge	Sb	Te
Te <sub>1</sub>	23.22%	14.93%	19.22%	19.48%	23.15%
Te <sub>2</sub>	20.64%	15.85%	15.41%	15.68%	32.42%
Te <sub>3</sub>	18.92%	11.57%	12.78%	12.66%	44.06%
Te <sub>4</sub>	14.36%	11.52%	12.69%	10.00%	51.44%

接著利用 SEM 得知鍍膜橫截面的情況，如圖 4-2 所示，鍍膜膜厚約為 1.4 μm，而鍍膜表面形貌可從圖 4-3 看出尚未有結晶產生，還是由晶核慢慢聚集形成的模樣。對照 XRD 的結果發現此時鍍膜與金屬玻璃 (Metallic glass, MG) 的表現相似，同為非晶結構。而經過退火的鍍膜，如圖 4-4，可以很明顯看到結晶形成，且其晶粒大小約為數 10 nm 至 100 nm 左右。

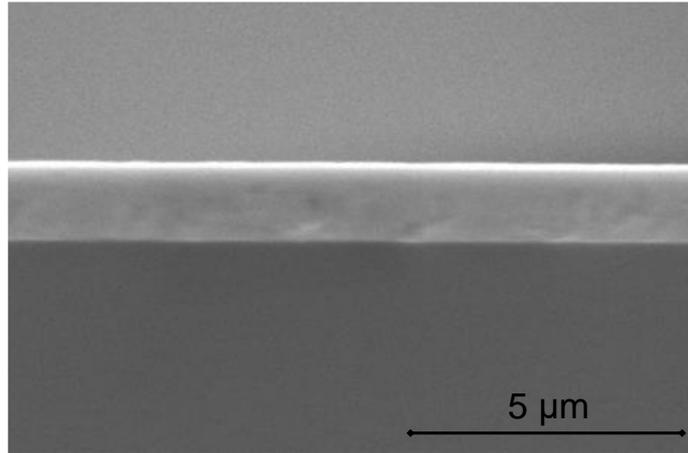


圖 4-2 鍍膜橫截面顯微影像。透過比例尺計算膜厚約為 1.4 μm。

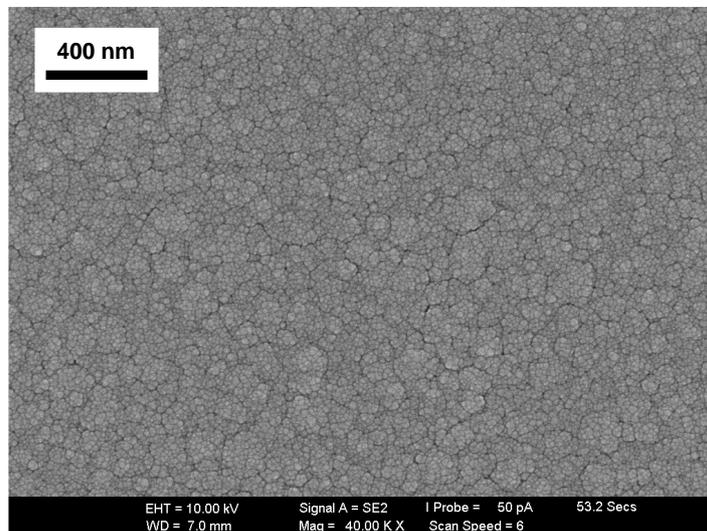


圖 4-3 鍍膜表面顯微影像。表面尚未有結晶出現，可以看出一顆一顆的晶核。

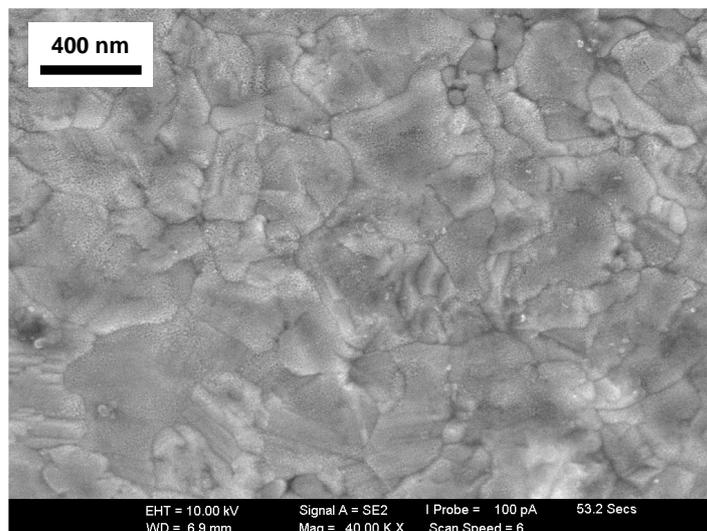


圖 4-4 退火後鍍膜表面顯微影像。表面已有明顯的結晶，晶粒大小約為 150 nm。

## 4.2 DSC 熱分析

根據 XRD 分析不同退火溫度的結果，在退火溫度為 350°C 時，即有很明顯的繞射峰，即便降低至 200°C，相較於剛濺鍍完成的薄膜也有很微弱的訊號出現。因此，本研究將不同成份的薄膜送至較低溫的 DSC 熱分析，其熱分析最高溫度為 300°C。DSC 熱分析結果如圖 4-5 所示，橫坐標為溫度，縱座標為腔體內熱流量，結果表明所有成份的薄膜在低溫的情況皆有吸、放熱反應產生。但其中只有  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  是放熱反應，這表示剛濺鍍出來的  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  內部結構相當不穩定，因此不斷釋放熱量以結晶成穩定的狀態。換句話說，這成份具有混合負熱，在室溫情況下內部原子會擴散至穩定的位置，只是這個過程會需要相當長的時間來進行，透過外加能量也就是退火能加快這個過程的速率提早達到穩定的結晶態。

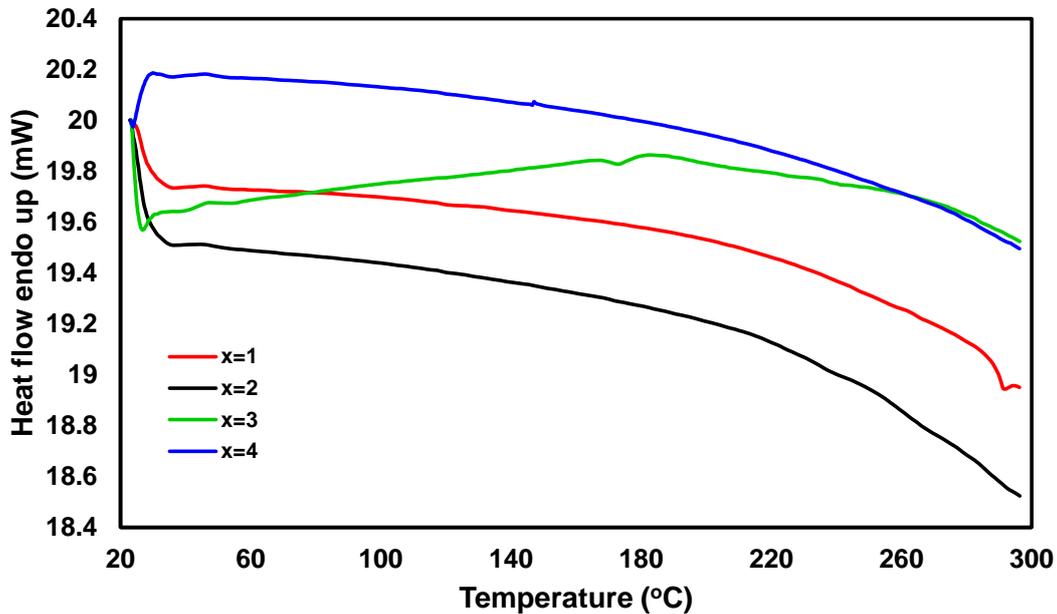


圖 4-5  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 之 DSC 熱分析結果。四種成份的材料在實驗開始即有吸、放熱反應。

## 4.3 XRD 繞射分析

### 4.3.1 不同退火溫度之影響

根據前面元素成份分析的結果，來設計與文獻中相同組成比例的濺鍍製程，將濺鍍完成的薄膜送至 XRD 分析，其橫坐標為產生繞射的角度 ( $2\theta$ )，縱座標為繞射的相對強度，結果如圖 4-6 所示。可以看出剛濺鍍完成的薄膜沒有任何明顯的繞射峰，表示薄膜目前是非晶結構，因此後續進行快速熱處理製程，進行快速退火。在進行快速退火之前，根據 DSC 的分析結果，可以發現材料在低溫時就有放熱反應，因此本研究先進行 338K, 50 hr 與 373K, 20 hr 的低溫長時間退火。從 XRD 分析結果可以看出，材料在 373K 的退火就有微弱的訊號出現，於 338K 其實也有微弱的訊號，但訊號的相對強度很弱，所以在圖裡較不明顯。雖然這兩個溫度顯示出的訊號仍然為非晶結構的判斷，但可以看出材料隨著溫度慢慢進行著有序排列，而根據低溫長時間退火的結果顯示，DSC 熱分析結果一開始的放熱反應可能就是在放出熱量結晶。依照文獻所述， $\text{AgMnGeSbTe}_4$  在 400-773K 時表現出最佳的熱電性能，因此本研究選擇之快速熱處理製程溫度分別為 473K、623K 及 773K 三個溫度進行退火 3.5 分鐘，並且於 773K 的分別進行退火 1、2、3、4 分鐘，觀察不同退火溫度、時間與材料微結構之關係。如圖 4-6 所示，退火溫度在 473K 時，已有繞射峰出現，表示材料內部已開始結晶，但溫度低結晶不完全，導致繞射峰沒有很明顯，甚至是接近非晶結構。而退火溫度升至 623K，其繞射峰的強度已有明顯的增加，但此時材料內部除了文獻中所提到的岩鹽結構繞射峰之外，其餘為  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  繞射峰。如前文所述，這是由於退火溫度不足導致無法完全形成陽離子隨機固溶之岩鹽結構，雖然文獻中有提到其析出相  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  可以為材料降低熱導率，但過多的析出相則會導致原本由岩鹽結構表現之熱電性質降低，且電性也會因為對稱的岩鹽結構減少而降低。因此 623K 並非最佳的退火條件，而當給足退火溫度(能量)提升至 773K，其微結構已完全成長成如文獻中所述岩鹽結構的繞射峰。

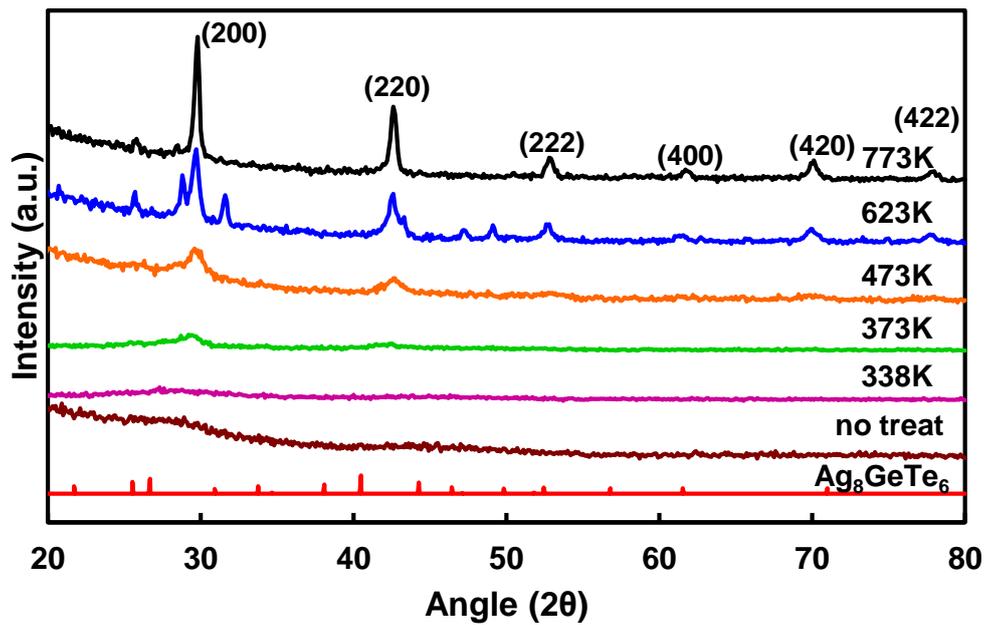


圖 4-6  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  不同退火溫度之 XRD 繞射圖。剛濺鍍完成的鍍膜沒有任何結晶訊號，隨著退火溫度的提升，繞射峰的訊號逐間明顯，在 773K 時有完整岩鹽結構的繞射峰訊號。

#### 4.3.2 不同退火時間之影響

接著針對退火時間進行優化，如圖 4-7 所示， $\text{AgMnGeTe}_4$  在 733K 下退火 1 分鐘也產生了與 623K 退火時同樣的情形，雖然退火溫度足夠了，但結晶尚未成長完全，因此仍可看到許多  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  的繞射峰。而在 733K 下退火 2 分鐘之結果與上面 623 K 退火 3.5 分鐘的很相似，皆產生了  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  的繞射峰，可以看出退火的溫度與時間是相互影響的。而退火 3 分鐘以上其繞射峰有些微寬化的現象產生，且訊號強度也沒有 3 分鐘強，這是成長較完全的結晶導致較嚴重的晶格扭曲，以至於強度減弱以及繞射峰寬化產生。而晶格扭曲能降低材料的熱導性，但晶粒的大小會隨著退火時間慢慢成長。此外，隨著時間增加， $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  的繞射峰也逐漸成長，因此本研究後續皆以 733K 退火 3 分鐘。

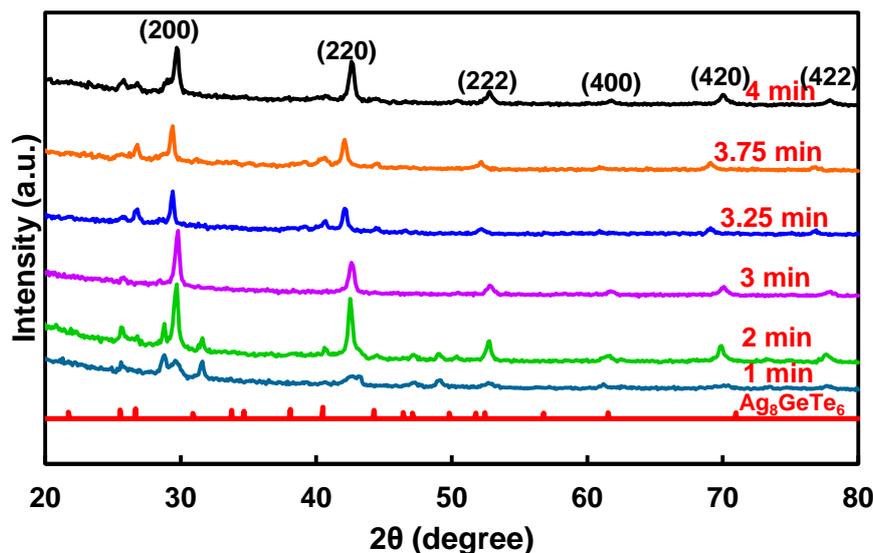


圖 4-7  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  於 773K 不同退火時間之 XRD 繞射圖。隨著退火時間的增加，結晶結構漸漸從介金屬相 ( $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ ) 轉變為岩鹽結構。

### 4.3.3 不同 Te 含量之影響

優化完退火條件後，本研究針對  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  薄膜進行 XRD 繞射分析，觀察 Te 含量對於薄膜之微結構的影響。不同 Te 含量的薄膜皆進行 733K 退火 3 分鐘，其 XRD 分析結果如圖 4-8 所示，隨著 Te 含量的下降，材料的結晶結構也隨之改變。當 Te 的含量約在 20 at% ( $x=1$ ) 與 32 at% ( $x=2$ ) 時，不足以支持材料形成陽離子隨機固溶的岩鹽結構，從繞射圖對照資料庫的數據可以看出其大多形成碲化銀 ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) 的結構。 $\text{Ag}_2\text{Te}$  一般以天然礦物-碲銀礦存在，同時也是一種具有潛力的熱電材料，過去有研究  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  (Hessite) 與  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  (Kurilite) 的熱電性能[64]，近年來也有文獻透過參雜 Pb、Cu 形成第二相或產生點缺陷以提高熱電性能[65, 66]，又或是加入 PbTe 合金化、加入  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  形成複合材料[67, 68]。而當 Te 的含量提升至 43 at% ( $x=3$ ) 與 50 at% ( $x=4$ ) 時，其 XRD 繞射圖與文獻中的繞射圖一致，進一步將這組繞射峰跟圖 4-9 中 NaCl 的繞射圖相比，可以確定薄膜有著與 NaCl 相似的結晶行為。實際比對兩者的繞射峰角度如表 4-5 所示，得知兩者產生繞射峰的角度都非常相近，而造成 1-2 度小偏差主要是由於兩者組成的元素不同，其晶格常數就會

有些微變化，根據布拉格定律 (Bragg's law):  $\lambda=2d_{hkl}\cdot\sin\theta$  (繞射階數通常取第一階， $\lambda$  是 X 光波長， $d_{hkl}$  為原子晶格內平面間距， $\theta$  則是 X 光與原子平面產生繞射的角度)，在 X 光光源都相同的情況下，繞射角度 ( $\theta$ )和原子晶格內平面間距( $d_{hkl}$ )呈負相關，而  $d_{hkl}=a_0/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$  ( $a_0$  為晶格常數， $h, k, l$  為密勒指數 (Miller index)用以確定晶體方向)，原子晶格內平面間距與晶格常數呈正相關， $\text{AgMnGeSbTe}_4$  中每種元素的原子半徑皆比 NaCl 大而導致晶格常數受到影響，導致繞射峰的角度產生些微的偏差。若  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  的結晶行為與 NaCl 完全一致，其產生繞射峰的晶格平面與 NaCl 相同，透過布拉格定律可以計算出  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  的晶格常數為 6.0068 Å，而此計算結果也與文獻中得到的晶格常數 5.99 Å 相近。

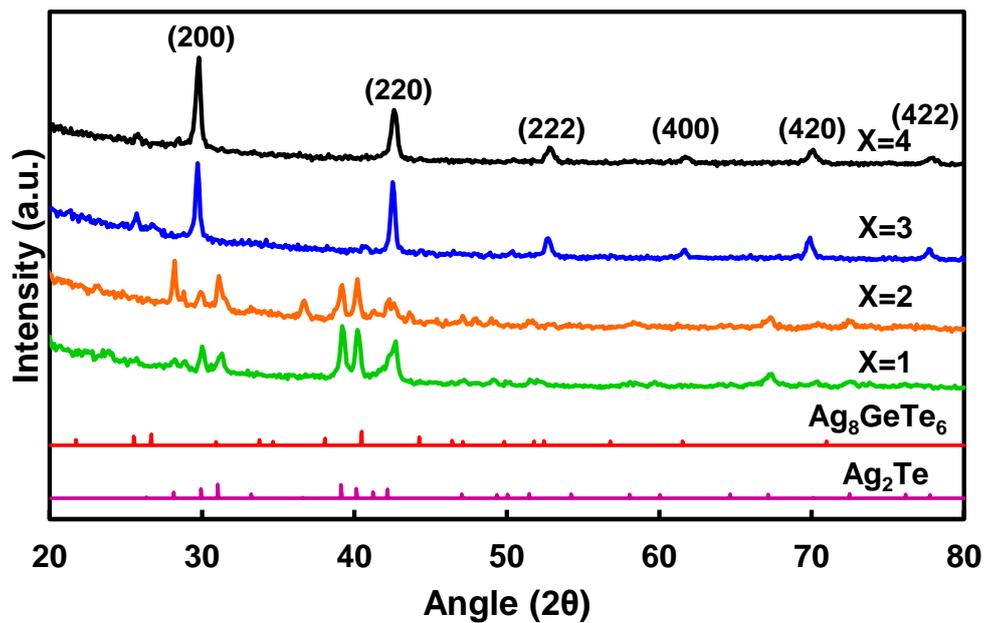


圖 4-8  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) XRD 繞射圖。材料的結晶結構在  $x=2$  與  $x=3$  間產生變化，在  $x=1, 2$  時以  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  結構為主，而  $x=3, 4$  時以岩鹽結構為主。

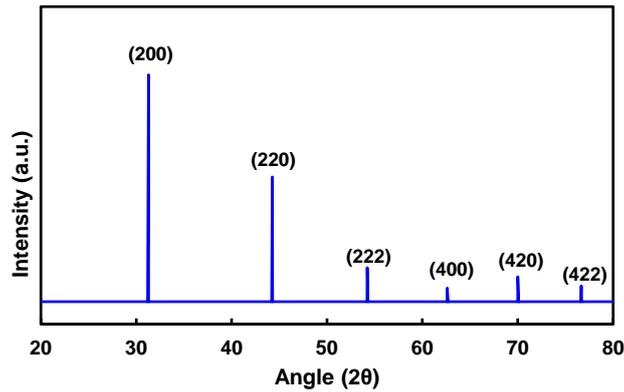


圖 4-9 NaCl 岩鹽結構 XRD 繞射圖。此 6 個訊號為 NaCl 主要的繞射峰。

表 4-5 NaCl 與 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 6 個主要繞射峰之角度比較。

Peak	2θ	
	NaCl	AgMnGeSbTe <sub>4</sub>
(200)	31.293°	29.701°
(220)	44.271°	42.589°
(222)	54.222°	52.747°
(400)	62.607°	61.679°
(420)	70.005°	69.996°
(422)	76.662°	77.887°

## 4.4 EBSD 背向散射電子繞射分析

### 4.4.1 AgMnGeSbTe 結晶型態分析

本小節針對材料之結晶型態進行深入分析，透過 EBSD 技術進行相鑑定，同時觀察其結晶方向與晶粒大小。首先 AgMnGeSbTe 之 EBSD 圖譜分析結果如圖 4-10 所示，擬合過程是以  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 與 Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> 兩結構進行圖譜分析，從結果可以看出在 Te 含量少的時候，其退火後的結晶結構由  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 主導，與 XRD 分析的結果可以相互對應，接著將圖譜分析後的結果導入 MATLAB® MTEX 進行晶界分析，結果如圖 4-11 所示，可以看出其結晶較不規則，且晶粒普遍偏大，其晶粒尺寸分析如圖 4-12，平均粒徑大小為 230.51 nm，表 4-6 為 AgMnGeSbTe 薄膜中  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 相之解出率高達 78.54%，而 Zero solution 為電腦無法解析的區域，表示薄膜的結晶性還是有一定程度的缺陷與不足，也就是說退火的時間可能需要再拉長。

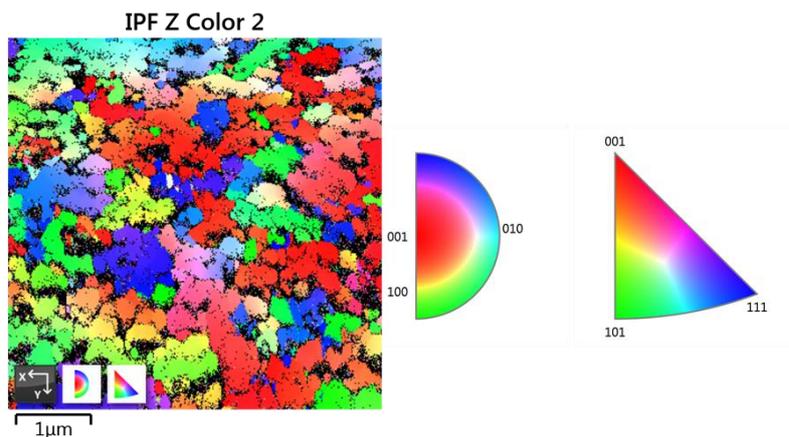


圖 4-10 AgMnGeSbTe 之 EBSD 圖譜分析結果。紅色區域為(001)結晶面、藍色區域為(111)結晶面、綠色區域為(101)結晶面，而黑色區域則無法解析。

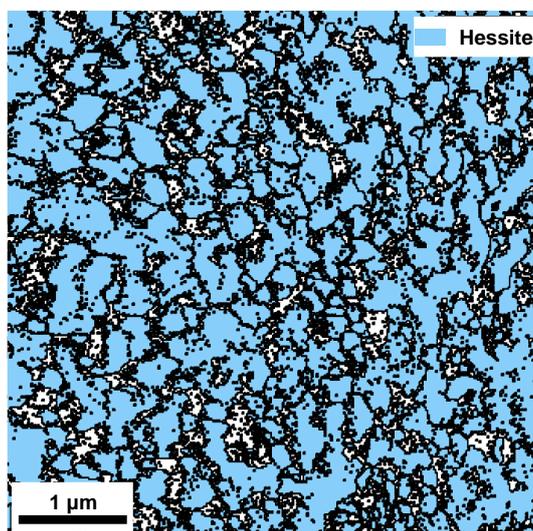


圖 4-11 AgMnGeSbTe 之 MATLAB<sup>®</sup> 晶界分析圖。藍色的區域皆是  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 之結晶，而黑線表示每一塊晶粒的晶界，晶粒大小約為 200 nm。

表 4-6 AgMnGeSbTe 相解出率。

Phase Name	Phase Fraction (%)
Hessite	78.45
Zero Solutions	21.56

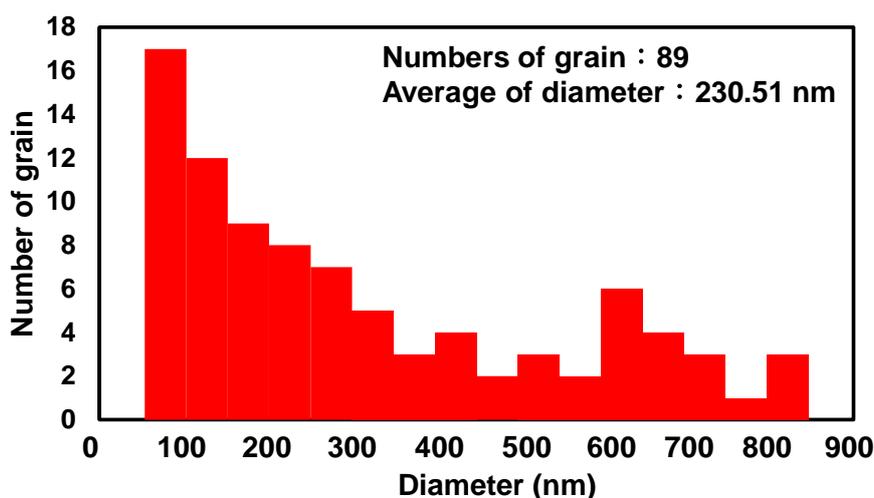


圖 4-12 AgMnGeSbTe 之粒徑分析。平均粒徑直徑為 230.51 nm，且分析後僅有 89 顆晶粒。

#### 4.4.2 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 結晶型態分析

AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 的 EBSD 圖譜分析結果，如圖 4-13 所示，在 Te 含量較高的時候，其退火後的結晶結構則是由岩鹽結構主導，與 XRD 分析的結果可以相互對應。此外，圖譜分析結果整體藍色的部分較多，表示薄膜表面以(111)方向結晶居多。MATAB<sup>®</sup> MTEX 的晶界分析結果，如圖 4-14 所示，AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 之晶粒形狀較為規則。此外，其粒徑分析結果如圖 4-15 所示，平均粒徑約為 190.58 nm，相較 AgMnGeSbTe 來說小很多，且其影像分析出了晶粒多達 37 顆。如此小的奈米晶粒可以很好的對應高熵合金的緩慢擴散效應，而 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 之相解出率，如表 4-7 所示，其解出率只有 65.04 %，表示 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 的結晶性比 AgMnGeSbTe 要來的低。這情況有可能是因為分析 EBSD 電子顯微鏡其檢測極限為 0.02 μm，材料的晶粒尺寸已經非常接近電子顯微鏡的檢測極限，導致有些區域電腦無法解析，也可能是因為結晶不完全而導致。AgMnGeSbTe 的結晶相為介金屬相 α-Ag<sub>2</sub>Te，而介金屬相的熵值不高，在相同能量的情況下，很快就能使原子重新排列並形成結晶。但 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 為陽離子隨機固溶的岩鹽結構，晶格中每個點位的 LPE 都不同，導致原子擴散的能力降低。此外，該結構熵值很高，原子較不容易重新排列而造成

材料內部的結晶性相對較差，其結果也表示退火的時間需要拉長才能得到更完整的結晶。而對照 XRD 分析中 773 K 退火 4 分鐘的結果也表示退火時間拉長可以得到較完整的結晶，但完整的結晶也會導致晶格扭曲的更嚴重，使 XRD 結果的繞射峰產生寬化的現象。

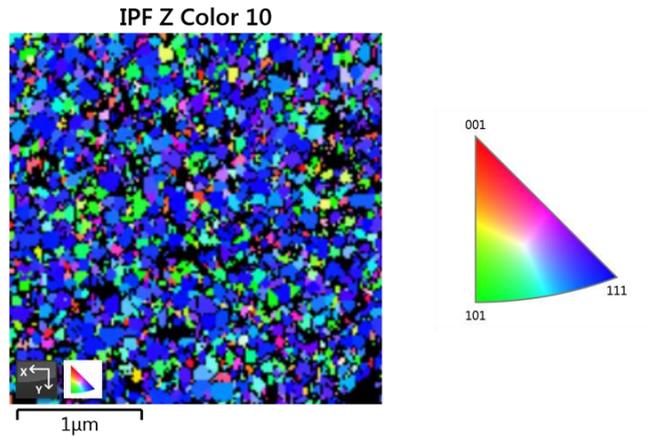


圖 4-13 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 之 EBSD 圖譜分析結果。紅色區域為(001)結晶面、藍色區域為(111)結晶面、綠色區域為(101)結晶面，而黑色區域則無法解析。

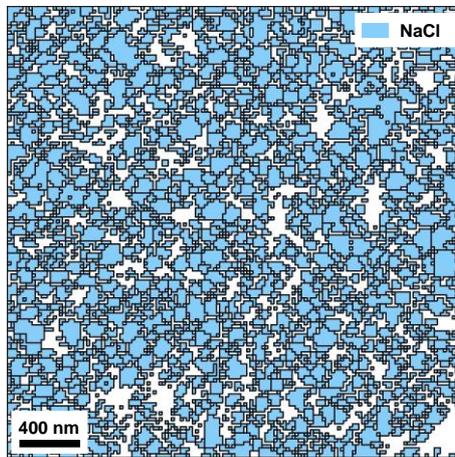


圖 4-14 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 之 MATLAB<sup>®</sup> 晶界分析圖。藍色的區域皆是由 NaCl 解析出來之結晶，而黑線表示每一塊晶粒的晶界，晶粒大小約在 100 nm 左右。

表 4-7 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 相解出率。

Phase Name	Phase Fraction (%)
NaCl	65.04
Zero Solutions	34.96

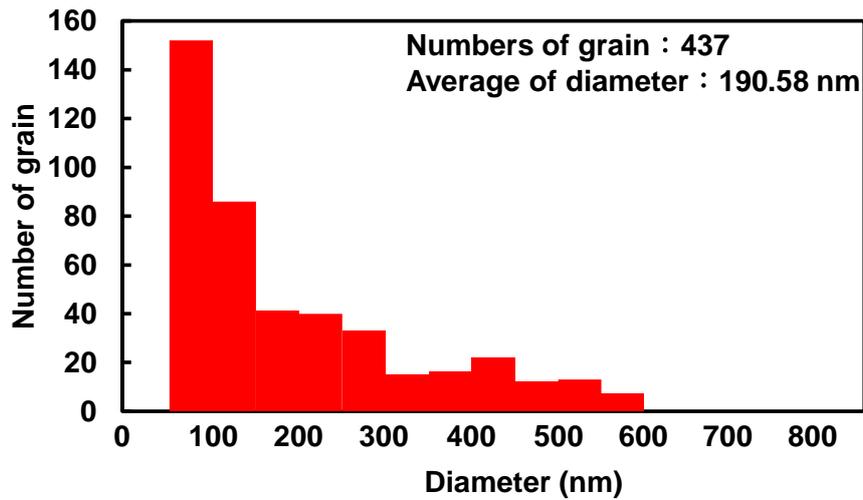


圖 4-15 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 之粒徑分析。平均粒徑直徑為 190.58 nm，且分析後有 437 顆晶粒。

## 4.5 電性分析

### 4.5.1 低溫長時間退火之影響

低溫長時間退火的電導率測量結果如圖 4-16 所示，橫坐標為 a, b, c 三片同一次濺鍍製程的鍍膜，縱座標為薄膜之電導率。圖中可以發現薄膜剛濺鍍完成時的初始電導率都在 20 S/cm 以下，是因為薄膜還沒有任何結晶產生，導致較低的電導率。此外，濺鍍過程雖然有可旋轉的圓形載台使濺鍍均勻，但是從 a, b, c 這三片試片的初始電導率可以看出，每一片濺鍍出來的薄膜還是有些微的差距。在經過 65°C, 20 hr 的退火後，發現 3 片試片的電導率都有明顯的提升，相較於剛濺鍍完成的試片相差約三倍，接著在同一溫度下將退火時間延長至 50 hr，電導率沒有太大的改變。表示以 65°C 而言結晶已幾乎無法再成長，或是需要更長的時間退火，而當退火溫度升至 100°C 時，電導率得到了些微的提升，從結果可以得知雖然需要一定的時間進行退火，但過久的時間不會造成太大的影響，主要是退火溫度會影響薄膜的性質。而在退火的過程，經過 100°C 的退火已有發現薄膜氧化的現象，因此在進行 100°C 以上的退火時即需要進行真空退火或是惰性氣體退火。

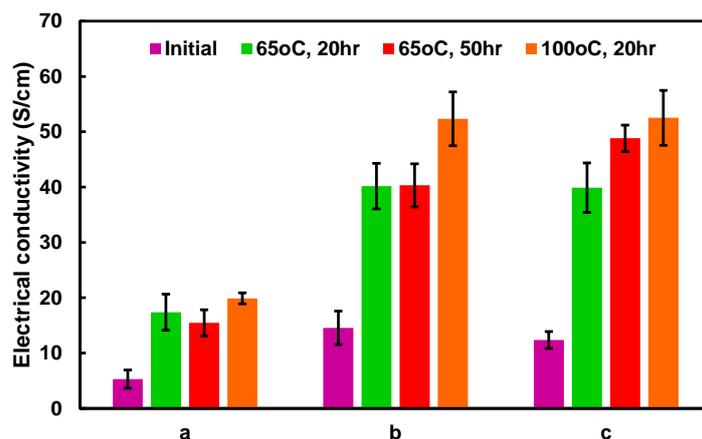


圖 4-16 低溫長時間退火之電導率測量。隨著退火溫度拉高，材料的電導度有明顯提高，而相同溫度下加長退火時間，材料的電導度則沒有明顯提升。

#### 4.5.2 不同 Te 含量之影響

本小節將針對不同 Te 含量之  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  進行電導率的測量及分析。根據 XRD 繞射結果顯示， $\text{AgMnGeSbTe}_x$  在 Te 含量較低時 ( $x=1, 2$ )，結晶結構是以  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  的介金屬相存在，而當 Te 含量提高時 ( $x=3, 4$ )，則是形成熵值較高的陽離子無序岩鹽結構。由此可以預測兩組在電性的表現上會有所不同，而不同 Te 含量隨著溫度的電導率測量如圖 4-17 所示，由  $35^\circ\text{C}$  開始每  $10^\circ\text{C}$  測量至  $75^\circ\text{C}$ ，橫坐標為測量時的溫度，縱坐標為薄膜電導率。不同成份的電導率測量結果如原本預測的一樣，在兩種結晶結構間產生了電導率的落差。在 Te 含量較低時，其電導率在室溫的情況下約為  $40\text{ S/cm}$ ，而 Te 含量較高時，其電導率約為  $80\text{ S/cm}$ 。隨著溫度上升，兩種結晶結構的電導率皆有上升的趨勢，前者最高上升至約  $50\text{ S/cm}$ ，後者最高則上升至約  $100\text{ S/cm}$ 。不同於金屬導帶與價帶重疊的性質，半導體仍有能帶存在於其導帶與價帶，因此材料電導率與能帶有很大的相關性，但文獻中顯示兩者結構之能帶相近，而影響材料電導率的因素還有載流子濃度及晶體結構對稱性。 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  的結晶結構為單斜晶系 (Monoclinic)，相較於 FCC 的岩鹽結構來說，其對稱性較差，因此導致較低的電導率。雖然材料中不同的原子大小造成的晶格扭曲也會影響電子散射降低電導率，但從電導率的結果而言晶體對稱性影響還是較大的。

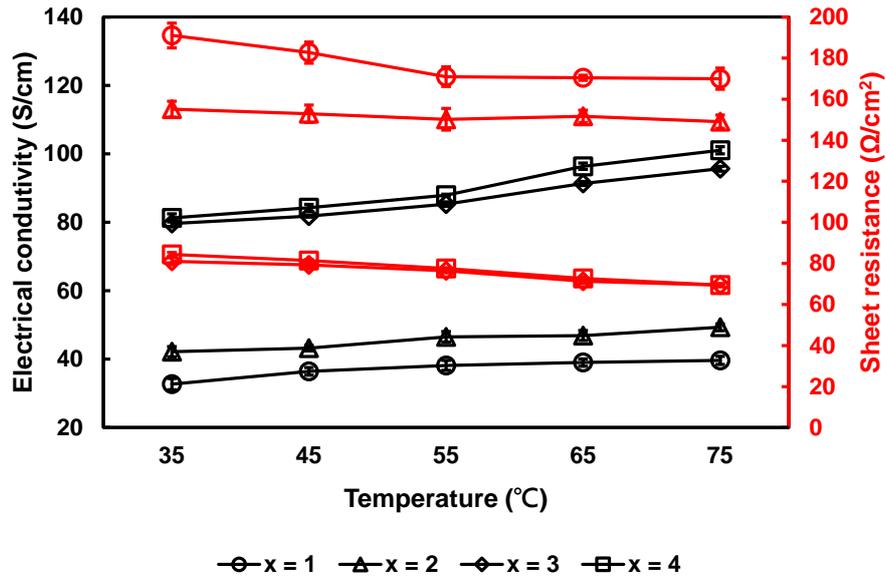


圖 4-17  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ )之電性測量。兩種結構的結果出現明顯的區別，在室溫下  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  的電導率約為 40 S/cm，岩鹽結構的電導率約為 80 S/cm。黑色為薄膜之電導率，紅色為薄膜之片電阻。

#### 4.6 席貝克係數與功率因數分析

席貝克係數代表材料兩端每度溫差能產生多少電位差，即熱電材料的發電能力。本研究針對不同 Te 含量之  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  薄膜測量得出的席貝克係數如圖 4-18 所示，橫坐標為材料兩端溫差，縱座標為計算得出的材料兩端的電壓差。在 Te 含量低 ( $x=1$ )時，席貝克係數約為 40-50  $\mu\text{V/K}$ ，這數值與一般用於測量溫度之熱電偶很接近，並沒有顯示很好的熱電能力，而當 Te 含量稍高一些 ( $x=2$ )，其席貝克係數達到 115  $\mu\text{V/K}$ ，高出了 2 倍之多。根據不同 Te 含量的 XRD 分析結果可以看出  $\text{AgMnGeSbTe}_2$  繞射峰較  $\text{AgMnGeSbTe}$  多，表示  $\text{AgMnGeSbTe}_2$  擁有較完整的  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  結晶，也因此  $\text{AgMnGeSbTe}_2$  擁有較高的席貝克係數。在更高的 Te 含量 ( $x=3, 4$ )，席貝克係數已經達到 160  $\mu\text{V/K}$  與 170  $\mu\text{V/K}$ ，雖然 XRD 分析的結果顯示  $\text{AgMnGeSbTe}_3$  與  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  擁有相同的繞射圖譜，但就結果而言，成份上的差異還是會對材料之熱電性質造成差異，而本研究之薄膜  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  所測得之席貝克係數與文獻中塊材  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  之席貝克係數相同。

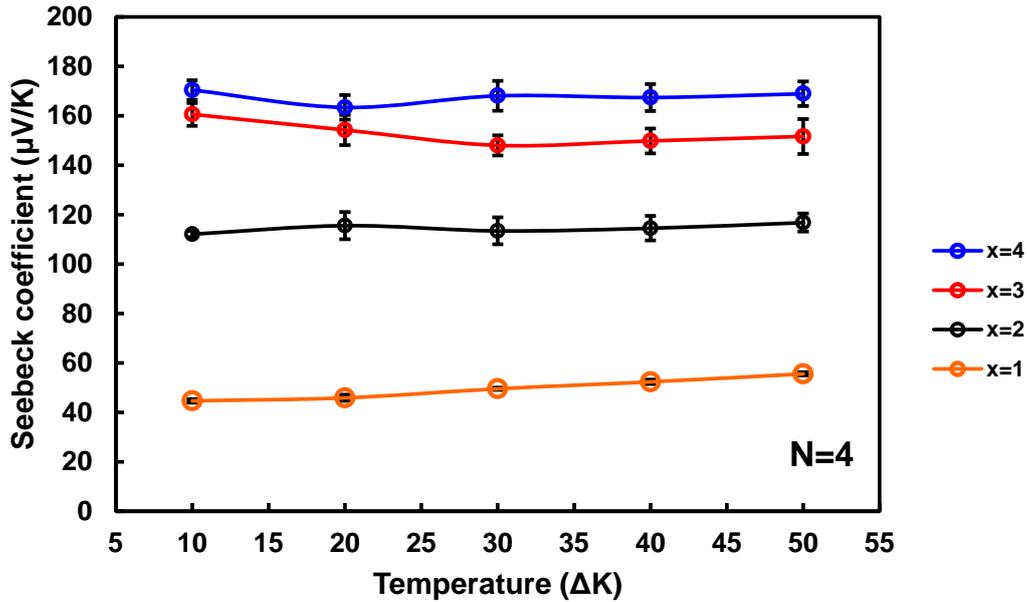


圖 4-18  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ )之席貝克係數測量結果。岩鹽結構的席貝克係數約為  $170\mu\text{V/K}$ ，而  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  結構最高也達到了  $115\mu\text{V/K}$ ，但 Te 含量較低時，席貝克係數下降至  $40\mu\text{V/K}$  左右。

#### 4.7 功率因數分析

功率因數為席貝克係數的平方與電導率之乘積，用以表示熱電材料在具有溫差的情況下產生的電功率。本研究在測量完席貝克係數與電導率後將兩者結合並計算得出的結果如圖 4-19  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ )之功率因數計算結果。所示，橫坐標為溫度，縱座標為計算得出的功率因數。此結果與席貝克係數的測量結果有些微的不同，在帶入電導率計算之後，兩種結晶結構的差異就變得更明顯了，以  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  結晶為主的  $\text{AgMnGeSbTe}$  與  $\text{AgMnGeSbTe}_2$  其功率因數最高只有  $0.67\mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ ，以陽離子無序的高熵岩鹽結構結晶為主的  $\text{AgMnGeSbTe}_3$  與  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  功率因數最高為  $2.88\mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ ，兩者之間相差了 4 倍之多。雖然  $\text{AgMnGeSbTe}_2$  的席貝克係數遠高於  $\text{AgMnGeSbTe}$ ，甚至可以與  $\text{AgMnGeSbTe}_3$  和  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  相比，但  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  結構之電導率相較於岩鹽結構來說低很多，因此在功率因數的計算兩者就顯示出明顯的差距了。此計算結果也可以看出成份與微結構對熱電性質的影響， $\text{AgMnGeSbTe}$  的功率因數最高僅僅只有  $0.12\mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 。

K),  $\text{AgMnGeSbTe}_2$  的功率因數最高則提高至  $0.67 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ,  $\text{AgMnGeSbTe}_3$  的功率因數最高有  $2.2 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ,  $\text{AgMnGeSbTe}_4$  的功率因數最高則達到了  $2.88 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ , 在 Te 含量高的時候 ( $x=3, 4$ ), 雖然就 XRD 分析的結果而言, 兩者擁有極其相似的 XRD 圖譜, 繞射峰的強度也都相似, 但 Te 含量的不同還是造成了熱電性質上的差異。

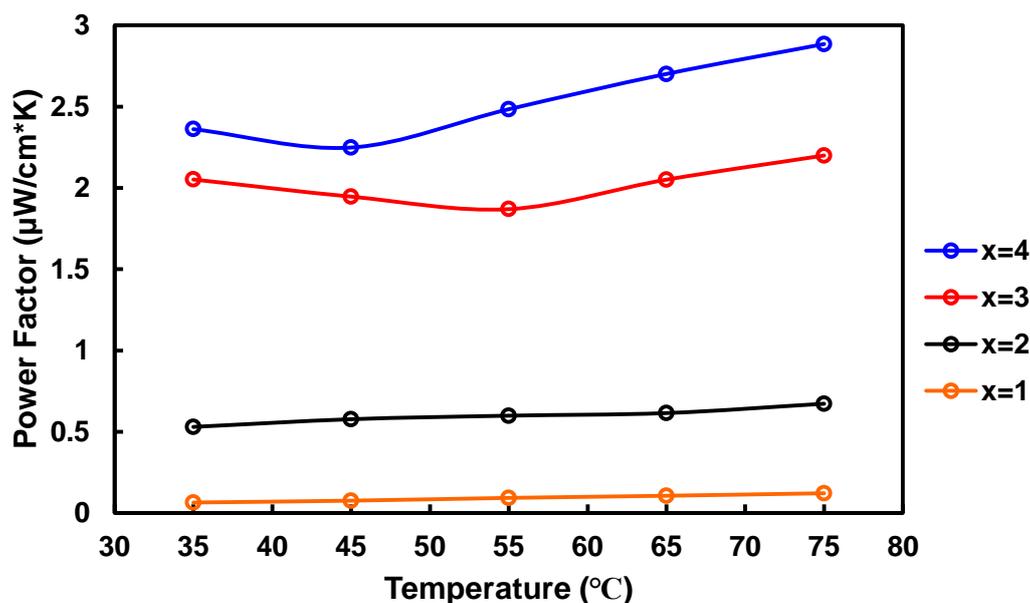


圖 4-19  $\text{AgMnGeSbTe}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 之功率因數計算結果。岩鹽結構之功率因數最高達到  $2.88 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ , 而  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  結構最高僅有  $0.67 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 。

#### 4.8 不同負載之功率分析

本研究後續在材料發電時的開路電壓 (Open circuit voltage)、短路電流 (Short cut current), 以及不同電阻負載下之發電能力, 進行深入的探討。其測量結果如圖 4-20 所示, 橫坐標為電壓, 縱座標為電流, 薄膜尺寸為  $2.5 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm} \times 1.5 \mu\text{m}$ , 測量時材料兩端之溫差為  $50^\circ\text{C}$ 。測量結果材料之開路電壓約為  $8.446 \text{ mV}$ , 短路電流約為  $7.848 \mu\text{A}$ 。而不同附載之測量分別取用了  $33 \Omega$ 、 $220 \Omega$ 、 $470 \Omega$ 、 $1 \text{ k}\Omega$ 、 $4 \text{ k}\Omega$ 、 $5 \text{ k}\Omega$ 、 $100 \text{ k}\Omega$ , 這些負載的量測結果顯示出很高的相關性。將不同負載下的電壓與電流相乘, 即可得知各負載之發電功率, 如圖 4-21 所示, 過高及過低的負載皆會倒是發電功率降低, 而在  $1000 \Omega$  時, 有最高的功率  $16.764 \text{ nW}$ 。

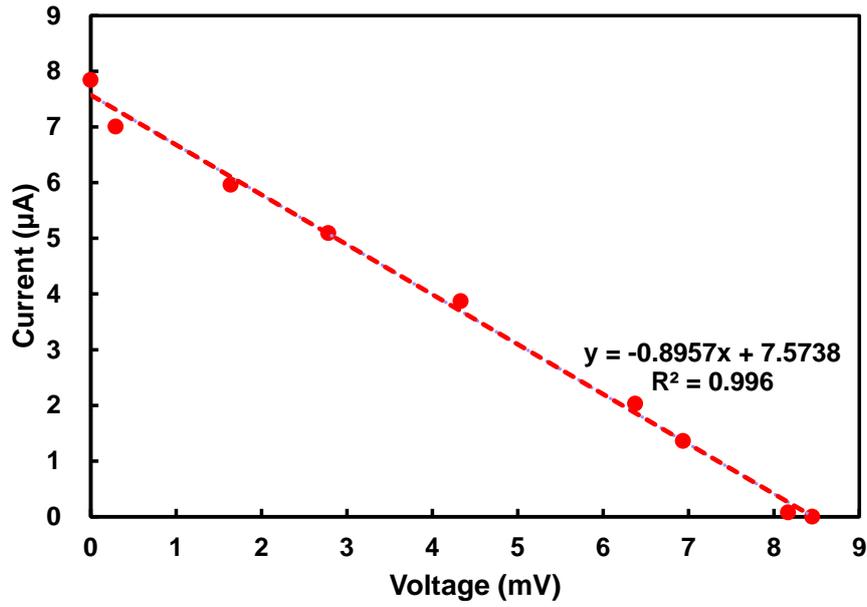


圖 4-20 不同負載下材料發電能力之 IV 圖。分別測量開路電壓、短路電流，以及在各種負載下之電壓與電流。

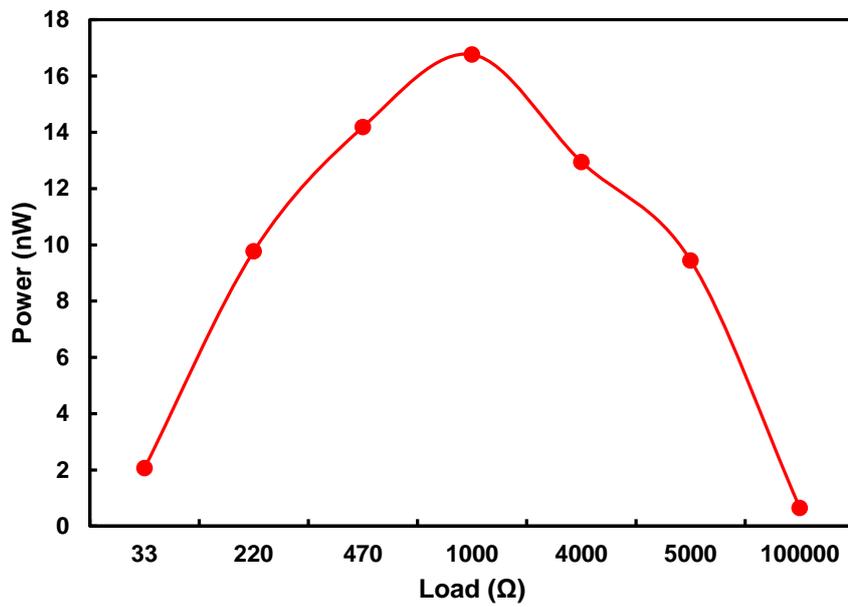


圖 4-21 不同負載下材料發電功率。在 1000 Ω 時，有最高的發電功率。

# 第五章 結論與未來展望

## 5.1 結論

本研究利用共濺鍍系統合成高熵熱電薄膜-AgMnGeSbTe<sub>4</sub>，透過後續的熱處理使其結晶為陽離子無序的高熵岩鹽結構，並且控制 Te 之含量，觀察其微結構的改變與成份及微結構對熱電性質之影響。本研究已資料中 Ag/Mn/Ge/Sb 各個元素的單獨濺鍍率去進行靶材設計，將濺鍍率相近的 Ag/Sb 與 Mn/Ge 設計為兩塊合金靶，在依照各自的濺鍍率去計算合金內部的成份比例，結果顯示此設計方法是可行的，而 Te 作為研究主要對象單獨一塊靶材進行濺鍍，以便控制其含量。

在合成薄膜的製程上，首先以合成出與文獻中塊材 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 相同成份與微結構之薄膜為首要目標，同時優化製程確保薄膜之品質。由於本研究使用玻璃載玻片作為薄膜基板，而考量到玻璃的潔淨程度會大幅影響薄膜度出來的品質，因此，在清洗完玻璃後必須將玻璃烘烤過才能送進腔體進行濺鍍，以確保後續的退火過程不會產生鍍膜破裂的現象。而在本研究在退火過程中與一般製程不同，主要為了避免薄膜氧化，本研究先通氣體再進行升溫退火，其結果能完全避免加熱時衝出的水氣與氧氣與薄膜反應氧化。在能穩定濺鍍並退火薄膜後，本研究針對 Te 的含量研究其微結構之表現，結果也顯示隨著 Te 含量的改變，內部的結晶結構也從  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 變為陽離子無序的高熵岩鹽結構。

最後本研究針對不同 Te 含量的薄膜進行熱電性質的分析，測量結果得知電導率及功率因數在兩種結構間顯示出明顯的差異。在電導率的測量中， $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 結構的電導率僅有約 40 S/cm，而岩鹽結構則高達約 80 S/cm 以上，為前者的兩倍，而功率因數的計算結果岩鹽結構也遠高於  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 結構，約高出了 4 倍之多。不僅如此本研究所濺鍍出的 AgMnGeSbTe<sub>4</sub> 薄膜，其席貝克係數與文獻中的數值相同，如表 5-1 所示，功率因數也是相當高的。雖然與 Bi-Te 的超晶格薄膜相比低很多，但超晶格之製程複雜且困難，利用共濺鍍製程可快速合成高熵熱電薄膜，且濺鍍製程

可以與半導體製程進行整合，對於後續為可穿戴裝置等電子用品發電之應用非常具有潛力。

表 5-1 不同熱電薄膜之席貝克係數與功率因數比較表。

材料	沉積方法	席貝克係數 ( $\mu\text{V/K}$ )	功率因數 ( $\mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ )	參考文獻
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (P-type)	蒸鍍	254.4	1.875	[28]
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (N-type)	蒸鍍	179.3	4	[28]
	電化學沉積	80	0.173	
$\text{Cu}_2\text{Se}$	濺鍍	34	0.25	
	旋轉塗布	200-250	0.653	[32]
	機械壓製	14.3	0.118	
	脈衝雷射沉積	57	0.619	
3 wt% Al-doped ZnO	反應式濺鍍	99	1.54	[36]
Multi-layer of emeraldine salt	-	-	~10	[40]
$\text{AgMnGeSbTe}_4$	共濺鍍	~170	2.88	本研究

## 5.2 未來展望

本研究成功透過共濺鍍系統合成高熵熱電薄膜，並針對不同 Te 含量探討其微結構與熱電性質之變化，但因目前本研究合成的薄膜厚度很薄，對於現今測量熱傳導率的儀器而言，不易測量，未來可以針對此厚度的薄膜架設量測熱傳導的架構並研究其 ZT 值。在鍍膜上方鍍上金，圖案如圖 5-1 所示，作為加熱及測量之導線。再將其兩端連接至交流電源供應器與精密電表與鎖相放大器，構成整體之測量系統，如圖 5-2 所示，測量得出的數據再經由電腦計算即可得出薄膜之熱導率。接著可以設定不同電子裝置情況，設計熱電發電機之圖案，並進行實際發電量測試。此外，可以透過多層膜的形式，進一步提升薄膜的熱電性質。

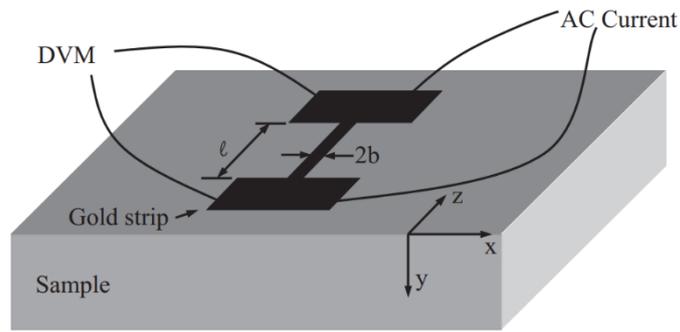


圖 5-1  $3\omega$  測量法所需之加熱以及測量線條[69]。

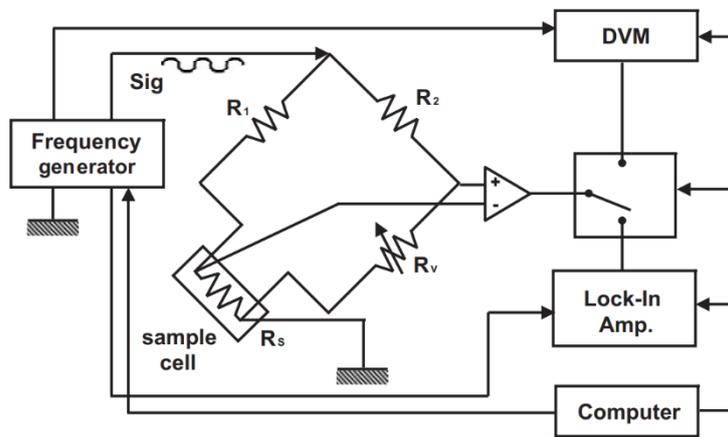


圖 5-2  $3\omega$  測量法之測量及計算架構圖[69]。

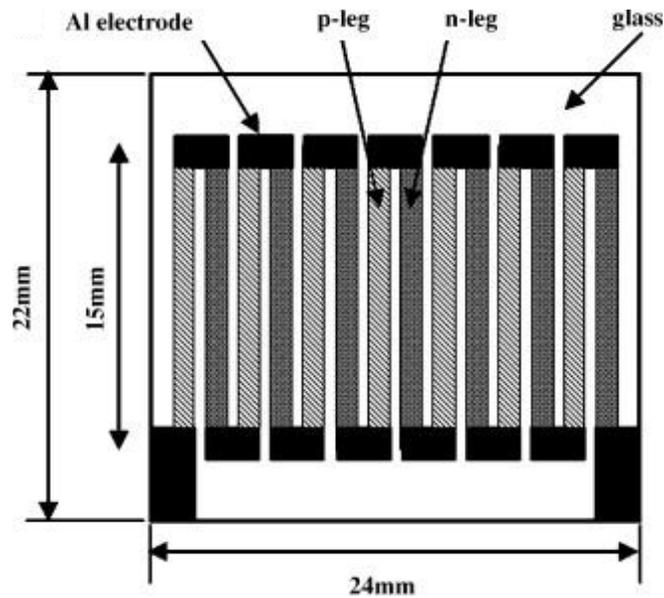


圖 5-3 TEG 之圖案設計。

## 參考文獻

- [1] E. Velmre, "Thomas Johann Seebeck and his contribution to the modern science and technology," in *2010 12th Biennial Baltic Electronics Conference*, 2010: IEEE, pp. 17-24.
- [2] F. Edition, "Manual on The Use of Thermocouples in Temperature Measurement. "
- [3] P. J. Taroni, I. Hoces, N. Stingelin, M. Heeney, and E. Bilotti, "Thermoelectric materials: A brief historical survey from metal junctions and inorganic semiconductors to organic polymers," *Israel Journal of Chemistry*, vol. 54, no. 5-6, pp. 534-552, 2014.
- [4] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, and W. Tremel, "Thermoelectrics: From history, a window to the future," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 138, p. 100501, 2019.
- [5] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements, and*. Info-search, Limited, 1957.
- [6] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor," *Physical Review B*, vol. 47, no. 24, p. 16631, 1993.
- [7] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, vol. 47, no. 19, p. 12727, 1993.
- [8] J. Mao, Z. Liu, and Z. Ren, "Size effect in thermoelectric materials," *Npj Quantum Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 1-9, 2016.
- [9] A. M. Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, and T. M. Tritt, "Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 97, pp. 1-22, 2015.
- [10] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC press, 2018.
- [11] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, "New and old concepts in

- thermoelectric materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 46, pp. 8616-8639, 2009.
- [12] J. Shuai, Y. Sun, X. Tan, and T. Mori, "Manipulating the Ge vacancies and Ge precipitates through Cr doping for realizing the high-performance GeTe thermoelectric material," *Small*, vol. 16, no. 13, p. 1906921, 2020.
- [13] Y. Xu, W. Li, C. Wang, Z. Chen, Y. Wu, X. Zhang, J. Li, S. Lin, Y. Chen, and Y. Pei, ", " *Journal of Materiomics*, vol. 4, no. 3, pp. 215-220, 2018.
- [14] T. Fu, J. Xin, T. Zhu, J. Shen, T. Fang, and X. Zhao, "Approaching the minimum lattice thermal conductivity of p-type SnTe thermoelectric materials by Sb and Mg alloying," *Science Bulletin*, vol. 64, no. 14, pp. 1024-1030, 2019.
- [15] Y. Luo, S. Hao, S. Cai, T. J. Slade, Z. Z. Luo, V. P. Dravid, C. Wolverton, Q. Yan, and M. G. Kanatzidis, "High thermoelectric performance in the new cubic semiconductor AgSnSbSe<sub>3</sub> by high-entropy engineering," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 35, pp. 15187-15198, 2020.
- [16] H. Zhu, T. Zhao, B. Zhang, Z. An, S. Mao, G. Wang, X. Han, X. Lu, J. Zhang, and X. Zhou, "Entropy Engineered Cubic n-Type AgBiSe<sub>2</sub> Alloy with High Thermoelectric Performance in Fully Extended Operating Temperature Range," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 5, p. 2003304, 2021.
- [17] B. Jiang, Y. Yu, J. Cui, X. Liu, L. Xie, J. Liao, Q. Zhang, Y. Huang, S. Ning, and B. Jia, "High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance," *Science*, vol. 371, no. 6531, pp. 830-834, 2021.
- [18] Z. Ma, T. Xu, W. Li, Y. Cheng, J. Li, D. Zhang, Q. Jiang, Y. Luo, and J. Yang, "High entropy semiconductor AgMnGeSbTe<sub>4</sub> with desirable thermoelectric performance," *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 30, p. 2103197, 2021.
- [19] G. Tan, L. D. Zhao, and M. G. Kanatzidis, "Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials," *Chemical reviews*, vol. 116, no. 19, pp. 12123-12149,

2016.

- [20] Y. Pei, H. Wang, and G. J. Snyder, "Band engineering of thermoelectric materials," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 46, pp. 6125-6135, 2012.
- [21] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, "Nanostructured thermoelectrics," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 67, no. 2-4, pp. 19-63, 2010.
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, "New directions for low-dimensional thermoelectric materials," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 8, pp. 1043-1053, 2007.
- [23] J.-H. Bahk, H. Fang, K. Yazawa, and A. Shakouri, "Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 40, pp. 10362-10374, 2015.
- [24] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, and X. Zhao, "High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 19, p. 1500588, 2015.
- [25] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597-602, 2001.
- [26] C. Cho, B. Stevens, J. H. Hsu, R. Bureau, D. A. Hagen, O. Regev, C. Yu, and J. C. Grunlan, "Completely organic multilayer thin film with thermoelectric power factor rivaling inorganic tellurides," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 19, pp. 2996-3001, 2015.
- [27] X. Chen, W. Dai, T. Wu, W. Luo, J. Yang, W. Jiang, and L. Wang, "Thin film thermoelectric materials: Classification, characterization, and potential for wearable applications," *Coatings*, vol. 8, no. 7, p. 244, 2018.
- [28] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, "Fabrication and characterization of bismuth–telluride-based alloy thin film thermoelectric generators

- by flash evaporation method," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 138, no. 2, pp. 329-334, 2007.
- [29] D. H. Kim and G. H. Lee, "Effect of rapid thermal annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown by co-sputtering," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 131, no. 1-3, pp. 106-110, 2006.
- [30] Z. Cao, M. J. Tudor, R. N. Torah, and S. P. Beeby, "Screen printable flexible BiTe–SbTe-based composite thermoelectric materials on textiles for wearable applications," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 63, no. 10, pp. 4024-4030, 2016.
- [31] Z. Lin, C. Hollar, J. S. Kang, A. Yin, Y. Wang, H. Y. Shiu, Y. Huang, Y. Hu, Y. Zhang, and X. Duan, "A solution processable high-performance thermoelectric copper selenide thin film," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 21, p. 1606662, 2017.
- [32] L. Yang, J. Wei, Y. Qin, L. Wei, P. Song, M. Zhang, F. Yang, and X. Wang, "Thermoelectric properties of Cu<sub>2</sub>Se nano-thin film by magnetron sputtering," *Materials*, vol. 14, no. 8, p. 2075, 2021.
- [33] C. Yang, M. Kneiß, M. Lorenz, and M. Grundmann, "Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, no. 46, pp. 12929-12933, 2016.
- [34] C. Yang, D. Souchay, M. Kneiß, M. Bogner, H. Wei, M. Lorenz, O. Oeckler, G. Benstetter, Y. Q. Fu, and M. Grundmann, "Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film," *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, p. 16076, 2017.
- [35] C. Ghosh, S. Das, and K. Chattopadhyay, "Enhancement of thermopower of Mn doped ZnO thin film," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 399, no. 1, pp. 38-46, 2007.
- [36] P. Fan, Y.-z. Li, Z.-h. Zheng, Q.-y. Lin, J.-t. Luo, G.-x. Liang, M.-q. Zhang, and M.-

- c. Chen, "Thermoelectric properties optimization of Al-doped ZnO thin films prepared by reactive sputtering Zn–Al alloy target," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 145-149, 2013.
- [37] P. Fan, Z.-h. Zheng, Y.-z. Li, Q.-y. Lin, J.-t. Luo, G.-x. Liang, X.-m. Cai, D.-p. Zhang, and F. Ye, "Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 7, p. 073901, 2015.
- [38] R. Zuzok, A. Kaiser, W. Pukacki, and S. Roth, "Thermoelectric power and conductivity of iodine-doped "new" polyacetylene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 1270-1275, 1991.
- [39] Y. Park, C. Yoon, B. Na, H. Shirakawa, and K. Akagi, "Metallic properties of transition metal halides doped polyacetylene: The soliton liquid state," *Synthetic Metals*, vol. 41, no. 1-2, pp. 27-32, 1991.
- [40] N. Toshima, "Conductive polymers as a new type of thermoelectric material," in *Macromolecular Symposia*, 2002, vol. 186, no. 1: Wiley Online Library, pp. 81-86.
- [41] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. Fernández, and M. Martín-González, "Skutterudites as thermoelectric materials: revisited," *Rsc Advances*, vol. 5, no. 52, pp. 41653-41667, 2015.
- [42] Y. Jien-Wei, "Recent progress in high entropy alloys," *Ann. Chim. Sci. Mat*, vol. 31, no. 6, pp. 633-648, 2006.
- [43] J. W. Yeh, "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys," *Jom*, vol. 65, pp. 1759-1771, 2013.
- [44] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 10, p. 103505, 2011.
- [45] K. Tsai, M. Tsai, and J. Yeh, "Sluggish diffusion in co–cr–fe–mn–ni high-entropy alloys," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 13, pp. 4887-4897, 2013.

- [46] D. E. Temkin, "One-dimensional random walks in a two-component chain," *Soviet Math. Docl.*, vol. 13, pp. 1172-1176, 1972.
- [47] D. Shaw, *Atomic diffusion in semiconductors*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [48] R. K. Nutor, Q. Cao, X. Wang, D. Zhang, Y. Fang, Y. Zhang, and J.-Z. Jiang, "Phase selection, lattice distortions, and mechanical properties in high-entropy alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 22, no. 11, p. 2000466, 2020.
- [49] L. Li, Q. Fang, J. Li, B. Liu, Y. Liu, and P. K. Liaw, "Lattice-distortion dependent yield strength in high entropy alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 784, p. 139323, 2020.
- [50] J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong, S. K. Chen, and S. J. Lin, "Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 103, no. 1, pp. 41-46, 2007.
- [51] L. Owen, E. Pickering, H. Playford, H. Stone, M. Tucker, and N. Jones, "An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy," *Acta Materialia*, vol. 122, pp. 11-18, 2017.
- [52] S. Ranganathan, "Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails," *Current science*, vol. 85, no. 10, pp. 1404-1406, 2003.
- [53] X. Xian, Z. H. Zhong, L. J. Lin, Z. X. Zhu, C. Chen, and Y. C. Wu, "Tailoring strength and ductility of high-entropy CrMnFeCoNi alloy by adding Al," *Rare Metals*, pp. 1-7, 2018.
- [54] K. Lu, J. Zhu, W. Ge, and X. Hui, "Progress on New Preparation Methods, Microstructures, and Protective Properties of High-Entropy Alloy Coatings," *Coatings*, vol. 12, no. 10, p. 1472, 2022.
- [55] Q. Zhang, Q. Wang, B. Han, M. Li, C. Hu, and J. Wang, "Comparative studies on

- microstructure and properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy coatings fabricated by high-speed laser cladding and normal laser cladding," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 947, p. 169517, 2023.
- [56] P. Gao, R. Fu, J. Liu, B. Chen, B. Zhang, D. Zhao, Z. Yang, Y. Guo, M. Liang, and J. Li, "Influence of Plasma Arc Current on the Friction and Wear Properties of CoCrFeNiMn High Entropy Alloy Coatings prepared on CGI through plasma transfer arc cladding," *Coatings*, vol. 12, no. 5, p. 633, 2022.
- [57] N. Reddy and B. B. Panigrahi, "Electro spark coating of AlCoCrFeNi high entropy alloy on AISI410 stainless steel," *Materials Letters*, vol. 304, p. 130580, 2021.
- [58] F. Cemin, M. J. Jimenez, L. M. Leidens, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, "A thermodynamic study on phase formation and thermal stability of AlSiTaTiZr high-entropy alloy thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 838, p. 155580, 2020.
- [59] X. Li, Z. Zheng, D. Dou, and J. Li, "Microstructure and properties of coating of FeAlCuCrCoMn high entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering," *Materials Research*, vol. 19, pp. 802-806, 2016.
- [60] R. Howson, "The reactive sputtering of oxides and nitrides," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 6, pp. 1311-1318, 1994.
- [61] L. F. Wang, Z. Y. Wu, and Z. J. Meng, "Magnetron sputtering yield and relative factors," in *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 361: Trans Tech Publ, pp. 1655-1663.
- [62] C. Chen, J. Huang, H. Chou, Y. Lai, L. Chang, X. Du, J. Chu, and T. Nieh, "On the amorphous and nanocrystalline Zr–Cu and Zr–Ti co-sputtered thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, no. 1-2, pp. 337-340, 2009.
- [63] G. Zhu, B. Xiao, G. Chen, and Z. Gan, "Study on the Deposition Uniformity of Triple-Target Magnetron Co-Sputtering System: Numerical Simulation and

- Experiment," *Materials*, vol. 15, no. 21, p. 7770, 2022.
- [64] M. Fujikane, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te," *Journal of alloys and compounds*, vol. 393, no. 1-2, pp. 299-301, 2005.
- [65] R. Wu, Z. Li, Y. Li, L. You, P. Luo, J. Yang, and J. Luo, "Synergistic optimization of thermoelectric performance in p-type Ag<sub>2</sub>Te through Cu substitution," *Journal of Materiomics*, vol. 5, no. 3, pp. 489-495, 2019.
- [66] H. Hu, K. Xia, Y. Wang, C. Fu, T. Zhu, and X. Zhao, "Fast synthesis and improved electrical stability in n-type Ag<sub>2</sub>Te thermoelectric materials," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 91, pp. 241-250, 2021.
- [67] Y. Pei, N. A. Heinz, and G. J. Snyder, "Alloying to increase the band gap for improving thermoelectric properties of Ag<sub>2</sub>Te," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 45, pp. 18256-18260, 2011.
- [68] M. H. Lee, K. R. Kim, J. S. Rhyee, S. D. Park, and G. J. Snyder, "High thermoelectric figure-of-merit in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Te bulk composites as Pb-free p-type thermoelectric materials," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 40, pp. 10494-10499, 2015.
- [69] D. Kim, D. Kim, S. Cho, S. Kim, S. Lee, and J. Kim, "Measurement of thermal conductivity of TiO<sub>2</sub> thin films using 3 $\omega$  method," *International Journal of Thermophysics*, vol. 25, pp. 281-289, 2004.

# 論文原創性比對

## 共濺鍍AgMnGeSbTex高熵合金薄膜之微結構與熱電性質分析

### 原創性報告

<b>4%</b> 相似度指數	<b>4%</b> 網際網絡來源	<b>1%</b> 出版物	<b>0%</b> 學生文稿
--------------------	---------------------	------------------	-------------------

### 主要來源

<b>1</b>	<b>etd.lib.nsysu.edu.tw</b> 網際網絡來源	<1 %
<b>2</b>	<b>rportal.lib.ntnu.edu.tw:8080</b> 網際網絡來源	<1 %
<b>3</b>	<b>docsplayer.com</b> 網際網絡來源	<1 %
<b>4</b>	<b>9lib.co</b> 網際網絡來源	<1 %
<b>5</b>	<b>Francis Comets, Mikael Falconnet, Oleg Loukianov, Dasha Loukianova. "Maximum likelihood estimator consistency for recurrent random walk in a parametric random environment with finite support", Stochastic Processes and their Applications, 2016</b> 出版物	<1 %
<b>6</b>	<b>core.ac.uk</b> 網際網絡來源	<1 %
<b>7</b>	<b>tel.archives-ouvertes.fr</b> 網際網絡來源	<1 %