

利用鑄造法製造三元合金之熱電奈米線

*蘇祥溢¹ 朝春光¹

¹ 國立交通大學材料科學與工程學系 (NSC97-2221-E009-019)

利用草酸(0.3M)溶液對純鋁(99.7%)進行陽極處理，可生成孔徑 60nm 的陽極氧化鋁試片。透過真空壓鑄法，得到直徑 60nm 且長度超過 10um 的大面積熱電奈米線陣列，藉由 TEM 的觀察可以發現

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 熱電材料與 $\text{Bi}_{1.2}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ n-type 熱電材料的奈米線皆是沿[001]方向生長的單晶結構。

一. 前言

西元 1851 年，英國學者 William Thomson, 1st Baron Kelvin (1770~1831) 發現，當電流通過一具有溫度梯度的導體時，會發生吸熱或放熱的現象，吸熱或放熱的情形由電流的方向而定。如果電流載子的移動方向和熱流的方向相同，會發生放熱的情形，如果相反，則會產生吸熱的情形。材料的熱電效率，可透過定義一熱電優質 (Thermoelectric figure of merit) ZT 來評估：

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa}$$

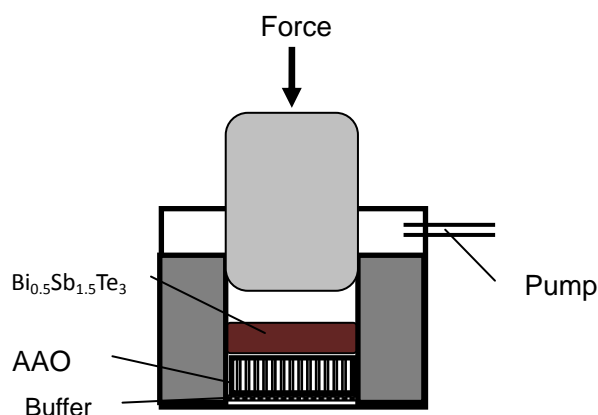
其中 S 為所定義的 Seebeck 係數，T 為絕對溫度， σ 為電導率， κ 為熱傳導係數。材料的 ZT 值越高，代表其熱電轉換效率越好。由 ZT 值的定義中可發現，要有好的熱電效率，材料必須有高的 Seebeck 係數、良好的電導率及不好的熱傳。普通的金屬材料中，擁有良好的電導率通常就代表了良好的熱傳，所以其 ZT 值會有一限制。在絕緣材料中，電導率非常的低，因此也不會有好的熱電轉換效率。根據理論推導，最佳的熱電材料會落在半導體的區域上。

在室溫附近，以碲化鉍為基底(BiTe

based)的材料，一直是最受到矚目與研究的材料[1-3]，這些材料常應用在熱電產生器、熱電偶，以及熱電致冷器的製備方面[4]。 Bi_2Te_3 為最常見的熱電材料之一，在室溫下其晶體結構屬 R3m 於系統，其單位晶胞由一層一層的 Te 與 Bi 原子構成。其中 Te 的原子分成兩種，Te1 的原子一邊透過共價鍵與 Bi 原子鍵結，另一邊則是利用凡得瓦力與另一層的 Te1 原子相互吸引；Te2 所在的位置則是上下都透過共價鍵與 Bi 原子作鍵結。 Bi_2Te_3 可藉由參雜不同的元素來改變其特性，例如加入 Sb 原子，使其成為 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ，其中以 $x=0.7$ 作為分界，當 $x>0.7$ 時材料顯現出之特性為 P-type；當 $x<0.7$ 時則是 N-type 研究指出[5]，在 N-type 範圍中， $x=0.4$ 的組成($\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_3$)擁有最大的 Seebeck 係數，也代表了最好的熱電優質；在 P-type 範圍中， $x=1.5$ 的組成($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$)則是熱電性質最好的組成。

多年來，儘管有許多研究團隊希望透過不同方法來提昇熱電優質，如改變參雜成份[6-8]、調整熱處理條件 [9-11]等等， Bi_2Te_3 系列材料所量測到的最佳 ZT 值始終維持在 1 左右。雖然在某些特殊用途上，如太空科技，精密儀器的應用...是可被接受的，但如此低的熱電轉換效率，是其無法大量

商業化生產的原因。西元 1993 年，MIT 的 Hicks 與 Dresselhaus 提出，若能將 Bi_2Te_3 製成超晶格的多層模結構，隨著模厚的縮小，可望將 ZT 值提高到塊材(ZT~0.52)的 13 倍以上[12]。如將 Bi_2Te_3 製成量子線，隨著線寬的減少，更有可能將 ZT 值提高到 14 左右[13]。在此重大的發現後，各國學者紛紛開始致力於熱電材料的奈米化。



圖一.真空壓鑄系統示意圖

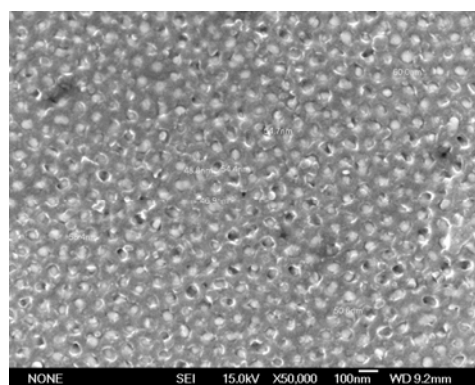
二. 實驗方法

藉由真空壓鑄法並利用多孔性氧化鋁膜為模板來製備 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 與 $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ n-type 合金奈米線。首先使用 99.7% 純鋁薄片為基材，進行電解拋光處理，經由電解拋光得到光滑平整表面的鋁試片，再利用 0.3M 的草酸溶液進行二階段的陽極處理，鋁試片作為陽極，白金片作為陰極，在 40V、20°C 下進行陽極處理 3 小時。待氧化鋁模板製備完成，以氯化銅與鹽酸的混合溶液去除殘留的鋁基材。將 AAO 背面的鋁基材置換成耐高溫且延展性佳的材料來提供緩衝，此置換上緩衝層的奈米模板再與 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 與 $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ n-type 塊材分別放入模具中抽真空同時加熱至 700°C 以上後，透過外加應力對模具加壓，使熔融 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 與 $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ n-type 熔湯會進入奈米模板中而成為奈米線陣列，壓鑄完奈米線的試片即可進行下一步的 SEM 與 TEM 觀察分析。再將移除 AAO 的奈米線灑在具有圖形化的二氧化矽基板上，利用 FIB 將奈米線與上面的金屬電極作連接，藉此量測奈米線的電性。

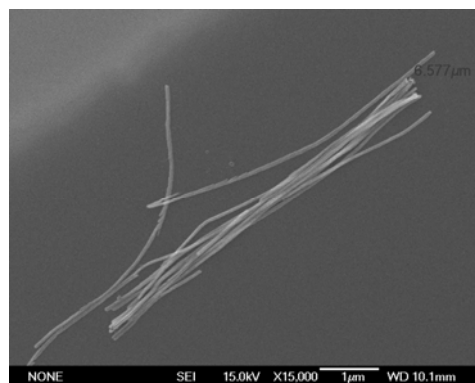
三. 結果與討論

將壓鑄完的 AAO 奈米線陣列利用 JEOL 6500 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析觀察填充的結果如圖二.(a)所示，由上視圖可以很清楚的發現，本實驗所利用的真空壓鑄法可以得到填充率很高的奈米線陣列。然後利用 5wt% 的氫氧化鈉水溶液將 AAO 移除分別得到 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 與 $\text{Bi}_{1.2}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ n-type 合金奈米線，如圖二(b) (c)所示。

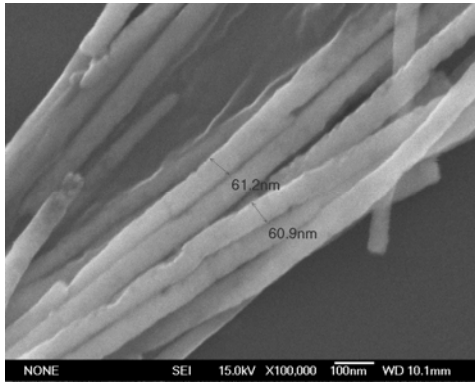
(a)



(b)



(c)



圖三.(a) $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ n-type 奈米線陣列

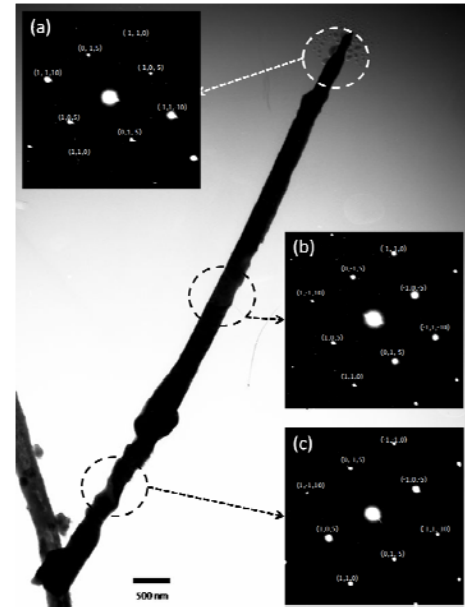
(b) 移除 AAO $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ n-type 移除 AAO 奈米線形貌約 6~10um

(c) 奈米線直徑約 60nm

由圖中可以明顯的看到奈米線的長度大約 8~10um 且連續而沒有斷裂，此外在線徑方面也十分一致，多半在 60nm 左右與 AAO 的孔徑幾乎完全相同。

TEM 在材料的分析上主要用於晶體結構判定、微奈米組織觀察等都可以透過 TEM 來得知。故本實驗即利用了 TEM 來鑑定奈米線的晶體結構與結晶方向。由於 Bi_2Te_3 系列材料的晶體結構屬於七大晶系中的菱方晶系 (Rhombohedral System)，而非常見的立方晶系 (Cubic System)，因此需要配合軟體的模擬，才能利用 SAED 繞射圖鑑定出材料的結構，利用 TEM 中所附加的 EDS 對圖四的奈米線(a)、(b)、(c) 處進行分析。與前面的結果相同，Bi、Sb、Te 三種元素的比例在奈米線的不同位置幾乎是一樣的，大約維持 1:3:6，其中唯獨 Bi 的含量稍微偏離了化合物。透過觀察銅網上不同根的奈米線，都有繞射圖中的[001]方向與奈米線平行的情形發生此情形與文獻中所提到的， $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料在經過

壓鑄後，垂直壓鑄方向的平面會有[001]之優選方向的情況是一致的



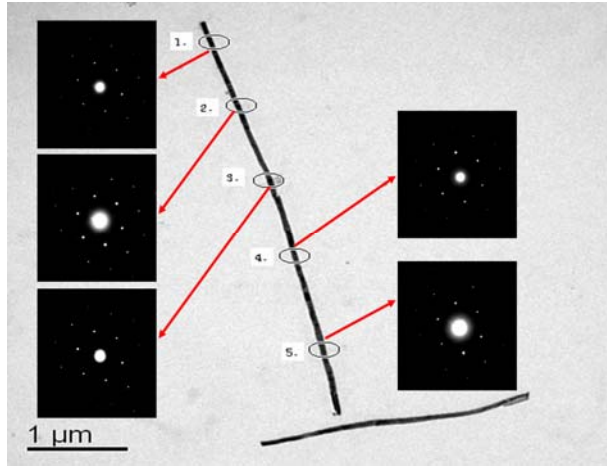
圖四. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 奈米線之 TEM 明視野圖及其對應位置的繞射點。

圖四為 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 單根奈米線的明視野圖，其中(a)、(b)、(c)分別為三個不同的圈圈處所拍攝到的 SAED 繞射圖，在拍攝這三張繞射圖的同時並沒有改變試片的傾斜角度 (Tilt)，在奈米線的兩端來回平移時，在繞射模式下所看到的繞射點間的間距與相對關係也沒有改變。因此可知，此根奈米線為單晶結構。觀察繞射圖中的[001]方向，與奈米線的方向平行，由此可知此奈米線是沿著[001]的方向所成長的。

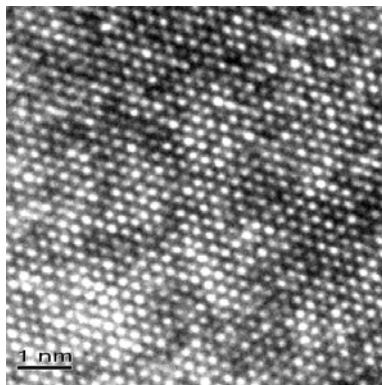
圖五為 $\text{Bi}_{1.2}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ n-type 單根奈米線 TEM 明視野及其對應位置的繞射點圖。也可以明顯清楚的發現繞射點位置幾乎都沒有變動，線上的前三個 1、2、3 點所拍出來平行於[001]方向。後兩個 4、5 兩點雖然相較於前三個轉了些許的角度，乃是因為在點 3 下方

現有了些許的曲折，而經過量測角度後發現繞射點所懸選的角度與線兩段曲折的角度相同。

(a)



(b)

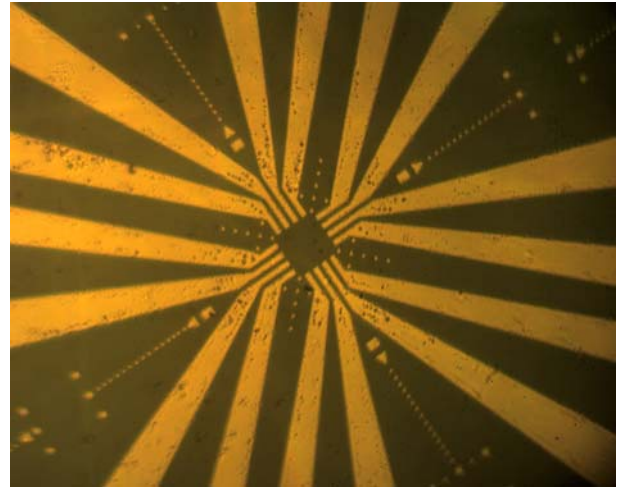


圖五.(a) 單根 $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ n-type 熱電奈米線 TEM 明視野與其對應位置的繞射點圖

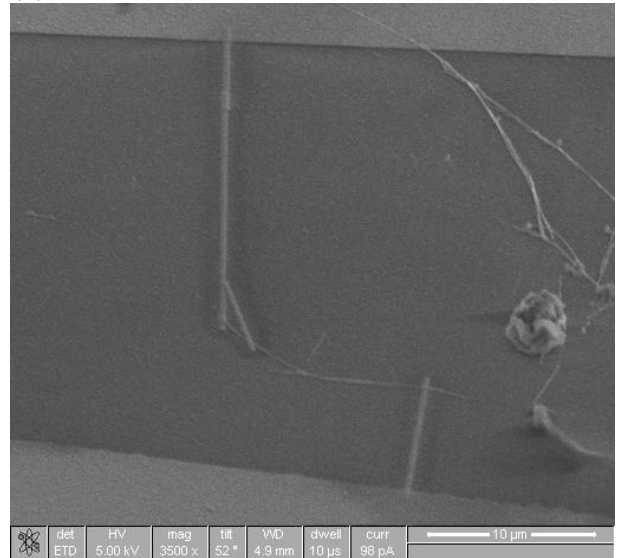
(b) 圖(a)中點 1 的 HR-TEM 影像

再利用得到的繞射點去計算，這些照片是在以 $[-10,10,1]$ 為 zone axis 所拍攝的，其成長方向為 $[001]$ 。對於 BiTe 系統的熱電材料而言其實上的晶格更應該說是 hexagonal，而 $[001]$ 也就是 C 軸方向，在由 HR-TEM 中更可以發現到 BiTe 系統的合金奈米線，在奈米尺度下依然保持著層狀排列，沿著 C 軸一層一層疊上去。

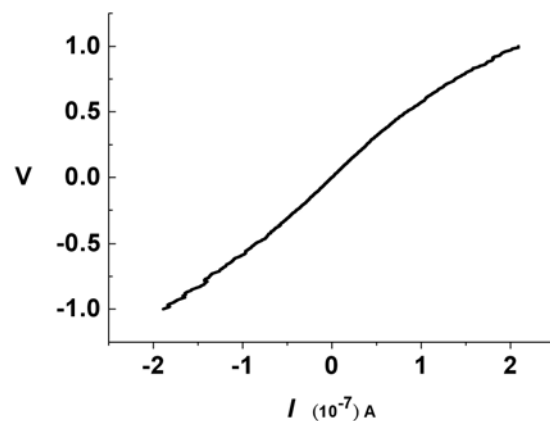
(a)



(b)



(c)



圖六 (a) 圖形化的二氧化矽基板

(b)藉由 FIB 將單根奈米線與電極做連結做電性量測

(c)單根 $\text{Bi}_{1.2}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ n-type 奈米線電性

如圖六所示把溶在 5%KOH 溶液中的奈米線灑在具有圖形化的二氧化矽基板上，利用 FIB 將奈米線與上面的金屬電極作連接，藉此量測奈米線的電性。量出來的導電率為 $4.77 \times 10^{-5} (\Omega/\text{m})$ 與文獻上的數據相近，但由於本實驗室採用兩點式的量測，故在 FIB 將奈米線與電極連接的地方還有接觸電阻需納入考慮，所以實際奈米線的電性應該要更好才對，但由於本實驗室將溶液灑在基板上所以奈米線的位置沒辦法精準控制，所以會有接觸電阻的問題。

四.結論

利用此奈高溫的奈米模板，本實驗成功的將 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-type 熱電材料與 $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ n-type 熱電材料利用真空壓鑄的方式，製成直徑為 60nm 的奈米線陣列。透過 TEM 進行分析，得知壓鑄後 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 與 $\text{Bi}_{0.45}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.45}$ 皆為沿著 [001] 方向生長的單晶結構，而且線的長度可以超過 10 μm ，對於來不論是在性質量測或是元件製作都有著高度可行性。

參考文獻:

[1] Tritt, T. M. (1999). "THERMOELECTRIC MATERIALS:Holey and Unholey Semiconductors." *Science* 283(5403): 804-805

[2] Yamashita, O., S. Tomiyoshi, et al. (2003).

"Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit." *Journal of Applied Physics* 93(1): 368-374

[3] Jiang, J., L. Chen, et al. (2005).

"Thermoelectric properties of textured p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ fabricated by spark plasma sintering." *Scripta Materialia* 52(5): 347-351.

[4] Goldsmid, H. J. and R. W. Douglas (1954).

"The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration." *British Journal of Applied Physics* 5(11): 386.

[5] Koukharenko, E., N. Frety, et al. (2001).

"Electrical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ materials obtained by ultrarapid quenching." *Journal of Alloys and Compounds* 327(1-2): 1-4.

[6] Yang, J. Y., R. G. Chen, et al. (2006).

"Thermoelectric properties of silver-doped n-type Bi_2Te_3 -based material prepared by mechanical alloying and subsequent hot pressing." *Journal of Alloys and Compounds* 407(1-2): 330-333

[7] Yang, J., T. Aizawa, et al. (2000).

"Thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing." *Journal of Alloys and Compounds* 309(1-2): 225-228

[8] Zhou, X. S., Y. Deng, et al. (2003).

"Transport properties of $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 352(1-2): 328-332.

[9] Kukharenka, E., N. Frety, et al. (2003).

"Electrical and microstructural properties of Bi_{2-x}Sb_xTe and Bi_{2-x}Sb_xTe₂ foils obtained by the ultrarapid quenching process." *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 14(5-7): 383-388.

[10] Koukharenko, E., N. Frety, et al. (2000). "Microstructural study of Bi₂Te₃ material obtained by ultrarapid quenching process route." *Journal of Crystal Growth* 209(4): 773-778.

[11] Kim, T. S. and B. S. Chun (2007). "Microstructure and thermoelectric properties of n- and p-type Bi₂Te₃ alloys by rapid solidification processes." *Journal of Alloys and Compounds* 437(1-2): 225-230.

[12] Hicks, L. D. and M. S. Dresselhaus (1993). "EFFECT OF QUANTUM-WELL STRUCTURES ON THE THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT." *Physical Review B* 47(19): 12727-12731.

[13] Hicks, L. D. and M. S. Dresselhaus (1993). "THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT OF A ONE-DIMENSIONAL CONDUCTOR." *Physical Review B* 47(24): 16631-16634.