

利用鑄造法製造三元合金之高效率散熱元件及其性質之研究

蘇祥逸、薛力銘、朝春光

(期中報告)

交通大學材料研究所

利用陽極氧化鋁膜(AAO)為模板，製作熱電材料之 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金之奈米線。將純鋁薄板置於草酸溶液中經陽極處理，可得孔徑為 60 nm 的多孔性氧化鋁膜，在此多孔性氧化鋁膜的阻障層(barrier layer)表面施以無電鍍處理，析鍍一層金屬鎳做為基板。利用鑄造法以一油壓裝置將熔融之合金擠入氧化鋁模板之奈米孔洞中，待金屬液凝固後， $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金奈米線即可形成，藉由精確地控制並了解奈米模板與熔融合金之介面反應參數為製作高品質奈米線的首要條件。

一、前言

近年來，隨者電子工業製程技術的飛快進步，各種電子元件功能越來越強，而尺寸卻越來越小，發熱密度不斷增加，對於散熱或溫度控制等的熱管理需求越來越高。就目前各項熱管理技術而言，以熱電致冷元件最具有發展潛力，製造熱電產生器或熱電致冷器的材料稱為熱電材料(thermoelectric materials)，是一種將電能與熱能交互轉變的材料，其優點如下：1. 體積小，堅固，且無雜音；2. 符合環保需求，不需使用氟氯碳氫化合物等冷媒（破壞臭氧層）；3. 可回收熱源轉變成電能(節約能源)；4. 溫度能作更精確的控制。目前在國外如:美、俄、日、韓、德、法及中國大陸都已設有國家級的熱電材料中心，及一些大型企業也投入熱電材料的研發及生產行列，不論是在理論方面或實驗方面皆有很大的研究空間。

十九世紀時科學家即發現材料的熱電現象，此種現象可說是各種材料都具有，只是一般材料的熱電轉換效率較低，因此並未引起科學家廣泛的興趣，自從 1950 年代開始發現半導體化合物具有多變的組

成及可操控的物理特性，對於提升熱電轉換效率有很大的幫助，才因此帶動研發的熱潮[1-5]。奈米材料有比塊材具有更大的表面積以及量子侷限效應(quantum confinement effect)，因此奈米結構的材料具有新的物理性質及獨特的物理現象，這對提昇 ZT 值（可作為熱電材料性能的指標）遭遇瓶頸的熱電材料，預期應有突破性的改善，故而奈米科技目前被視為找尋高 ZT 值熱電材料的希望。目前由理論或實驗方面均已證實，具奈米結構之熱電材料要比塊材有更好的熱電性質，文獻上製作奈米材料多以離子法如物理氣相沉積法(PVD)[6-7]、化學氣相沉積法(CVD)[8]、熱解法(thermal decomposition)[9]，或化學法如電鍍(electro-plating)[10]、凝膠法(sol-gel)製作；然而，利用氣相沈積法搭配半導體微影技術(lithography)的製備方法，雖然較常被使用，但其設備昂貴，製造過程繁複且環境條件控制嚴格，並不適用於大面積製作；而化學法雖然製程較簡單，但容易有雜質產生且合金成份比例及尺寸不易精準控制；本研究提供另一種製備方式，可以更快速的而且大量的製造 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的奈米線，合金成分的控制與調配亦可準確達到，未來適合用於製造大

面積的奈米熱電元件。

二、 實驗方法

本實驗利用多孔性氧化鋁膜為模板來製備 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 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。

將清洗過的氧化鋁膜，浸漬在氯化錫與鹽酸所調配成的溶液中 1 分鐘，再離子水沖洗，將完成敏化處理的試片，浸入氯化鈮與鹽酸調製成的溶液中 1 分鐘，之後再離子水沖洗乾淨，然後進行無電鍍鎳析鍍。本研究是使用以硫酸鎳為金屬鹽的鍍液，鍍液之 PH 值控制在 4~5 之間，析鍍溫度為 80°C。

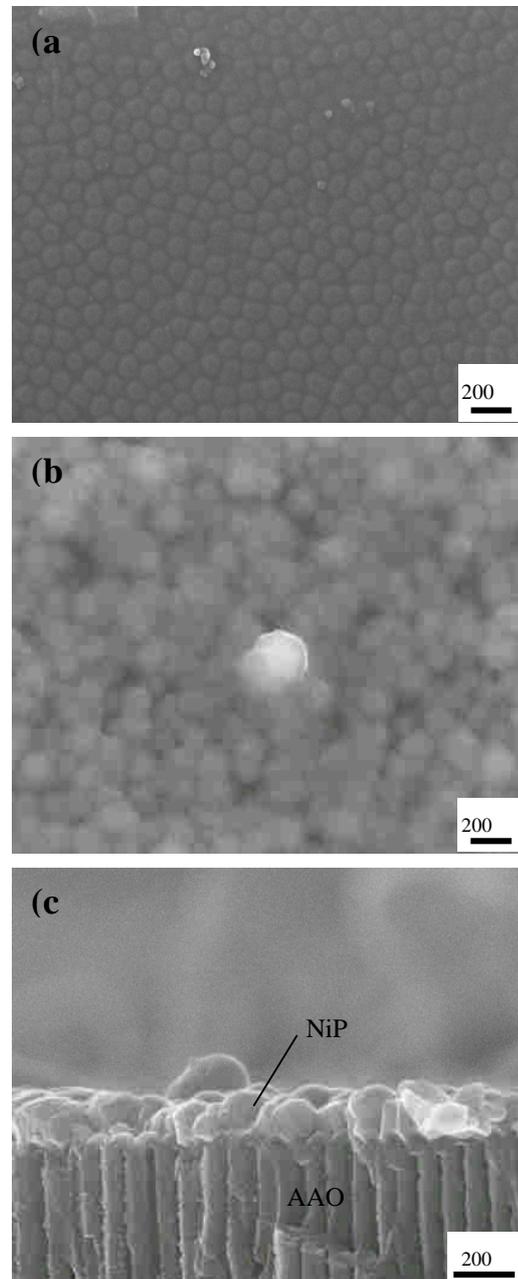
將完成無電鍍鎳處理之氧化鋁模板與 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金置於真空腔體內，首先加熱使溫度高於 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金之熔點，待合金熔化且覆蓋於氧化鋁模板表面，此時施加一油壓力，使熔融合金鑄入 AAO 模板內，合金凝固後則形成合金奈米線。

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金奈米線之表面形貌觀察是利用 JEOL 6500 掃描式電子顯微鏡 (SEM)，而奈米線之成份分析則是利用能量散佈光譜儀 (EDS) 分析。

三、 結果與討論

為了增加氧化鋁膜的耐衝擊性質，以順利進行後續奈米線的製作，本研究利用無電鍍技術在阻障層表面析鍍上一層鎳金屬以達成此一目的。圖一 (a) 為去除鋁基材後的氧化鋁模板其阻障層之表面影像，經過無電鍍鎳處理後，其表面形貌及橫截面影像如圖一 (b) 及 (c) 所示，且利用 EDS

分析得知，此一析鍍層成分為 NiP (17.6 at% P) 組成，由圖一 (b) 及 (c) 中可明顯看出大量微小的 NiP 顆粒在阻障層上析出、堆疊，並逐漸地將整個阻障層表面覆蓋填滿。

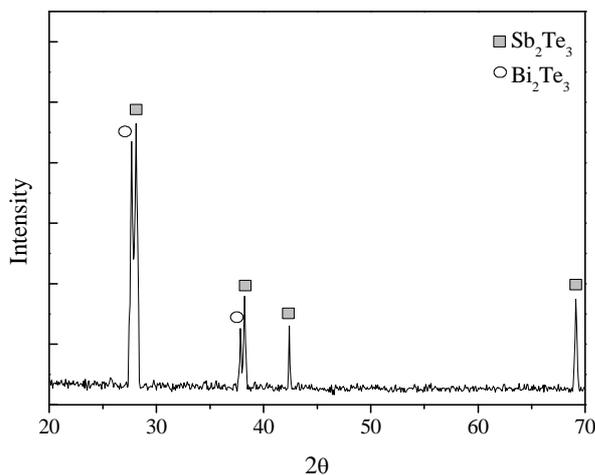


圖一、(a) 氧化鋁模板阻障層表面影像，(b) 經無電鍍鎳處理後，NiP 鍍層之表面型態，(c) NiP 鍍層橫截面像。

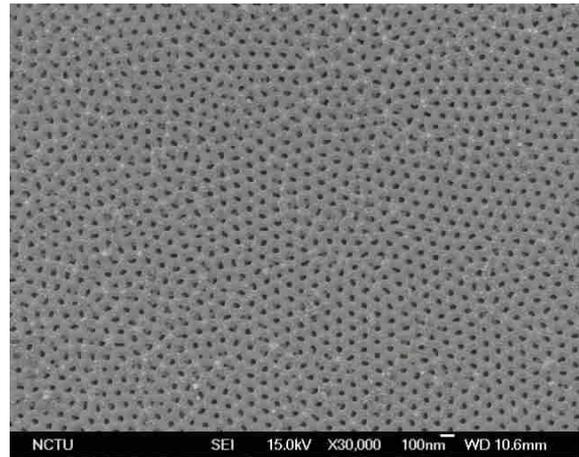
本研究所使用之 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金是利用真空熔煉方式製備，文獻中 [11] 曾提及此類 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 之三元合金，主要是由 Sb_2Te_3 與 Bi_2Te_3 兩種合金相組成，當組成

中 Sb_2Te_3 佔大部分時，屬於 p 型半導體；反之，若 Bi_2Te_3 佔大部分，則為 n 型半導體，因此 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金，應是由 75 mol% Sb_2Te_3 與 25 mol% Bi_2Te_3 組成，為 p 型的熱電材料。由 XRD 分析結果(圖二)顯示，本實驗使用 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金完全為 Sb_2Te_3 、 Bi_2Te_3 等兩個相組成。

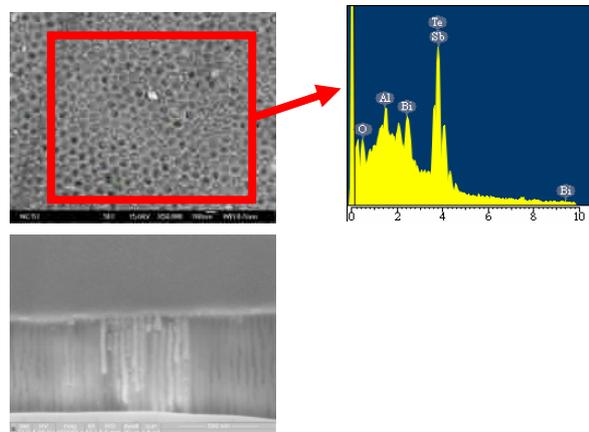
將 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金與含有 NiP 鍍層之氧化鋁膜一起放入真空腔體中進行加熱，待 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金熔融後，施加一外力使熔融金屬液進入奈米孔洞中，隨後立即進行淬火處理，以利去除殘留於氧化鋁膜表面之金屬，圖三 (a) 為未進行真空鑄造之氧化鋁膜表面影像，其奈米孔洞孔徑約為 60 nm，而經由真空鑄造方式將金屬液鑄入奈米孔洞中，所得之奈米線影像如圖三 (b) 所示，並藉由 EDS 分析，此合金奈米線之成分組成與塊材幾乎相同，此結果表示在經過熱處理及高壓力的製程後，合金成分依舊能夠準確的被控制。



圖二、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金之 XRD 圖譜。



(a)



(b)

圖三 (a) 為未進行真空鑄造之氧化鋁膜表面影像，其奈米孔洞孔徑約為 60 nm，而經由真空鑄造方式將金屬液鑄入奈米孔洞中，所得之奈米線影像如圖三 (b) 所示，

四、結論

利用無電鍍方式於氧化鋁膜之阻障層表面鍍上一層 NiP(17.6 %P) 鍍層，取代原有的鋁基材，更適合用於製造熔點較高 ($> 660^\circ\text{C}$) 的金屬奈米線，此具有奈米孔洞的氧化鋁膜作為模板，施以一外力使熔融合金液注入奈米孔洞中，直接固化即可得到 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金奈米線。本研究所提供之製程是將合金奈米線由液相直接固化形成，因此其組成能準確控制，且大面積、表面形貌良好的奈米線也能夠製造。

參考文獻

1. M. J. Smith, R. J. Knight, C. W. Spencer, J. Appl. Phys., 33, 2186 (1962)
2. W. M. Yim, A. Amith, Solid State Electron., 15, 1141 (1972)
3. L. D. Hicks, M. D. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 47, 12727 (1993)
4. T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, H. B. Jr Lyon, G. D. Mahan, Mater. Res. Sci. Proc., 478, 73 (1997)
5. D. Y. Chung, Science, 287, 1024 (2002)
6. A. Moroz, Phys. Rev. Lett., 83, 5274 (1999)
7. J. Heremans, C. M. Thrush, Y. M. Lin, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 63, 085406 (2001)
8. Z. Q. Liu, Z. W. Pan, J. phys. and Chem. of solids, Vol. 61, (2000), 1171.
9. C. K. Xu, G. D. Xu, Solid State Commun. Vol. 122, (2002), 175.
10. C. Ji, P. C. Season, Appl. Phys. Lett. Vol. 81, (2002), 4437.
11. P. G. Ganesan, V. D. Das, Mater. Lett., 60, 2059 (2006)