

利用壓鑄法製作 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 熱電材料奈米線

學生：楊大緯

指導教授：朝春光

劉增豐



摘要

利用草酸與磷酸溶液分別對純鋁進行陽極處理，可生成孔徑 80 奈米與 200 奈米的陽極氧化鋁試片，再用鎳置換掉氧化鋁下方的鋁基材而成為耐高溫壓鑄的奈米模板。透過真空壓鑄法，將熔融的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 熱電材料壓鑄進入奈米模板，得到直徑 80 奈米與 200 奈米的奈米線陣列。利用 EDS 確認壓鑄前後塊材與奈米線均維持元素化百分比，利用 TEM 得知奈米線為沿著 $[001]$ 方向生長的單晶結構，其結構為 $R\bar{3}m$ ，與塊材相同。最後利用多探針奈米電性量測系統，量測奈米線的導電性質。

Fabrication of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Thermoelectric Nanowires by Hydraulic Injection Process

Student : T.W. Yang

Advisors : C.G. Chao

T.F. Liu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The AAO pore diameters of 80nm and 200nm can be fabricated by the utilization of Aluminum Anodic process in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and H_3PO_4 , and replace the aluminum below barrier layer with Nickel to become a template which can fabricate nanowires at high temperature. Through the vacuum hydraulic injection process, the melted $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric materials can be injected into a template and derive nanowires with diameter 80nm and 200nm. Using EDS, it is confirmed that bulk material and nanowire are stoichiometric before and after hydraulic injection process. By using TEM, it is revealed that nanowires are single crystal structure grown along the [001] direction. The crystal structure is $R\bar{3}m$, the same as bulk material. At last, the conductivity of nanowires is evaluated by the nano prober.

致 謝

在交大總共待了六年的時間，認識了許多的同學與好友。撞球社的阿昇、阿懋、老大、洪董，跟你們在活動中心挑竿是我每天晚上最快樂的時候，還有社團的幹部們，一起策劃與籌辦大大小小的比賽是我一生都不會忘記的回憶。材料系的學長、同學以及學弟們，迎新宿營、材工營等大大小小的活動，陪我度過了大學四年的歡樂時光。我的室友陳傑、小頭、資八，和你們一起夜唱喝酒、翹課抄作業，是每個禮拜的必備行程，還有研究所才加入的大屁股，雖然你總是拿書卷獎，可是我在最後一次的預官考試終於贏你啦！我的導師陳智與黃華宗教授，與你們的一番懇談讓我有目標與動力，終於順利的考上了研究所。指導教授朝春光老師，從專題到研究所的指導，對我的實驗以及為人處事方面，都有很大的幫助。工研院的秉璋還有俊沐學長，以及實驗室的學長姐，蓉萱、吉兆鼎、黑肥、段逸軒、林志龍、舜哥，在我的實驗遇到了瓶頸與挫折的時候，你們的建議與協助都是我能完成這篇論文最重要的原因。實驗室的夥伴漢宗、和政、清陽、晏辰、文翔、欣君、仕漢、郁祥、筱媛、R鶴、世陽、濟公、炮王、詹姆士、灌籃王還有佑慈學妹，兩年的研究生涯有歡笑也有淚水，有了你們的陪伴，我才能夠順利的走過！

目 錄

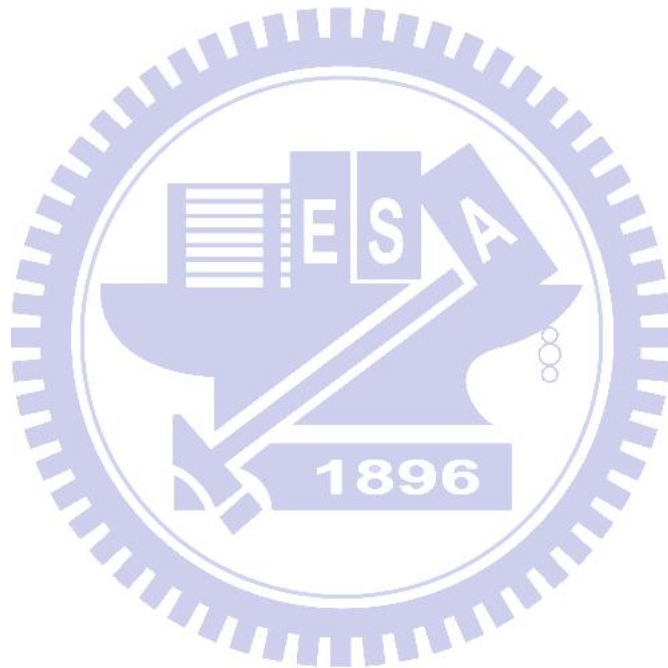
中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	IV
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	2
2-1 熱電效應簡介	2
2-1-1 Seebeck 效應	2
2-1-2 Peltier 效應	3
2-1-3 Thomson 效應	4
2-1-4 熱電效率的評估	5
2-1-5 熱電元件工作原理	6
2-2 熱電材料分類	8

2-3 奈米熱電材料	11
2-3-1 奈米薄膜	12
2-3-2 奈米晶體	13
2-3-3 奈米線	15
第三章 實驗方法	19
3-1 製作氧化鋁模板	22
3-2 置換緩衝層	24
3-2-1 利用銀箔作為緩衝層	25
3-2-2 利用無電鍍鎳作為緩衝層	25
3-2-3 利用電鍍鎳作為緩衝層	27
3-3 壓鑄奈米線	28
3-4 量測與分析	31
3-4-1 掃描式電子顯微鏡	31
3-4-2 穿透式電子顯微鏡	32
3-4-3 能量散射光譜儀	34
3-4-4 聚焦離子束與電子束顯微系統	34
3-4-5 多探針奈米電性量測系統	35
第四章 結果與討論	36
4-1 氧化鋁模板	36

4-2	緩衝層之影響	39
4-2-1	直接利用銀箔作為緩衝層	39
4-2-2	直接利用無電鍍鎳作為緩衝層	43
4-2-3	利用電鍍鎳作為緩衝層	49
4-2-3-1	利用無電鍍鎳作為導電層	49
4-2-3-2	利用熱蒸鍍金作為導電層	50
4-2-3-3	利用濺鍍金作為導電層	53
4-3	量測與分析	67
4-3-1	塊材成份分析	67
4-3-2	奈米線陣列成份分析	69
4-3-3	奈米線成份分析與結構鑑定	71
4-3-4	奈米線電性量測	82
第五章	結論	86
第六章	參考文獻	88

表目錄

表 4-1. 不同緩衝層優缺點比較	57
表 4-2. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材截面成份分析結果	69
表 4-3. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材截面成份分析結果	70



圖目錄

圖 2-1. Seebeck 效應示意圖	3
圖 2-2. Peltier 效應示意圖	4
圖 2-3. 材料之 Seebeck 係數、導電率、熱傳導係數及載子濃度之關係圖	6
圖 2-4. 熱電元件工作原理(a)熱電致冷器(b)熱電產生器	7
圖 2-5. 常見的熱電材料特性與溫度關係圖	10
圖 2-6. Bi_2Te_3 單位晶胞結構圖	10
圖 2-7. 各種形貌的奈米晶體	14
圖 2-8. 高度有序、孔洞規則排列的陽極氧化鋁	17
圖 2-9. AAO 背面之阻障層	17
圖 2-10. 利用電化學沈積法所生成以[110]為優選方向的 Bi_2Te_3 多晶奈米線	18
圖 2-11. 利用化學合成法所生成以[001]為優選方向的 Bi_2Te_3 單晶奈米線	18
圖 3-1. 陽極氧化鋁(Anode Aluminum Oxide ; AAO)	20
圖 3-2. 常見材料熔點比較圖	20
圖 3-3. 實驗流程與示意圖	21

圖 3-4. AAO 製作流程圖	22
圖 3-5. 鋁陽極處理模具示意圖	23
圖 3-6. 陽極處理設備示意圖	23
圖 3-7. 加入緩衝層實驗示意圖	25
圖 3-8. 壓鑄模具示意圖	29
圖 3-9. 壓鑄溫度-時間示意圖	30
圖 3-10. 壓鑄所需外力與 AAO 孔徑之關係圖	30
圖 3-11. TEM 構造示意圖	33
圖 4-1. 利用草酸所生成孔徑約 60nm 的 AAO，經 SEM 放大 (a)70000 倍，(b)30000 倍	37
圖 4-2. 利用磷酸所生成孔徑約 200nm 的 AAO，經 SEM 放大 (a)30000 倍，(b)10000 倍	38
圖 4-3. 直接利用銀箔作為緩衝層，壓鑄後的 AAO 試片	40
圖 4-4. 利用草酸製作 AAO 試片，直接利用銀箔作為緩衝層， 壓鑄後經 SEM 放大(a)30000 倍，(b)50000 倍	41
圖 4-5. 利用磷酸製作 AAO 試片，銀箔作為緩衝層，壓鑄後經 SEM 放大(a)10000 倍，(b)30000 倍	42
圖 4-6. 在草酸 AAO 背面進行無電鍍鎳處理(a)鍍層正面經 SEM 放大 30000 倍，(b)鍍層截面經 SEM 放大 70000 倍	45

圖 4-7. 利用 EDS 對無電鍍鎳層進行分析	46
圖 4-8. 無電鍍鎳層與 AAO	46
圖 4-9. 無電鍍鎳作為緩衝層，壓鑄完結果	47
圖 4-10. 利用草酸製作 AAO 試片，無電鍍鎳作為緩衝層，壓鑄 後經 SEM 放大(a)50000 倍，(b)20000 倍	48
圖 4-11. 利用無電鍍鎳作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層進行壓 鑄	50
圖 4-12. (a)在 AAO 背面熱蒸鍍金，(b)在已熱蒸鍍一層金的 AAO 上電鍍鎳	51
圖 4-13. 利用熱蒸鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，進行 壓鑄	51
圖 4-14. 利用磷酸製作 AAO 試片，熱蒸鍍金作為導電層，電鍍 鎳作為緩衝層，壓鑄後經 SEM 放大(a)10000 倍 (b)30000 倍	52
圖 4-15. (a)在 AAO 背面濺鍍金，(b)在已濺鍍一層金的 AAO 上 電鍍鎳	53
圖 4-16. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，進行壓 鑄	54
圖 4-17. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸	

AAO 壓鑄後經 SEM 放大(a)100000 倍(b)70000 倍 (c)50000 倍(d)30000 倍(e)10000 倍	58
圖 4-18. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸 AAO 壓鑄後截面經 SEM 放大(a)50000 倍(b)10000 倍 (c)2500 倍	59
圖 4-19. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸 AAO 壓鑄後靠近孔洞處之截面，經 SEM 放大(a)50000 倍(b)10000 倍	60
圖 4-20. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸 AAO 壓鑄後靠近阻障層處之截面，經 SEM 放大 (a)50000 倍(b)10000 倍	61
圖 4-21. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，磷酸 AAO 壓鑄後經 SEM 放大(a)50000 倍(b)30000 倍 (c)10000 倍(d)5000 倍(e)3000 倍(f)1000 倍 ...	62
圖 4-22. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，磷酸 AAO 壓鑄後經 SEM 放大(a)30000 倍(b)10000 倍 (c)5000 倍(d)3000 倍(e)1000 倍	63
圖 4-23. 利用一階段升溫至 800°C，磷酸 AAO 壓鑄後截面經 SEM 放大(a)10000 倍(b)3000 倍	64

圖 4-24. 利用二階段升溫至 800°C, 磷酸 AAO 壓鑄後截面經 SEM 放大(a)5000 倍(b)10000 倍(c)25000 倍	65
圖 4-25. AAO 劈裂面所露出的奈米線	66
圖 4-26. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材	68
圖 4-27. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材截面圖	68
圖 4-28. 利用 EDS 對奈米線陣列進行成份分析	70
圖 4-29. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線之明視野圖與區軸 = $[\bar{5}51]$ 之 SAED 繞射圖	74
圖 4-30. 利用 TEM 中所附加的 EDS 對區軸 = $[\bar{5}51]$ 之奈米線進 行分析	75
圖 4-31. 利用”Carine Crystallography”所繪出 Bi_2Te_3 之單 位晶胞	76
圖 4-32. 由區軸 = $[001]$ 旋轉至區軸 = $[100]$ 之一系列繞射圖 形與軟體模擬所得結果	77
圖 4-33. 區軸 = $[010]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形	78
圖 4-34. 區軸 = $[1\bar{1}0]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形	78
圖 4-35. 區軸 = $[1\bar{2}0]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形	79
圖 4-36. 區軸 = $[100]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形	79
圖 4-37. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線之明視野圖與區軸 = $[010]$ 之 SAED	

繞射圖	80
圖 4-38. 利用 TEM 中所附加的 EDS 對區軸=[010]之奈米線進行分析	81
圖 4-39. 利用 FIB 在奈米線的兩端鍍上 Pt 作為電極	83
圖 4-40. 將奈米探針點在奈米線兩端的電極上	84
圖 4-41. 通過奈米線之電壓電流關係圖	84
圖 4-42. 文獻中所量測到 $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ 奈米線之電傳導率	85

