

第一章 緒論

近年來，國際原油價格節節高升，能源問題不斷浮現，尋找石油以外的替代能源成為各國政府首要的目標。太陽能、風力、潮汐、地熱等，都是對環境不會造成污染的發電方式，然而成本高昂以及發電效率不彰，都是現今仍需克服的問題。由於以上所述，核能發電仍是目前國際上主流的發電方式，但核能發電所產生的核廢料，與核電廠的安全問題，是核能發電無法完全取代傳統發電方式的原因。

熱電材料，是一種能將電能與熱能互相轉換的材料，可用來製作熱電產生器或熱電致冷器。熱電產生器可應用在廢熱的回收上面，將車輛或工業上所產生的廢熱轉換成電能。熱電致冷器則是利用輸入電能來造成溫度梯度的改變，可用來取代傳統的冷媒與壓縮機。

雖然熱電效應早在十九世紀就被科學家所發現，但因為轉換效率不佳，發展停滯了很長的一段時間。近年來，由於奈米科技的蓬勃發展，製程技術的推陳出新，這塊領域又重新受到了國際間的重視，各國政府紛紛投入大量的資金與人力進行研究。

本實驗希望能透過傳統的鑄造方法，與新穎的奈米科技作結合，製造出奈米等級的熱電材料，以提供後續的相關研究作為參考。

第二章 文獻回顧

本章節將透過前人所作的研究，與網路及書本所搜尋到的相關知識，對熱電效應的發現與發展、熱電材料的分類、製備奈米熱電材料的方法等，作一簡單的說明。

2-1 熱電效應簡介

2-1-1 Seebeck 效應

西元 1821 年，德國物理學家 Thomas Johann Seebeck (1770~1831) 發現，若將兩種不同的金屬材料接合在一起，並在其兩端提供一溫度差 ΔT ，會導致金屬的兩端產生電壓差 ΔV ，如圖 2-1 所示。在特定的溫度範圍內，電壓的變化 ΔV 會與溫差 ΔT 成正比，如公式(1)，因此可定義一 Seebeck 係數 S_{AB} (A 材料相對於 B 材料之 Seebeck 係數)。

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

Seebeck 係數為材料將熱能換成電能的係數，又稱為熱電勢 (thermoelectric power)，對任何單一導體提供一溫度梯度，就能於導體內部引發一個電位差，此現象即稱為 Seebeck 效應。將導體兩端保持不同溫度，導體中的載子會由高溫處往低溫處擴散，當載子的濃度梯度出現後，此濃度梯度將促使載子往高溫端擴散，此時為了保

持平衡狀態，會感應出一電位差阻止載子擴散，此產生之電位差被稱為 Seebeck 電壓 (Seebeck voltage)。

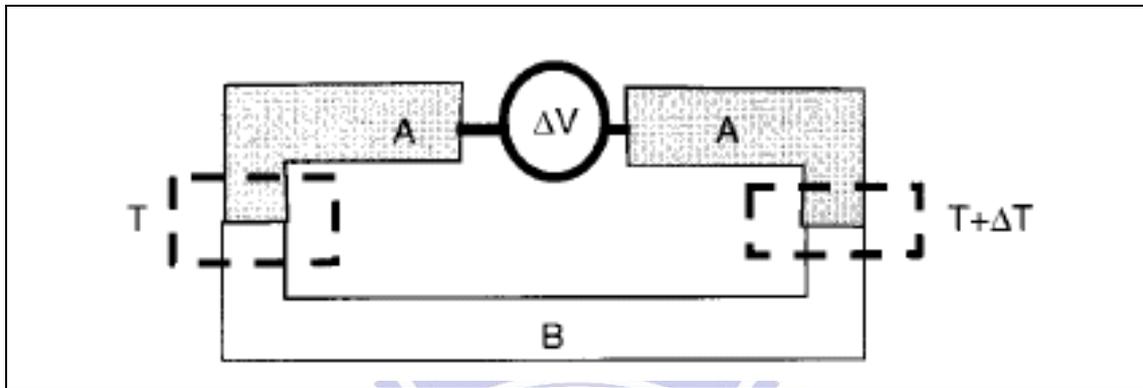


圖 2-1. Seebeck 效應示意圖

2-1-2 Peltier 效應

西元 1833 年，法國科學家 Jean Charles Athanase Peltier (1785~1845) 發現，當電流通過兩種不同材料的接點時，會在一端產生放熱反應，在另一端產生吸熱反應，如圖 2-2 所示。

Peltier 效應代表了當電流載子在導體中流通時，載子也會傳遞熱，可透過公式(2)來表示。

$$Q = \pi \cdot J_E \quad (2)$$

其中 Q 為吸收或釋放出來的熱通量， J_E 則為通過材料界面的電流密度， π 則為 Peltier 係數。

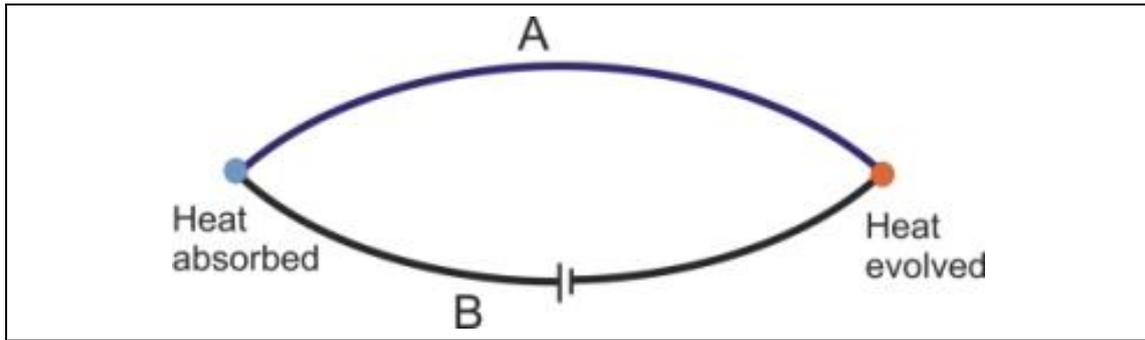


圖 2-2. Peltier 效應示意圖

2-1-3 Thomson 效應

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。

Thomson 係數定義為 $\tau = \frac{\left(\frac{dQ}{dX}\right)}{J_E \cdot \left(\frac{dT}{dX}\right)}$ ，也就是每單位溫度梯度、單位電流下，單一導體內部熱含量的變化。

綜合以上三個熱力學關係式，可表示為公式(3)

$$\pi_{AB} = S_{AB} T = T \left(\int_0^T \frac{\tau}{T} dT \right) \quad (3)$$

2-1-4 熱電效率的評估

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 2-1-1 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。如圖 2-3 所示，根據理論推導，最佳的熱電材料會落在半導體的區域上。

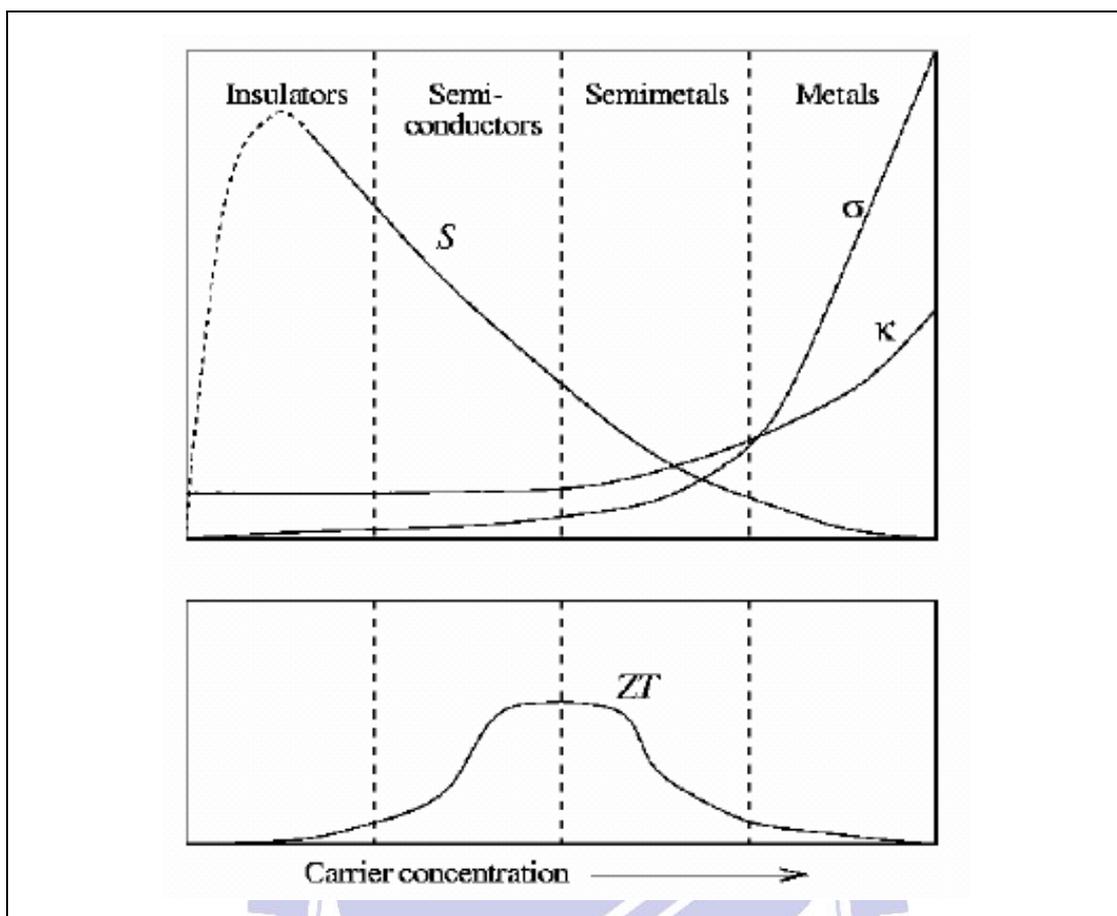


圖 2-3. 材料之 Seebeck 係數、導電率、熱傳導係數及載子濃度之關係圖

2-1-5 熱電元件工作原理^[1]

在 P 型半導體材料中，電流的傳輸是靠著電洞的移動來傳遞的，而在 N 型半導體材料中，電流載子則為電子。利用此特點結合熱電效應的現象，可設計出不同功能的熱電元件，如圖 2-4 所示。

圖 2-4(a)為熱電致冷器的工作原理，將 N 型與 P 型半導體材料以圖中的方式串接在一起並通上電流，由圖中可知，電流載子的移動方向均為由上往下，因此會產生一溫度梯度，此溫度梯度即為熱電

致冷器之原理。在上方冷端處放置要冷卻的物品，通入電流後，熱量即會被帶往下方排出。

圖 2-4(b)為熱電產生器的工作原理，將 N 型與 P 型半導體材料以圖中的方式串接在一起並提供溫差，上方為熱端、下方為冷端，由 Seebeck 效應可知，N 型材料中的電子及 P 型材料中的電洞均會往冷端處聚集，因此會產生相對應之電壓，若將此迴路外接，即可透過溫度的差異來產生電流。。

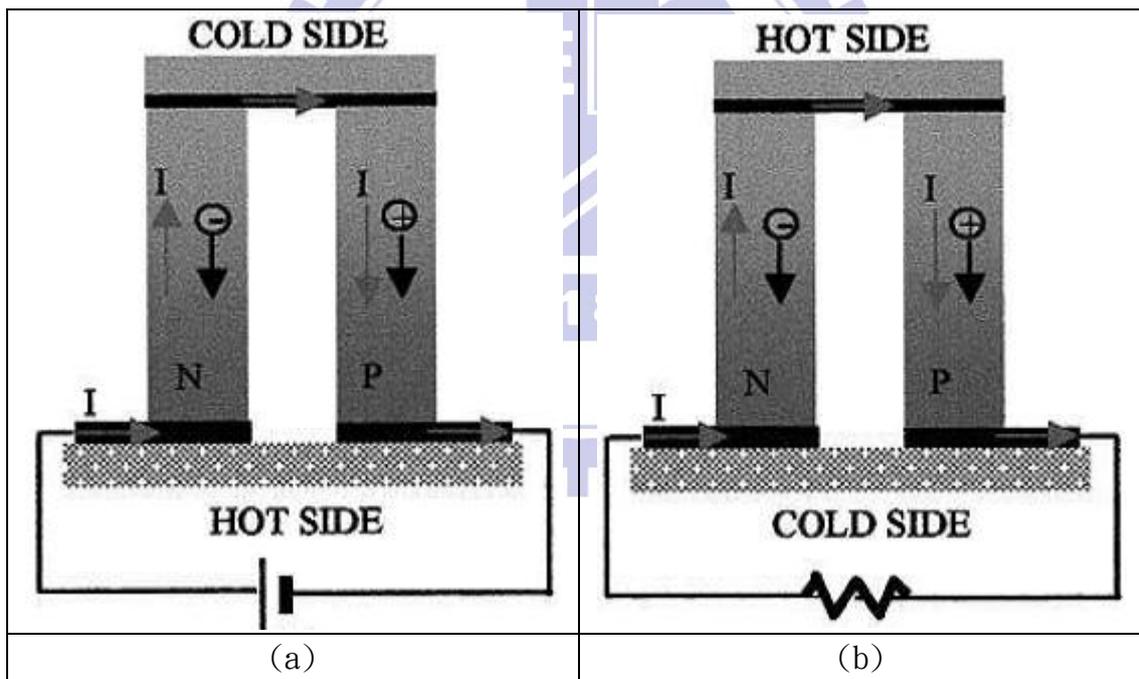


圖 2-4. 熱電元件工作原理^[1](a)熱電致冷器(b)熱電產生器

2-2 熱電材料分類

目前常見的熱電材料，如圖 2-5，依其工作溫度可分為三類^[2]：

- (一) 常溫區間 (200°C ↓) : BiTe based...
- (二) 中溫區間 (200~600°C) : PbTe based, MgSi based...
- (三) 高溫區間 (600°C ↑) : SiGe based, FeSi based, CoSb based...

其中在室溫附近，以碲化鉍為基底(BiTe based)的材料，一直是最受到廣泛的注意與研究^[3-6]，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中^[7]。

因此，以下的文獻回顧中，將著重於此最常被研究與提及的 BiTe based 的熱電材料。

Bi_2Te_3 為最常見的熱電材料之一，在室溫下其晶體結構屬於 $R\bar{3}m$ 系統^[9]，其單位晶胞如圖 2-6 所示，由一層一層的 Te 與 Bi 原子構成。其中 Te 的原子分成兩種， Te^1 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 Te^1 原子相互吸引； Te^2 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^[2,10]，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。

傳統上，利用區熔法(zone melting)或布立基曼法(Bridgman method)^[11]可生長出單晶且擁有良好熱電性質的 Bi_2Te_3 系列材料。由於此系列材料沿著 c 軸的 Te^1 層與 Te^1 層是靠著凡得瓦力作鍵結，因此在加工的時候相當容易碎裂。有許多研究試圖透過不同的方式來改善碎裂的情形，如熱擠製(hot extrusion)^[12-19]、等通道擠製(equal channel angular extrusion)^[20-22]、燒結(sintering)^[23-26]、熱壓(hot pressing)^[27-32]等。這些研究有一個共同的特點，如有經過受熱並加壓的製程，垂直於壓應力的面均會有 $[00\ell]$ 的優選方向出現。

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^[30,33-35]、調整熱處理條件^[36-39]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。

因此，眾人紛紛將研究方向轉向了熱電材料的奈米化，希望透過奈米結構材料與塊材顯著不同的性質差異，來找尋大幅提昇熱電優質的方法。

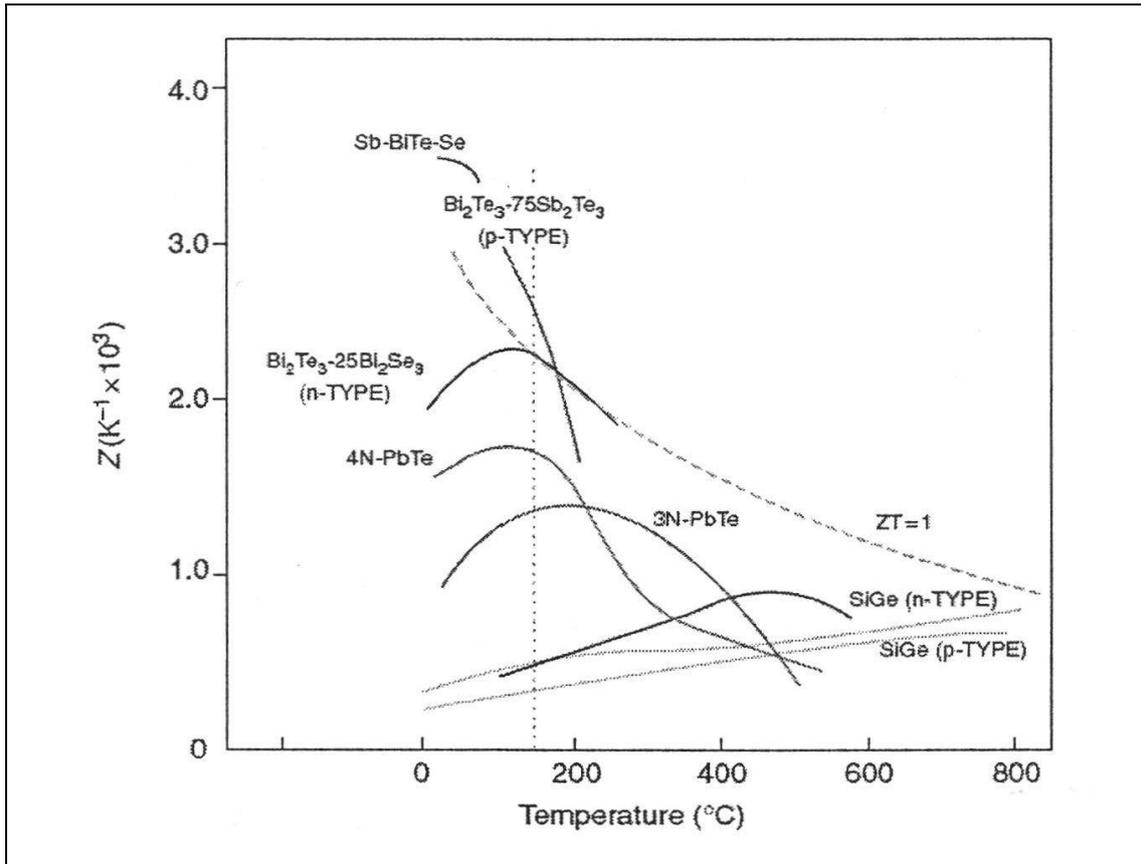


圖 2-5. 常見的熱電材料特性與溫度關係圖^[2]

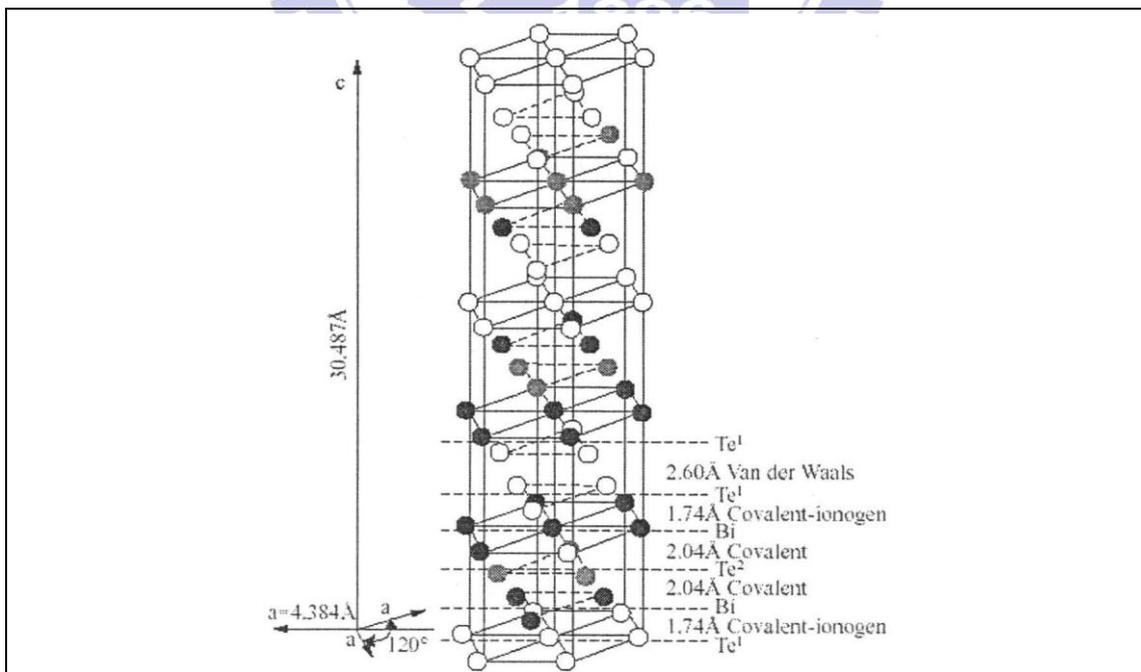


圖 2-6. Bi_2Te_3 單位晶胞結構圖^[2]

2-3 奈米熱電材料

只要材料的建構塊材之三維空間中有一維處於奈米尺度範圍，即可被稱為奈米材料^[40]。在奈米的領域下，許多物質的性質都會改變，如導熱性、導電性、磁性、機械性質、熔點等，都具有與塊材顯著不同的性質。

在傳統材料中，熱傳導和電傳導性質通常成正比，但是在奈米材料中，由於量子侷限效應以及晶格對於熱傳導的額外阻礙，ZT 值可望有突破性的增加^[41-42]。

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^[41]。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^[41]。

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。直至目前為止，研究的方向可大略分為三部份：奈米薄膜 (thin film)、奈米晶體 (nano crystal)、奈米線 (nano wire)，以下將分別針對這三個部份作一簡單的介紹。

2-3-1 奈米薄膜

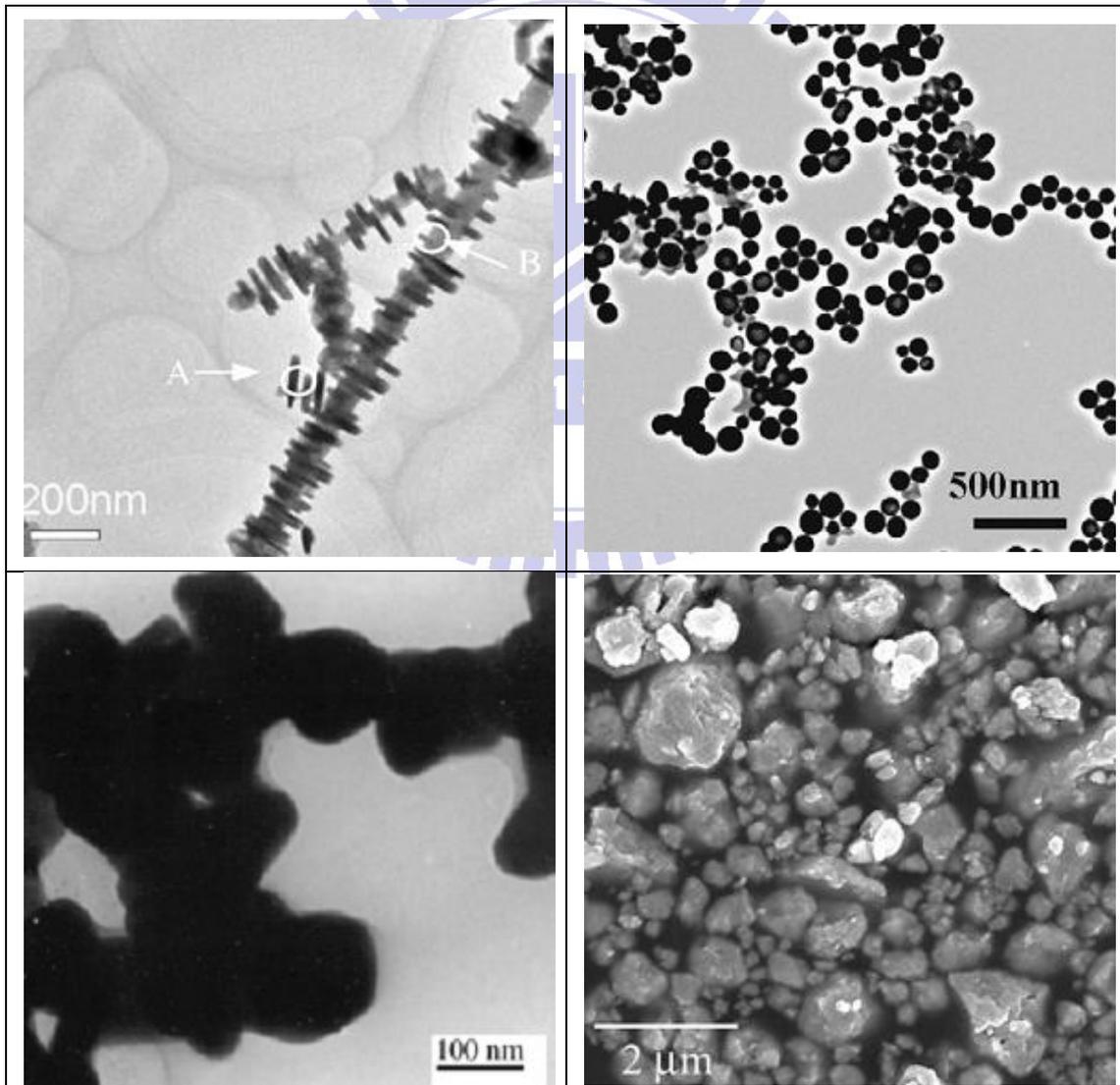
製備二維奈米熱電薄膜的方法主要有：金屬有機物化學氣象沈積 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)^[43]、蒸鍍 (evaporation)^[44-45]、分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE)^[46]、濺鍍 (sputter)^[47-48]、電化學沈積 (electrochemically deposition)^[49] 等。

早在西元 1982 年，Y. H. Shing 等人就試圖利用射頻濺鍍法 (RF sputtering) 濺鍍 Bi_2Te_3 薄膜^[48]，但其製成的薄膜性質並不好，偏離了化合比 (Bi=44.5 at. %, Te=55.5 at. %)，熱電性質也不出色。

西元 1999 年，美國的 Rama Venkatasubramanian 等人透過了 MOCVD 的方法，在 GaAs 基板上成長出了 p-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 的超晶格結構^[50]，經由儀器鑑定，其每層的薄膜厚度只有 10\AA 。並於 2001 年量測出其 ZT 值高達 2.4 ^[51]，此研究成功的將以往最高為 1 左右的 ZT 值大幅突破到 2 以上，但由於其製程昂貴與不易控制，因此仍未能大量的應用在商業市場上。

2-3-2 奈米晶體

相較於奈米薄膜眾多的製備方法，大部分關於奈米晶體的研究，都是在溶液中合成奈米晶體。如圖 2-7 所示，雖然有各種形狀的熱電奈米晶體被製作出來^[52-61]，但目前的研究大多僅只於對其作成份鑑定，關於熱電性質量測的部份，則是相當的困難。



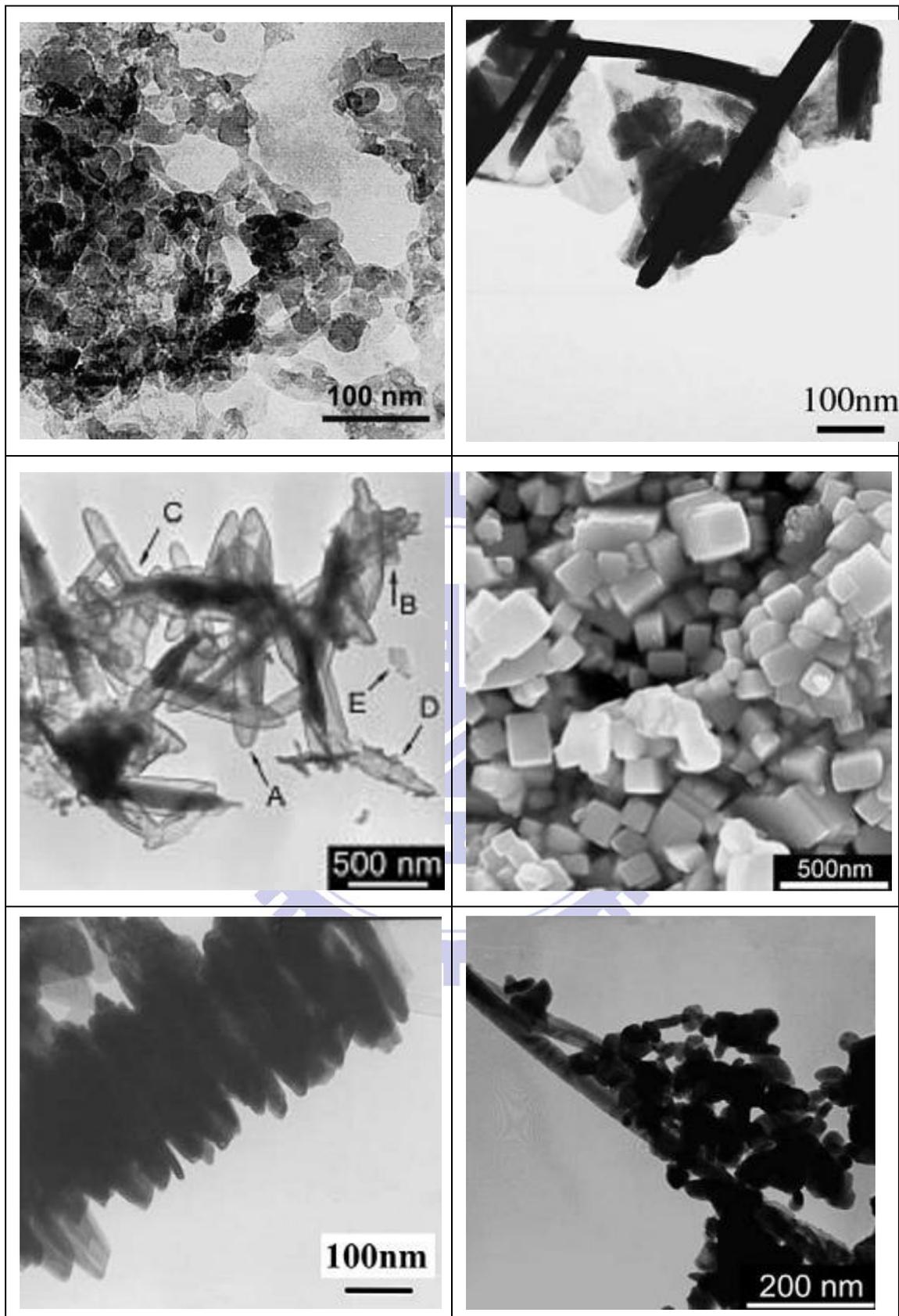


圖 2-7. 各種形貌的奈米晶體

2-3-3 奈米線

由於單根奈米線在實際的熱電轉換過程中，無法帶來顯著的貢獻。因此到目前為止，各國學者們均傾向於奈米線陣列的研究，希望能透過大規模的奈米線陣列，來達成熱電轉換效率提高的結果。

陽極氧化鋁(Anode Aluminum Oxide; AAO)，是在奈米材料的製備中，最常被用來作為模板的物質。早在二十世紀初期，工匠就會在鋁的表面進行陽極處理來增加鋁工件的耐磨性質。直到西元1997年，Masuda 等人^[62-63]利用二次氧化法製備出高度有序、孔洞規則排列的陽極氧化鋁，如圖 2-8 所示，AAO 便開始被人們利用來製備大規模且規則排列的奈米材料陣列。

AAO 一般是在酸性溶液中，由金屬鋁經過電化學陽極氧化製備而成，依照用途的不同，可選用草酸、磷酸、硫酸等溶液作為陽極處理溶液，透過適當的電壓與溫度控制，可生長出孔徑由 10nm~500nm 的規則奈米孔洞陣列。AAO 的孔洞並非直接與鋁基材相通，而是存在一阻障層(barrier layer)^[64]，如圖 2-9 所示。

西元 2001 年，美國加州大學柏克萊分校(University of California, Berkeley)的 Prieto 與 Sander 等人^[65-66]，利用電化學沈積法(electrodeposition)於孔徑 40nm 的 AAO 中，成長出直徑約

40nm 的 Bi_2Te_3 奈米線。這些奈米線為多晶結構、具有[110]的優選方向，AAO 孔洞填充奈米線的填充率約在 80%左右，如圖 2-10 所示。

西元 2002 年，同一個研究團隊^[67-68]在電沈積溶液中加入了 Sb 與 Se 的化合物，在 AAO 中生長出了 p-type 的 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.8}$ 與 n-type 的 $\text{Bi}_{2.1}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.5}$ 奈米線，同樣的為多晶結構，也具有[110]的優選方向。

西元 2003 年，中國的學者^[69]透過控制電沈積溶液中的濃度、pH 值以及電流密度，於 AAO 中成功的生長出單晶的 Bi_2Te_3 奈米線，同樣的具有[110]優選方向。

由前面所述可知，由電化學沈積法所得之 Bi_2Te_3 奈米線，均會有[110]的優選方向。由於 Bi_2Te_3 結構中，沿著[110]方向的電導率是最好的，因此透過電沈積法所得到的奈米線具有相同的優選方向也不讓人意外了。

西元 2003 年，中國浙江大學朱鐵軍等人^[70]，透過界面活性劑 SDBS(sodium dodecyl benzene sulfonate)的輔助，於化學溶液中合成出沿著[001]方向生長的 Bi_2Te_3 單晶奈米線。如圖 2-11 所示，由於這些奈米線並非透過 AAO 基板所生成，因此是雜亂的散佈在溶液中。

由以上一系列的文獻回顧可知，直至目前為止，成功的製出單晶奈米線僅止於二元的 Bi_2Te_3 材料。藉由參雜原子使得熱電特性更好的三元 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 材料等，只有多晶的奈米線被製作出來。

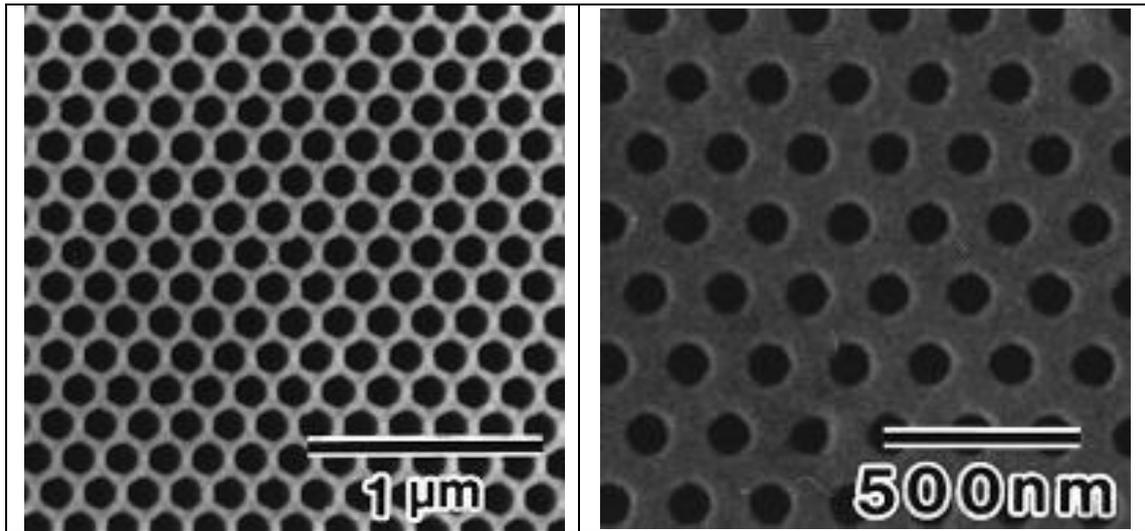


圖 2-8. 高度有序、孔洞規則排列的陽極氧化鋁^[62-63]

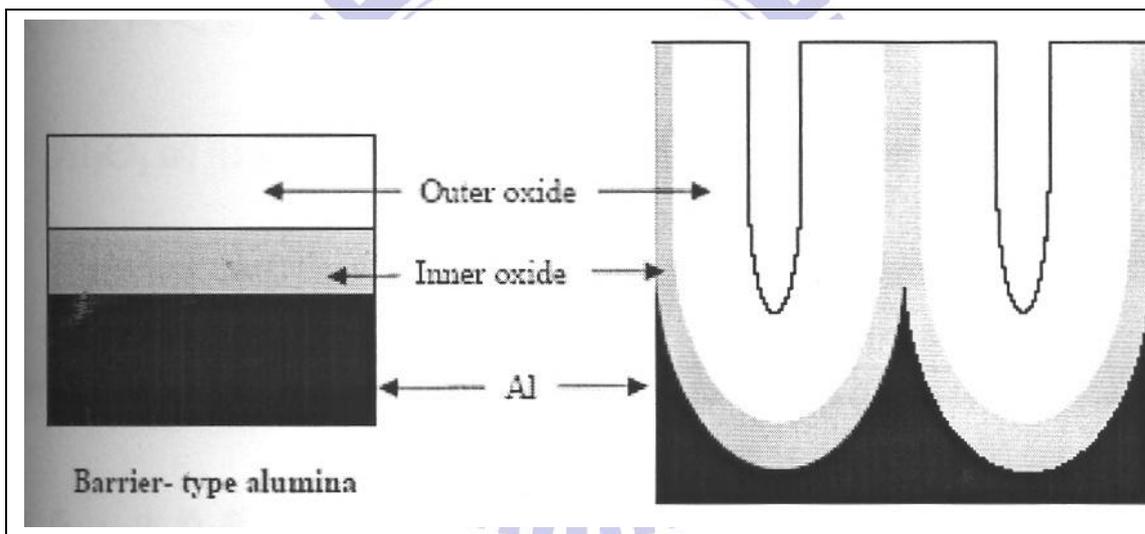


圖 2-9. AAO 背面之阻障層^[64]

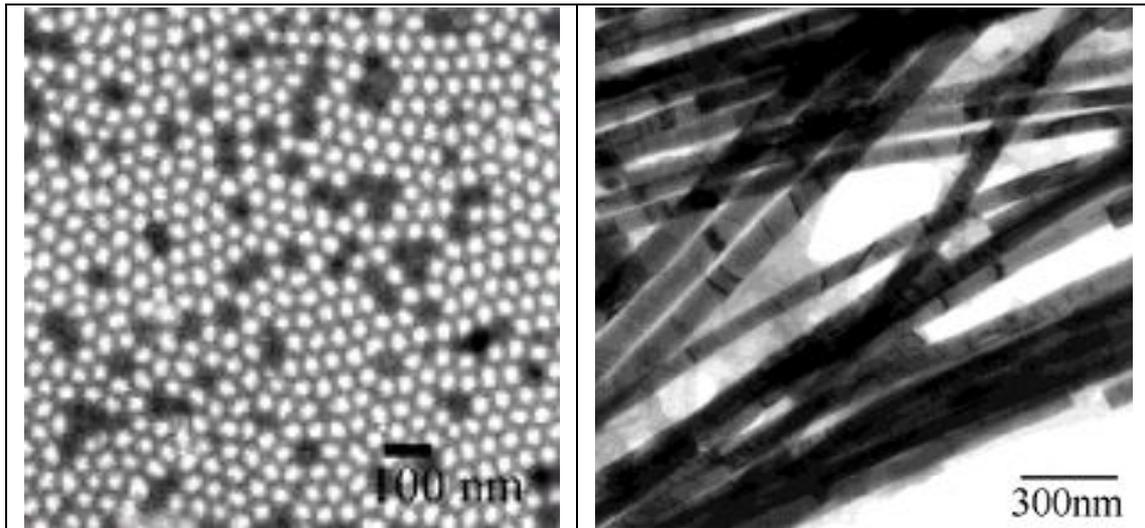


圖 2-10. 利用電化學沈積法所生成以 $[110]$ 為優選方向的 Bi_2Te_3 多晶奈米線^[65-66]

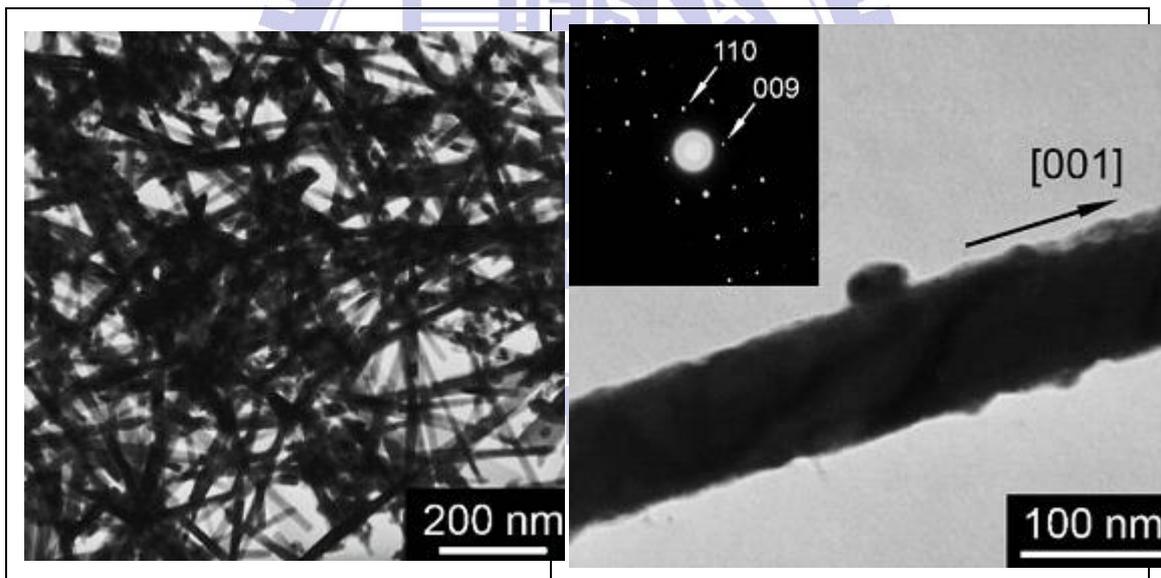


圖 2-11. 利用化學合成法所生成以 $[001]$ 為優選方向的 Bi_2Te_3 單晶奈米線^[70]

第三章 實驗方法

本實驗希望利用孔洞規則排列且大小具有均一性的 AAO，如圖 3-1，作為模板來壓鑄奈米線。

由於本實驗所要壓鑄的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料，其熔點約在 700°C 左右，比起鋁基材的 660°C 還要高，如圖 3-2 所示。如果溫度在高於鋁的熔點時進行壓鑄，AAO 將會失去鋁基材的支撐而碎裂，熔湯也無法順利進入奈米孔洞中。

因此在製作本實驗所需的奈米模板時，需要將 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 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材一起放入模具中抽真空，模具加熱至 700°C 以上後，透過外加應力對模具加壓，熔融的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 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量測與分析。壓鑄的材料是否有進入 AAO 孔洞中，奈米線的成分、結構與電性，都可利用不同的儀器來分析與鑑定，圖 3-3 為本實驗之流程與示意圖。

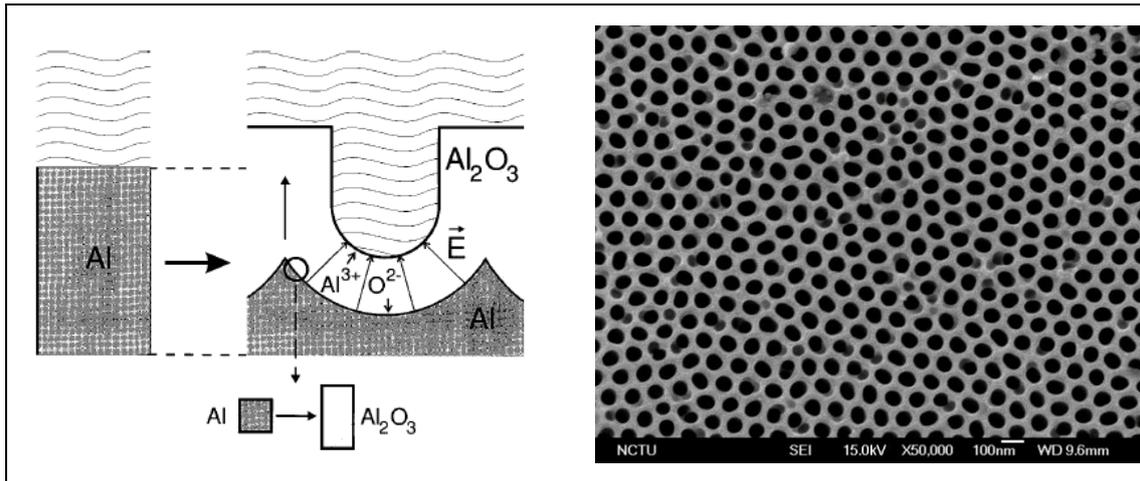


圖 3-1. 陽極氧化鋁(Anode Aluminum Oxide ; AAO)

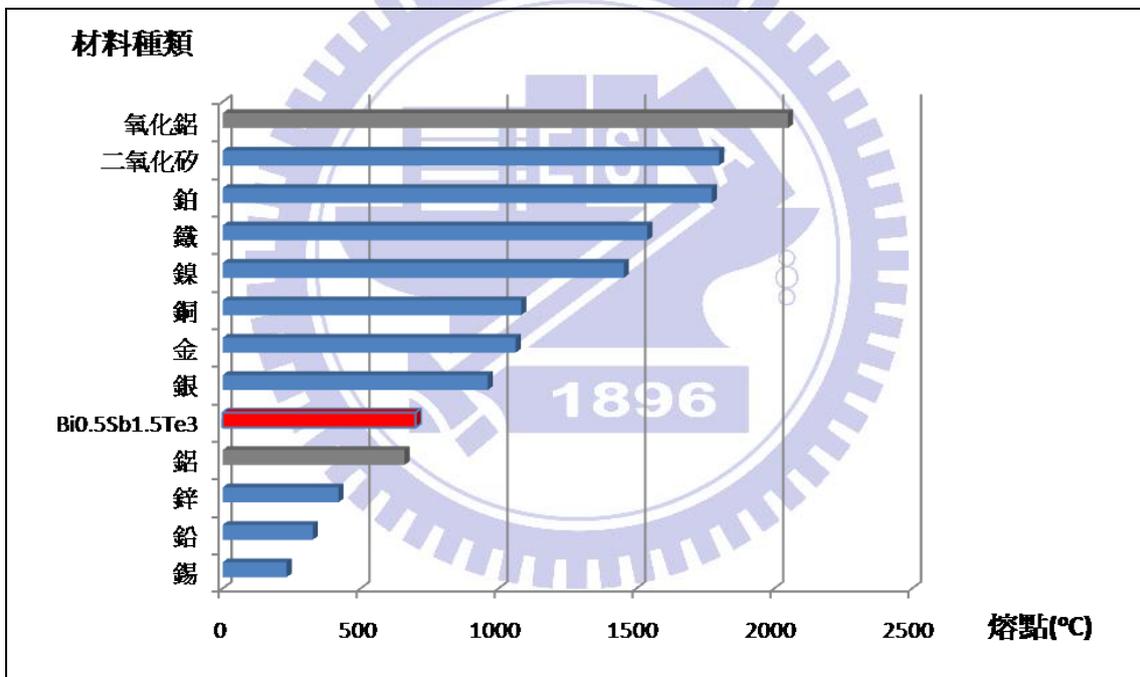


圖 3-2. 常見材料熔點比較圖

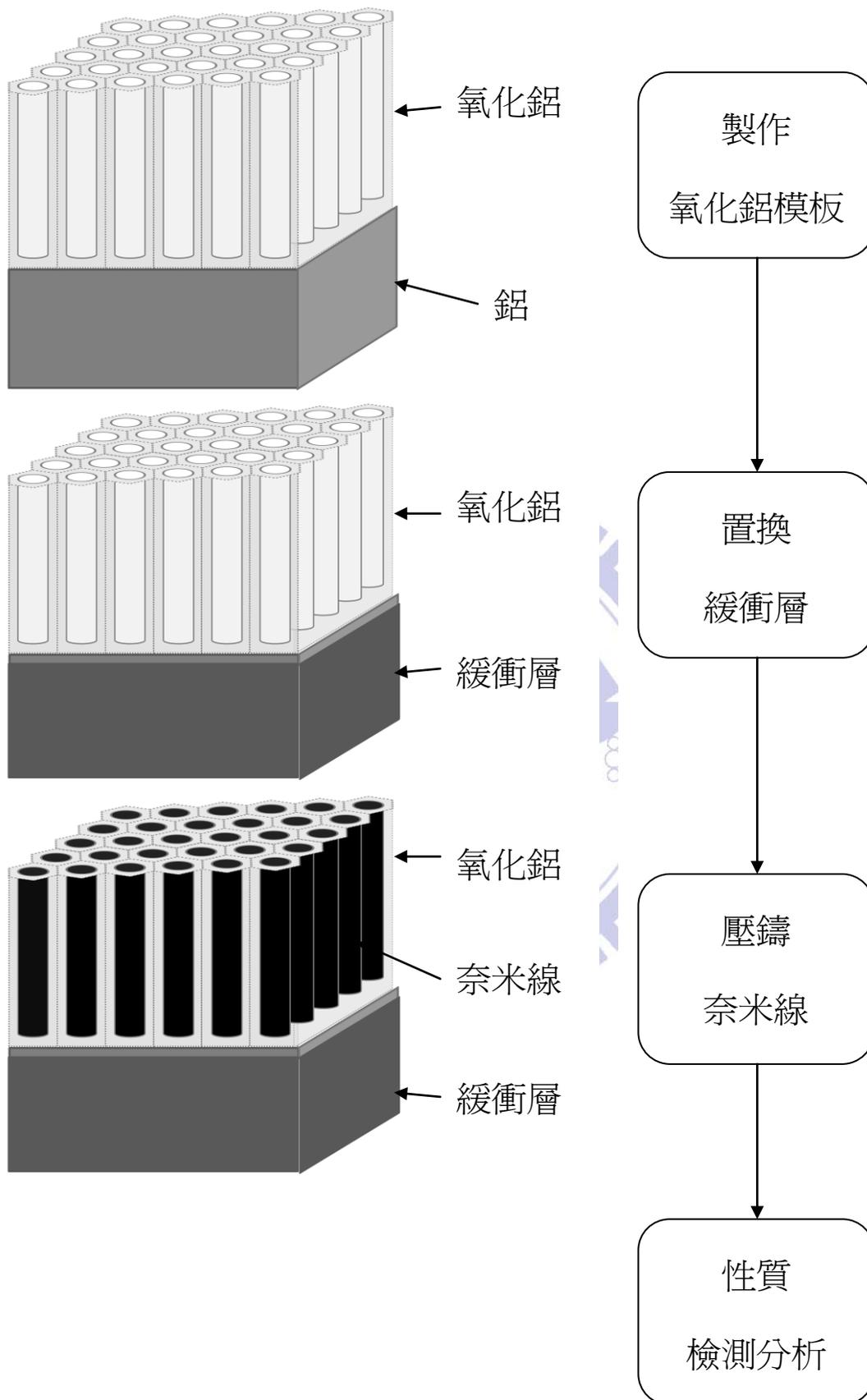


圖 3-3. 實驗流程與示意圖

3-1 製作氧化鋁模板

如圖 3-4 所示，將純鋁試片經過研磨及拋光的表面處理後，即可放入如圖 3-5 所示的鋁陽極處理模具中。此模具外層由不導電的壓克力所包覆，內層的銅導線是用來傳遞陽極處理時所通的電流，此設計的目的是隔絕陽極處理溶液與導線的接觸，只讓要陽極處理的鋁與溶液接觸。

裝好試片後，即可將 AAO 模具放入如圖 3-6 所示的設備中進行陽極處理，AAO 模具置於工作電極處，陽極處理的電壓可由恆電位儀控制、溫度則由冰水循環機調整。不同的陽極處理溶液加上不同的電壓與溫度，可生長出孔徑不同的 AAO 奈米模板。

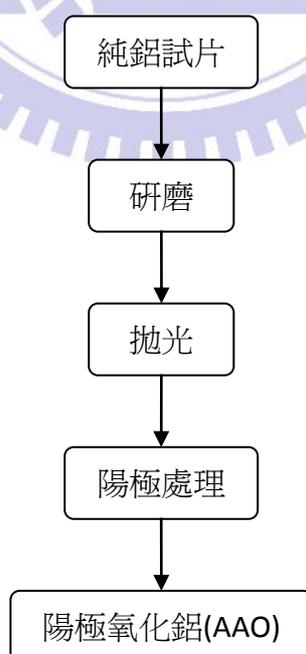


圖 3-4. AAO 製作流程圖

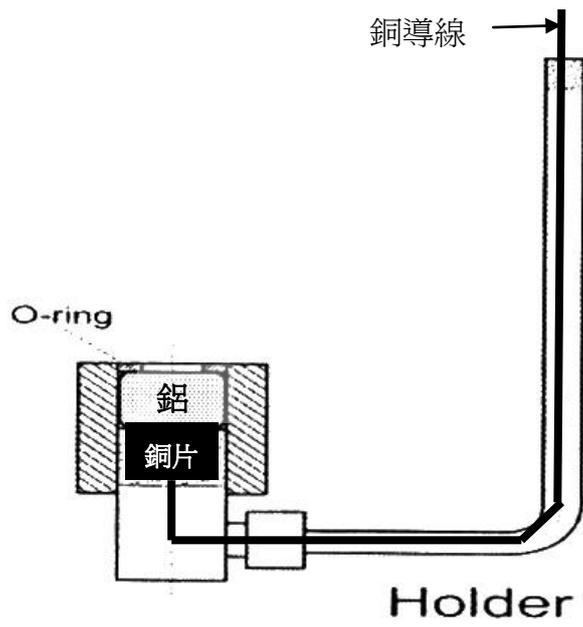


圖 3-5. 鋁陽極處理模具示意圖

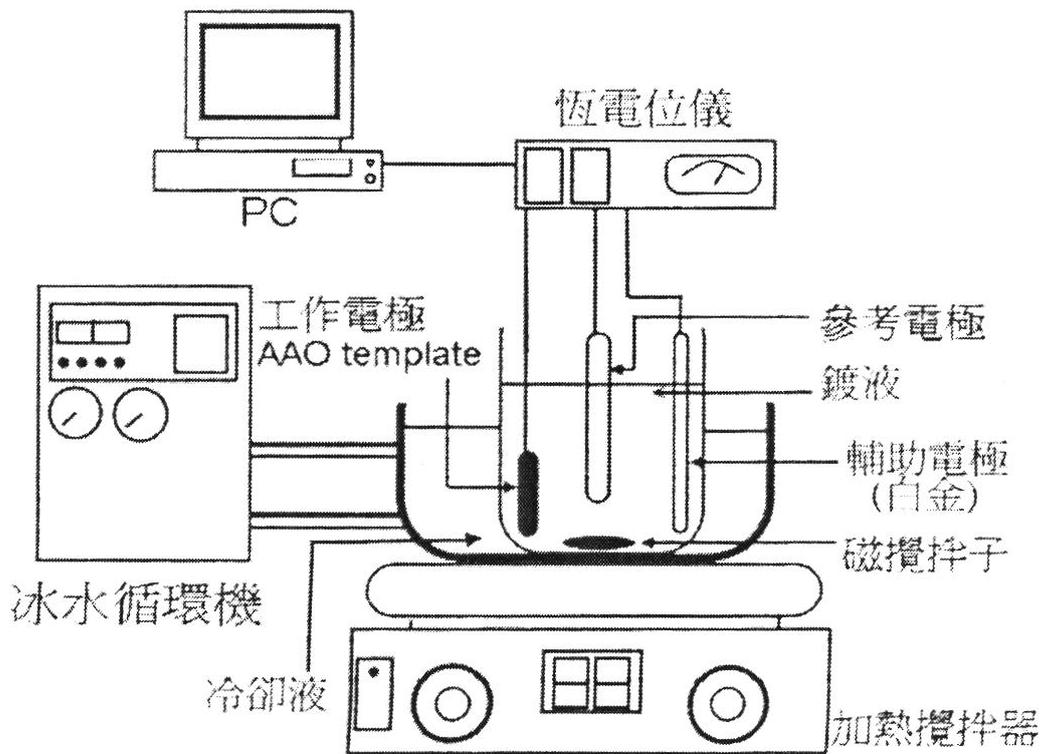


圖 3-6. 陽極處理設備示意圖

3-2 置換緩衝層

如圖 3-2 所示，因為鋁的熔點只有 660°C，本實驗所要壓鑄的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料熔點則在 700°C 左右，所以當加熱超過 660°C 時，氧化鋁層下方的鋁基材會熔化，造成壓鑄上的困難，勢必要將鋁基材去除才能達到壓鑄的目的。

由於鋁 (Al) 的活性比銅 (Cu) 要高，利用氯化銅 (CuCl_2) 溶液中銅離子 (Cu^{2+}) 與金屬鋁所產生的置換反應，可輕易的將鋁基材給移除。

將鋁基材去除後所剩餘的氧化鋁層為陶瓷結構，其本身非常的脆，若不經任何處理就進行壓鑄，氧化鋁會碎裂的非常嚴重，而且要壓鑄的熔湯也無法進入氧化鋁孔洞中。

本實驗利用兩種熔點高於 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的金屬，分別為銀 (Ag) (961°C) 和鎳 (Ni) (1453°C)，分別採用五種不同的方法，如圖 3-7 所示，試圖在氧化鋁上建立起一緩衝層，希望能夠利用金屬的延展性來增加氧化鋁抵抗碎裂的能力，進而提高奈米線的填充率。

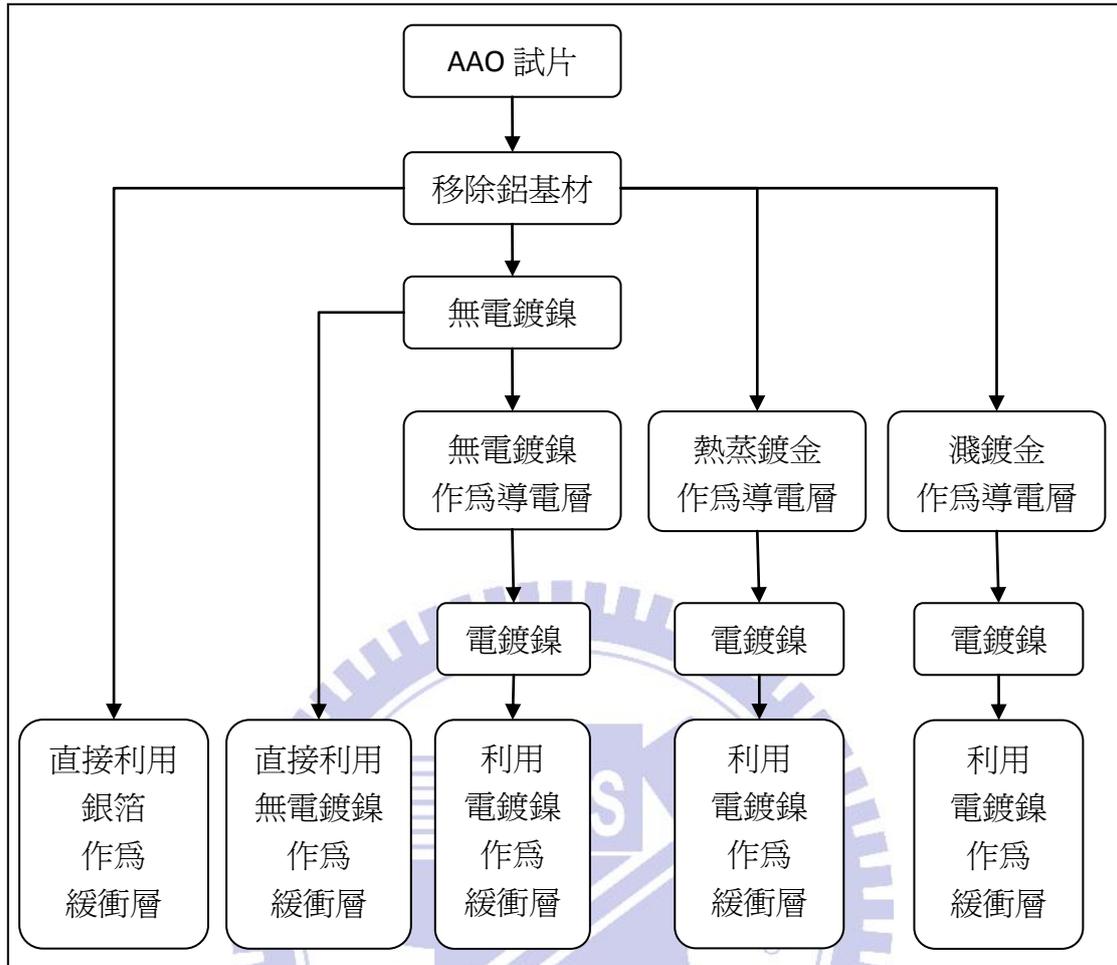


圖 3-7. 加入緩衝層實驗示意圖

3-2-1 利用銀箔作為緩衝層

直接在 AAO 試片下方墊上一片研磨且拋光過的銀箔片，希望能夠利用銀在高溫時軟化及良好的延展性作為 AAO 受到應力時的緩衝。

3-2-2 利用無電鍍鎳作為緩衝層

無電鍍法亦可稱為自身催化鍍法(Autocatalytic Plating)，先在工作物表面形成具有催化力的金屬面，或是利用工作物表面本身的

催化作用，以化學還原方法，使金屬離子成金屬狀態析出。

無電鍍法可用來產生鎳、鈷、鈮、鉑、銅、金、銀和含這些金屬合金的鍍層，其優點是只要經過適當的前處理，即可在玻璃、塑膠、陶瓷等非金屬上鍍上一層金屬。

在此處我們採用無電鍍鎳的技術，希望能夠在 AAO 試片的背面鍍上一層鎳層，提供氧化鋁抵抗碎裂的能力。

無電鍍鎳分為四個步驟：(一)前處理(二)敏化(三)活化(四)無電鍍。

(一) 前處理

1. 使用去離子水沖洗試片
2. 利用酒精沖洗試片
3. 在丙酮中浸泡五分鐘

(二) 敏化

將前處理完的 AAO 試片浸泡在由 SnCl_2 (20 g/l) 與 HCl (50 ml/l) 所組成的敏化溶液中一分鐘，再用去離子水洗淨。

(三) 活化

將敏化完的 AAO 試片浸泡在由 PdCl_2 (0.25 g/l) 與 HCl (2.5 ml/l) 所組成的活化溶液中一分鐘，再用去離子水洗淨。

(四) 無電鍍

將活化完的 AAO 試片浸泡在由 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (20 g/l)， $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot$

H_2O (27 g/l)， $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16 g/l)， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2 mg/l) 所組成的鍍液中，在 40°C 的溫度下進行無電鍍，鍍層的厚度會受無電鍍時間的影響。

3-2-3 利用電鍍鎳作為緩衝層

利用電鍍的方法在 AAO 試片背面電鍍上一層鎳，由於移除鋁基材後的 AAO 為絕緣體，因此需要先在 AAO 背面加上一個導電層，才能利用電鍍的方法來鍍上鎳，在此處採用了三種不同的方法來加上導電層：

- (一) 利用前面所述無電鍍鎳的技術在 AAO 背面鍍上一層鎳，利用鎳來作為導電層。
- (二) 利用熱蒸鍍的方式，在 AAO 背面鍍上一層金來作為導電層。
- (三) 利用濺鍍(Sputter)的方式，在 AAO 背面鍍上一層金來作為導電層。

加上導電層之後的 AAO 試片即可用電鍍的方法來電鍍上一層鎳金屬，希望透過鎳來增加 AAO 抵抗碎裂的能力。

3-3 壓鑄奈米線

此處採用如圖 3-8 所示的模具，首先將已加入緩衝層的 AAO 試片放入模具中，再放入 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材。利用真空幫浦將腔體抽至 10^{-6} torr 的壓力後，把模具放入高溫爐中以圖 3-9 所示的溫度曲線進行加熱。

將溫度由室溫升至 400°C 並持溫 30 分鐘，此步驟的目的是要將 AAO 奈米孔洞中殘留的氣體以加熱的方式盡量趕出，由於此時的溫度仍低於 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的熔點，AAO 上方的塊材仍為固體的狀態，不會有熔融的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 堵住奈米孔洞的情形發生。

在 400°C 持溫 30 分鐘後，再將高溫爐的溫度升至 800°C 並持溫 40 分鐘。此步驟的目的是為了確保 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材已經完全熔化成液體。

在 800°C 持溫 40 分鐘後，即可利用壓模機對模具加壓，由於熔湯進入 AAO 奈米孔洞需要克服孔洞與熔湯之毛細作用力。此作用力如公式(4)所示， ΔP 為需要施加的壓力、 F 為毛細作用力、 r 為奈米孔洞的半徑、 γ 為熔湯之表面張力、 θ 為 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 熔湯與氧化鋁的接觸角(contact angle)。

$$\Delta P = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r} \quad (4)$$

若要將熔湯成功的壓鑄進入 AAO 奈米孔洞中，所施加的應力必需

要大於孔洞與熔湯所產生之毛細作用力，將熔湯之表面張力與接觸角帶入公式(4)中，再將試片的總表面積 A 乘以壓力差 ΔP ，可得到所需外力 F_{total} 對孔徑 r 的關係圖，如圖 3-10 所示。

壓鑄完後將模具利用水淬冷卻到室溫，再將腔體破真空，把試片取出即可得到填充 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線的試片。

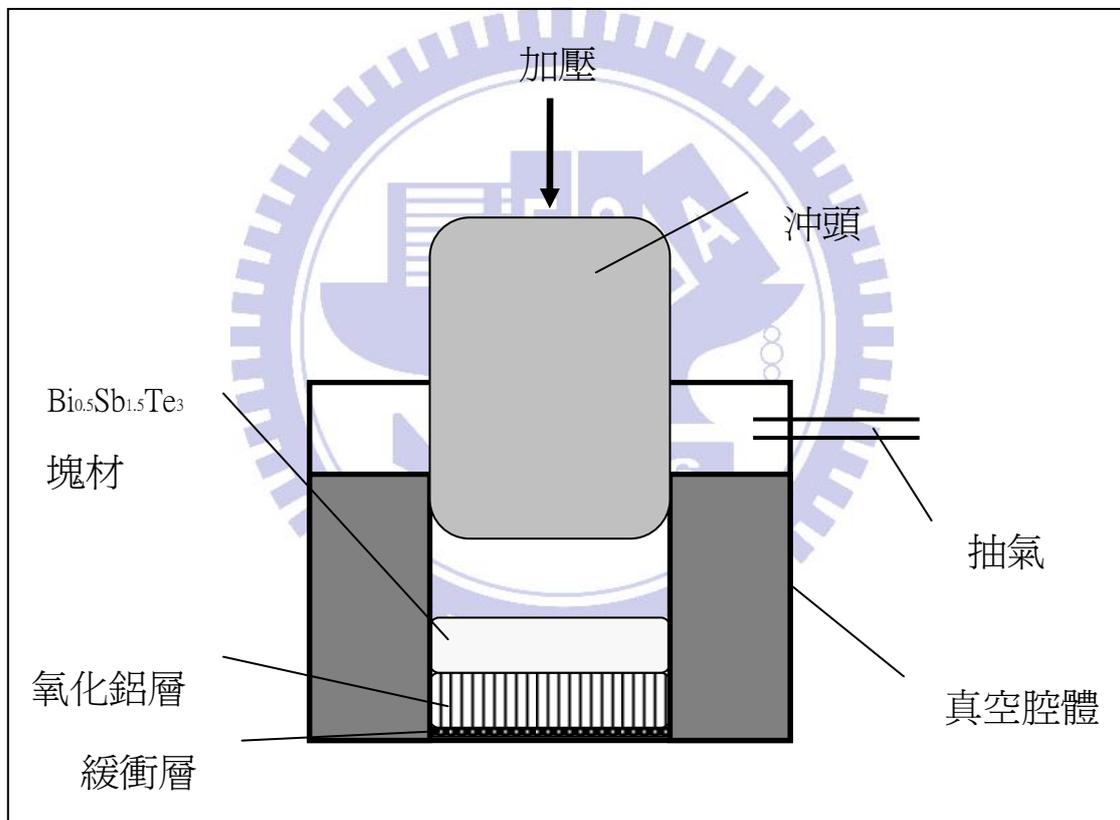


圖 3-8. 壓鑄模具示意圖

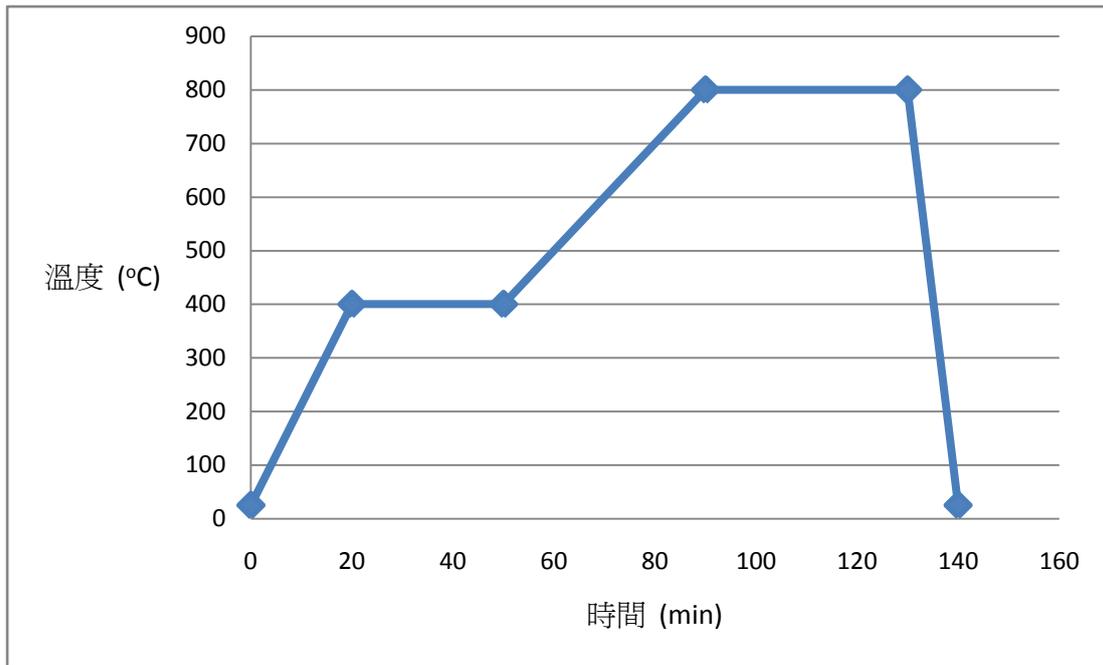


圖 3-9. 壓鑄溫度-時間示意圖

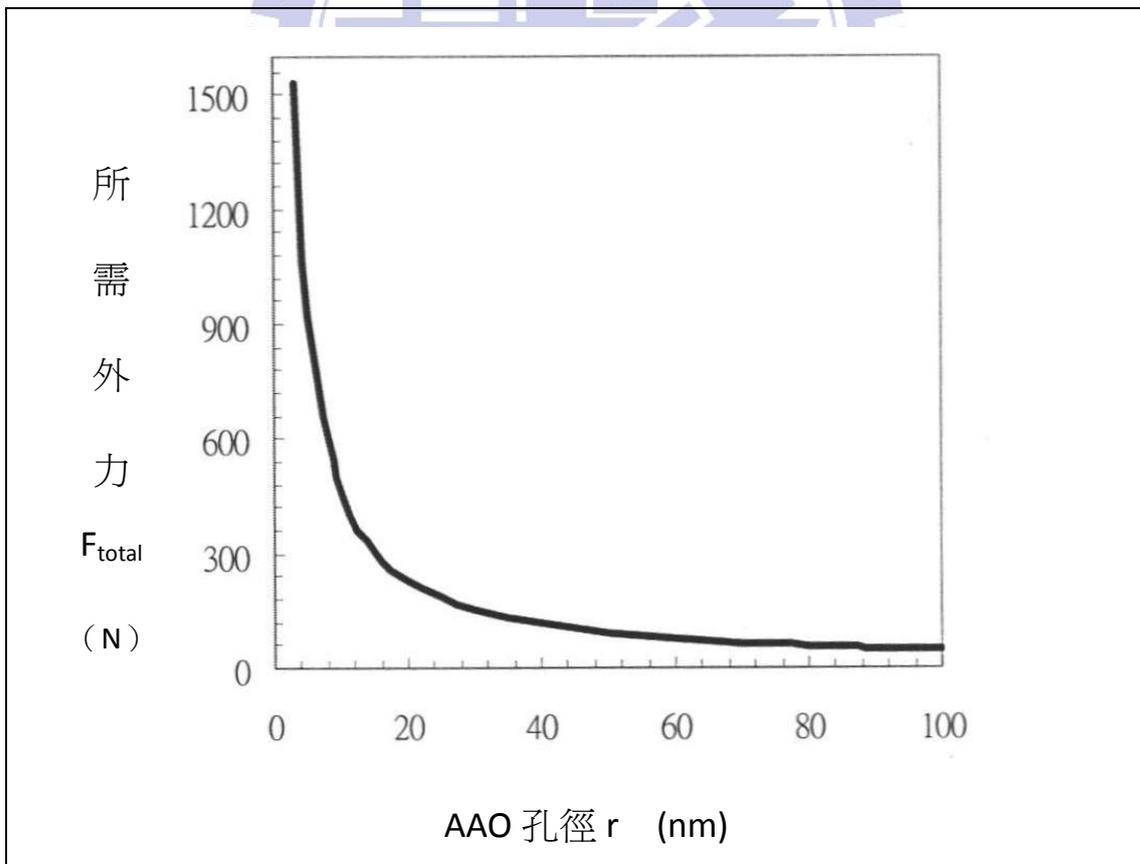


圖 3-10. 壓鑄所需外力與 AAO 孔徑之關係圖

3-4 量測與分析

利用不同的儀器對壓鑄前的塊材與壓鑄後的試片進行分析，可知道壓鑄前後 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的元素比例是否有維持此化合比、奈米線是否有進入模板中，甚至連單一根奈米線的成份、結構與電性，也可透過儀器來分析。

3-4-1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 最早於 1935 年提出，由於早期發展的 SEM 解析度未臻理想，影像處理及訊號處理技術無法突破，一直到 1965 年以後，SEM 才大量應用在科學研究上。

SEM 基本構造如下：由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸 (Beam Size) 後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。

由於 SEM 的成像對於試片表面高低起伏非常的敏感，因此 SEM 被

大量應用在觀察試片的表面形貌上。本實驗即利用 SEM 來觀察 AAO 試片的表面形貌。透過 SEM，AAO 的孔徑大小、奈米線的填充與否，都可清楚的觀察到。

3-4-2 穿透式電子顯微鏡

西元 1934 年，第一台穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)問世，由於早期製備試片的技術不佳，直到 1950 年中期，TEM 才開始廣為人們使用。

一般的 TEM，其構造可簡化如圖 3-11 所示。由最上端電子槍 (Electron Gun)處產生電子束，經聚光鏡(Condenser Lens)將電子束聚縮後，透過 C_1 與 C_2 光圈(Condenser aperture)可控制電子束的形狀與位置。再將電子束入射至欲觀察的試片上而產生穿透與繞射電子束，這些電子束經過物鏡(Objective Lens)聚焦後，會在 OBJ 光圈(Objective Aperture)處收斂成一個個的點。利用 OBJ 光圈可圈選欲觀察的電子束，如圈選穿透電子束，所得到的影像為明視野圖(Bright Field Image)，圈選某一繞射電子束，所得到的影像即為某繞射條件下的暗視野圖(Dark Field Image)。這些影像會成像在 SADP 光圈(Selected Area Aperture)處，利用 SADP 光圈可圈選某一特定範圍，來對微小的區域進行分析。中間鏡(Intermediate Lens)是用來放大

前面所述之影像，投影鏡(Projective Lens)則是將影像投影至螢光幕(Viewing Screen)上。

TEM 在材料的分析上，可說是最強而有力的工具。材料的晶體結構、顯微組織、化學成份、化學鍵結和電子分佈情形，都可以透過 TEM 來得知。本實驗即利用了 TEM 來鑑定奈米線的晶體結構與結晶方向。

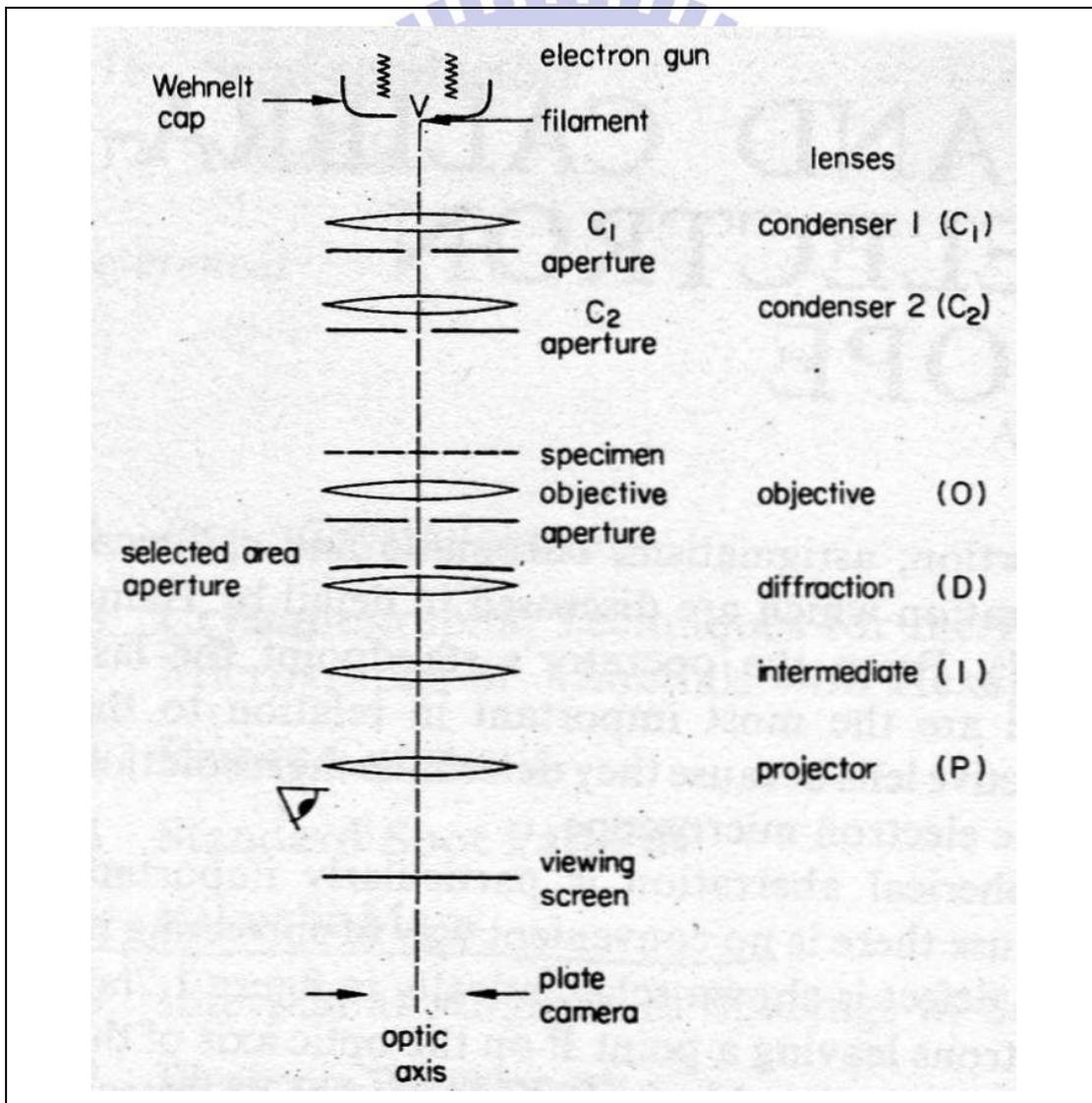


圖 3-11. TEM 構造示意圖

3-4-3 能量散射光譜儀

能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometers, EDS) 是一種常被附加在 SEM 或 TEM 內的分析儀器，當試片受到電子束撞擊時，一部分原子的內層電子受到入射電子撞擊而被撞出，外層電子落入內層軌域填補這些空缺，此時剩餘的能量有一部分就以 X 光的形式發散出來，此 X 光能量與原子種類有關，因此 EDS 常被用來分析試片的成份組成。本實驗即利用 EDS 來分析試片上的元素種類，利用 SEM 所附加的 EDS 可分析 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料在壓鑄前後元素比例是否仍然一致，利用 TEM 所附加的 EDS 更可清楚的指出奈米線上的成份組成。

3-4-4 聚焦離子束與電子束顯微系統

聚焦離子束與電子束顯微系統 (Focused Ion Beam & Electron Beam System, FIB & SEM) 是利用 SEM 來快速且準確的找到想要觀察的微小位置，再利用高能量的離子束對試片進行轟擊，可對試片蝕刻以進行剖面分析。也可利用其蒸鍍金屬的功能，在試片上的微小區域鍍上鎢 (W) 或白金 (Pt) 等金屬作為電極或保護層。本實驗即利用此系統中蒸鍍金屬的功能，在奈米線的兩端鍍上電極以方便後續的電性量測。

3-4-5 多探針奈米電性量測系統

多探針奈米電性量測系統 (Nano-Manipulator System) 是在掃描式電子顯微鏡中，加入電性量測(Keithley 4200)系統，再利用壓電材料所製成的奈米探針對試片進行量測，由於此奈米探針可提供精確度到達 2nm 的移動解析度，因此可輕易的量測直徑小於頭髮萬分之一的奈米材料。本實驗即利用此系統對製成的奈米線進行電性量測，希望能夠量出奈米線的電傳導率，以提供後續的熱電優質計算。



第四章 結果與討論

4-1 氧化鋁模板

純鋁試片經過研磨及拋光的表面處理後，在濃度為 0.3M 的草酸 ($C_2H_2O_4$) 溶液中， $20^{\circ}C$ 的溫度下，以 40V 的電壓成長 3 小時，可得到孔徑約 60nm、厚度約 $30\mu m$ 的 AAO 試片，如圖 4-1 所示。在 0.1M 磷酸 (H_3PO_4) 溶液中， $3^{\circ}C$ 的溫度下，以 160V 的電壓成長 24 小時可得到孔徑約 200nm、厚度約 $20\mu m$ 的 AAO 試片。如圖 4-2 所示。



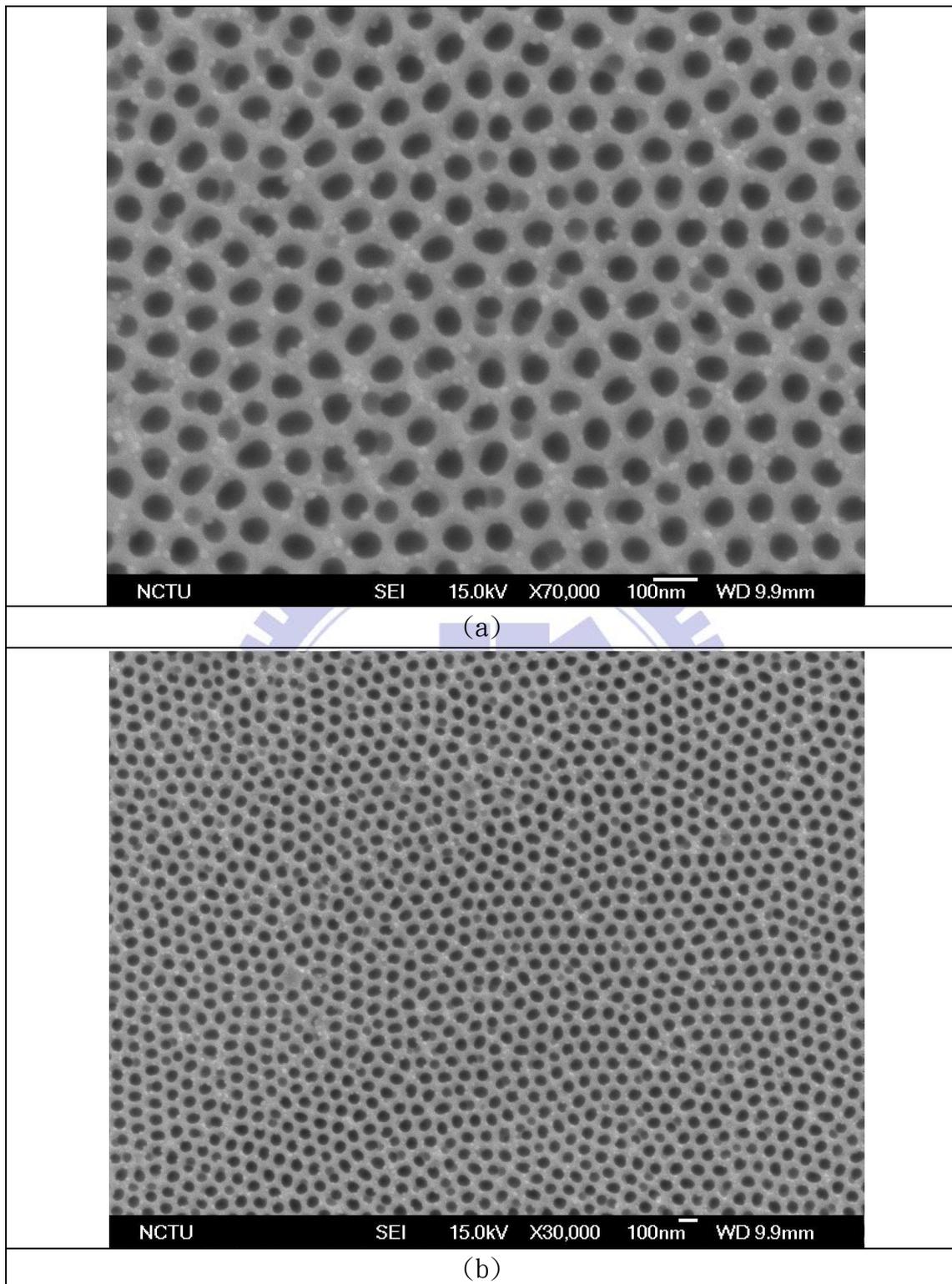


圖 4-1. 利用草酸所生成孔徑約 60nm 的 AAO，經 SEM 放大(a)70000 倍，(b)30000 倍

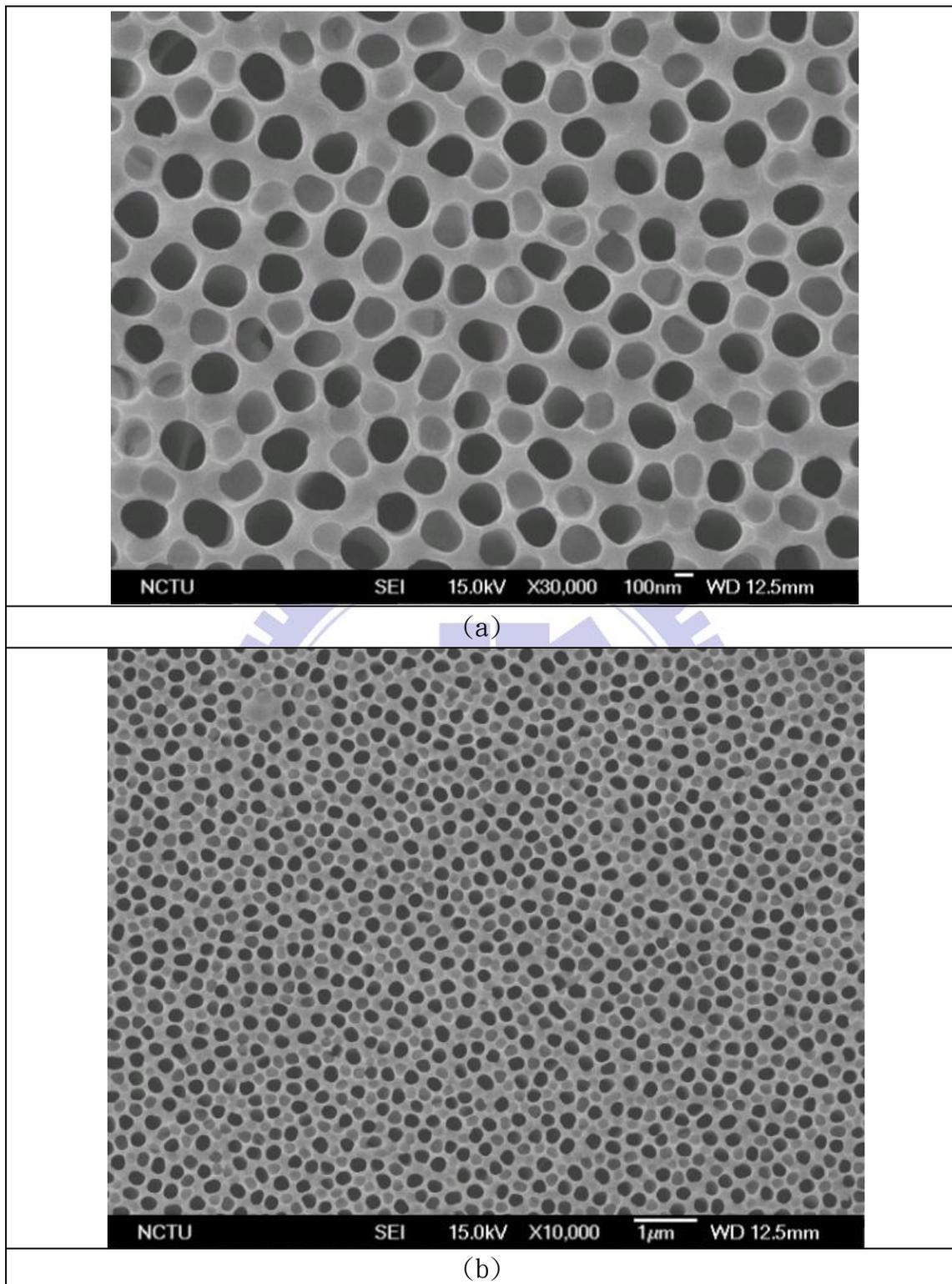


圖 4-2. 利用磷酸所生成孔徑約 200nm 的 AAO，經 SEM 放大(a)30000 倍，(b)10000 倍

4-2 緩衝層之影響

將 AAO 試片放入氯化銅溶液中，利用金屬鋁與氯化銅溶液中銅離子的置換反應，可將仍未生成氧化鋁的鋁基板完全去除。再透過不同的方法，在 AAO 背面置換上用來取代鋁的緩衝層。

緩衝層的好壞可由壓鑄完後巨觀的結果來判斷，若壓鑄完 AAO 試片沒有碎裂的情形發生，此為理想的緩衝層。也可由微觀的情形來判斷，奈米線的填充比例越高為越好的緩衝層選擇。

4-2-1 直接利用銀箔作為緩衝層

將 AAO 試片移除鋁基材後，直接在背面墊上一片拋光過的銀片就進行壓鑄，圖 4-3 是在壓鑄完成後所拍攝的照片，可以很清楚的看見 AAO 在受到壓鑄的時候，因為無法承受壓力而擠縮在一起。如圖 4-4 及圖 4-5 所示，雖然已有部份的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料成功的進入 AAO 孔洞形成奈米線，但巨觀的來說 AAO 結構已被破壞的非常嚴重，因此勢必要找出其他更好的方法來取代銀箔作為緩衝層。

圖 4-4 的 AAO 基板是由草酸溶液所製成，孔徑約在 60nm 左右，因此所壓鑄出的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線直徑約在 60nm 左右；圖 4-5 的 AAO 基板是由磷酸溶液所製成，孔徑約在 200nm 左右，因此所壓鑄出的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線直徑約在 200nm 左右。

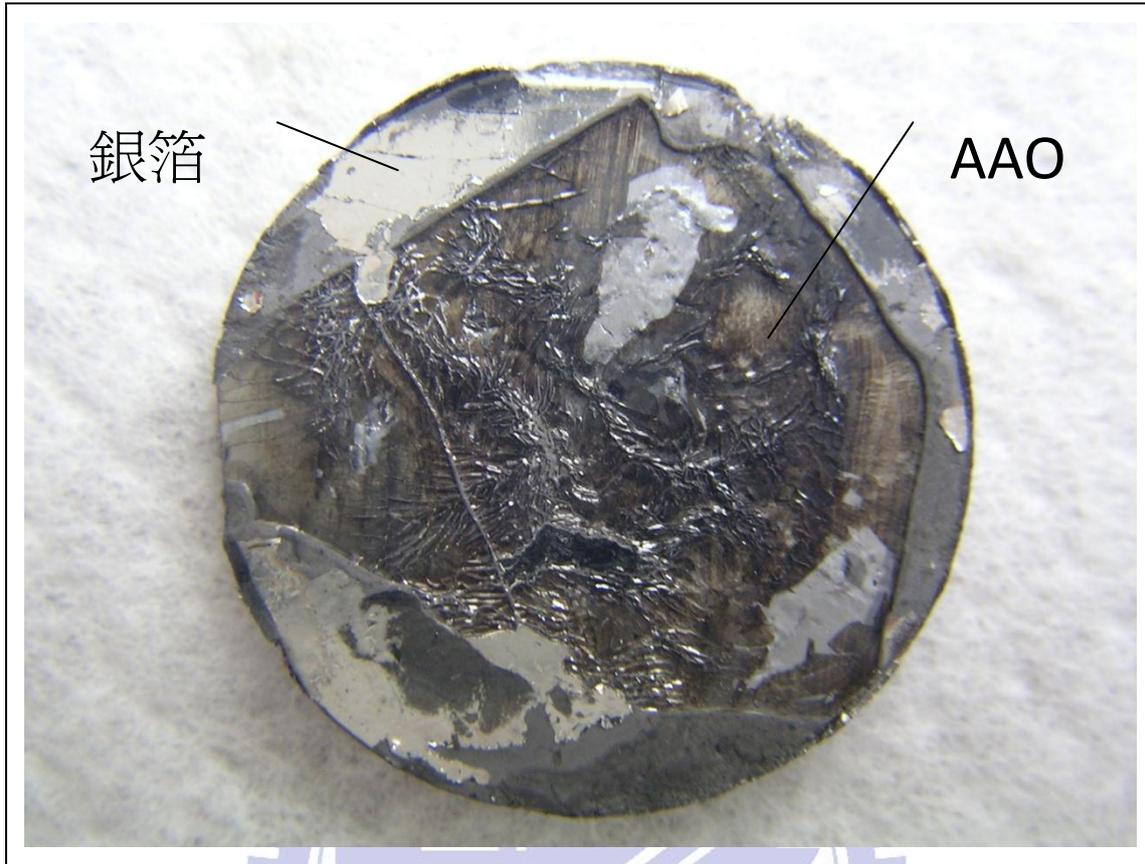


圖 4-3. 直接利用銀箔作為緩衝層，壓鑄後的 AAO 試片



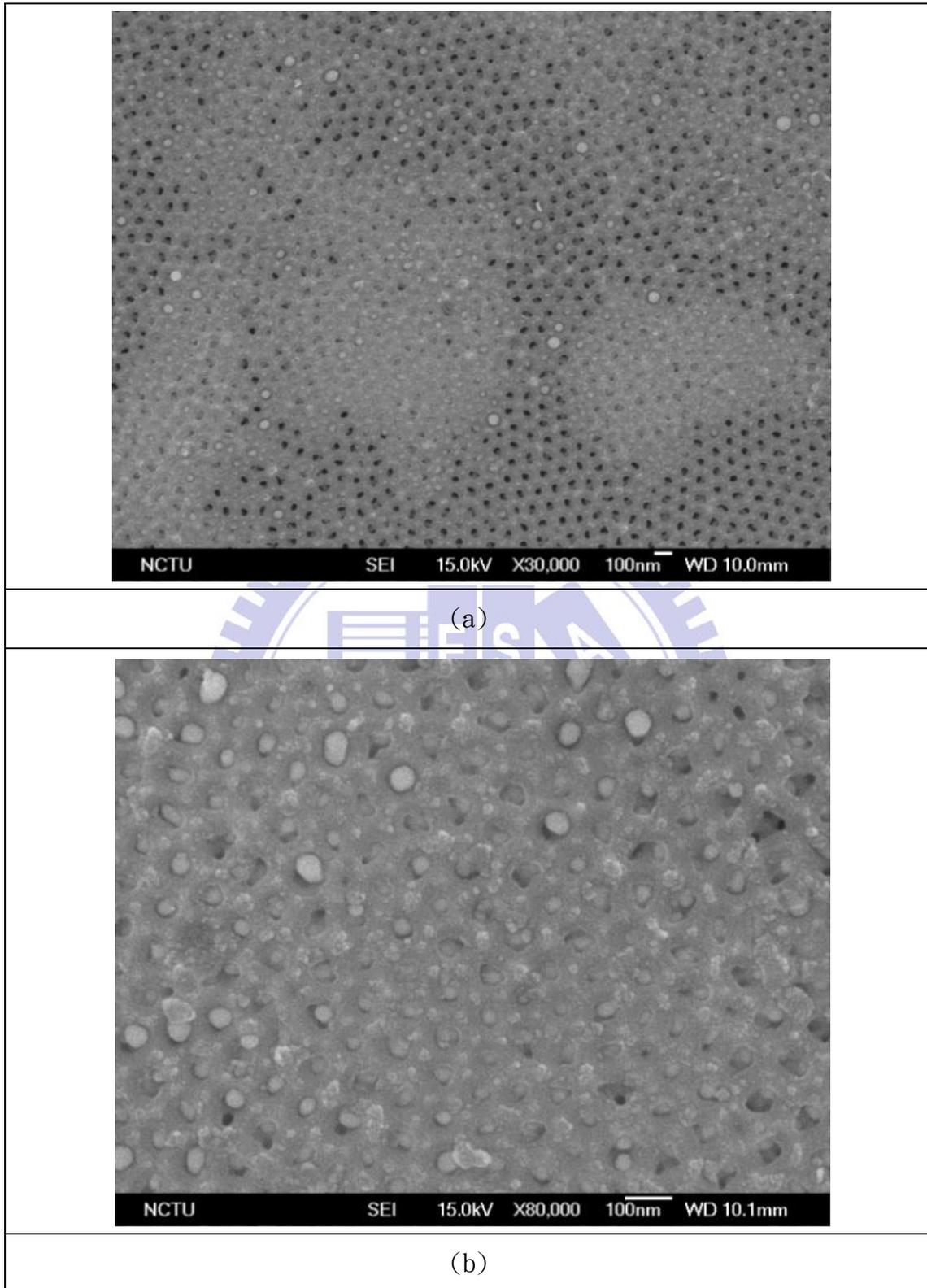


圖 4-4. 利用草酸製作 AAO 試片，直接利用銀箔作為緩衝層，壓鑄後經 SEM 放大(a)30000 倍，(b)50000 倍

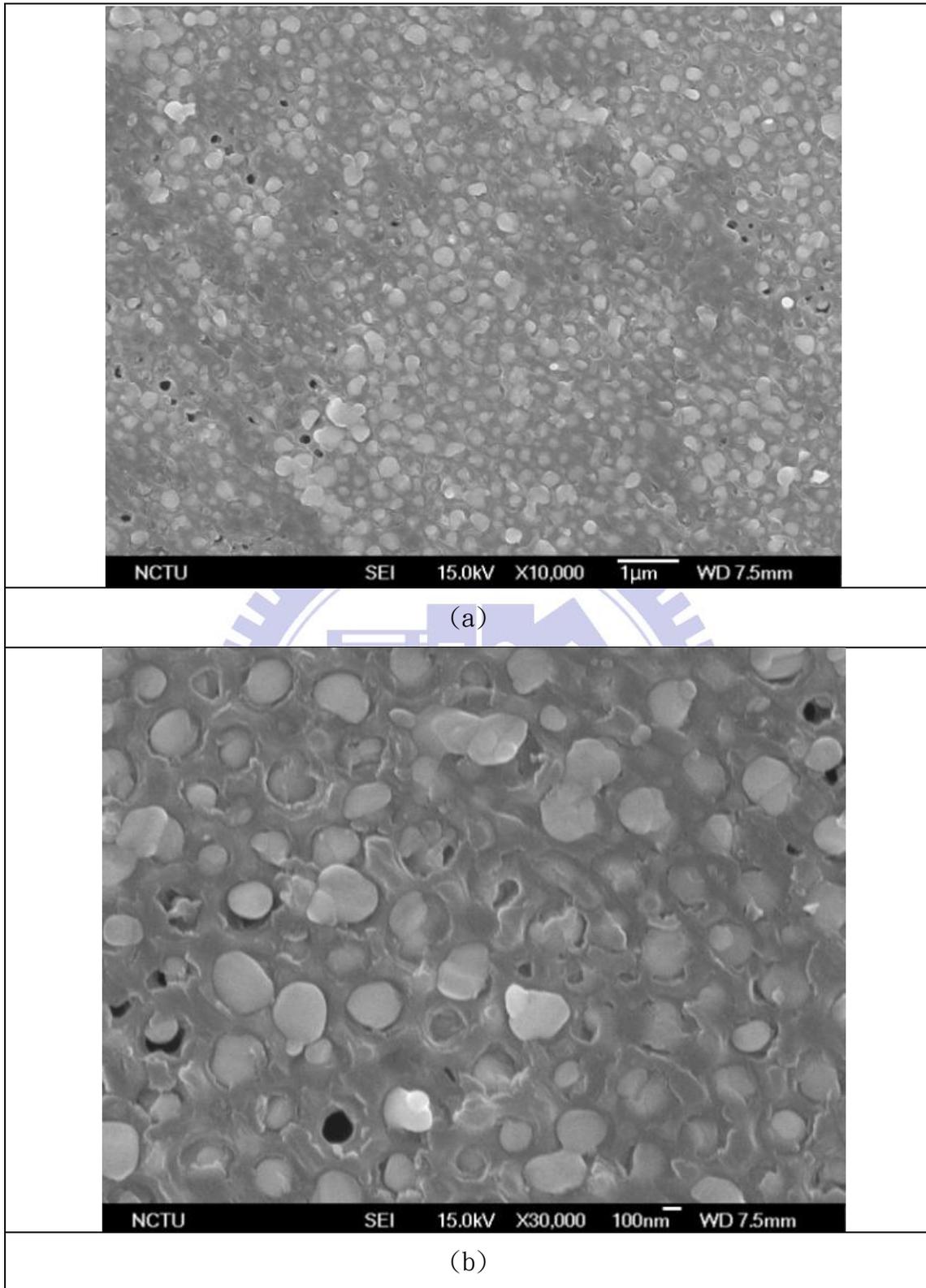


圖 4-5. 利用磷酸製作 AAO 試片，銀箔作為緩衝層，壓鑄後經 SEM 放大(a)10000 倍，(b)30000 倍

4-2-2 直接利用無電鍍鎳作為緩衝層

將 AAO 試片去除鋁基材，經前處理、敏化、活化步驟後，放入無電鍍溶液十分鐘，可得到如圖 4-6 的結果。由圖 4-6(a)可發現，無電鍍鎳層已將 AAO 背面整個覆蓋住，圖 4-6(b)為截面圖，可發現鍍層厚度約為 120nm 左右。使用 SEM 中所附加的 EDS 對無電鍍鎳層進行分析，結果如圖 4-7，顯示本實驗所鍍的無電鍍鎳層並非純鎳，而是含有磷的成份。再利用 EDS 進行定量分析，得到鎳(Ni)與磷(P)的比例大概是 4.6 : 1 左右。

如圖 4-8 所示，發現 AAO 與無電鍍鎳層的附著力並不好，在裁剪 AAO 試片時 AAO 很容易就跟無電鍍鎳層脫離了。實驗發現，壓鑄前無電鍍鎳層就與 AAO 分離的部份觀察不到奈米線的存在，要在壓鑄前無電鍍鎳層還與 AAO 黏在一起的部份才会有少量的奈米線成功進入 AAO 孔洞。

儘管在壓鑄前經過小心的裁剪，AAO 是和無電鍍層黏在一起的，但經過壓鑄後大部分的 AAO 試片都和無電鍍層分開，只有少數 AAO 還和無電鍍層黏在一起，而且 AAO 試片破裂的情形也相當的嚴重，如圖 4-9 所示，推測是因為無電鍍鎳層不夠厚，以至於 AAO 無法承受壓鑄時所受到的應力，以及無電鍍鎳層中含磷的成份太高，以至於高溫壓鑄時 AAO 容易破裂所導致。

壓鑄後利用 SEM 觀察試片，如圖 4-10，分別放大 20000 倍與 50000 倍，雖然局部觀察起來奈米線的填充率相當的高，但是大面積來看填充率就相當不理想了，因此需要找出其他的製程來改進此方法。



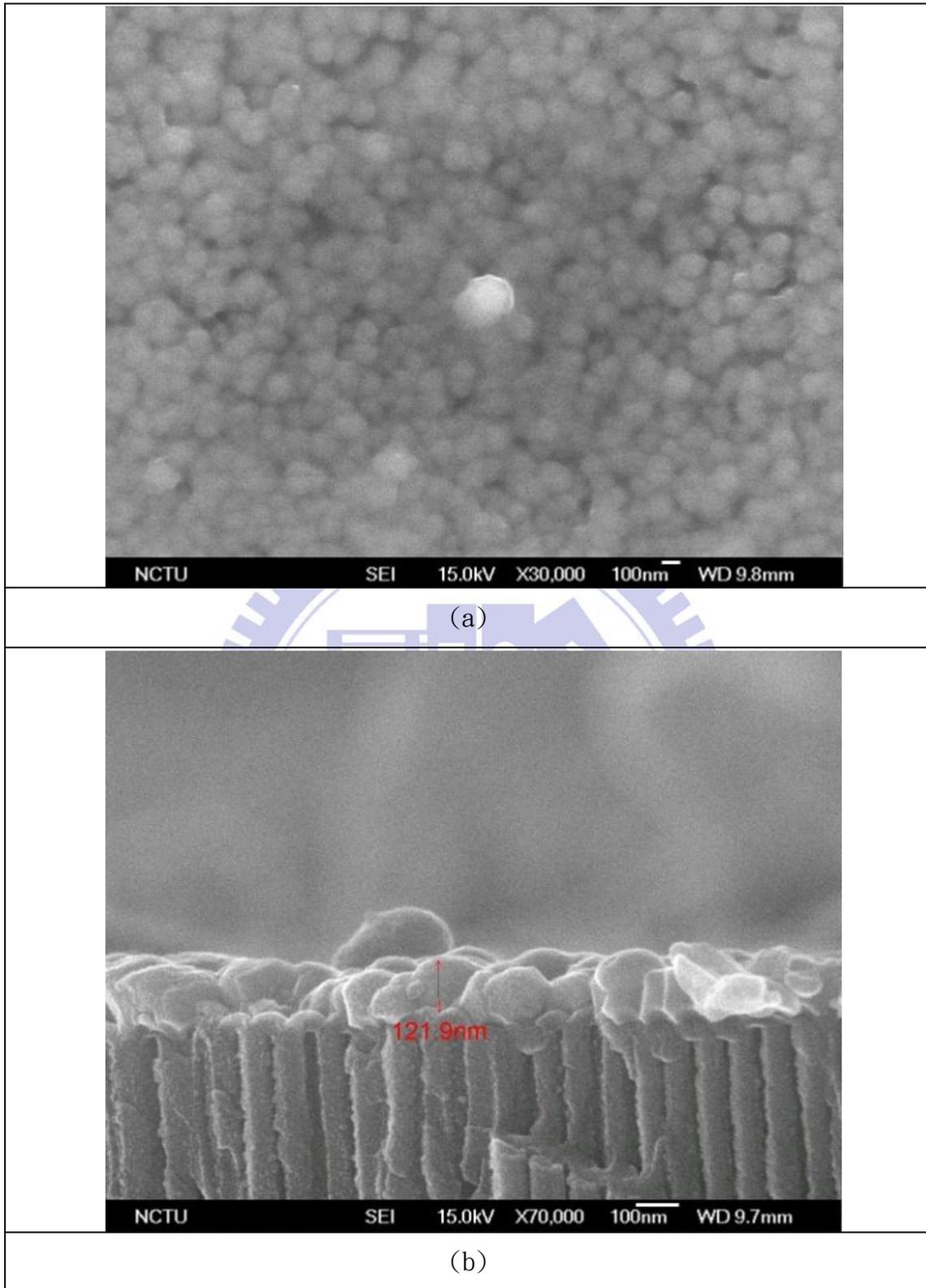


圖 4-6. 在草酸 AAO 背面進行無電鍍鎳處理(a)鍍層正面經 SEM 放大 30000 倍，(b)鍍層截面經 SEM 放大 70000 倍

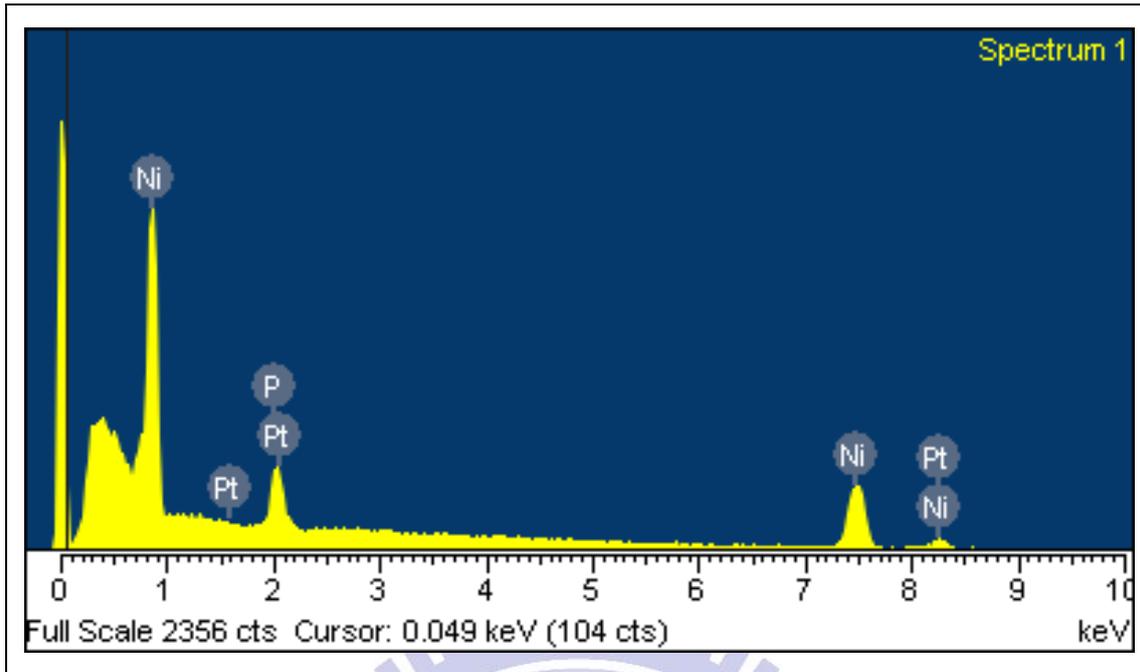


圖 4-7. 利用 EDS 對無電鍍鎳層進行分析

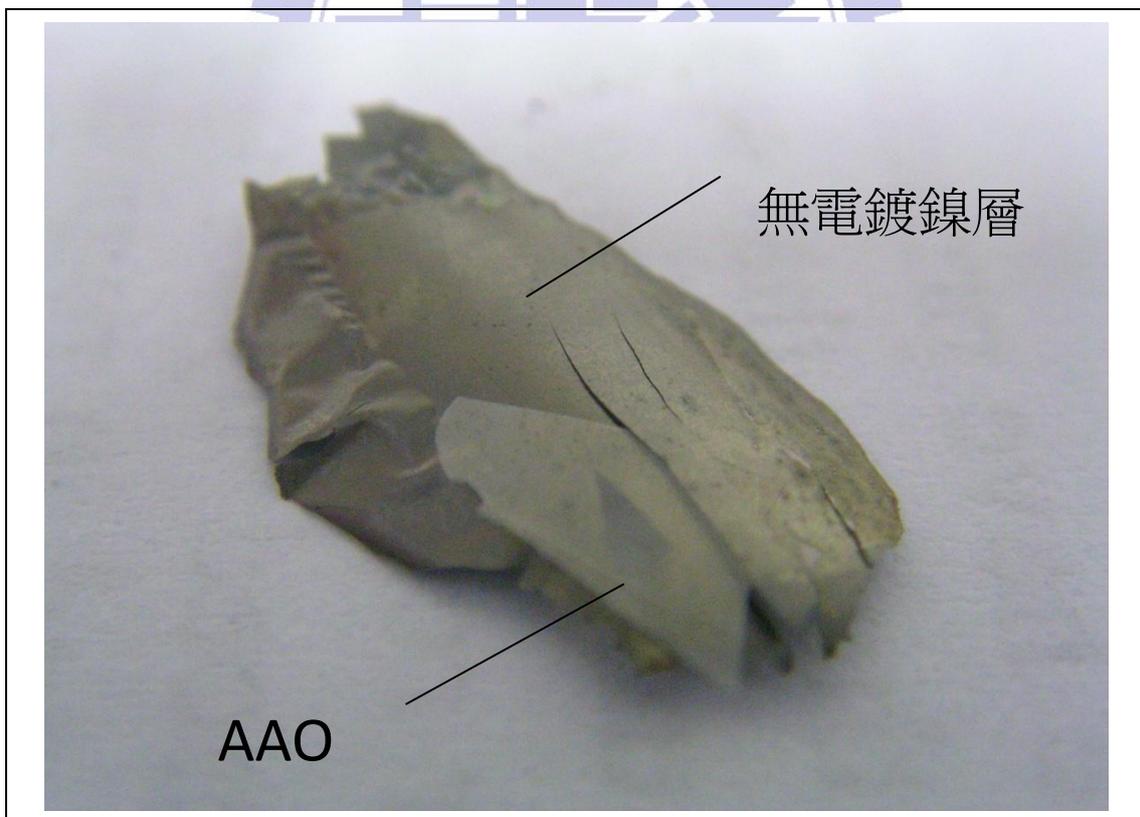


圖 4-8. 無電鍍鎳層與 AAO

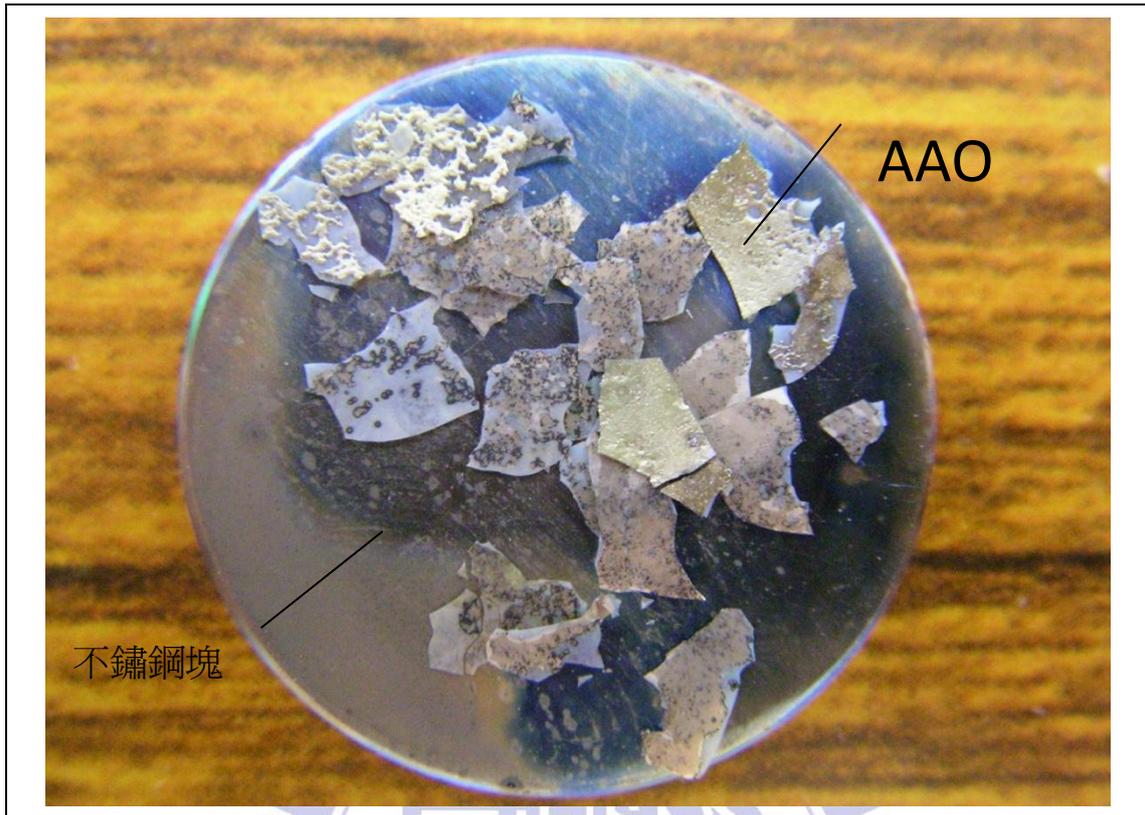


圖 4-9. 無電鍍鎳作為緩衝層，壓鑄完結果



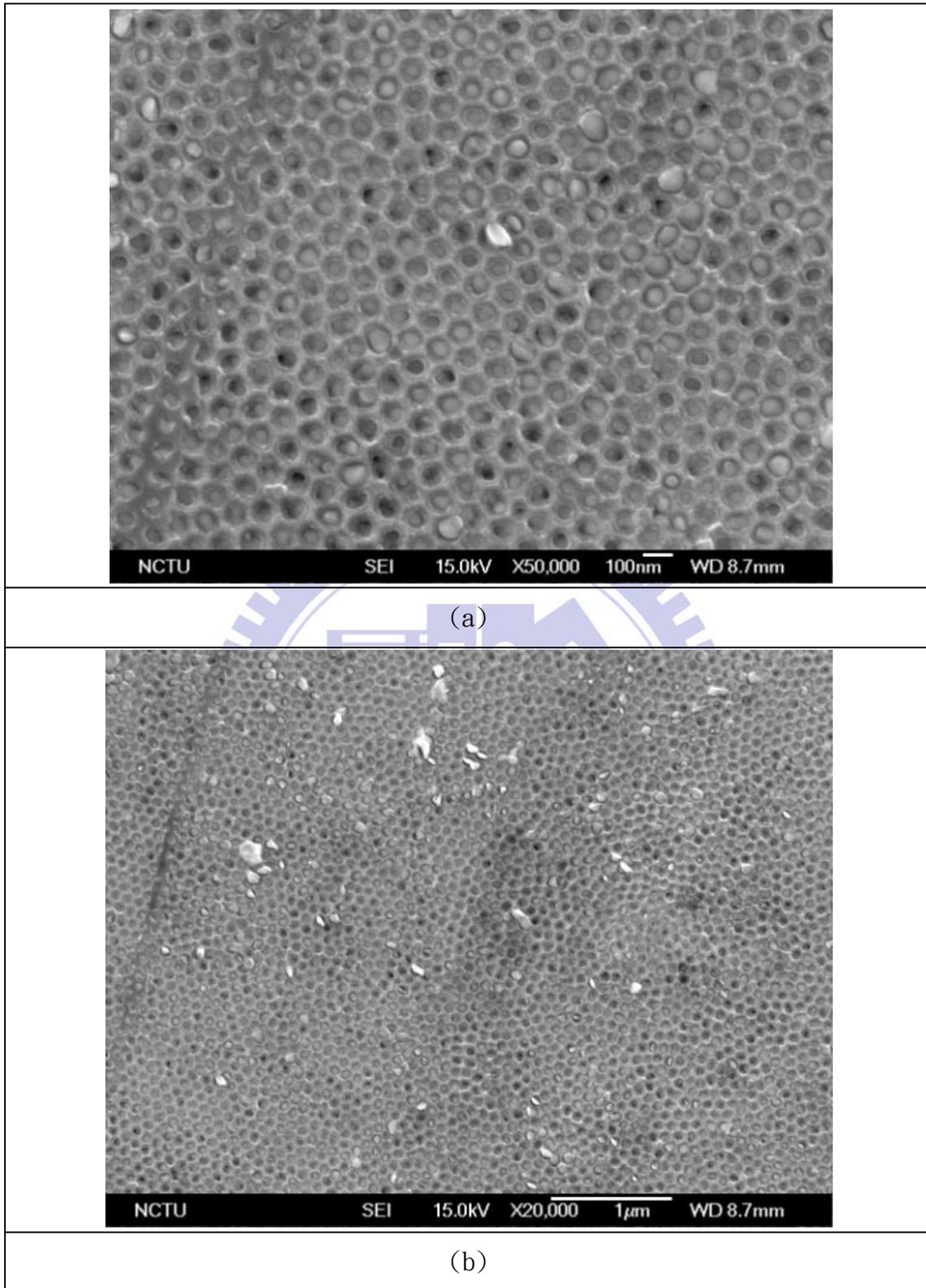


圖 4-10. 利用草酸製作 AAO 試片，無電鍍鎳作為緩衝層，壓鑄後經 SEM 放大(a)50000 倍，(b)20000 倍

4-2-3 利用電鍍鎳作為緩衝層

由於移除掉鋁基材後的 AAO 為電絕緣體，因此若要在 AAO 試片上進行電鍍，必須先在上面加上一層導電層，在本實驗中採用了三種方法，分別為：

- (一) 利用無電鍍鎳的方法在 AAO 背面鍍上一層鎳，利用無電鍍鎳來作為導電層。
- (二) 利用熱蒸鍍的方法，在 AAO 背面鍍上一層金來作為導電層。
- (三) 利用濺鍍的方法，在 AAO 背面鍍上一層金來作為導電層。

4-2-3-1 利用無電鍍鎳作為導電層

在 AAO 背面利用無電鍍的方法鍍上一層約 120nm 的鎳後，再用電鍍的方法鍍上一層約 15 μ m 的鎳，電鍍完後將試片放入模具進行壓鑄，結果如圖 4-11 所示，碎裂的情形還是非常的嚴重，並且 AAO 與鎳層還是大部分都脫離了。

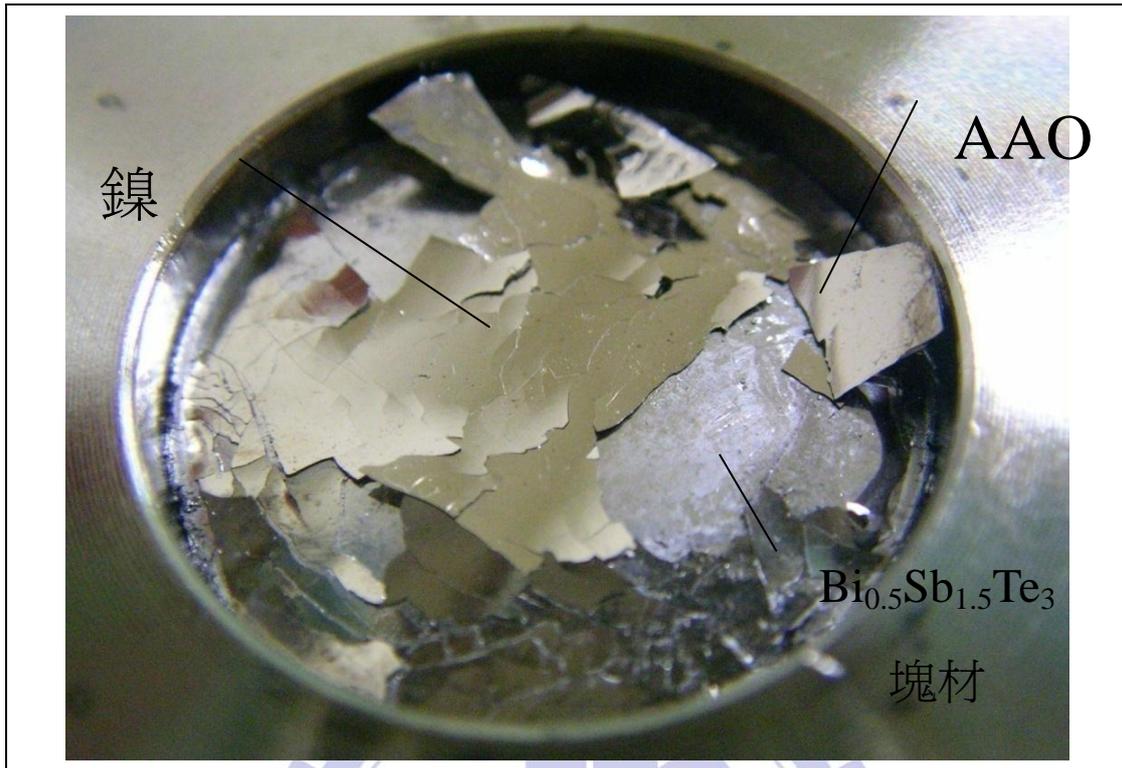


圖 4-11. 利用無電鍍鎳作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層進行壓鑄

4-2-3-2 利用熱蒸鍍金作為導電層

利用熱蒸鍍的方式在 AAO 的背面鍍上一層金作為導電層，希望藉由熱蒸鍍比無電鍍還要良好的附著力，改善 AAO 與鍍層容易分離的問題。

如圖 4-12(a)所示，利用熱蒸鍍的方式在 AAO 的背面鍍上一層約 50nm 厚的金，再利用這層金作為導電層，電鍍 15 μm 厚的鎳在上面，如圖 4-12(b)。電鍍完成後進行壓鑄，結果如圖 4-13 所示，AAO 與鎳層分離還有破裂的情形都比利用無電鍍鎳作為導電層改善許多。圖 4-13 為壓鑄完的 AAO 試片，分別經 SEM 放大 10000 倍與 30000 倍的

照片，由圖中可看到，奈米線的填充率非常的高。

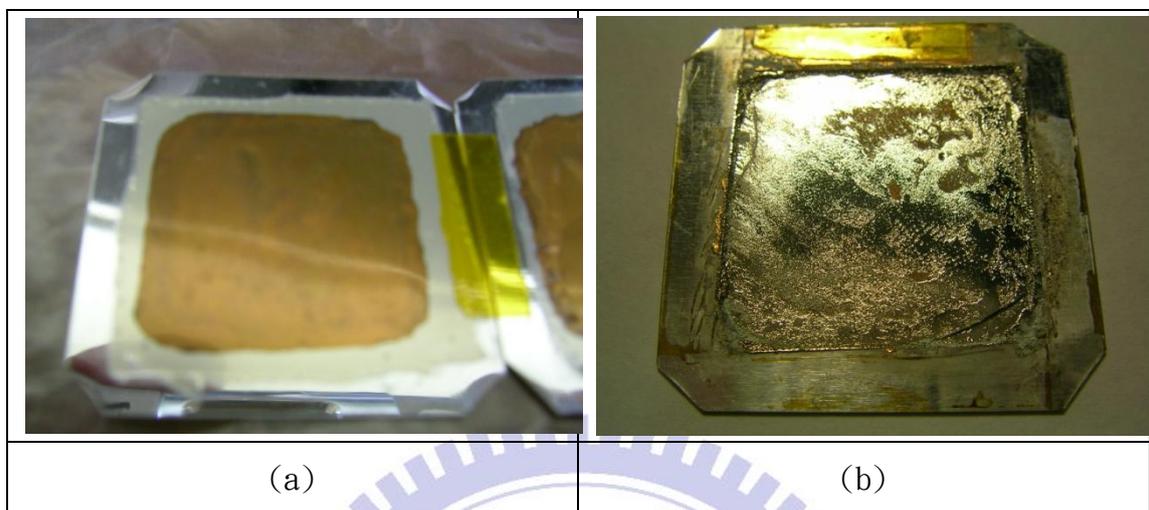


圖 4-12. (a)在 AAO 背面熱蒸鍍金，(b)在已熱蒸鍍一層金的 AAO 上電鍍鎳

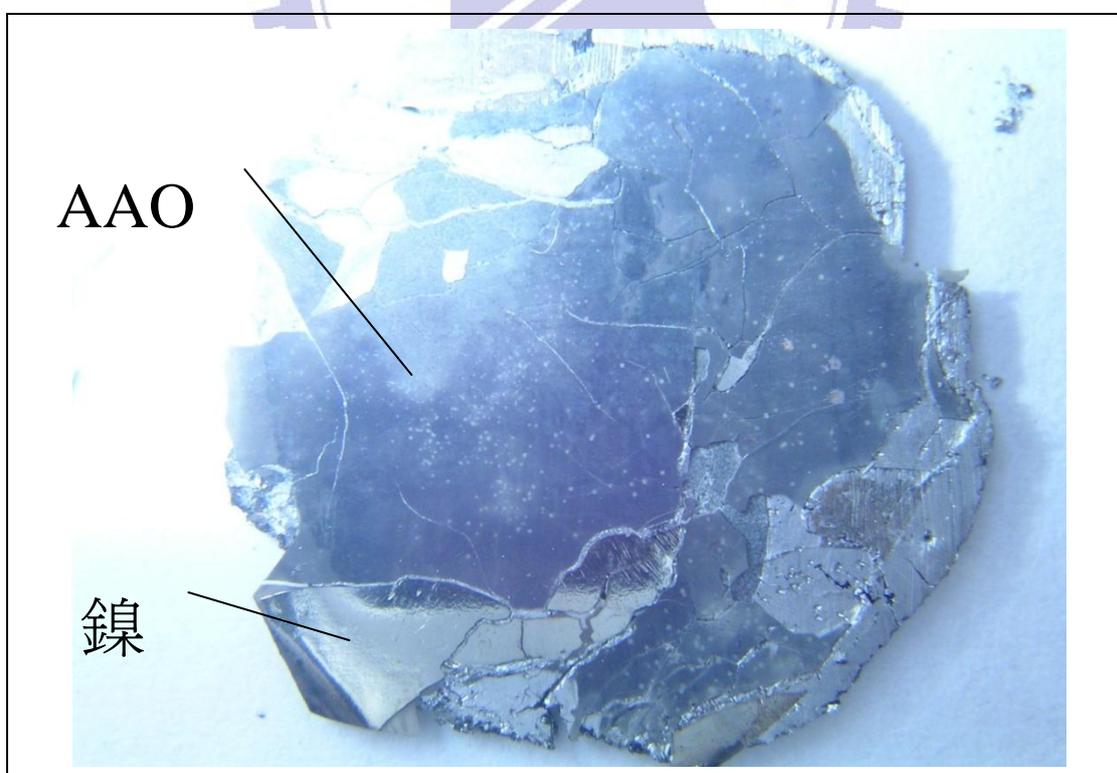


圖 4-13. 利用熱蒸鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，進行壓鑄

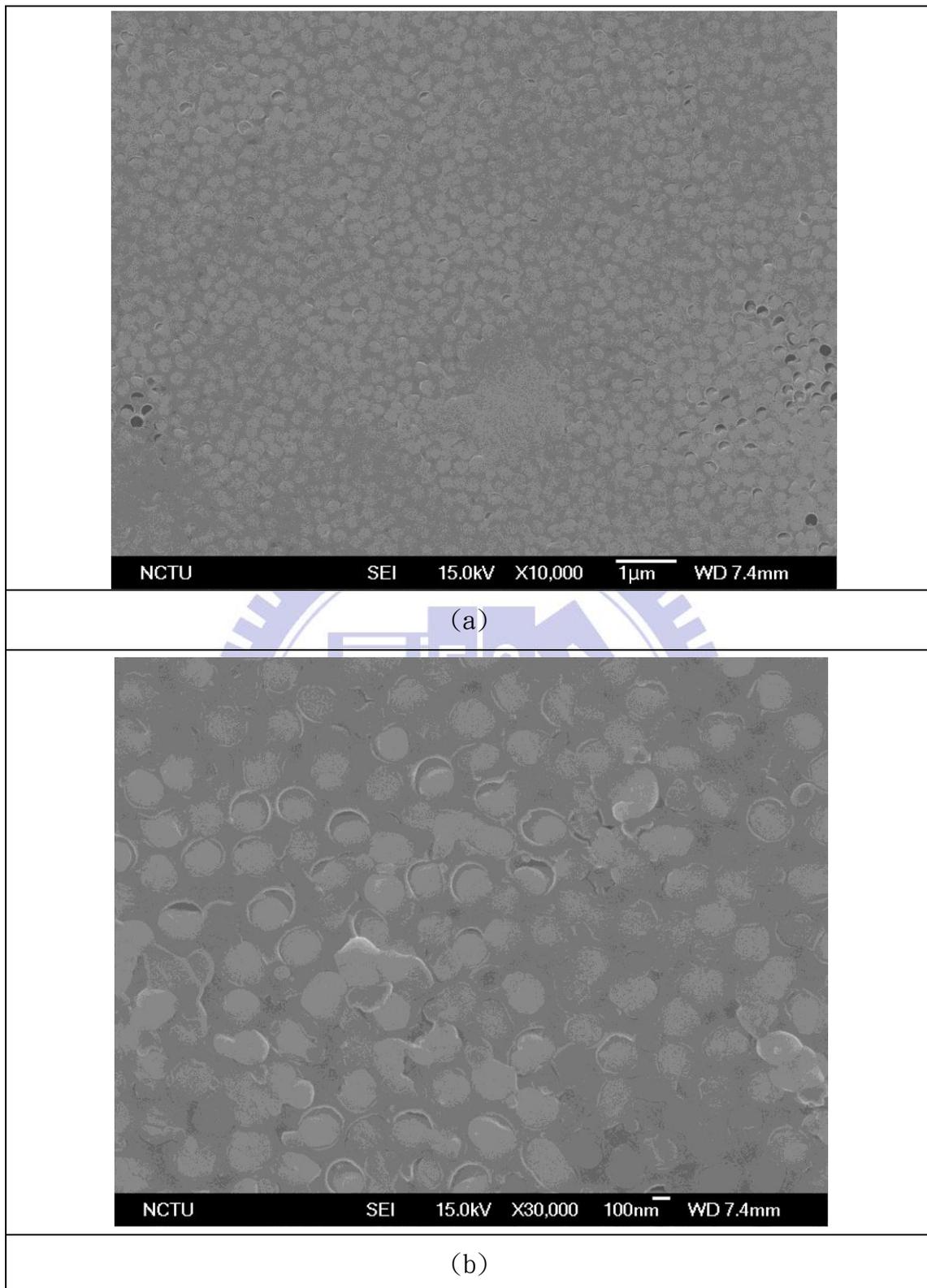


圖 4-14. 利用磷酸製作 AAO 試片，熱蒸鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，壓鑄後經 SEM 放大(a)10000 倍(b)30000 倍

4-2-3-3 利用濺鍍金作為導電層

由前面的實驗可發現，隨著導電層越平整、與 AAO 的附著力增加，電鍍鎳層所能提供的緩衝效果會越好。在此處利用濺鍍(sputter)金的方式來作為導電層，透過觀察壓鑄後的結果，與利用蒸鍍金作為導電層的試片作比較。

圖 4-15(a)中的 AAO 試片，已於背面濺鍍上一層金，圖 4-15(b)為電鍍完鎳之後的結果。將此試片進行壓鑄後，如圖 4-16 所示，AAO 試片仍保持的相當的完整。

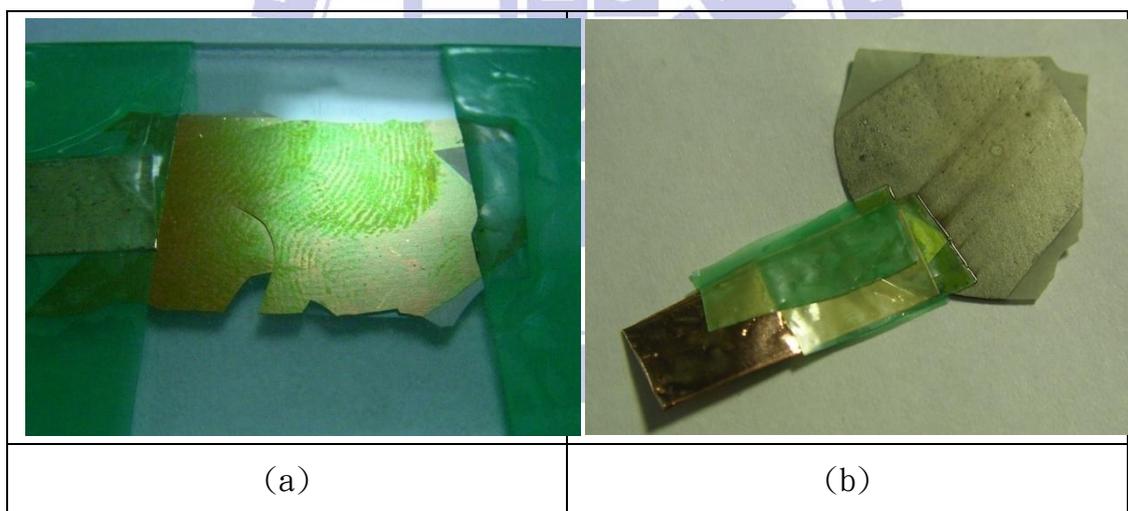


圖 4-15. (a)在 AAO 背面濺鍍金，(b)在已濺鍍一層金的 AAO 上電鍍鎳

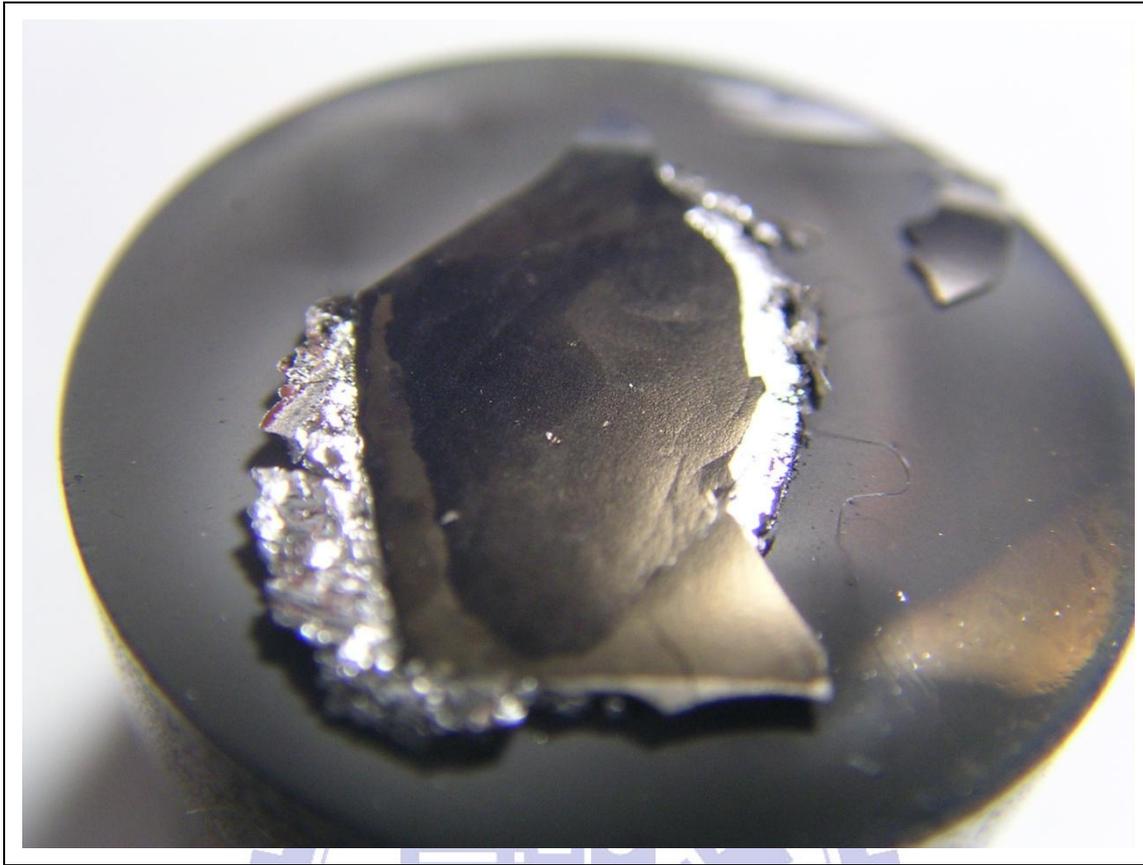


圖 4-16. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，進行壓鑄

由這一系列的實驗可得知，將 AAO 試片移除掉鋁基材後，利用濺鍍的方式鍍上一層金，再用電鍍的方式鍍上一層約 $15\mu\text{m}$ 的鎳，此方法可成功的用來壓鑄熔點高於鋁的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料。表 4-1 為這數種緩衝層的優缺點比較。

圖 4-17 為利用草酸所生長的 AAO 壓鑄後的結果，由圖可知，奈米線的填充率非常的高，達到了 90% 以上。圖 4-18 為截面部份所拍的照片，由圖 4-18(a) 可發現，奈米線在 AAO 孔洞中形成了一層一層的層狀結構，這是由於在壓鑄的過程中，因為施加的應力太大，使得

模具破了真空導致 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 發生氧化的情形。此情形可由圖 4-19 更加清楚的發現，奈米模板上方仍未移除的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材上也形成了一粒一粒的結構。圖 4-20 為截面靠近阻障層的部份所拍的照片，由此圖可以清楚的看見， $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 熔湯成功的到達了 AAO 的最底部而形成了奈米線。因此只要模具破真空的情形受到改善，相信可以成功的壓鑄直徑由草酸孔洞大小控制，長度與草酸 AAO 模板厚度相同的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線。

由於模具受力破真空的問題一時之間無法改善，因此便改用孔洞比上草酸 AAO 大上不少的磷酸 AAO 來作為壓鑄奈米線的模板。由圖 4-2 可知，以 0.3M 的磷酸，160V 的電壓下所生長的 AAO，其孔徑約在 200nm 左右，比起草酸的 60nm 大了許多。因此壓鑄時所需要施加的應力便小了不少，如第三章公式(4)所示，由於壓鑄時需要的應力與孔徑成反比，因此比起 60nm 的草酸 AAO，200nm 的磷酸 AAO 大約只需要 $\frac{3}{10}$ 的壓力就可成功的將熔湯給壓入 AAO 孔洞中。

圖 4-21 為利用磷酸所生長的 AAO 壓鑄後的結果，由圖中可清楚的看見，奈米線的填充率非常的高，幾乎到達了 100%。圖 4-22 則是另一種不同的表面型態，推測是在壓鑄奈米線完成後，未進入孔洞中的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料在與奈米線分離時，將奈米線拉出了 AAO 的洞口，因此在圖 4-22 中，只看到奈米線的出現而看不到 AAO 的孔壁。

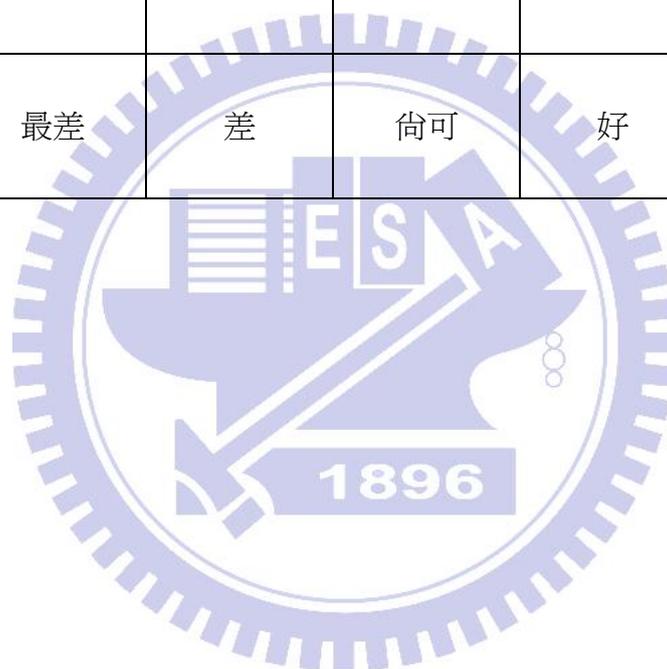
圖 4-23 為直接將模具加熱至 800°C 進行壓鑄，所看到 AAO 之截面圖。由圖中可以很清楚的看到，奈米線只有約 2~3 μm 長而已，熔湯並沒有到達 AAO 的底部。根據推測，會發生此情形的原因是在壓鑄時，AAO 孔洞中仍殘留著氣體，熔湯受到阻擋所導致。殘留氣體的原因則是在加熱至 800°C 的途中，Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 塊材熔化的太快了，熔融的材料蓋住了 AAO 的洞口，使得因受熱而應該脫離 AAO 孔洞的殘留氣體無法排出。

因此，在加熱的途中，本實驗改採用兩階段的升溫方法。首先加熱至 400°C 並持溫 30 分鐘，此時 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 仍為固體的狀態，受熱而欲脫離 AAO 孔洞的氣體可由 AAO 與 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 塊材中的縫隙順利的排出。如圖 4-24 所示，採用兩階段的加熱方法所壓鑄的奈米線，可以成功的進入到 AAO 模板的底部。

在圖 4-25 中，可清楚的看見於 AAO 劈裂面處露出的奈米線，這些奈米線的直徑約與 AAO 的孔徑相同。

表 4-1. 不同緩衝層優缺點比較

	銀箔	無電鍍鎳	電鍍鎳	電鍍鎳	電鍍鎳
導電層 種類	不需	不需	無電鍍鎳	蒸鍍金	濺鍍金
製程 難易度	最簡單	普通	最複雜	普通	普通
試片 碎裂情形	嚴重	嚴重	尚可	尚可	輕微
奈米線 填充率	最差	差	尚可	好	最好



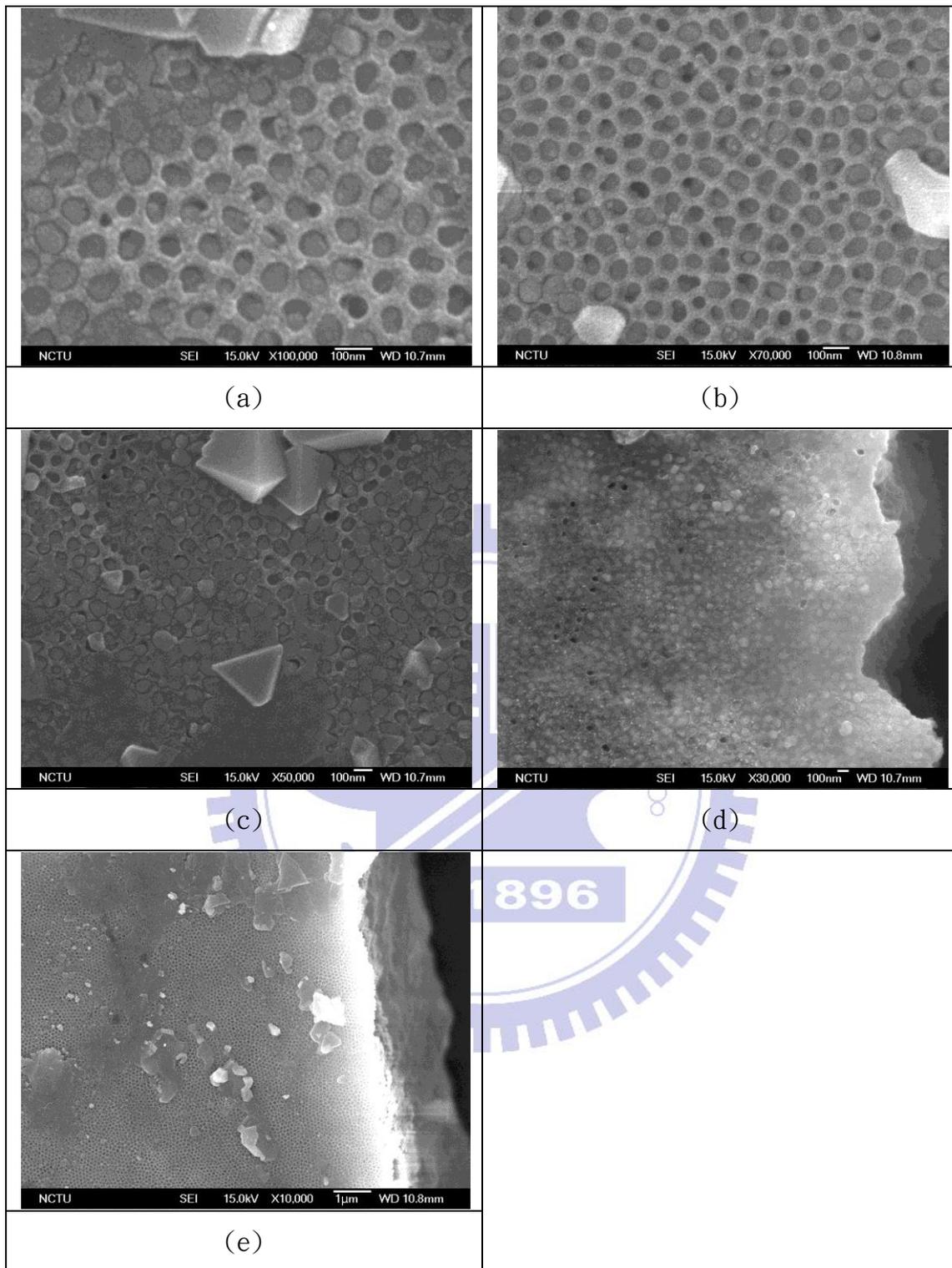


圖 4-17. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸 AAO 壓鑄後經 SEM 放大(a)100000 倍(b)70000 倍(c)50000 倍(d)30000 倍(e)10000 倍

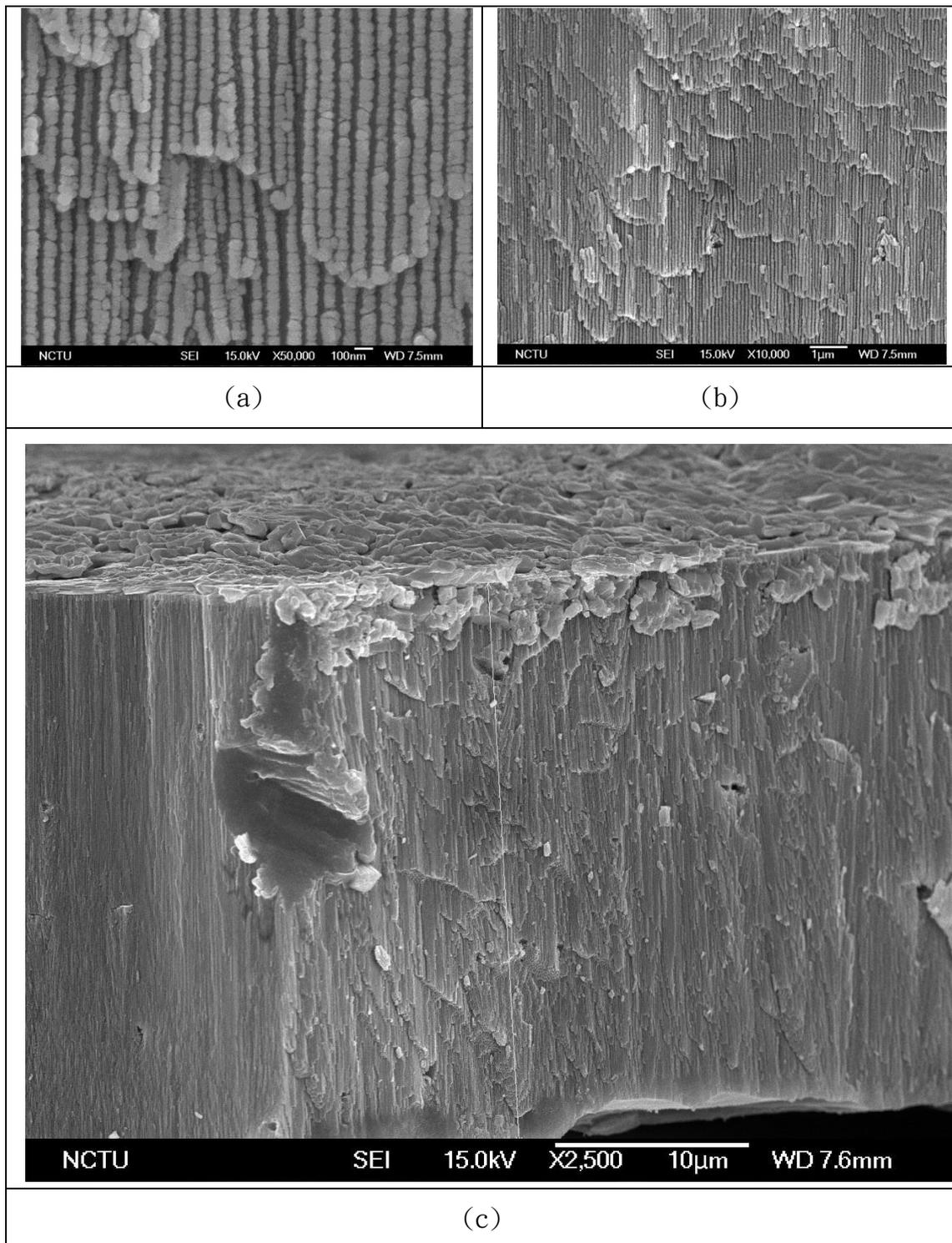


圖 4-18. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸 AAO 壓鑄後截面經 SEM 放大(a)50000 倍(b)10000 倍(c)2500 倍

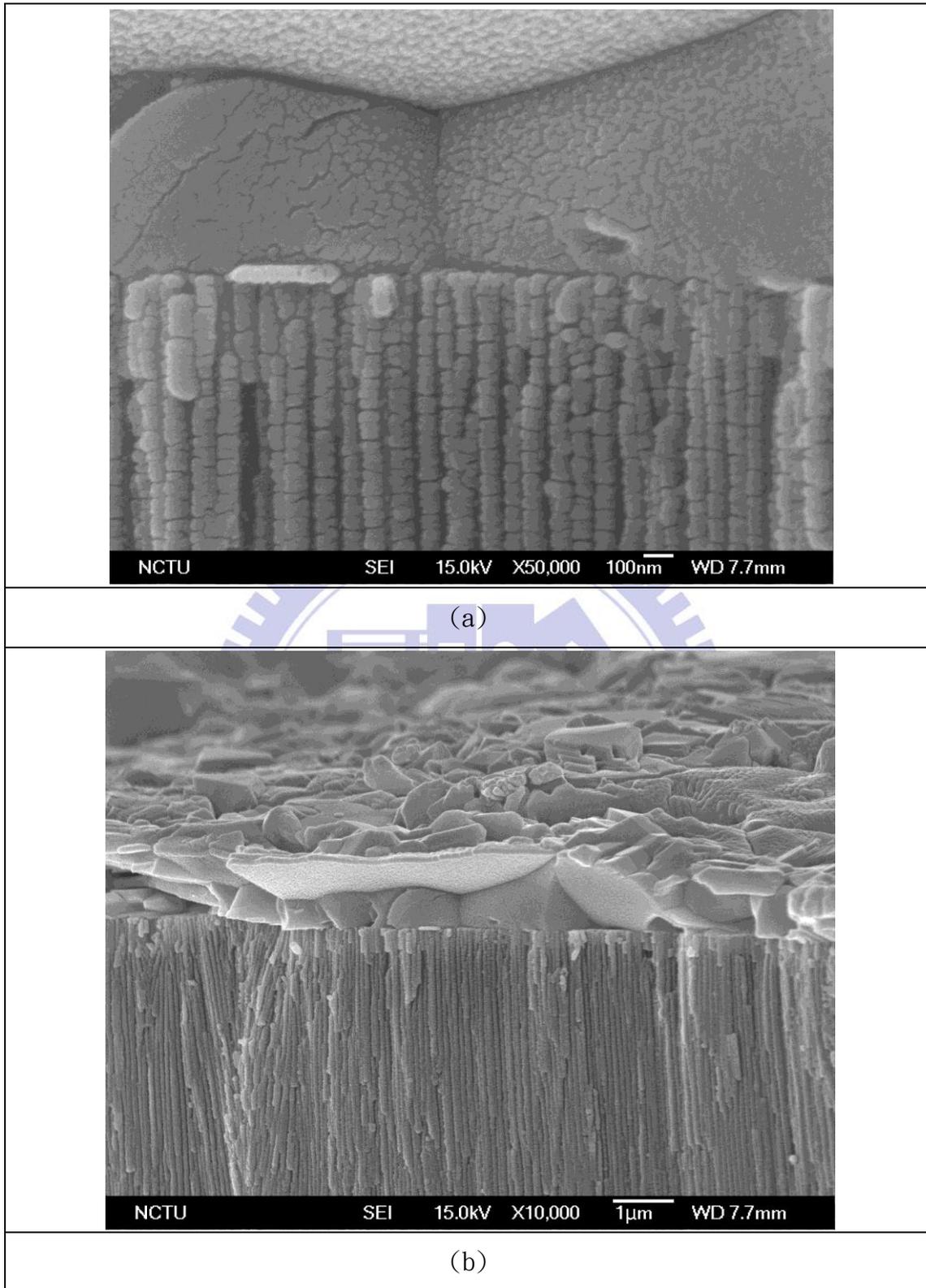


圖 4-19. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸 AAO 壓鑄後靠近孔洞處之截面，經 SEM 放大(a)50000 倍(b)10000 倍

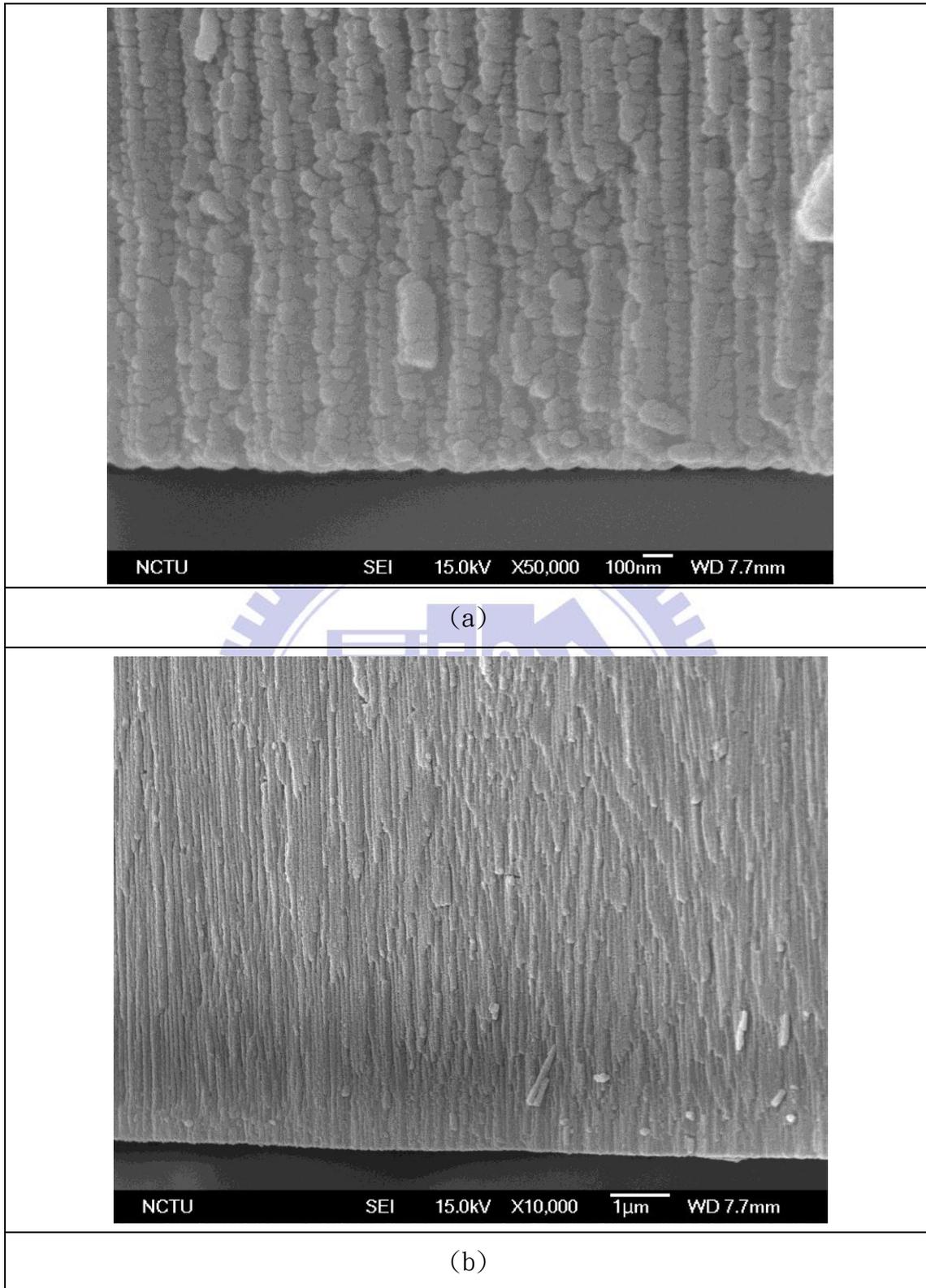


圖 4-20. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，草酸 AAO 壓鑄後靠近阻障層處之截面，經 SEM 放大(a)50000 倍(b)10000 倍

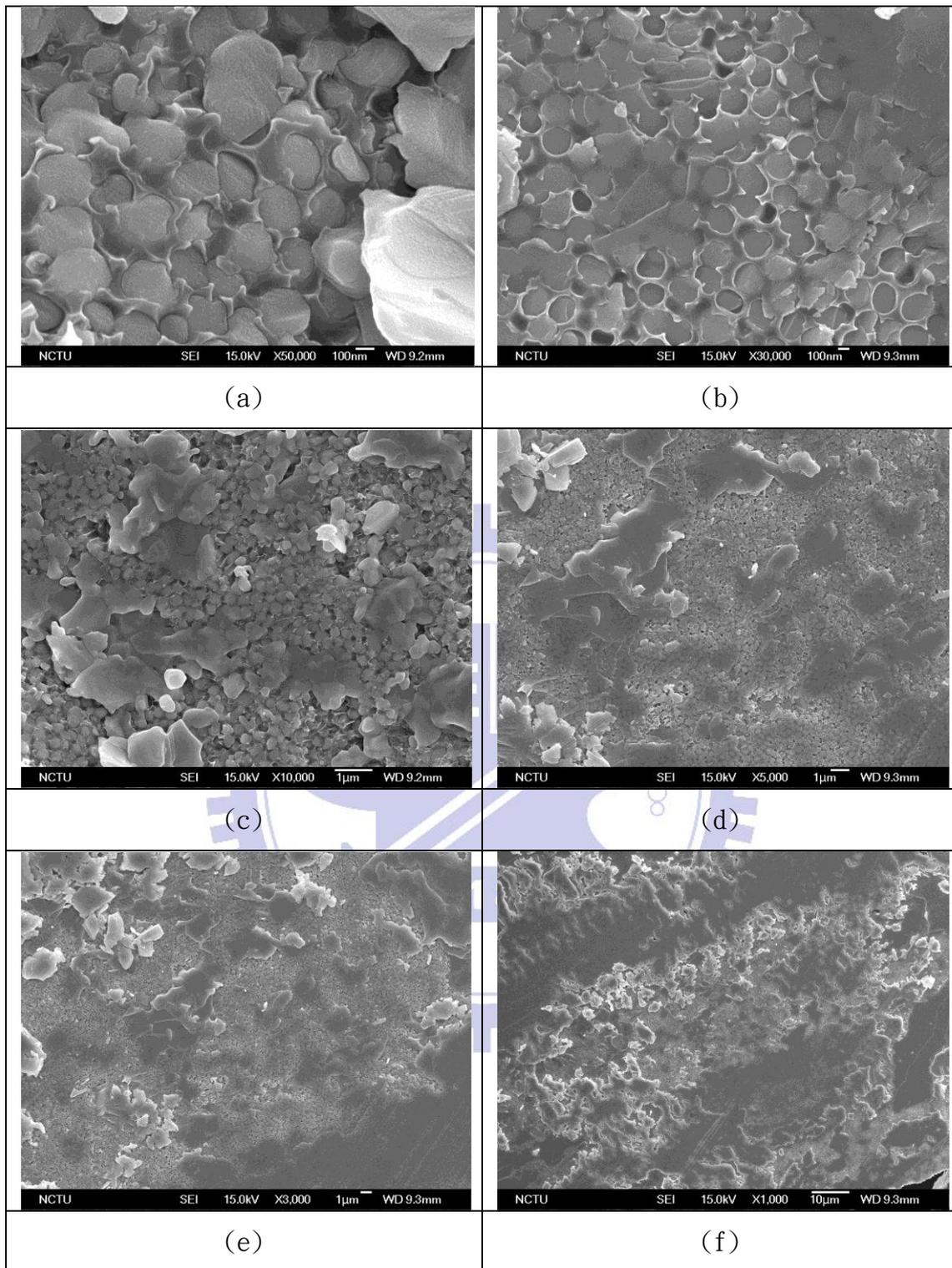


圖 4-21. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，磷酸 AAO 壓鑄後經 SEM 放大(a)50000 倍(b)30000 倍(c)10000 倍(d)5000 倍(e)3000 倍(f)1000 倍

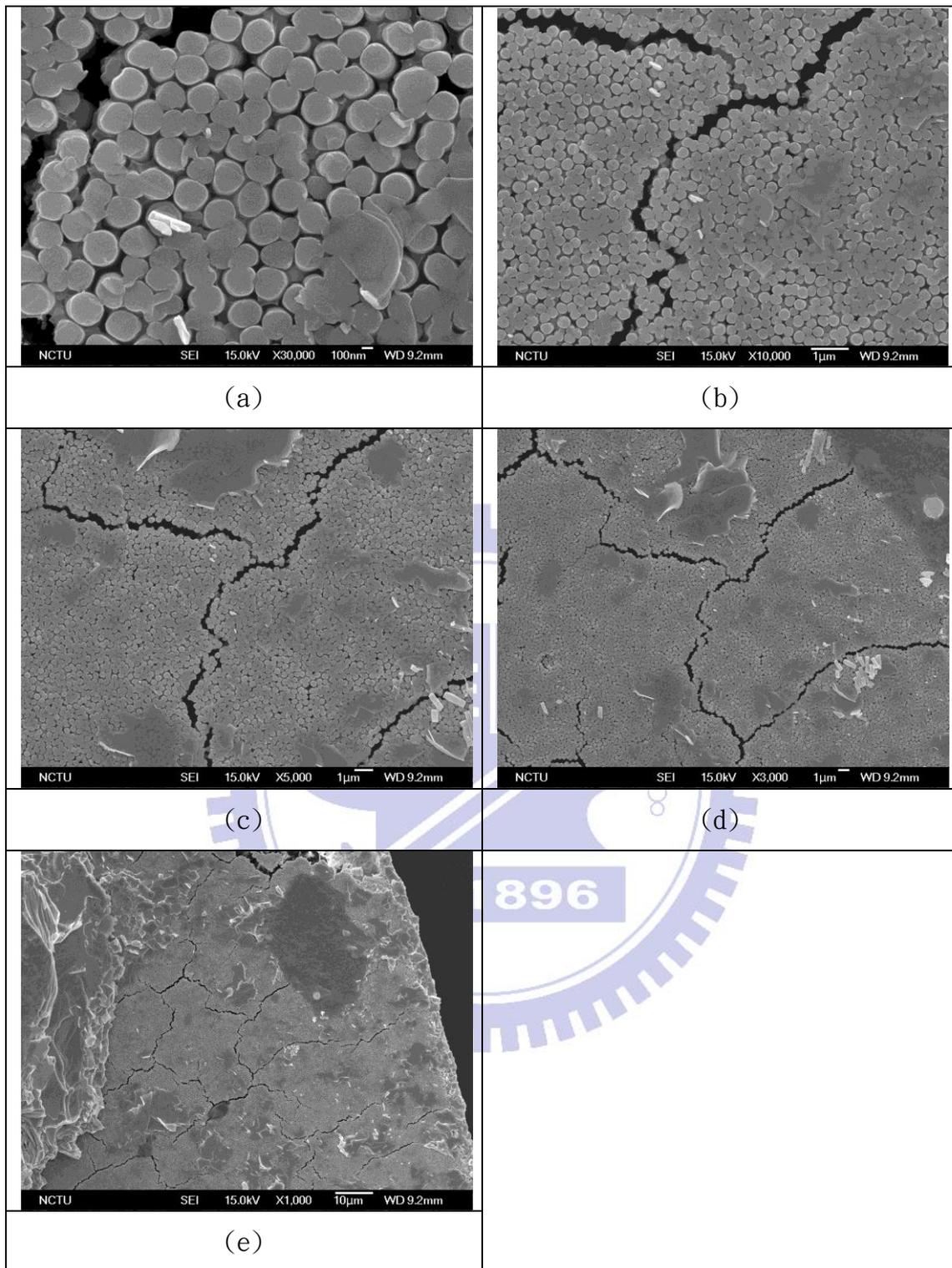


圖 4-22. 利用濺鍍金作為導電層，電鍍鎳作為緩衝層，磷酸 AAO 壓鑄後經 SEM 放大(a)30000 倍(b)10000 倍(c)5000 倍(d)3000 倍(e)1000 倍

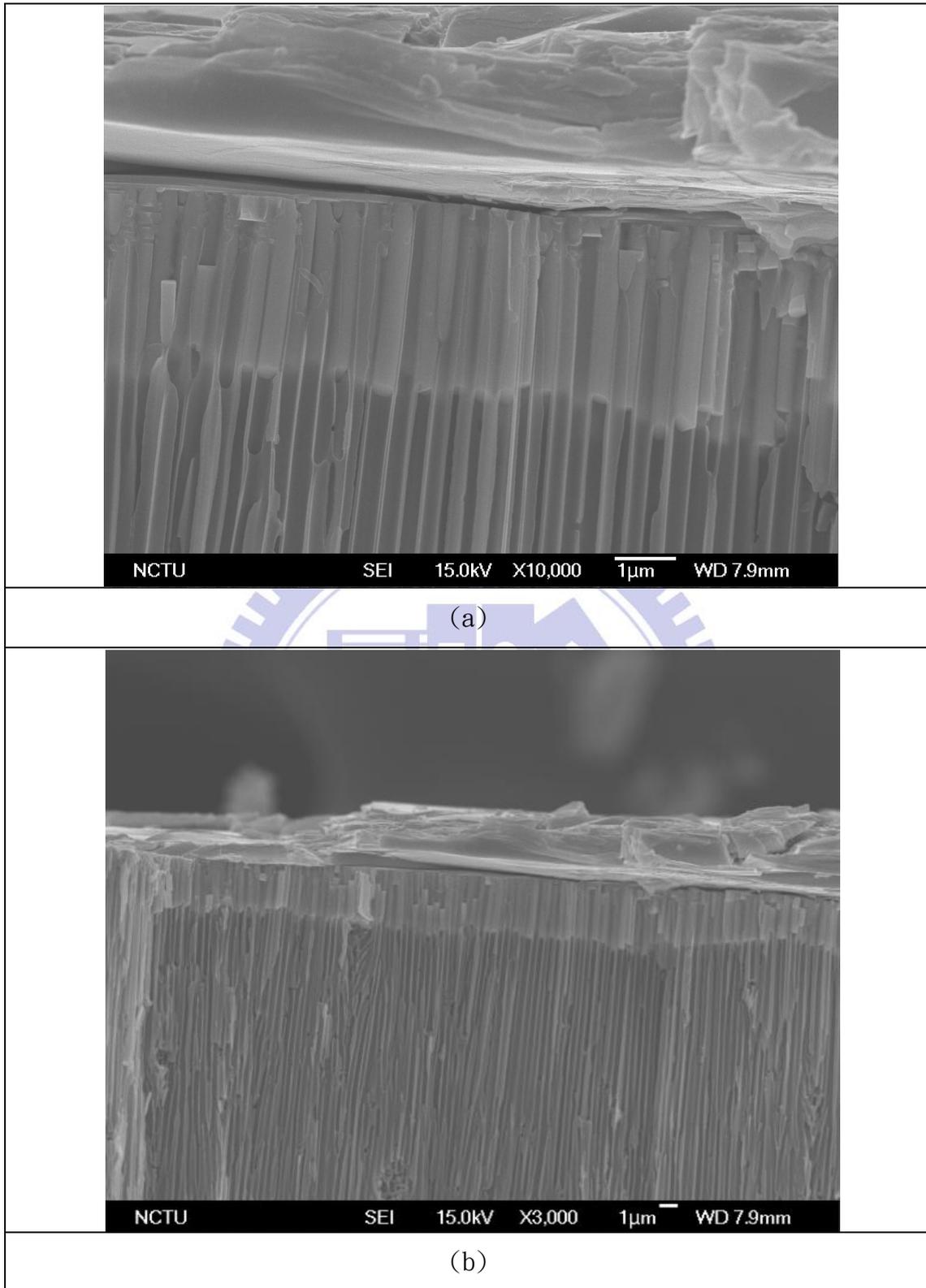


圖 4-23. 利用一階段升溫至 800°C，磷酸 AAO 壓鑄後截面經 SEM 放大

(a)10000 倍(b)3000 倍

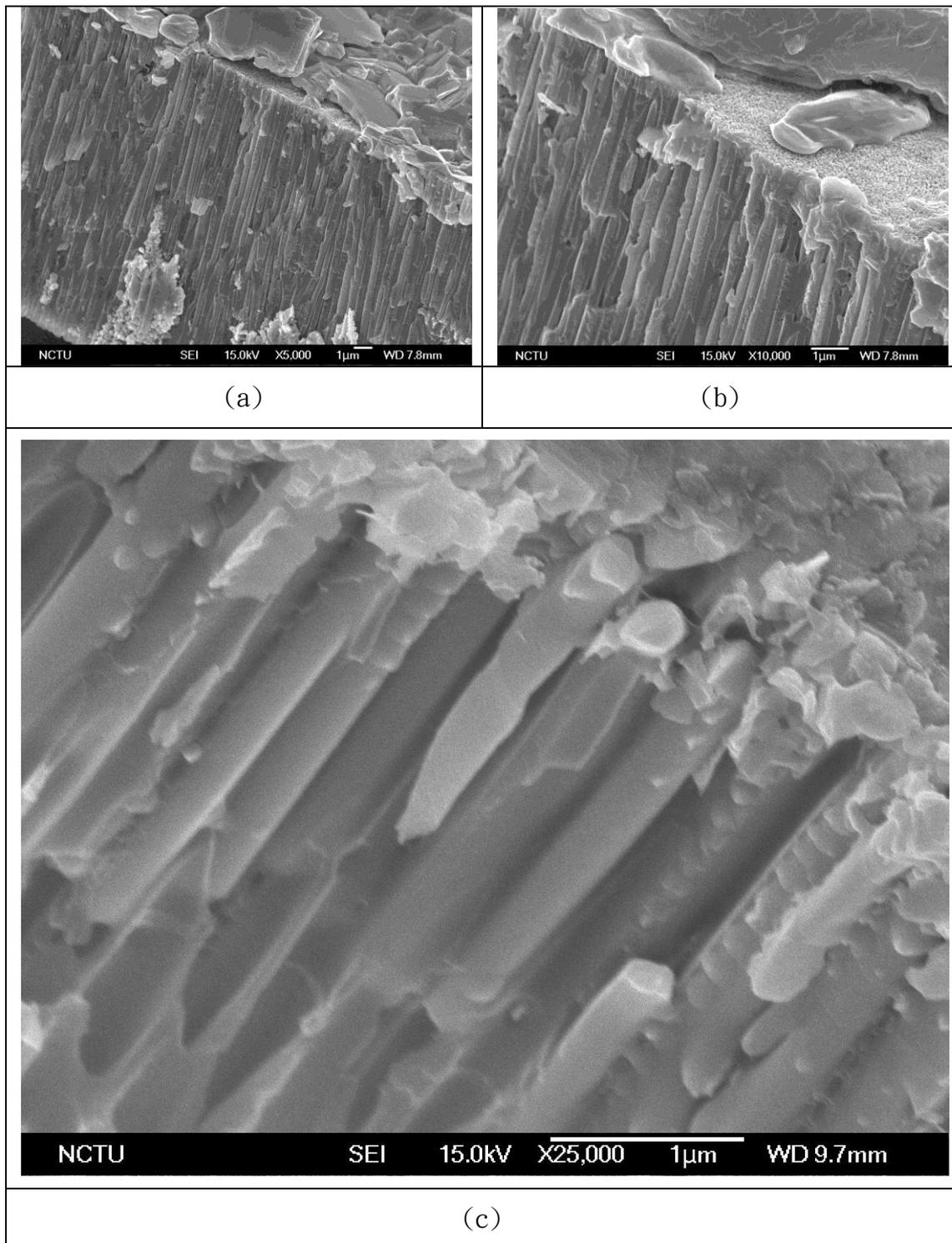


圖 4-24. 利用二階段升溫至 800°C，磷酸 AAO 壓鑄後截面經 SEM 放大
 (a)5000 倍(b)10000 倍(c)25000 倍

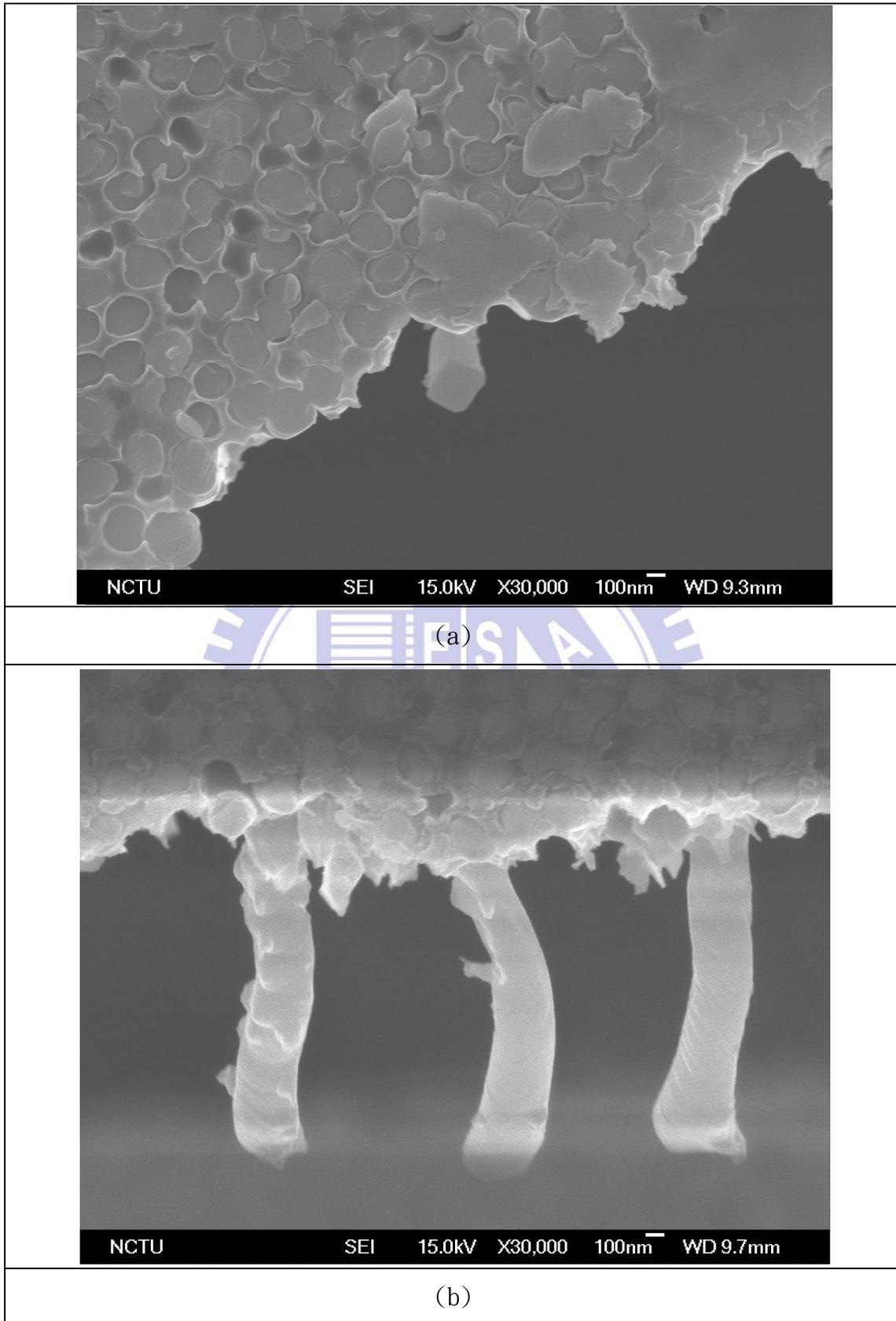


圖 4-25. AAO 劈裂面所露出的奈米線

4-3 量測與分析

利用 EDS 對壓鑄前後的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材與奈米線進行分析，可得知成份是否有偏離化合物比，利用 TEM 可對奈米線進行結構鑑定，利用多探針奈米電性量測系統可對奈米線之導電性質進行量測。

4-3-1 塊材成份分析

圖 4-26 為已熔煉好之 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材，圖 4-27 為其截面圖。利用 SEM 中所附加之 EDS 對圖中 1、2、3、4、5 處進行成份分析，其結果如表 4-2 所示，五個不同位置的 Bi、Sb、Te 元素之原子比例均趨近於 1:3:6，也就是 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 之原子化合物比。此結果顯示出塊材的成份相當的準確，可以用來進行下一步的壓鑄動作。



圖 4-26. Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃塊材

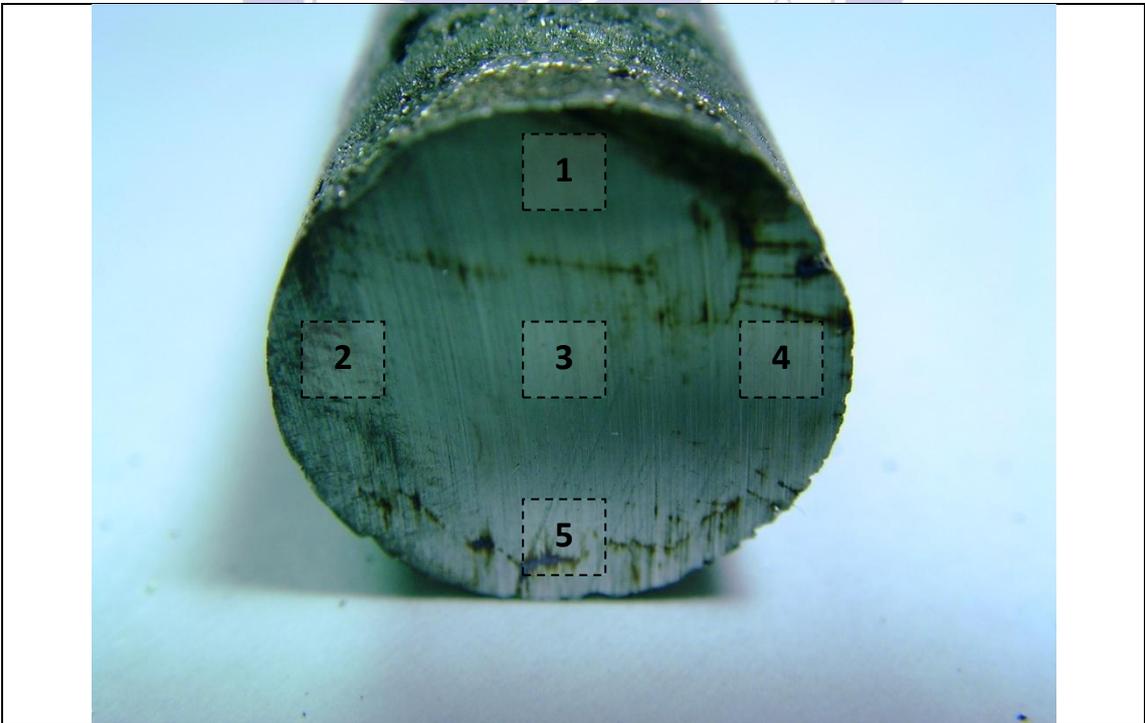


圖 4-27. Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃塊材截面圖

表 4-2. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材截面成份分析結果

Element\Position	1	2	3	4	5
Bi	10.23%	11.22%	11.32%	10.49%	10.40%
Sb	30.49%	29.96%	28.09%	31.03%	31.09%
Te	59.28%	58.82%	60.59%	58.48%	58.51%

4-3-2 奈米線陣列成份分析

利用 SEM 所附加的 EDS，對壓鑄完 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線的 AAO 模板進行成份分析，所得到的結果如圖 4-28 所示，由 mapping 的結果可看出，Bi、Sb、Te 元素的分佈相當的均勻。定量分析的結果如表 4-3 所示，Bi、Sb、Te 元素之原子比例與 1:3:6 之原子化合比非常的接近，只有 Bi 的成分偏低。此結果並不讓人訝異，在傳統的金屬鑄造時，熔點低的元素在鑄造的過程中，由於其蒸氣壓較高較易揮發，會有低於原本化合比的情形。在 Bi、Sb、Te 三種元素中，Bi 的熔點是最低的，因此在相同的溫度下其蒸氣壓較高而較易揮發也不讓人感到驚訝了。

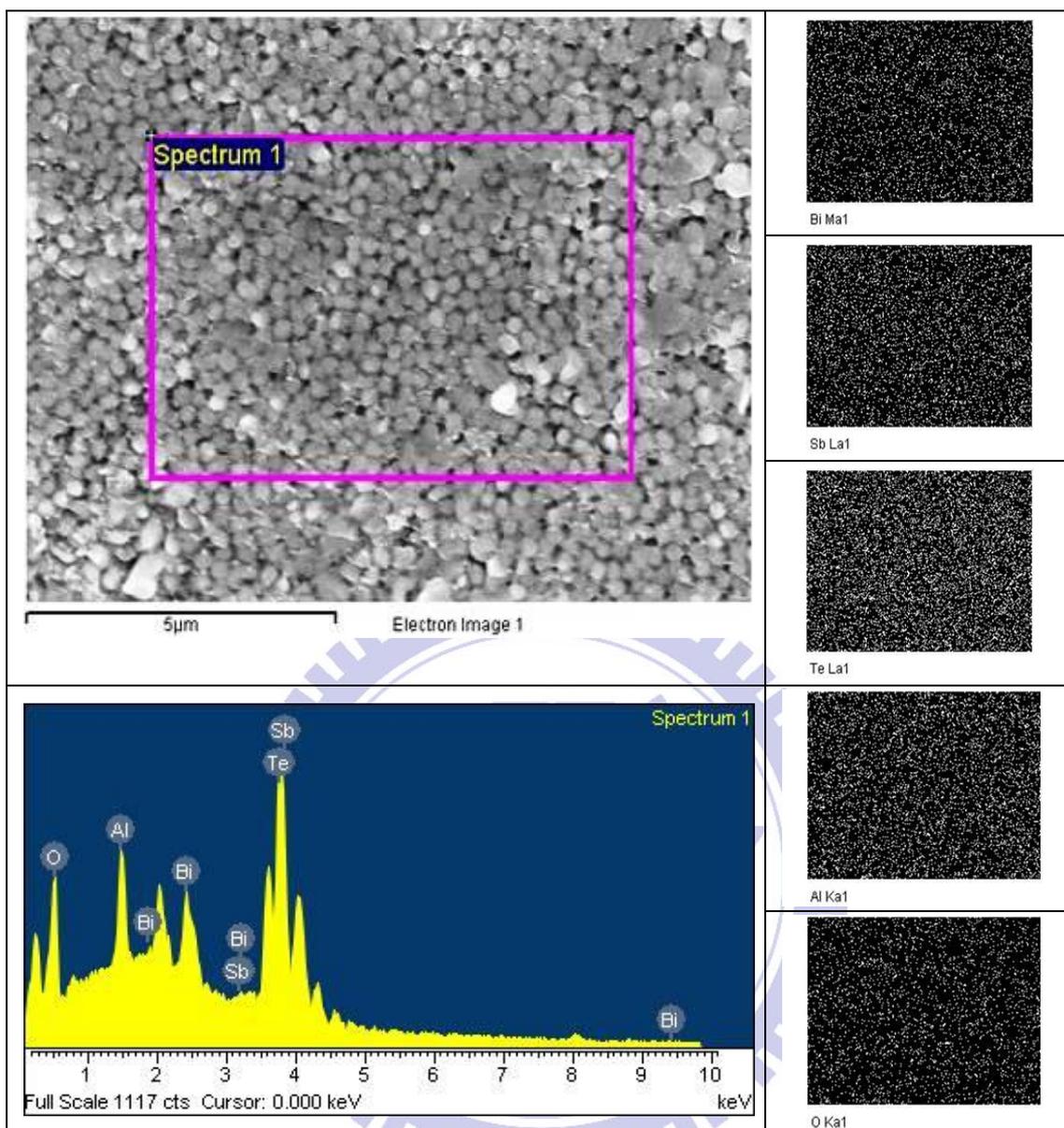


圖 4-28. 利用 EDS 對奈米線陣列進行成份分析

表 4-3. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材截面成份分析結果

Element	O	Al	Bi	Sb	Te	Total
Atomic (%)	36.51	13.19	4.34	15.60	30.36	100.00

4-3-3 奈米線成份分析與結構鑑定

將含有 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線的 AAO 模板置於 3% 的氫氧化鉀 (KOH) 溶液中 24 小時，就能將氧化鋁腐蝕掉而剩下一根根的奈米線，利用酒精反覆的潤洗，再使用超音波振盪器震盪，即可得到含有 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線的酒精溶液。

利用滴管將此溶液滴至含有碳膜的銅網 (300 Mesh Copper Grids) 上，待酒精揮發後便可利用 TEM 進行觀察。圖 4-29 為其中一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時間與相對關係也沒有改變。因此可知，此根奈米線為單晶結構。

圖 4-30 中的 (a)、(b)、(c)，分別為利用 TEM 中所附加的 EDS 對圖 4-29 的奈米線 (a)、(b)、(c) 處進行分析。由圖中所顯示的元素成份比可知，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。與 4-3-2 節中所觀察到的結果一致，Bi、Sb、Te 的原子比大約是維持 1:3:6，唯獨 Bi 的比例較低。

透過改變傾斜角度可分別得到不同的 SAED 繞射圖，這些繞射圖可用來判斷材料的晶體結構。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。

本實驗所採用的軟體為”Carine Crystallography 3.1 版”，將單位晶胞內不同原子所佔的位置，以及單位晶胞的軸長與夾角關係輸入後，可透過此軟體模擬出不同區軸(Zone Axis)下的繞射圖形。

首先將文獻^[71]中所查到的 Bi_2Te_3 軸長與夾角關係輸入($a=b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)，其次將單位晶胞內原子的位置輸入，再利用文獻^[71, 72]量測到 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的軸長代入($a=0.43\text{nm}$, $c=3.05\text{nm}$)，可繪出如圖 4-31 的單位晶格圖形。

畫出單位晶胞圖形後，便可利用軟體中之繪製倒晶格(Creation Reciprocal Lattice)的功能畫出 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 之倒晶格圖，再透過輸入不同的區軸，即可得到不同區軸下的 SAED 模擬圖。

如圖 4-32 所示， Bi_2Te_3 系列材料沿著 C 軸具有一層一層的結構，因此在繞射圖中沿著 [001] 的方向會出現一系列的小點。利用此特徵，改變傾斜角度的同時，保持 [001] 方向的繞射點不動，可得到一系列的區軸由 [010] 到 [100] 的繞射圖形。圖 4-32 為這一系列中密勒指數較低的四個繞射圖形與模擬結果，將其中區軸為 [010] 所拍攝到之 SAED 繞射圖放大並標記上指數，即為圖 4-33。圖 4-34 到圖 4-36 分

別為區軸等於 $[1\bar{1}0]$ 、 $[1\bar{2}0]$ 、 $[100]$ 所拍攝到之圖形。

圖 4-37 為區軸等於 $[010]$ 所拍攝到之明視野圖與 SAED 繞射圖。與前面所述的相同，由(a)、(b)、(c)三個繞射圖可得知此奈米線為單晶結構。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 $[001]$ 的方向所生長的。

圖 4-38 中的(a)、(b)、(c)，分別為利用 TEM 中所附加的 EDS 對圖 4-37 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^[12-32]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 $[00l]$ 之優選方向的情況是一致的。

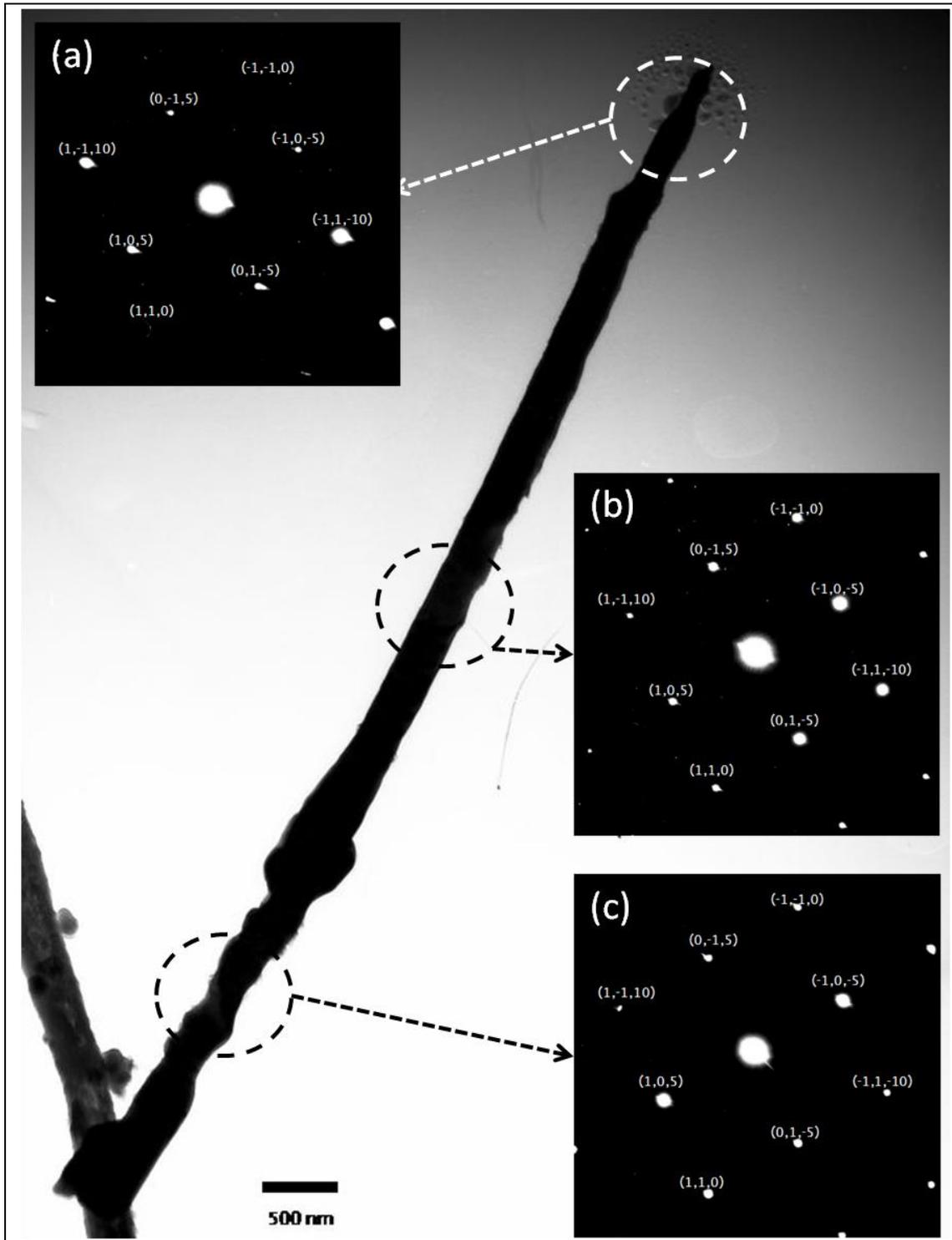


圖 4-29. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線之明視野圖與區軸 $= [\bar{5}51]$ 之 SAED 繞射

圖

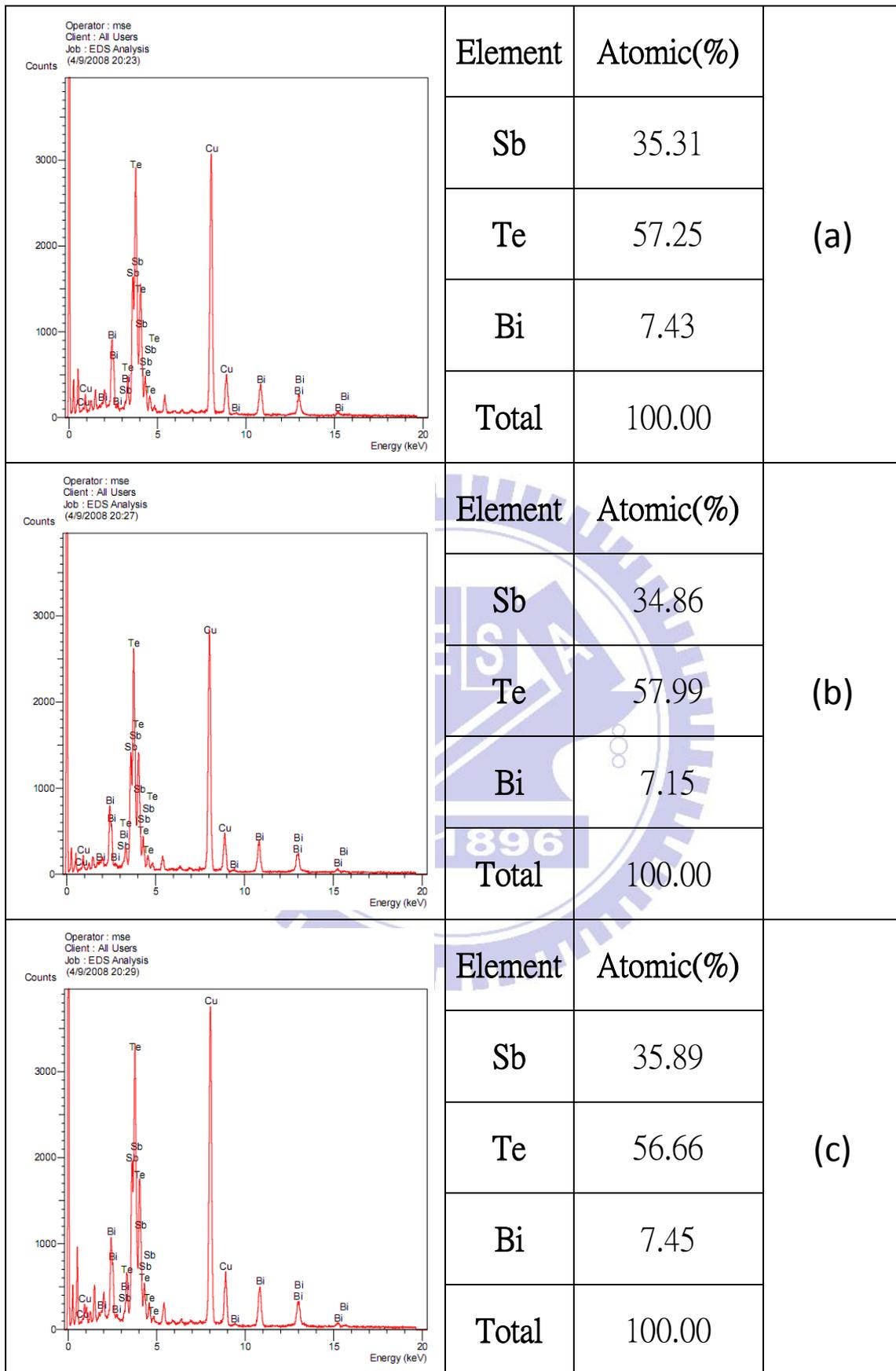


圖 4-30. 利用 TEM 中所附加的 EDS 對區軸 = $[\bar{5}51]$ 之奈米線進行分析

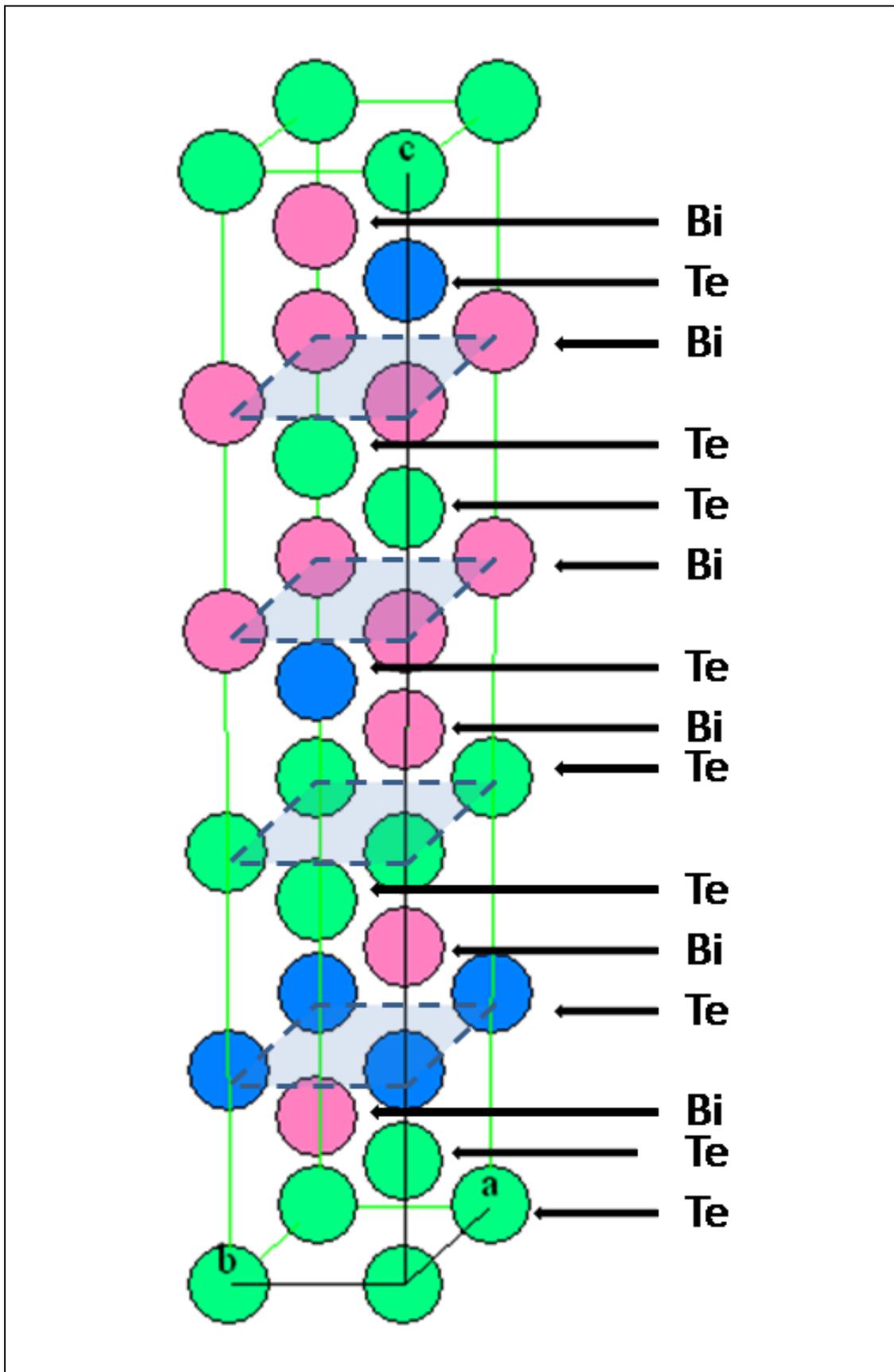


圖 4-31. 利用” Carine Crystallography” 所繪出 Bi_2Te_3 之單位晶胞

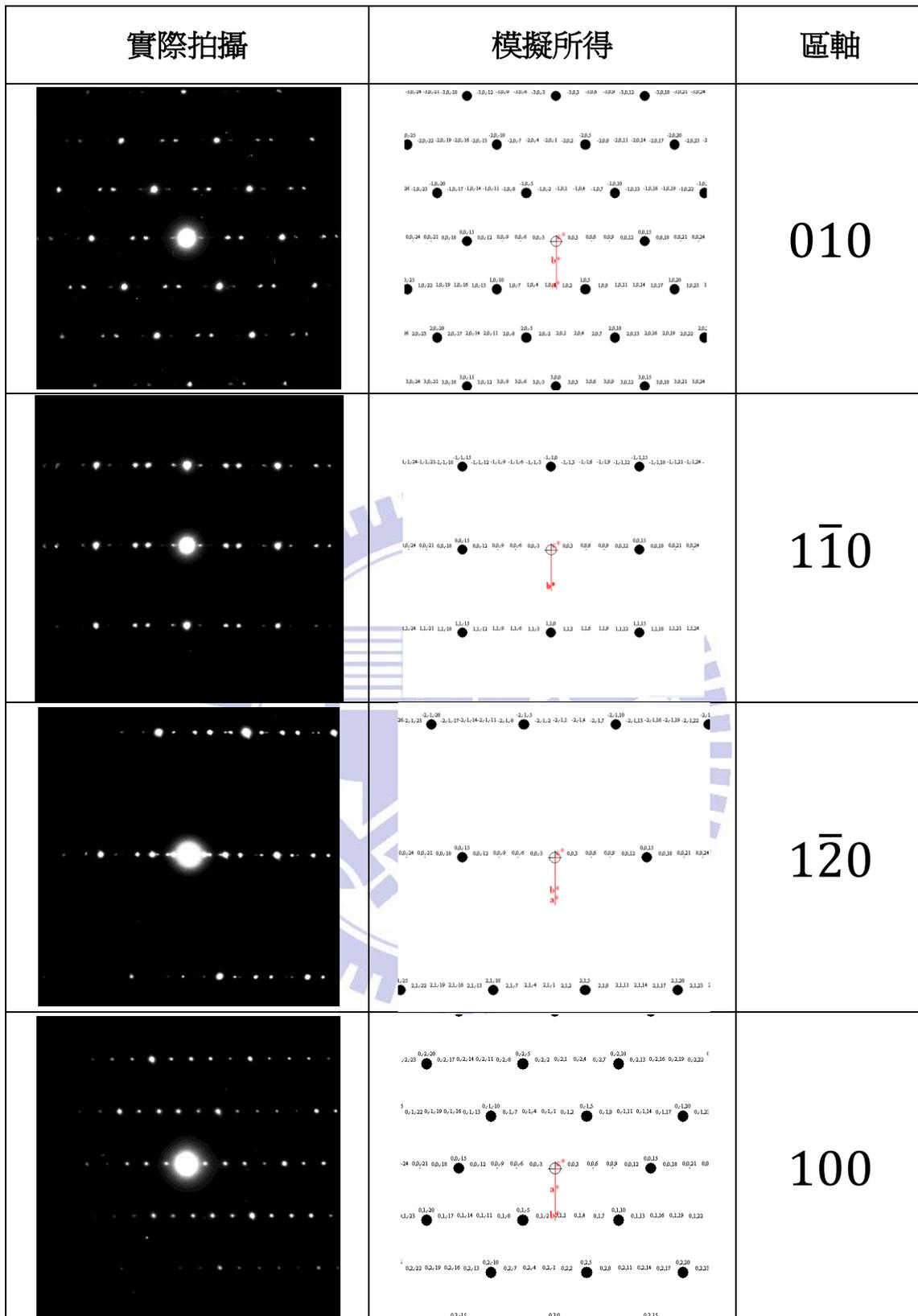


圖 4-32. 由區軸 = [001] 旋轉至區軸 = [100] 之一系列繞射圖形與軟體模擬所得結果

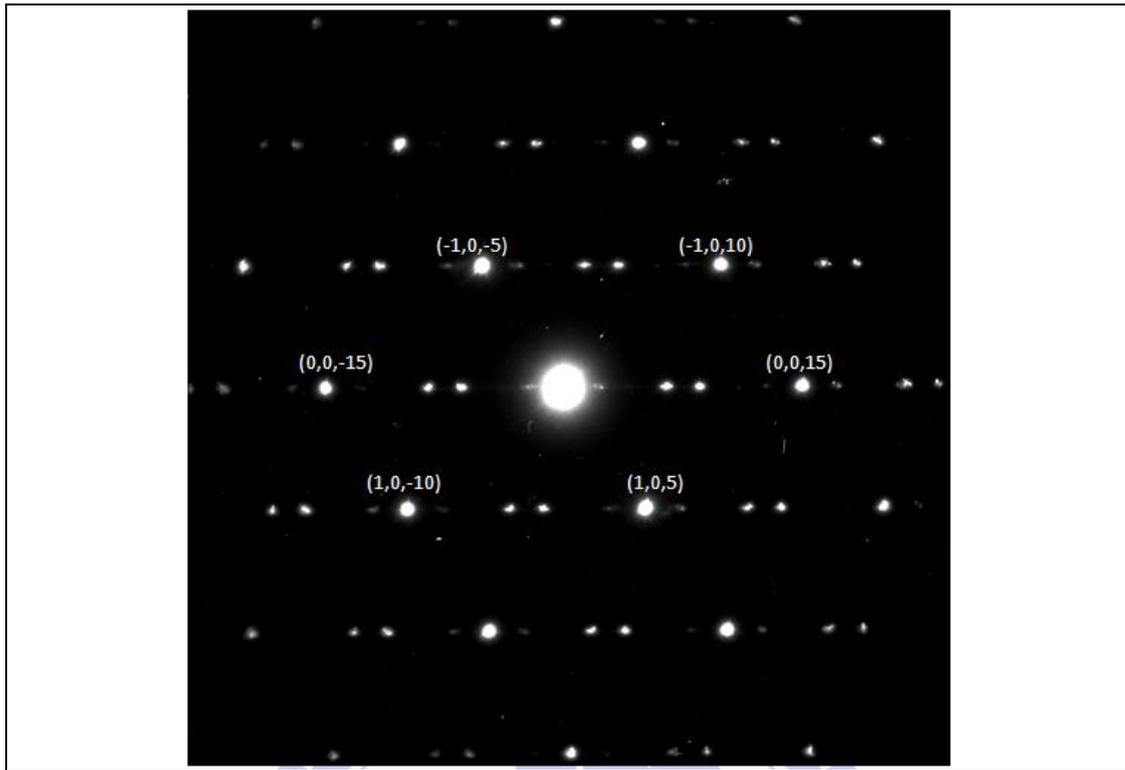


圖 4-33. 區軸 = $[010]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形

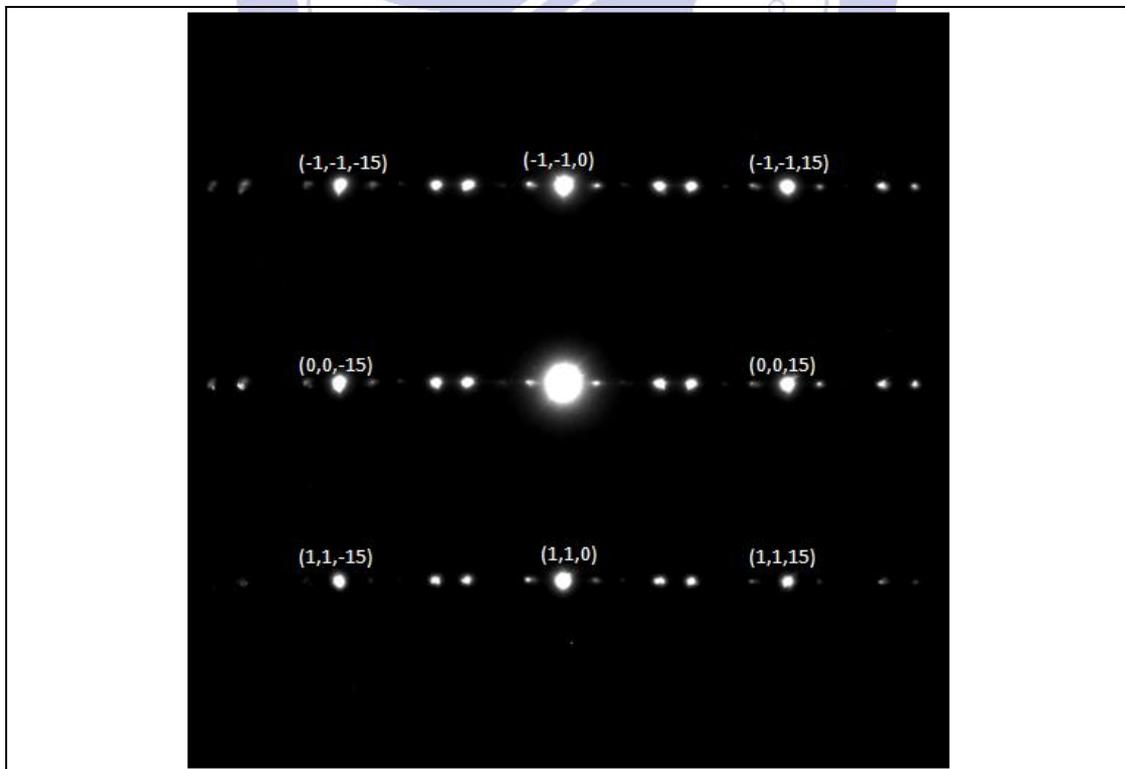


圖 4-34. 區軸 = $[1\bar{1}0]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形

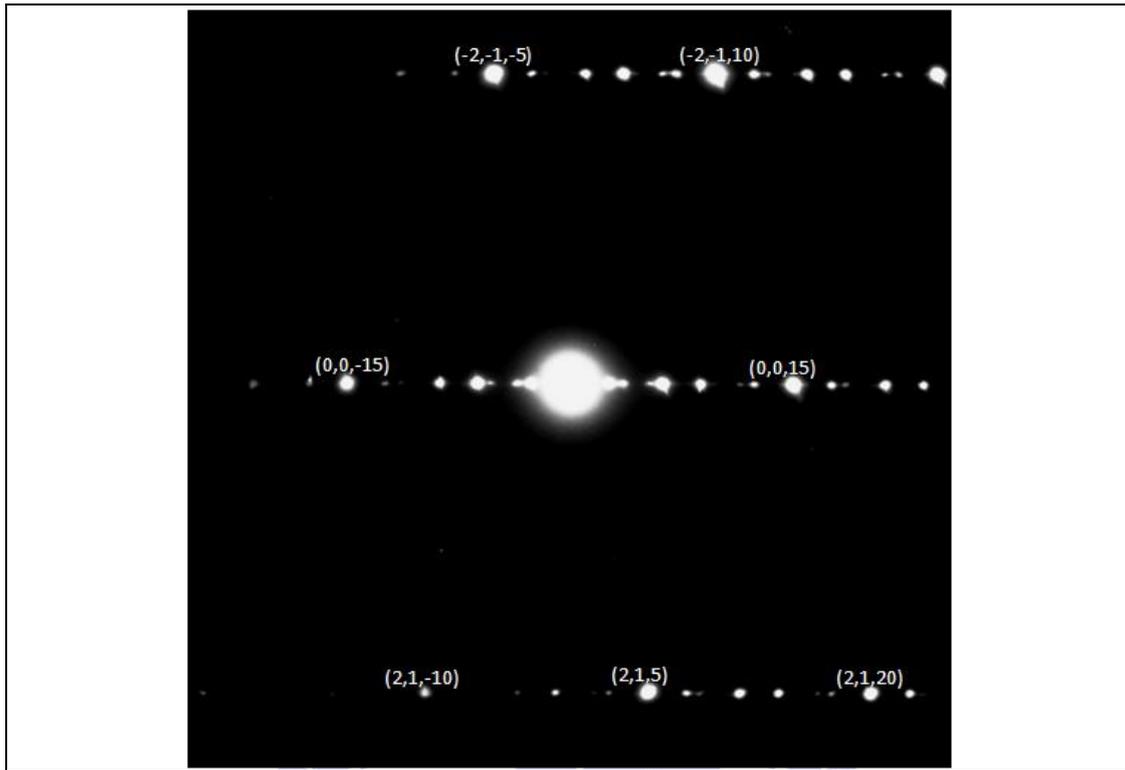


圖 4-35. 區軸 = $[1\bar{2}0]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形

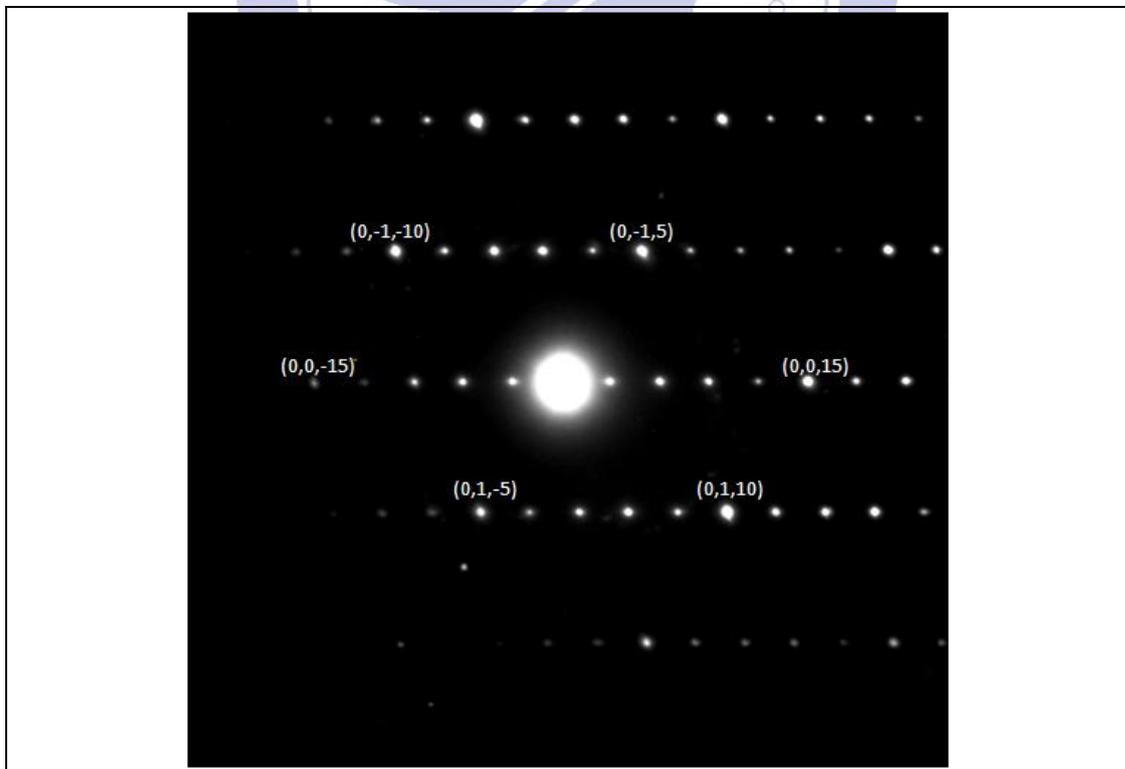


圖 4-36. 區軸 = $[100]$ 所拍攝之 SAED 繞射圖形

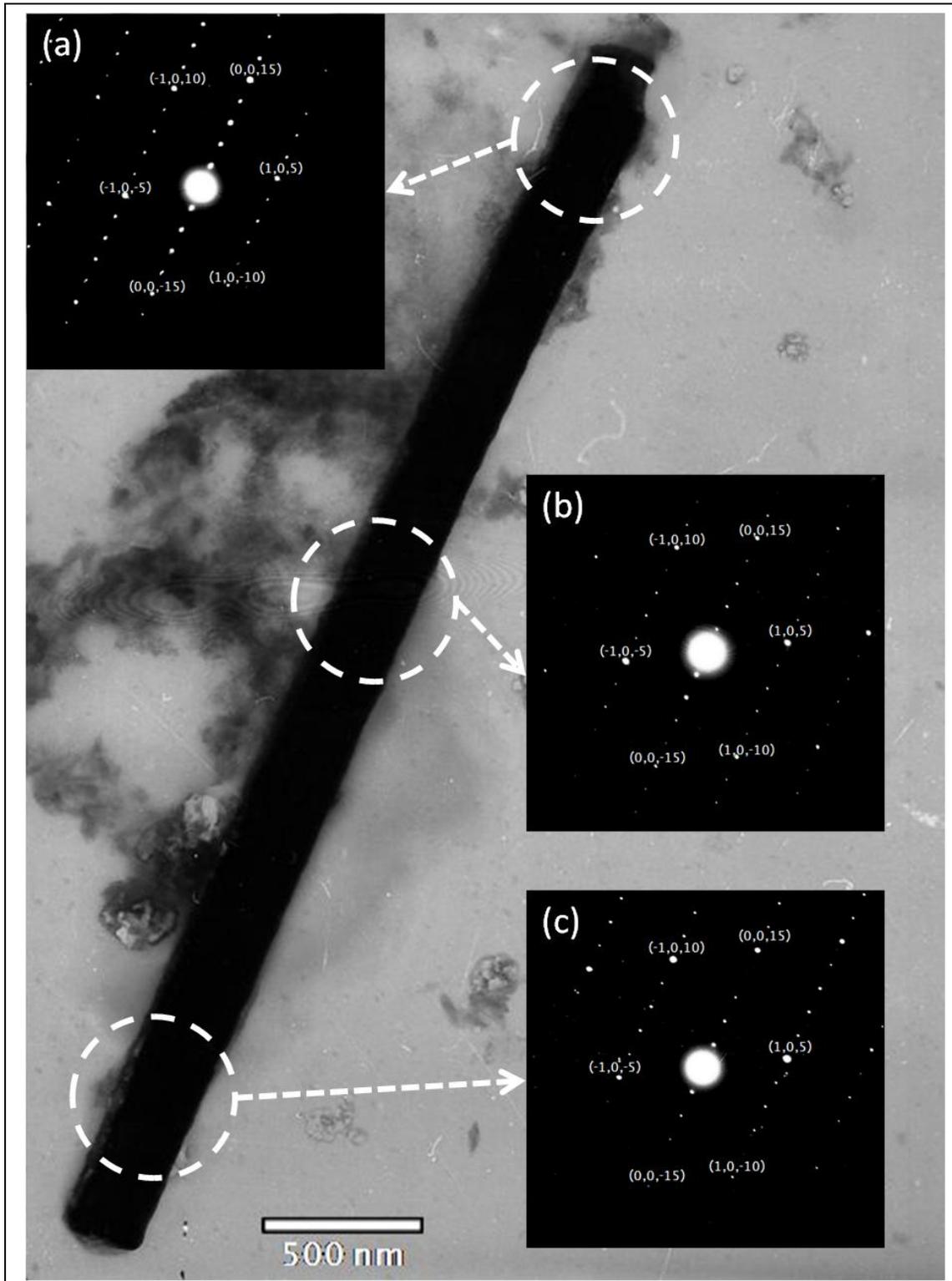


圖 4-37. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線之明視野圖與區軸 $= [010]$ 之 SAED 繞射

圖

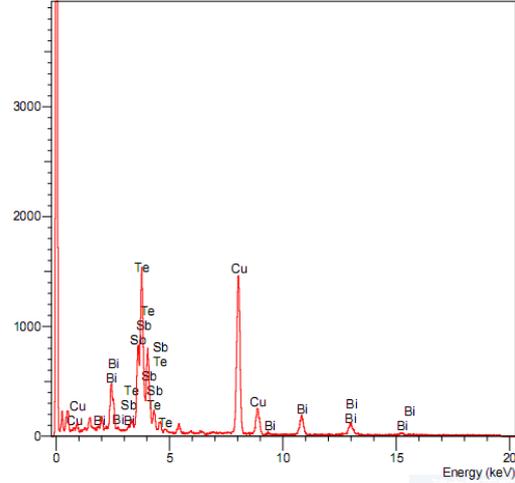
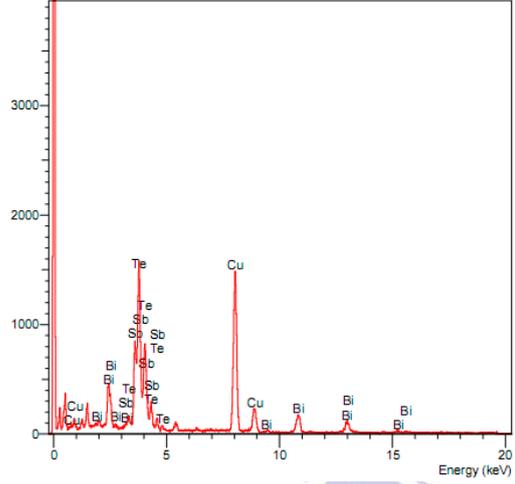
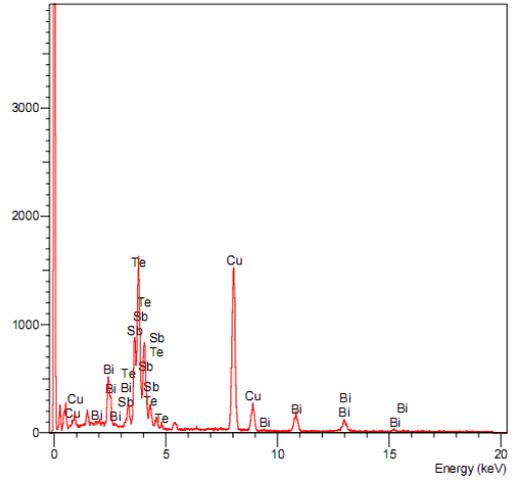
<p>Operator : mse Client : All Users Job : EDS Analysis (4/9/2008 21:05)</p> 	Element	Atomic(%)	(a)
	Sb	33.60	
	Te	58.57	
	Bi	7.83	
	Total	100.00	
<p>Operator : mse Client : All Users Job : EDS Analysis (4/9/2008 21:08)</p> 	Element	Atomic(%)	(b)
	Sb	35.29	
	Te	57.48	
	Bi	7.23	
	Total	100.00	
<p>Operator : mse Client : All Users Job : EDS Analysis (4/9/2008 21:11)</p> 	Element	Atomic(%)	(c)
	Sb	36.47	
	Te	56.01	
	Bi	7.52	
	Total	100.00	

圖 4-38. 利用 TEM 中所附加的 EDS 對區軸 = [010] 之奈米線進行分析

4-3-4 奈米線電性量測

將含有 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 奈米線的酒精溶液滴至不導電的玻璃基板上，等到酒精揮發後，利用 FIB 中鍍金屬的功能，在奈米線的兩端各鍍上 Pt 作為電極以方便電性量測，如圖 4-39 所示。

再將鍍好電極的玻璃試片放入多探針奈米電性量測系統中，把兩根奈米探針分別點在奈米線兩端的電極上，如圖 4-40。通入電流後利用 Keithley 4200 可得到電壓與電流的關係圖，如圖 4-41 所示。得到電壓 V 與電流 I 的關係後，可求得電阻 R ，如公式(5)。

$$V = I \times R \quad (5)$$

利用公式(5)可求得奈米線的電阻為 $1.11 \times 10^7 \Omega$ ，再利用電阻與電傳導率的關係可求得電傳導率，如公式(6)。

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (6)$$

將奈米線的長度 l 與截面積 A ，還有公式(5)中所得到的電阻 R 帶入公式(6)中，即可求得奈米線的電傳導率 σ 。

經過計算後，求得此奈米線的電傳導率為 $2.89(\Omega \times \text{m})^{-1}$ ，與文獻^[73]中所量測到的數值($\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ nanowire, 如圖 4-42)作比較，差了五個數量級左右。會發生此情形的原因可能有兩個：

(一) 本實驗所採用的量測方法為二點探針，若與文獻^[73]中所用的

四點探針作比較，二點探針在量測時，會受到探針與試片接觸

電阻的影響，若此接觸電阻與試片本身的電阻相近或是大於試片的電阻，量測出來的數值自然會有所偏差。

(二) 本次實驗所測的奈米線，其長度只有 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 左右，鍍上電極後，真正露出來的部份大約只有 $1\ \mu\text{m}$ ，比電極還要短。因此在量測與計算時，很容易就會產生誤差。

因此，後續的實驗如要求得更為準確的數字，應採用長度至少大於 $10\ \mu\text{m}$ 的奈米線，並採用四點探針量測法以排除接觸電阻的干擾。

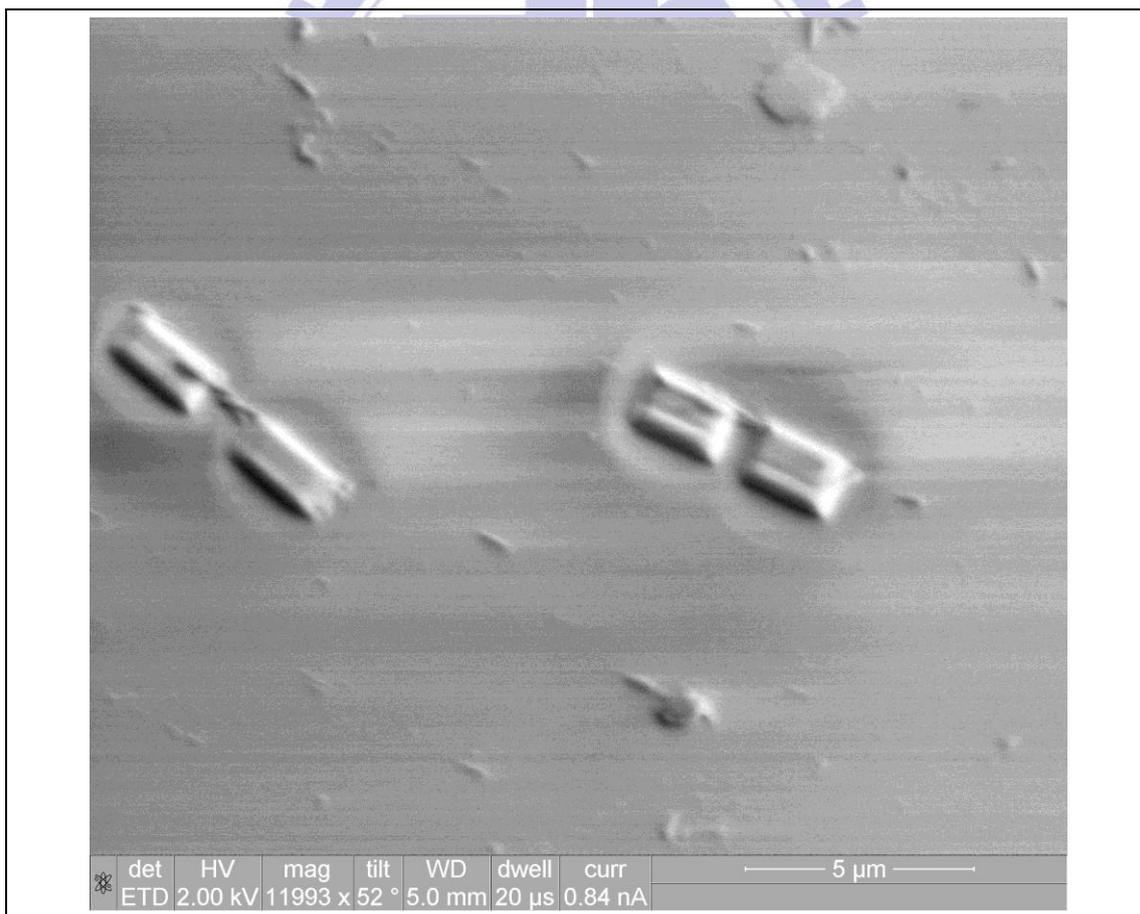


圖 4-39. 利用 FIB 在奈米線的兩端鍍上 Pt 作為電極

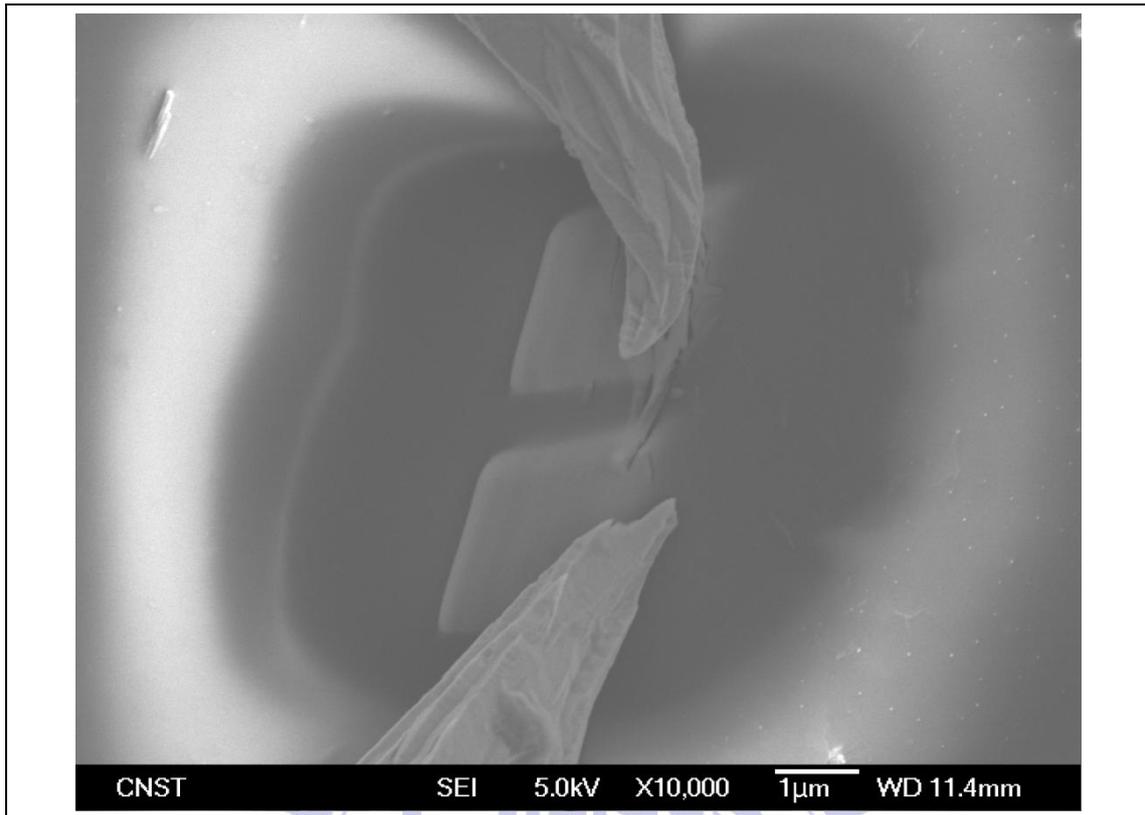


圖 4-40. 將奈米探針點在奈米線兩端的電極上

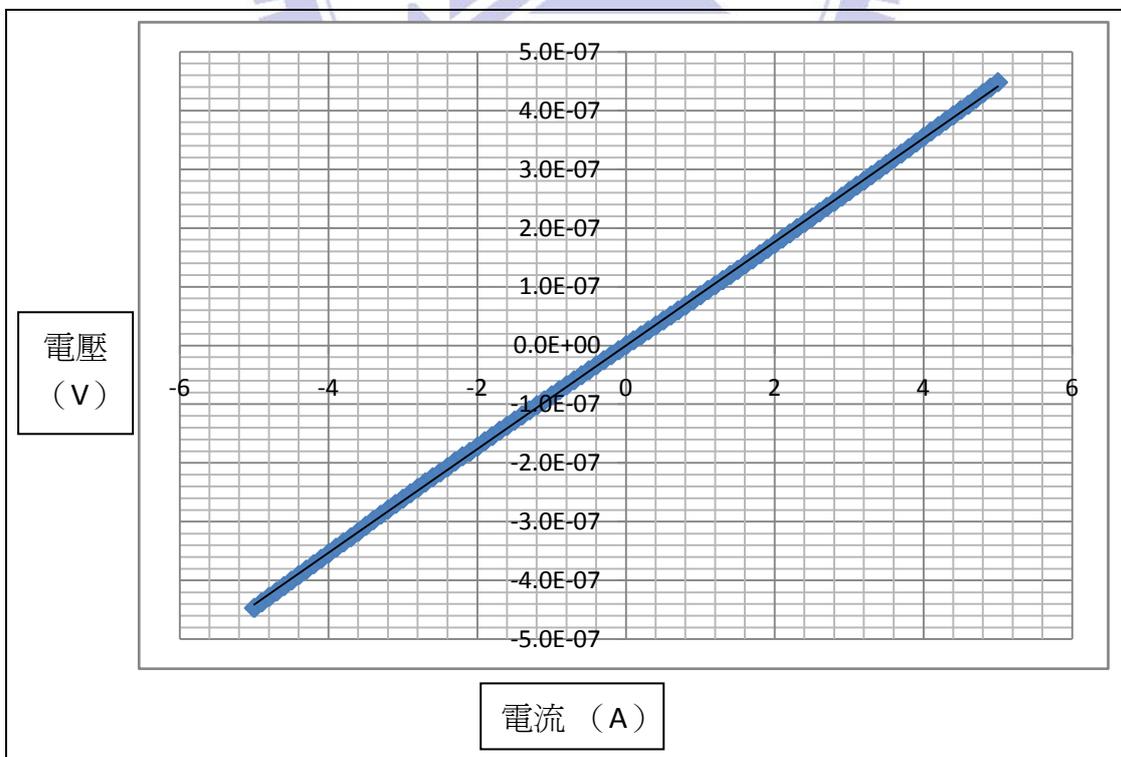


圖 4-41. 通過奈米線之電壓電流關係圖

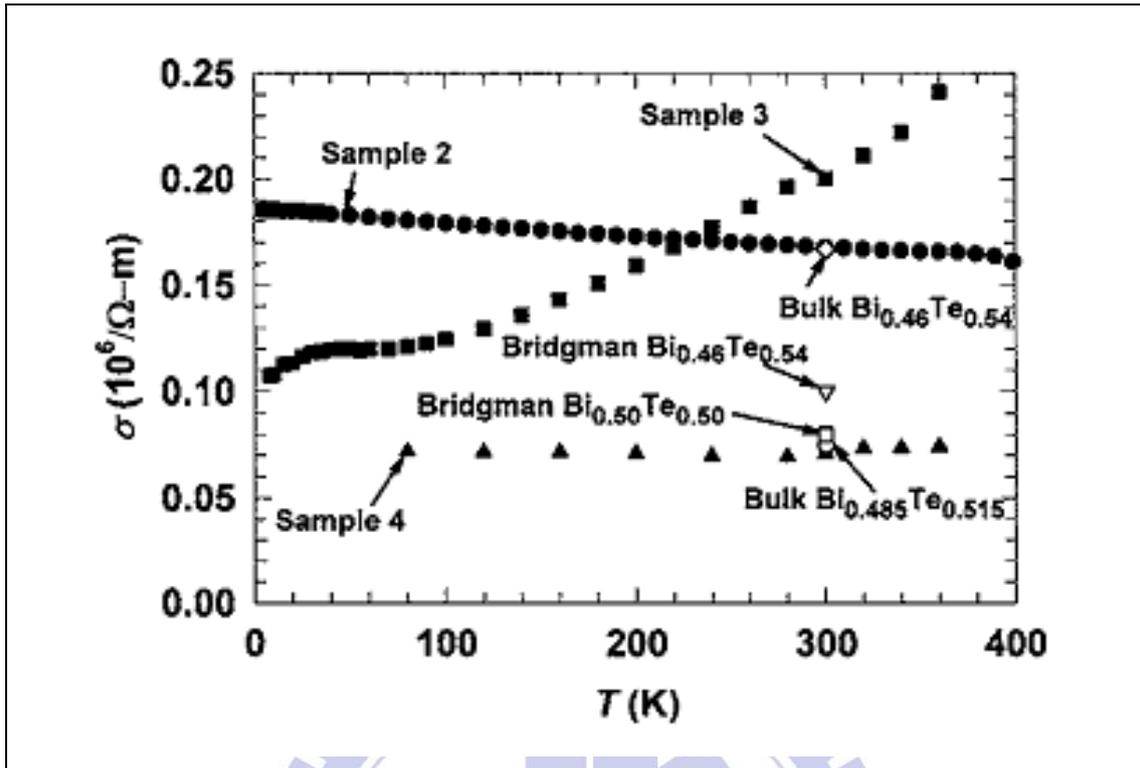


圖 4-42. 文獻中所量測到 $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ 奈米線之電傳導率^[73]



第五章 結論

本實驗利用草酸與磷酸溶液對鋁進行陽極處理，生長出孔徑為 80nm 與 200nm 的 AAO 試片，並且成功的將 AAO 底部的鋁取代為鎳而成為奈高溫壓鑄的奈米模板，此模板突破以往壓鑄時的溫度上限，可被用來壓鑄熔點高於鋁基材的材料。

利用此奈高溫的奈米模板，本實驗成功的將 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料，也就是目前室溫狀態下最常用、性質最好的材料，利用真空壓鑄的方式，製成直徑為 80nm 與 200nm 的奈米線陣列。

透過 EDS 進行分析，得知壓鑄前後 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 塊材、奈米線陣列與單根奈米線的元素化合比均保持固定。由 TEM 鑑定奈米線結構為 $R\bar{3}m$ ，與塊材相同，並且為沿著 [001] 方向生長的單晶結構。

利用 FIB 在奈米線的兩端鍍上電極，再透過多探針奈米電性量測系統的幫助，求得奈米線的電傳導率為 $2.89(\Omega \times \text{m})^{-1}$ ，雖然此數值不完全準確，但可提供給後續實驗量測時作為參考。

目前常用的電化學與溶液合成法最多只能生成單晶的二元 Bi_2Te_3 奈米線，至於熱電性質更好的三元 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 材料則只有多晶的奈米線被製造出來。

本實驗成功的透過傳統壓鑄技術與新穎奈米模板的結合，製造出

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 單晶奈米線，此元素比例為目前已知的三元熱電材料中，
在室溫附近熱電性質最好的組成。



第六章 參考文獻

- [1]Chen, G., M. S. Dresselhaus, et al. (2003). "Recent developments in thermoelectric materials." International Materials Reviews **48**: 45-66.
- [2]熱電致冷及廢熱發電節能技術研討會，2008年5月18日。
- [3] Tritt, T. M. (1999). "THERMOELECTRIC MATERIALS:Holey and Unholey Semiconductors." Science **283**(5403): 804-805.
- [4] Yamashita, O., S. Tomiyoshi, et al. (2003). "Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit." Journal of Applied Physics **93**(1): 368-374.
- [5] Chung, D.-Y., T. Hogan, et al. (2000). "CsBi₄Te₆: A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications." Science **287**(5455): 1024-1027.
- [6] Jiang, J., L. Chen, et al. (2005). "Thermoelectric properties of textured p-type (Bi,Sb)₂Te₃ fabricated by spark plasma sintering." Scripta Materialia **52**(5): 347-351.
- [7]Goldsmid, H. J. and R. W. Douglas (1954). "The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration." British Journal of Applied Physics **5**(11): 386.
- [8]DiSalvo, F. J. (1999). "Thermoelectric Cooling and Power Generation." Science **285**(5428): 703-706.
- [9]Drabble, J. R. and C. H. L. Goodman (1958). "Chemical bonding in bismuth telluride." Journal of Physics and Chemistry of Solids **5**(1-2): 142-144.
- [10]Koukharenko, E., N. Frety, et al. (2001). "Electrical properties of Bi-_{2-x}Sb_xTe₃ materials obtained by ultrarapid quenching." Journal of Alloys and Compounds **327**(1-2): 1-4.
- [11] Hong, S. J. and B. S. Chun (2003). "Microstructure and thermoelectric properties of extruded n-type 95%Bi₂Te₂-5%Bi₂Se₃ alloy along bar length." Materials Science

and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing
356(1-2): 345-351.

[12] Seo, J., K. Park, et al. (1998). "Microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{0.5}Te_{0.5} compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion." Scripta Materialia **38(3): 477-484.**

[13] Seo, J., K. Park, et al. (1998). "Microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{0.5}Te_{0.5} compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion." Scripta Materialia **38(3): 477-484.**

[14] Seo, J., D. Cho, et al. (2000). "Fabrication and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ compounds by ingot extrusion." Materials Research Bulletin **35(13): 2157-2163.**

[15] Hong, S. J. and B. S. Chun (2003). "Microstructure and thermoelectric properties of extruded n-type 95%Bi₂Te₂-5%Bi₂Se₃ alloy along bar length." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing
356(1-2): 345-351.

[16] Hong, S. J. and B. S. Chun (2003). "Microstructure and thermoelectric properties of n-type 95%Bi₂Te₃-5%Bi₂Se₃ alloy produced by rapid solidification and hot extrusion." Materials Research Bulletin **38(4): 599-608.**

[17] Hong, S. J., S. H. Lee, et al. (2003). "Thermoelectric properties of newly fabricated n-type 95%Bi₂Te₂-5%Bi₂Se₃ alloys by gas atomizing and extrusion process." Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **98(3): 232-238.**

[18] Hong, S. J., Y. S. Lee, et al. (2006). "Optimum dopant content of n-type 95% Bi₂Te₃+5% Bi₂Se₃ compounds fabricated by gas atomization and extrusion process." Journal of Alloys and Compounds **414(1-2): 146-151.**

[19] Yang, J. Y., R. G. Chen, et al. (2007). "Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n-type bismuth telluride based materials by hot extrusion." Journal of Alloys and Compounds **429(1-2): 156-162.**

[20] Sun, Z. M., H. Hashimoto, et al. (2005). "Effect of rotary-die equal channel

angular pressing on the thermoelectric properties of a (Bi,Sb)₂Te-3 alloy." Journal of Materials Research **20**(4): 895-903.

[21] Im, J. T., K. T. Hartwig, et al. (2004). "Microstructural refinement of cast p-type Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ by equal channel angular extrusion." Acta Materialia **52**(1): 49-55.

[22] Fan, X. A., J. Y. Yang, et al. (2007). "Preferential orientation and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion." Journal of Physics D-Applied Physics **40**(18): 5727-5732.

[23] Fan, X., J. Y. Yang, et al. (2008). "Thermoelectric properties of p-type Te-doped (Bi,Sb)₂Te-3 alloys by mechanical alloying and plasma activated sintering." Journal of Alloys and Compounds **448**(1-2): 308-312.

[24] Jiang, J., L. D. Chen, et al. (2005). "Thermoelectric performance of p-type Bi-Sb-Te materials prepared by spark plasma sintering." Journal of Alloys and Compounds **390**(1-2): 208-211.

[25] Keawprak, N., Z. M. Sun, et al. (2005). "Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered (Bi_{0.24}Sb_{0.76})₂Te-3 alloy." Journal of Alloys and Compounds **397**(1-2): 236-244.

[26] Fan, X. A., J. Y. Yang, et al. (2006). "Characterization and thermoelectric properties of p-type 25%Bi₂Te₃-75% Sb₂Te₃ prepared via mechanical alloying and plasma activated sintering." Journal of Physics D-Applied Physics **39**(4): 740-745.

[27] Miyashita, N., T. Yano, et al. (2003). "Effect of excess Te on microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.40}Sb_{1.60}Te_{3.00+x} (0.00 ≤ x ≤ 0.40) materials prepared by hot pressing method." Journal of the Ceramic Society of Japan **111**(6): 386-390.

[28] Fan, X. A., J. Y. Yang, et al. (2006). "Effect of nominal Sb₂Te₃ content on thermoelectric properties of p-type (Bi₂Te₃)_x(Sb₂Te₃)_(1-x) alloys by MA-HP." Journal of Physics D-Applied Physics **39**(23): 5069-5073.

[29] Fan, X. A., J. Y. Yang, et al. (2006). "Phase transformation and thermoelectric properties of p-type (Bi₂Te₃)_(0.25)(Sb₂Te₃)_(0.75) prepared by mechanical alloying and hot pressing." Materials Science and Engineering a-Structural Materials

Properties Microstructure and Processing **438**: 190-193.

[30] Yang, J. Y., R. G. Chen, et al. (2006). "Thermoelectric properties of silver-doped n-type Bi₂Te₃-based material prepared by mechanical alloying and subsequent hot pressing." Journal of Alloys and Compounds **407**(1-2): 330-333.

[31] Xiao, B., H. Chen, et al. (2006). "Effects of hot pressing on electric performances of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃." Rare Metals **25**: 320-323.

[32] Seo, J., K. Park, et al. (1998). "Characteristics of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ compounds doped with Te." Materials Letters **35**(1-2): 4-9.

[33] Yang, J., T. Aizawa, et al. (2000). "Thermoelectric properties of p-type (Bi₂Te₃)_x(Sb₂Te₃)_(1-x) prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing." Journal of Alloys and Compounds **309**(1-2): 225-228.

[34] Kim, H. C., T. S. Oh, et al. (2000). "Thermoelectric properties of the p-type Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Sb₂Se₃ alloys fabricated by mechanical alloying and hot pressing." Journal of Physics and Chemistry of Solids **61**(5): 743-749.

[35] Zhou, X. S., Y. Deng, et al. (2003). "Transport properties of SnTe-Bi₂Te₃ alloys." Journal of Alloys and Compounds **352**(1-2): 328-332.

[36] 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.

[37] 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.

[38] 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.

[39] Koukharenko, E., N. Frety, et al. (2000). "Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ material obtained by the ultrarapid quenching process route." Journal of Alloys and Compounds **299**(1-2): 254-257.

[40]郭正次、朝春光編著，奈米結構材料科學，全華科技圖書股份有限公司，民93頁1-2。

[41] 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.

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

[43] Boulouz, A., A. Giani, et al. (1998). "Preparation and characterization of MOCVD bismuth telluride thin films." Journal of Crystal Growth **194**(3-4): 336-341.

[44] Zou, H. L., D. M. Rowe, et al. (2001). "Preparation and characterization of p-type Sb₂Te₃ and n-type Bi₂Te₃ thin films grown by coevaporation." Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films **19**(3): 899-903.

[45] Takashiri, M., T. Shirakawa, et al. (2007). "Fabrication and characterization of Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} thin films by flash evaporation method." Journal of Alloys and Compounds **441**(1-2): 246-250.

[46] Kim, Y., A. DiVenere, et al. (2002). "Structural and thermoelectric transport properties of Sb₂Te₃ thin films grown by molecular beam epitaxy." Journal of Applied Physics **91**(2): 715-718.

[47] Noro, H., K. Sato, et al. (1993). "THE THERMOELECTRIC PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHY OF BI-SB-TE-SE THIN-FILMS GROWN BY ION-BEAM SPUTTERING." Journal of Applied Physics **73**(3): 1252-1260.

[48] Shing, Y. H., Y. Chang, et al. (1983). "SPUTTERED BI₂TE₃ AND PBTE THIN-FILMS." Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films **1**(2): 503-506.

[49] Yoo, B. Y., C. K. Huang, et al. (2005). "Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi₂Te₃ thin films." Electrochimica Acta **50**(22): 4371-4377.

[50] Venkatasubramanian, R., T. Colpitts, et al. (1999). "Low-temperature organometallic epitaxy and its application to superlattice structures in thermoelectrics." Applied Physics Letters **75**(8): 1104-1106.

- [51] Venkatasubramanian, R., E. Siivola, et al. (2001). "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit." Nature **413**(6856): 597-602.
- [52] Deng, Y., C. W. Nan, et al. (2003). "Organic-assisted growth of bismuth telluride nanocrystals." Chemical Physics Letters **374**(3-4): 410-415.
- [53] Zhao, X. B., X. H. Ji, et al. (2004). "Effect of solvent on the microstructures of nanostructured Bi₂Te₃ prepared by solvothermal synthesis." Journal of Alloys and Compounds **368**(1-2): 349-352.
- [54] Ji, X. H., X. B. Zhao, et al. (2004). Novel thermoelectric Bi₂Te₃ nanotubes and nanocapsules prepared by hydrothermal synthesis. Proceedings of the 23rd International Conference on Thermoelectrics, ICT2004, Adelaide, Australia.
- [55] Ni, H. L., X. B. Zhao, et al. (2005). "Synthesis and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ based nanocomposites." Journal of Alloys and Compounds **397**(1-2): 317-321.
- [56] Deng, Y., C. W. Cui, et al. (2006). "Bi₂Te₃-Te nanocomposite formed by epitaxial growth of Bi₂Te₃ sheets on Te rod." Journal of Solid State Chemistry **179**(5): 1575-1580.
- [57] Dhak, D. and P. Pramanik (2006). "Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi₂Te₃) synthesized by a novel approach through aqueous precursor method." Journal of the American Ceramic Society **89**(2): 534-537.
- [58] Zhou, B., Y. Zhao, et al. (2006). "Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline Bi₂Te₃." Materials Chemistry and Physics **96**: 192-196.
- [59] Jiang, Y. and Y. J. Zhu (2007). "Bi₂Te₃ nanostructures prepared by microwave heating." Journal of Crystal Growth **306**: 351-355.
- [60] Fan, X. A., J. Y. Yang, et al. (2007). "Bi₂Te₃ hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ nanocomposites." Journal of Physics D-Applied Physics **40**: 5975-5979.
- [61] Ji, X., B. Zhang, et al. (2007). "Solution-chemical syntheses of nano-structured Bi₂Te₃ and PbTe thermoelectric materials." Journal of Electronic Materials **36**(7): 721-726.

- [62] Masuda, H., H. Yamada, et al. (1997). "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina." Applied Physics Letters **71**(19): 2770-2772.
- [63] Masuda, H., M. Yotsuya, et al. (2001). "Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina." Applied Physics Letters **78**(6): 826-828.
- [64] Thompson, G. E. and G. C. Wood (1981). "Porous anodic film formation on aluminium." Nature **290**(5803): 230-232.
- [65] Prieto, A. L., M. S. Sander, et al. (2001). "Electrodeposition of ordered Bi₂Te₃ nanowire arrays." Journal of the American Chemical Society **123**: 7160-7161.
- [66] Sander, M. S., R. Gronsky, et al. (2003). "Structure of bismuth telluride nanowire arrays fabricated by electrodeposition into porous anodic alumina templates." Chemistry of Materials **15**(1): 335-339.
- [67] Martin-Gonzalez, M., G. J. Snyder, et al. (2003). "Direct electrodeposition of highly dense 50 nm Bi₂Te₃-ySey nanowire arrays." Nano Letters **3**: 973-977.
- [68] Martin-Gonzalez, M., A. L. Prieto, et al. (2003). "High-density 40 nm diameter Sb-rich Bi₂-xSbxTe₃ nanowire arrays." Advanced Materials **15**(12): 1003-+.
- [69] Jin, C. G., X. Q. Xiang, et al. (2004). "Electrochemical fabrication of large-area, ordered Bi₂Te₃ nanowire arrays." Journal of Physical Chemistry B **108**(6): 1844-1847.
- [70] Sun, T., X. B. Zhao, et al. (2006). "Aqueous chemical reduction synthesis of Bi₂Te₃ nanowires with surfactant assistance." Materials Letters **60**(20): 2534-2537.
- [71] Francombe, M. H. (1958). "Structure-cell data and expansion coefficients of bismuth telluride." British Journal of Applied Physics **9**(10): 415.
- [72] Peranio, N. and O. Eibl (2008). "Structural modulations in Bi₂Te₃." Journal of Applied Physics **103**(2).
- [73] Zhou, J. H., C. G. Jin, et al. (2005). "Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires." Applied Physics Letters **87**(13).