

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

奈米尺度下 Bi-Sn 共晶合金之凝固機制探討

A Study on Nanoscale Solidification Mechanism

of Bi-Sn Eutectic Alloy

研究生：薛力銘

指導教授：朝春光 教授

劉增豐 教授

中華民國九十九年七月

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

奈米尺度下 **Bi-Sn** 共晶合金之凝固機制探討

**A Study on Nanoscale Solidification Mechanism
of Bi-Sn Eutectic Alloy**

研究生：薛力銘

指導教授：朝春光 教授

劉增豐 教授

中華民國九十九年七月

奈米尺度下 Bi-Sn 共晶合金之凝固機制探討

A Study on Nanoscale Solidification Mechanism
of Bi-Sn Eutectic Alloy

研 究 生：薛力銘

Student : L.M. Hsueh

指 導 教 授：朝春光

Advisor : C.G. Chao

劉增豐

T.F. Liu



A Thesis
Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Materials Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

奈米尺度下 Bi-Sn 共晶合金之凝固機制探討

學生：薛力銘

指導教授：朝春光

劉增豐

國立交通大學

材料科學與工程研究所 碩士班

摘要

本實驗使用 20nm、45nm、170nm 之陽極氧化鋁(AAO)為基板；利用真空壓鑄法由不同直徑、壓鑄溫度與冷卻方式製備之 Bi-43Sn 共晶奈米線，研究奈米尺度下 Bi-43Sn 共晶合金的凝固行為。在本研究中由 TEM 分析，Bi-43Sn 共晶奈米線成節狀結構，乃由於高 G/V 值，使其成方向性凝固且因 AAO 的孔徑非常小，對流被抑制而形成富鈹及富錫相交錯的節狀組織。隨奈米線直徑改變及壓鑄溫度與冷卻方式改變，其仍為節狀結構沒有太大變化，因這些製程參數改變對 G/V 值影響不大；由 DSC 分析顯示共晶溫度隨奈米線直徑減小而下降；由 EDS 分析觀察到 Bi-rich 相的 Bi 與 Sn-rich 相中的 Sn 之成分會隨著 Bi-43Sn 奈米線壓鑄溫度的提高而降低。

A Study on Nanoscale Solidification Mechanism of Bi-Sn Eutectic Alloy

student : L.M. Hsueh

Advisors : Dr. C.G. Chao

Dr. T.F. Liu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this study, the anodic aluminum oxides (AAO) with pore sizes of 20, 45 and 170nm were used as template. The nanoscale solidification mechanism of Bi-Sn eutectic alloy has been investigated via different pore sizes of AAO, injection temperatures, and cooling methods by vacuum hydraulic pressure injection process. By using TEM analysis, the microstructure of Bi-Sn eutectic alloy is segmented structure of Bi-rich phase and Sn-rich phase. The reason is that the high G/V ratio causes the unidirectional solidification and the segmented structure results from the convection suppressed in nanoscale channel of AAO. The segmented structure of Bi-Sn eutectic nanowires wasn't changed with different nanowire diameters, injection temperatures and cooling methods because the G/V ratio is almost the same for all the conditions. The eutectic temperature decreases with decreasing the diameter of nanowire by using DSC analysis. Through EDS analysis, the Bi content in Bi-rich phase and Sn content in Sn-rich phase decreased with increasing injection temperature, respectively.

致謝

進入交大材料至今即將滿六個年頭，這段時間承蒙師長、同學、好友們的照顧，讓我在此平安順遂的度過。

感謝指導教授朝春光老師，從專題到研究所這段時間中，於課業上、研究上，乃至於待人處事上的教導；在迷網的時候指引我方向，在失敗的時候給予幫助；讓我受益良多。

感謝蓉萱學姐，從我做專題的時候便給與我建議；我進入研究所後，更耐心地一步一步待我做研究、學習實驗方法與研究態度；是我的第二位老師。感謝博士班的學長們，教我實驗技巧、跟我討論實驗的祥溢；熱心幫助我的浩然；教我操作儀器、分析的黑肥；半夜與我趕數據的永昌；還有濟公跟哲毅。感謝實驗室兼大學同學的缺牙、老王跟哈北鼻，一起做實驗、打混摸魚，很開心能夠跟你們一起度過這六年。感謝實驗室學弟，老機、胖妞、品儀、孝鍾，幫我們分的許多惱人的事情。還要感謝大學同學，同在材料所的小八、小河馬、魚丸，在清大的小強跟機掰度，以及在台大的木子，感謝你們為我排憂解勞。

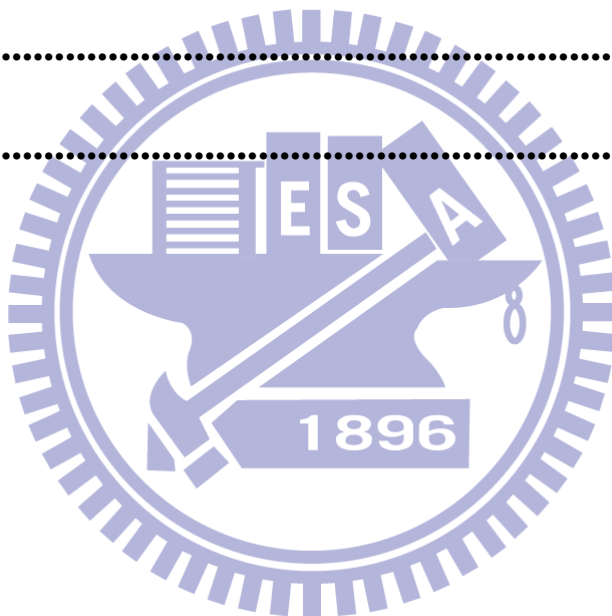
最後，要感謝默默在背後支持我的家人，總是在我身邊、容忍我的一切，好的、壞的；我謹將這篇論文獻給你們。

目錄

摘要	I
ABSTRACT.....	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 凝固理論	2
2-1-1 成核	2
2-1-2 成長	3
2-2 方向性凝固	4
2-2-1 二元共晶系統與方向性凝固	6
2-2-2 二元包晶系統與方向性凝固	7
2-3 奈米晶體	10
2-3-1 奈米共晶粒子	10
2-3-2 奈米線	11

2-4 奈米尺寸效應	13
2-4-1 熔點	13
2-4-2 奈米相圖	14
第三章實驗方法	18
3-1 陽極氧化鋁基板製備	18
3-2 真空封管熔煉	20
3-3 壓鑄鈹-錫共晶奈米線	20
3-4 特性分析	24
3-4-1 X 光繞射分析	24
3-4-2 掃瞄式電子顯微鏡分析	24
3-4-4 穿透式電子顯微鏡分析	25
3-4-5 能量散射光譜儀	26
3-4-6 示差掃描熱卡機	26
第四章結果與討論	27
4-1 陽極氧化鋁基板	27
4-2 塊材分析	30
4-2-1 表面形貌、組成成分	30
4-2-2 熱性質	30
4-2-3 X 光繞射分析	30
4-3 不同直徑之 Bi-43Sn 奈米線分析	34
4-3-1 形貌、結構與成分	34
4-3-2 X 光繞射分析	35

4-3-3 熱性質分析	35
4-4 製程參數對 Bi-43Sn 奈米線之影響.....	44
4-4-1 壓鑄溫度之影響	44
4-4-2 冷卻方式之影響	44
4-5 Bi-43Sn 奈米線之凝固機制探討.....	51
4-5-1 單晶	51
4-5-2 節狀結構	51
第五章結論	54
參考文獻	56



表目錄

表 2-1 不同自由站立(free-standing)奈米固體之 N/n 計算值	15
表 3-1 本研究中所使用之陽極處理電解液	18
表 4-1 對應圖 4-3 中五個點之 EDS 成分分析 (unit : wt%).....	31
表 4-2 對應圖 4-11 之 EDS 成分分析	41
表 4-3 XRD 平面相對強度	42
表 4-5 Chen <i>et al.</i> 使用的陽極氧化鋁基板之孔徑與孔洞率	43
表 4-6 對圖 4-14 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析.....	46
表 4-7 對圖 4-15 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析.....	47
表 4-8 170nm 水冷 Bi-43Sn 奈米線不同壓鑄溫度之 Bi-Rich 相與 Sn-Rich 相的平均成分	48
表 4-9 對圖 4-16 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析.....	49
表 4-10 對圖 4-17 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析.....	50

圖目錄

圖 2-1 固相與液相之體積自由能與溫度之關係	3
圖 2-2 均質成核之成核總自由能、表面自由能、體積自由能與核半徑之關係圖	4
圖 2-3 方向性凝固之微結構及成長速度和溫度梯度關係圖	6
圖 2-4 Bi-Sn 二元晶系統相圖	8
圖 2-5 Bi-Cd 共晶之方向性凝固微結構	9
圖 2-6 Sn-1.4Cd 包晶隨模板直徑變小、因對流抑制而有帶狀結構 (band structure)	10
圖 2-7 奈米共晶粒子 (a)(b) Pb-Sn (c) Cd-Pb	12
圖 2-9 In 奈米線熔點對直徑關係圖；■為量測值，實線為理論值..	16
圖 2-10 Sn 奈米線與薄膜熔點對直徑關係圖	16
圖 2-11 Ag-Au 奈米相圖	17
圖 2-12 模擬二元共晶系統奈米相圖	17
圖 3-1 兩階段陽極處理	19
圖 3-2 陽極處理工作圖	19
圖 3-3 本研究之真空壓鑄示意圖	22
圖 3-4 壓鑄壓力與陽極氧化鋁孔徑之關係圖	23
圖 3-5 實驗流程圖	23

圖 4-1 不同電解質(a)硫酸(b)草酸(c)磷酸之陽極氧化鋁基板表面形貌	28
圖 4-2 相對圖 4-1(a)-(c)之長條圖分析、高斯分佈與平均孔洞直徑 ...	29
圖 4-3 熔煉後塊材	31
圖 4-4 研磨拋光處理後之塊材金相	31
圖 4-5 Bi-Sn 二元相圖	32
圖 4-6 真空封管熔煉之 Bi-43Sn 合金 DSC 熱分析	32
圖 4-7 真空封管熔煉之 Bi-43Sn X 光繞射光譜	33
圖 4-8 液壓注入 Bi-43Sn 合金之陽極氧化鋁俯視圖 (a)20(b)45(c)170nm	37
圖 4-9 Bi-43Sn 奈米線(a)20(b)45(c)170nm	38
圖 4-10 壓鑄溫度 533K、273K 水冷製備 20nm Bi-43Sn.....	39
奈米線 TEM 影像	39
圖 4-11 壓鑄溫度 533K、273K 水冷製備 45nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析	40
圖 4-12 壓鑄溫度 533K、273 水冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析	41
圖 4-13 平均直徑 20、45、170nm 的奈米線之 XRD 光譜	42
圖 4-14 Bi-43Sn 奈米線之熔點與直徑關係圖	43
圖 4-15 壓鑄溫度 593K、273K 水冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析	46

圖 4-16 壓鑄溫度 653K、273K 水冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析	47
圖 4-17 壓鑄溫度 533K、263K 水冷製備 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析	49
圖 4-18 壓鑄溫度 533K、空冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分 析	50
圖 4-19 170nm Bi-43Sn 奈米線之(a)二次電子影像與同一位置之(b) 背向散射電子影像	53



第一章 緒論

奈米技術發展至今，已有多種合成製程結合基板輔助方法被用來製備一維奈米材料^[1-5]，如用氧化鋁基板以電沉積法製備奈米線^[1-2]、於FTO 基板以化學合成奈米線^[3]、原子層沉積於氧化鋁基板^[4]、layer-by-layer 自組裝製備奈米元件^[5]等。在這些基板輔助方法中，發展超越數個世紀、巨觀上被廣為研究與應用在金屬與合金製造製程之真空壓鑄法，也被用來製備一維奈米材料^[6-7]。

從材料科學的觀點，為了得到性質良好之材料，就必須掌控材料的微結構；要掌控材料的微結構，就要控制其製程；當古老的鑄造技術被應用在新的領域時，藉由過去巨觀上對於鑄造的大量研究與理論，將有助於了解其形成之機制與行為；並且對於未來利用此方式製備良好性質之一維奈米材料形成幫助。

本研究中，將由不同孔徑的陽極氧化鋁基板壓鑄溫度、冷卻方式製備的奈米線之分析，結合巨觀凝固機制，以及過去對真空壓鑄法製備奈米線的研究，對共晶奈米線之特性與凝固機制做進一步探討。

第二章 文獻回顧

2-1 凝固理論

金屬凝固是指金屬由液相轉變成固相的過程。在凝固過程中，所牽涉的不僅是金屬本身的物理變化，更包含了外在的因素：熱傳導、凝固方式等變因，這些外在因素對於金屬凝固後的結構與性質有著不可忽視的影響。凝固過程主要包含兩大部分：成核(nucleation)與成長(growth)。

2-1-1 成核

當溫度降到凝固溫度(T_f)時，凝固未發生，而是處於固、液相共存狀態；凝固真正發生於凝固溫度下之溫度 T ；凝固溫度與此溫度之差($\Delta T = T_f - T$)稱為過冷(supercooling)；於溫度 T 時，固相之自由能低於液相自由能，並且有足夠能量能夠成核。

成核分為均質成核(homogeneous nucleation)與異質成核(heterogeneous nucleation)^[8]；如為均質成核，成核僅靠金屬原子連結而達成，所需能量較高；假設核為球體，則成核的自由能變化可由以下公式表示：

$$\Delta G_{\text{homo}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_B + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

體積自由能(ΔG_B)的定義如圖 2-1；成核的自由能(ΔG_{homo})、體積自由能(ΔG_B)、表面自由能(σ)與核半徑(r)之關係如圖 2-2 所示。由此公

式可以計算出成核的臨界半徑；若小於臨界半徑稱為胚(embryo)，可能會變小而消失，也可能繼續成長變成核；大於或等於臨界半徑才稱做核(nuclei)。若為異質成核，成核會借由金屬液中的雜質或是模壁等的協助而達成；其成核的自由能為：

$$\Delta G_{hetero} = \Delta G_{hom o} * f(\theta) ; \quad f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos \theta - \frac{1}{4} \cos^3 \theta \quad (2)$$

此方式會降低成核所需的能量；因此比均質成核容易形成。

2-1-2 成長

成核發生後，伴隨著的是成長過程；晶粒成長速率與原子的擴散速率相關；晶粒的形狀則受到固液相界面的溫度梯度、過冷度以及液相的濃度分布等影響，使固液界面有著分歧(Branching)與平面(Flat Front)變化，最終產生網狀晶(Cellular)與樹狀晶(Dendrite)等晶粒形狀。

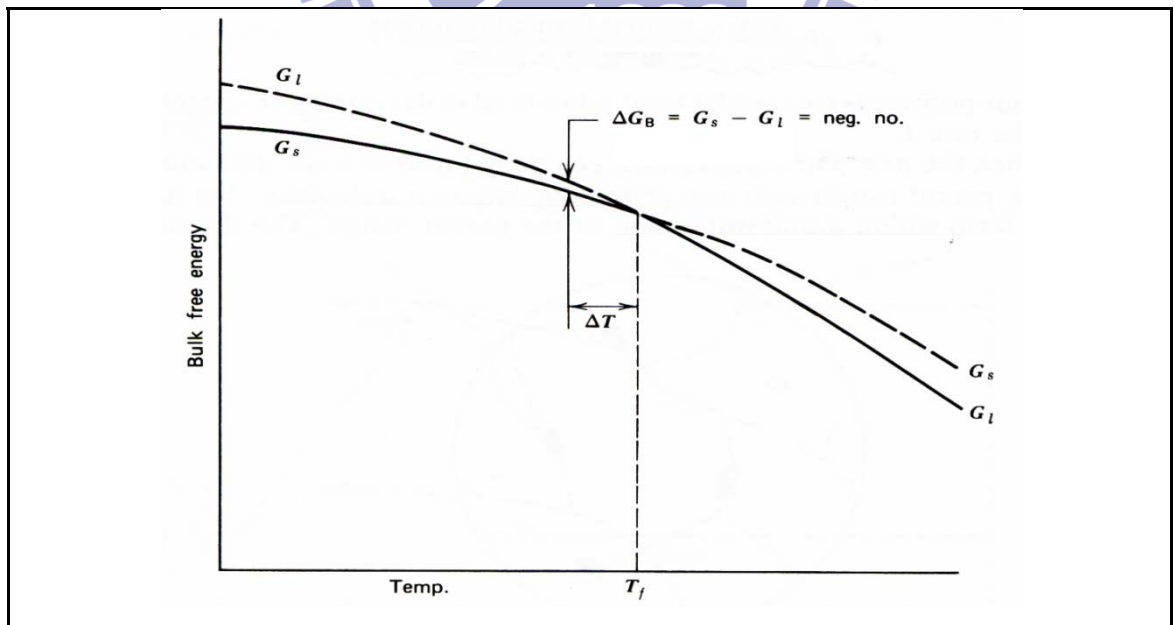


圖 2-1 固相與液相之體積自由能與溫度之關係^[8]

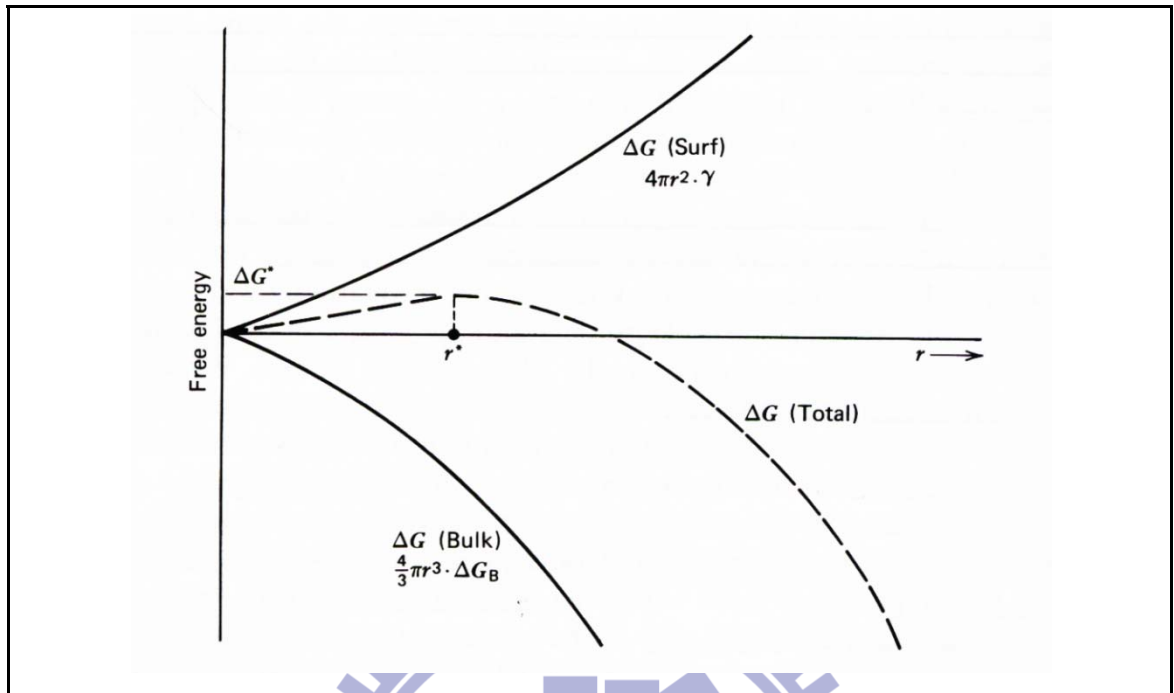


圖 2-2 均質成核之成核總自由能、表面自由能、
體積自由能與核半徑之關係圖^[8]

2-2 方向性凝固

材料的性質由材料的微結構所決定，材料的微結構又與其製程緊密相關；因此，各種不同的凝固製程因運而生，而定方向凝固就是其中之一。

方向凝固最早可追溯到1960年美國的P. Duwez 的快速凝固技術，由於能大大改善材料的組織與性能，因此得到迅速的發展。其後，從B.Chalmers^[9]等的成分過冷理論到 Mullins^[10]等的介面穩定動力學理論使得方向性凝固更趨完整，也被廣泛的研究與應用^[11]。

方向性凝固與一般鑄造凝固最大的不同在於熱流為單一方向，為熱束縛成長；凝固時熱量由底部的冷卻裝置帶走，冷卻與晶粒成長方向由底部往上，熱傳方向與晶粒成長方向平行且相反；溫度梯度(G)和成長速率(V)是控制微結構與晶粒尺寸的重要參數； G 、 V 關係如圖 2-3 所示^[12]簡述如下^[13]：

1. G/V 值決定晶粒成長型態
2. $G \cdot V$ 值為冷卻速率；控制晶粒尺寸大小
3. 由 GV 關係圖右下方往左上方移動，晶粒型態會由平面變成網狀晶，再由網狀晶變成枝狀晶；但微結構之尺寸不會改變。
4. 由 GV 關係圖左下往右上移動， $G \cdot V$ 值為定值；晶粒型態不會改變，但晶粒尺寸會由粗晶粒轉為細晶粒。
5. 灰線帶區分為結構區域，越過灰線、結構轉變。
6. 可由獨立改變 G 、 V 值，得到粗等軸晶或細等軸晶。
7. $D.S$ 線段之上端對應之條件可用來之做單晶或柱狀晶渦輪葉片；下端則對應製做半導體元件之條件。

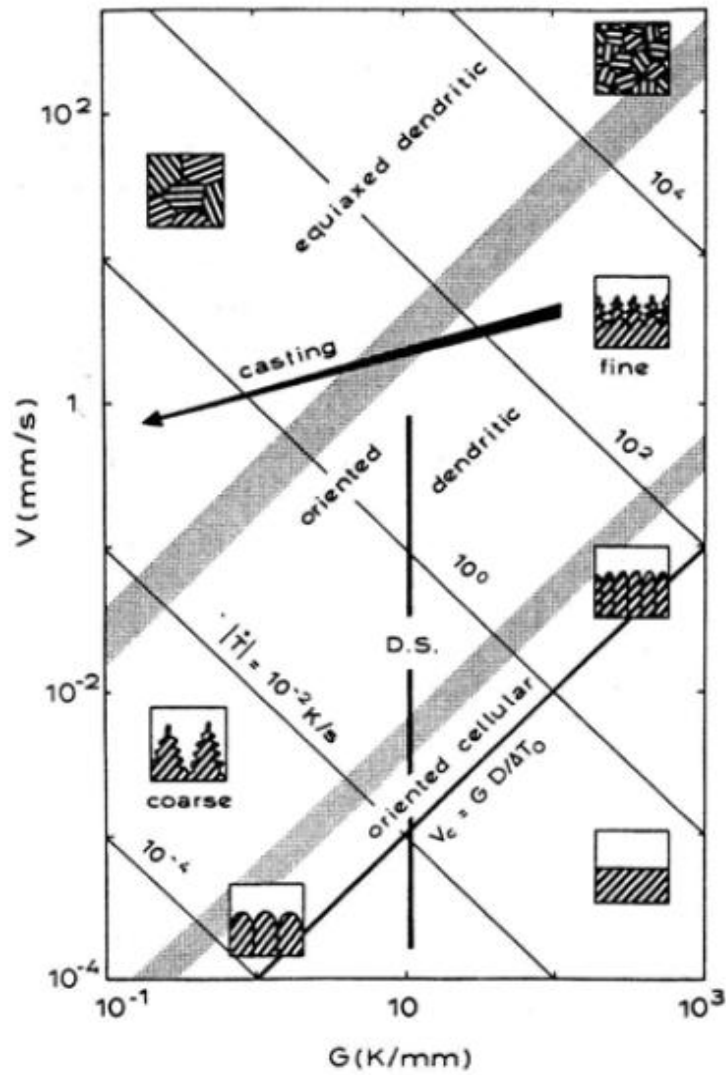


圖 2-3 方向性凝固之微結構及成長速度和溫度梯度關係圖^[13]

2-2-1 二元共晶系統與方向性凝固

典型的二元共晶系統，如 Pb-Sn、Bi-Sn、Pb-Ag 等，包含三個兩相區，如圖 2-4。當冷卻通過共晶點：成分 C_E 、溫度 T_E ，液相會轉換成兩個固相 α 相及 β ， $L \rightarrow \alpha + \beta$ ；如圖 2-4。共晶反應看似簡單，實質牽涉到熱與質量的交互作用而相當複雜；然而，由於共晶合金為許多工程材料的基礎(如:焊錫)，使得微結構與凝固關係的理論與實驗被大量探討；二元共晶系統的定方向凝固即為其一。

二元共晶系統的方向性凝固主要在探究層狀間距(lamellar spacing, λ_E)與溫度梯度(G)、成長速率(V)的關係；由 K.A.Jackson 與 J.D.Hunt^[14]發展出來的古典理論模型(JH theory)，可將層狀間距(λ_E)、成長速率(V)及過冷度(ΔT)之關係連結起來；在特定情形下，JH 理論關係式如下：

$$\Delta T = K_1 V \lambda + \frac{K_2}{\lambda} \quad (3)$$

K_1 與 K_2 為系統參數；與溫度梯度(G)的關係，則由實驗量測而推導出；如圖 2-5 為 Bi-Cd 系統在定溫度梯度(G)下，成長速率(V)與層狀間距(λ_E)的金相圖；許多不同的共晶系統，如 Pb-Sn^[15]、Pb-Cd^[16-17]、Bi-Cd^[16, 18]、Sn-Zn^[16]等都被研究並証實符合 JH 理論，並得到層狀間距(λ_E)隨著溫度梯度(G)、成長速率(V)的增加而減少的統計數值關係。

2-2-2 二元包晶系統與方向性凝固

在二元系統中，液相(L_1)溫度下降先析出其中一個固相(A)、形成 L_2+A ，再隨溫度下降到包晶溫度(T_P)，另一個固相(B)、形成 A+B 稱之為包晶反應。

以 Sn-Cd 包晶反應為例，W. J. Boettinger 於高 G/V 值下，成分在亞包晶區域的試片中，觀察到節狀(band)微結構；R. Trivedi 建立相關理論模式來佐證，節狀微結構形成的成分區域、節寬度與成長速率的關係、對流的影響、以及兩相的成核與成長之影響等；其後，J.-S. Park 與 R. Trivedi 進一步以 Sn-Cd 系統的亞包晶、過包晶做不同試片直徑，証實在高 G/V 值下的對流效應對節狀微結構形成的影響性，如圖 2-6；同時，也發現兩相之間的成核與成長競爭為形成節狀微結構的重要因素。^[19-22]

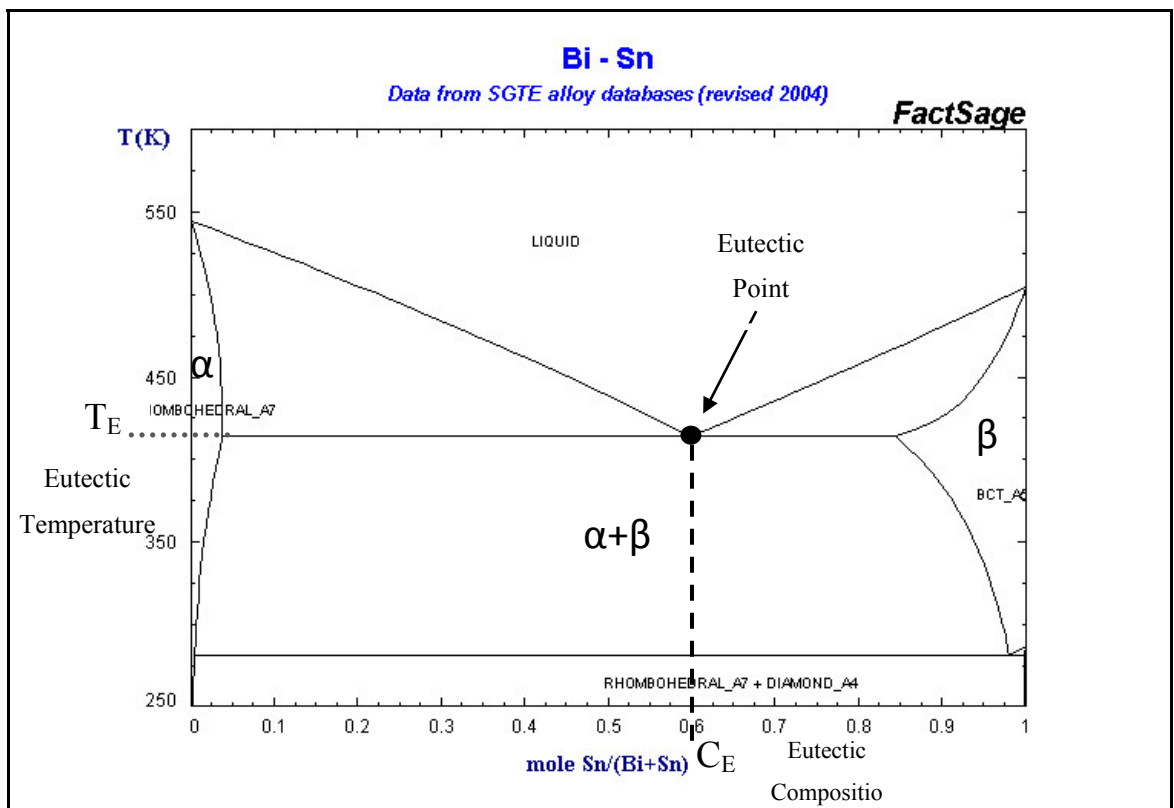


圖 2-4 Bi-Sn 二元晶系統相圖^[23]

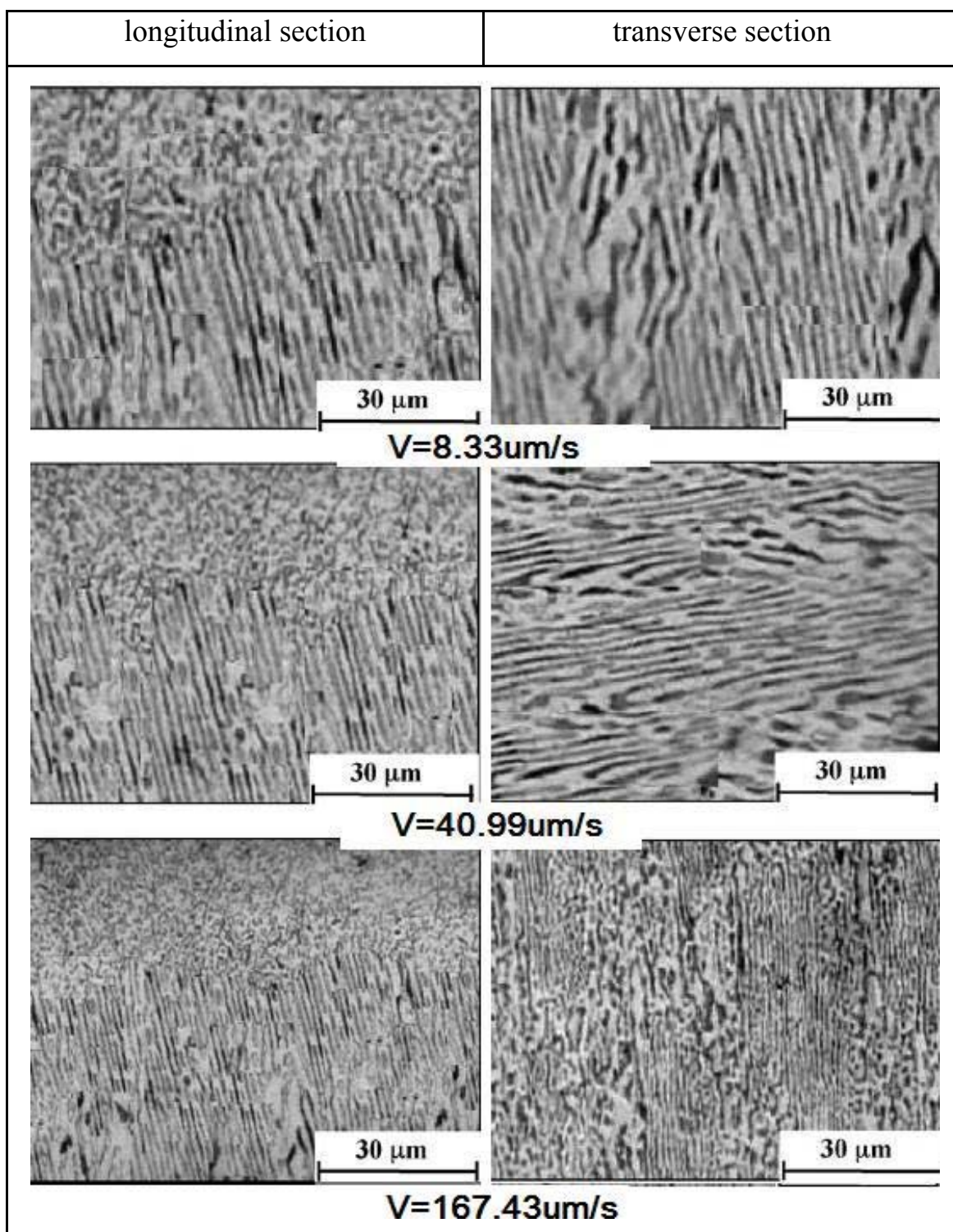


圖 2-5 Bi-Cd 共晶之方向性凝固微結構；

溫度梯度 $G=\text{const.}$ 成長速率(V)增加、層狀間距減少^[18]

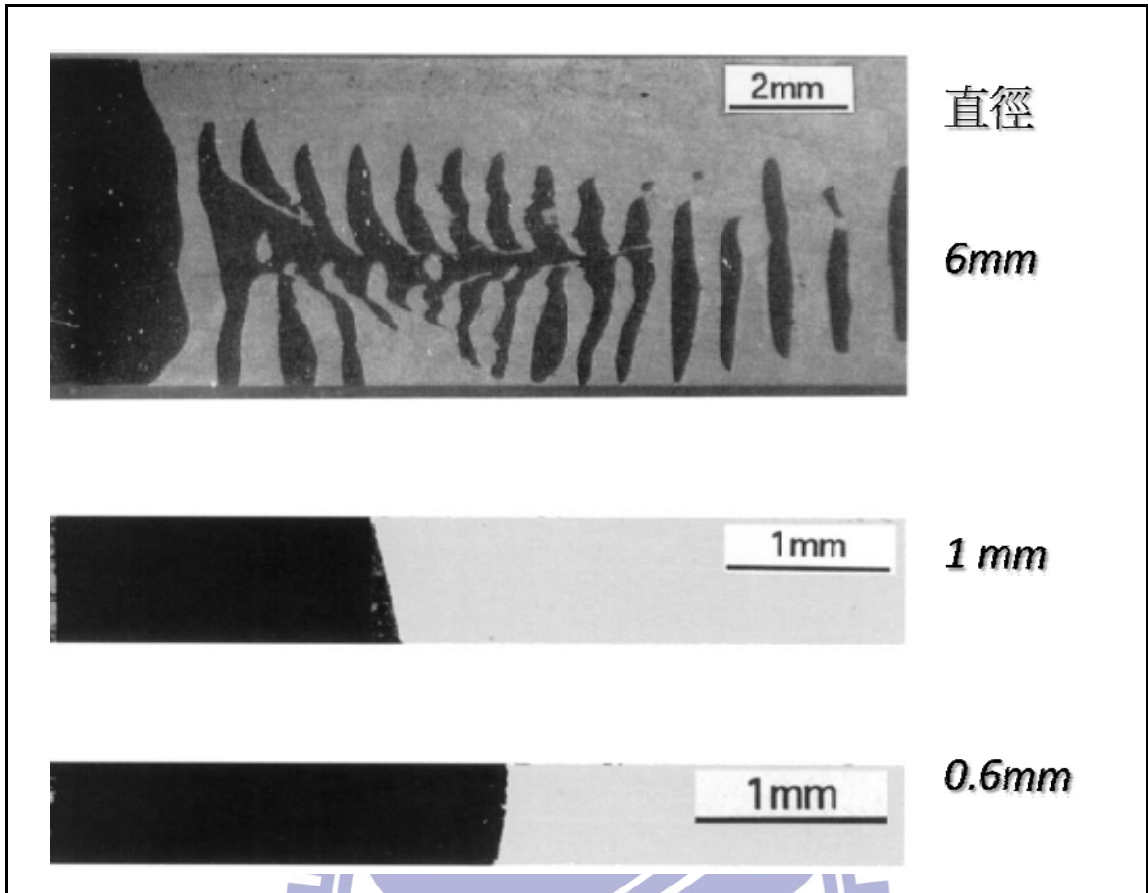


圖 2-6 Sn-1.4Cd 包晶隨模板直徑變小、因對流抑制而有帶狀結構 (band structure)^[21]

2-3 奈米晶體

2-3-1 奈米共晶粒子

利用離子佈植(implantation)^[24-25]或蒸鍍(evaporation)^[26]將二元共晶的兩個元素先後植入或鍍上基板，在 *in situ* TEM 中進行升溫降溫以觀察奈米共晶粒子的熔化與凝固行為；藉此直接觀察奈米尺度之熔點下降現象、與其方位關係；同時，也觀察到幾個奈米的共晶粒子已有層狀結構(lamellar structure)存在。如圖 2-7 所示^[24, 26]。

2-3-2 奈米線

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。1995 年，Masuda^[27]等人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，見圖 2-8，陽極氧化鋁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。

一般使用酸性溶液為電解質，由金屬鋁經過電化學陽極氧化製備而成，依照需求的不同，可選用不同的電解質作為陽極處理溶液，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。

一維奈米材料的製備中，陽極氧化鋁常被用做基板；液壓注入法(Hydraulic Pressure Injection)即為其中之一；液壓注入法的前身，為氣壓注入法(Gas Pressure Injection)，最早由 Zhang *et al.*^[6, 28]提出，並且成功製備出鈹的量子線陣列；其後 Chen *et al.*^[29]利用，使用液壓注入法，在短製備時間內製備出高產率的奈米線。目前，液壓注入法已成功製備出 Bi^[30]、Sn^[29]、Pb^[31]單晶金屬奈米線。

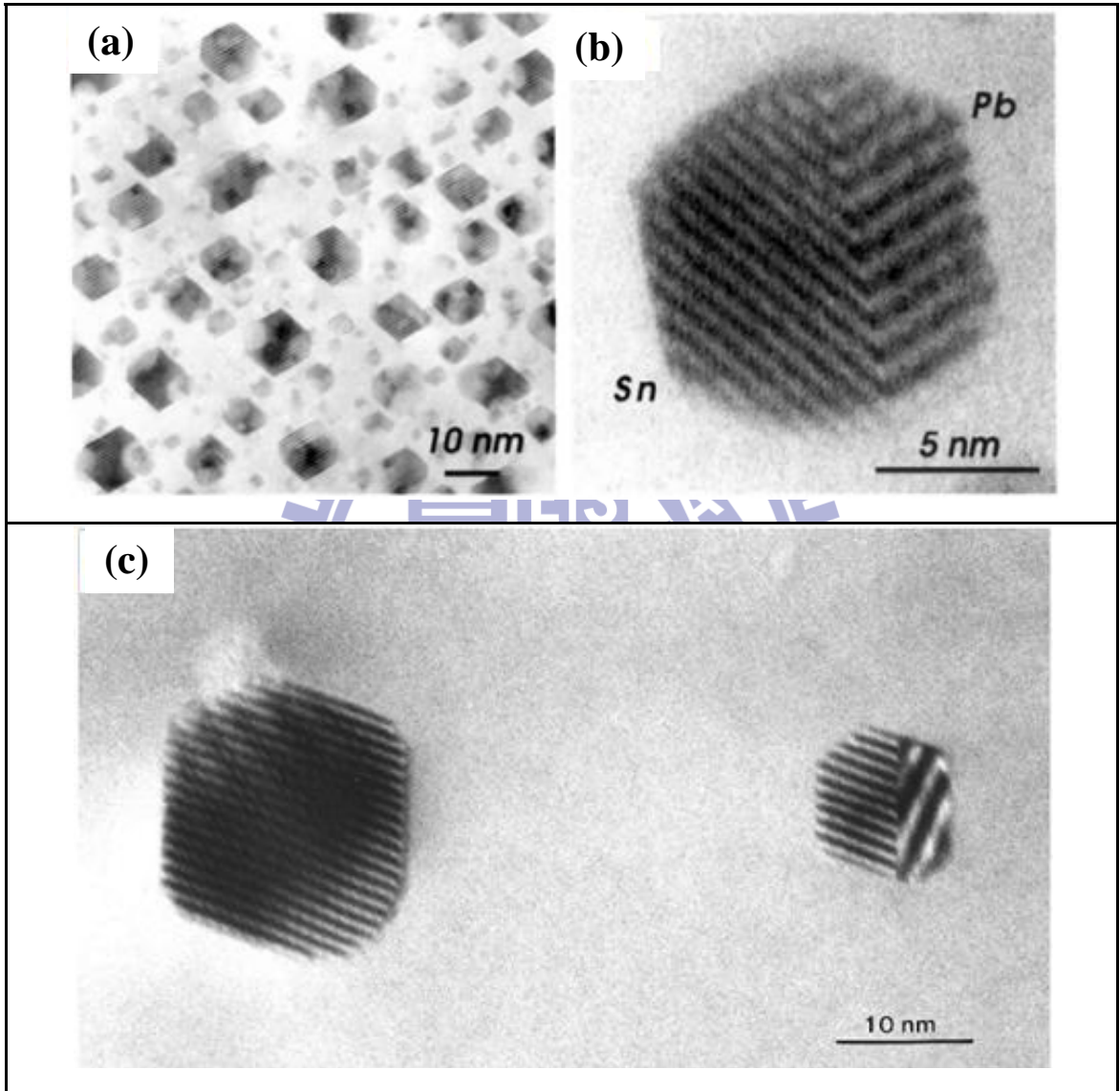


圖 2-7 奈米共晶粒子 (a)(b) Pb-Sn^[24] (c) Cd-Pb^[25]

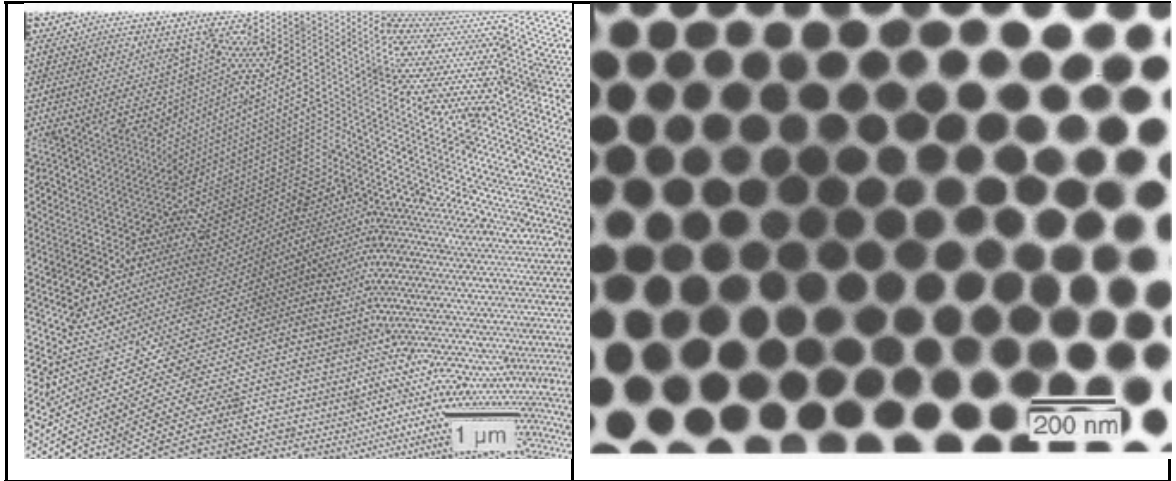


圖 2-8 Masuda 所製備之高規則之氧化鋁基板(a)低倍率(b)高倍率^[27]

2-4 奈米尺寸效應

2-4-1 熔點

對粒子而言，隨著尺寸變小到奈米，同時表面積顯著增加，表面原子大量增加。如此一來，由表面原子所決定的熱力學性質將因表面對體積比的增加而改變；熔點便是其中之一。隨著尺寸變小，表面原子的表面能增加，原子在較低溫度時容易擴散，因此熔點便會降低。

對於自由站立(free-standing)、不受基板束縛的奈米固體而言，可由 W. H. Qi^[32]建立的模型而計算其熔點：

$$T_{mp} = T_{mb} \left(1 - \frac{n}{2N}\right) \quad (4)$$

T_{mp} 代表奈米固體之熔點， T_{mb} 代表塊材之熔點； (n/N) 為奈米固體全部原子數對表面原子數之比值，對於不同形狀的奈米固體其細節如表 2-1 所示；In 奈米線(圖 2-9)、薄膜與 Sn、Pb 奈米粒子之熔點量測結果證實其模型之可靠性^[31-32]。

對於嵌入基材的奈米結構而言，當嵌入的奈米晶體與基材界面不整合(incoherent)，將會在比塊材熔點低的溫度轉為液相；在文獻中^[31, 33]，嵌入基材的奈米晶體其熔點可由以下數學式描述：

$$T_{m(r)} = T_{mb} \exp\left(-\frac{\alpha - 1}{r/r_0 - 1}\right) ; \quad (5)$$

$T_{m(r)}$ 代表半徑為 r 的奈米材料之熔點， r_0 為所有原子都在粒子表面的臨界半徑， α 為表面原子對內部原子的方均根位移：

$$\alpha = \frac{(h_M/h_m)^2 (T_{mb}/T_{Mb}) + 1}{2} \quad (6)$$

h_M 、 h_m 分別代表基材與奈米材料的原子半徑， T_{Mb} 則為基材的熔點；除單元素奈米粒子外，如：Zn、Sn(圖 2-10)、Bi、Pb^[31, 33-37]，此模型也同樣被應用於二元系統之奈米粒子(如：CdS)^[34]。

2-4-2 奈米相圖

近年來，CALPHAD(Computer Calculation of Phase Diagram)技術被廣泛使用在不同材料系統的熱力學評估，可預測複雜的平衡與相變化。同時，其近年來累積的熱力學資料對於預測物理性質，如表面張力、

界面張力與黏滯性等，相當有助益。

T. Tanaka *et al*^[38] 考慮到奈米粒子的表面效應，首先使用 CALPHAD 技術預測奈米粒子相圖；假設一個 A-B 二元合金系統，將粒子表面自由能加上巨觀尺度計算相圖時的自由能，得到奈米粒子的總共吉氏自由能(Gibbs free energy)為：

$$\Delta G_{total} = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{surface} \quad (7)$$

以此為基礎推算出奈米粒子相圖。

目前，不同系統的奈米粒子相圖已被推算出，例如 Ag-Au(如圖 2-11)、Bi-Sn、Cu-Ag 等；同時，由 J. Lee *et al* 與 T. Tanaka *et al* 之研究，得知二元共晶系統其奈米粒子相圖會往低熔點的一邊偏移，其共晶溫度也會下降；如圖 2-12。^[39-42]

表 2-1 不同自由站立(free-standing)奈米固體之 N/n 計算值^[32]

Nanosolids	N/n
Spherical nanosolids	4d/D
Disk-like nanosolids	(4/3)d[1/h+2/l]
Nanowires	(8/3)d/l
Nanofilms	(4/3)d/h

D & l: nanosolid diameter ; d : atomic diameter ; h : height

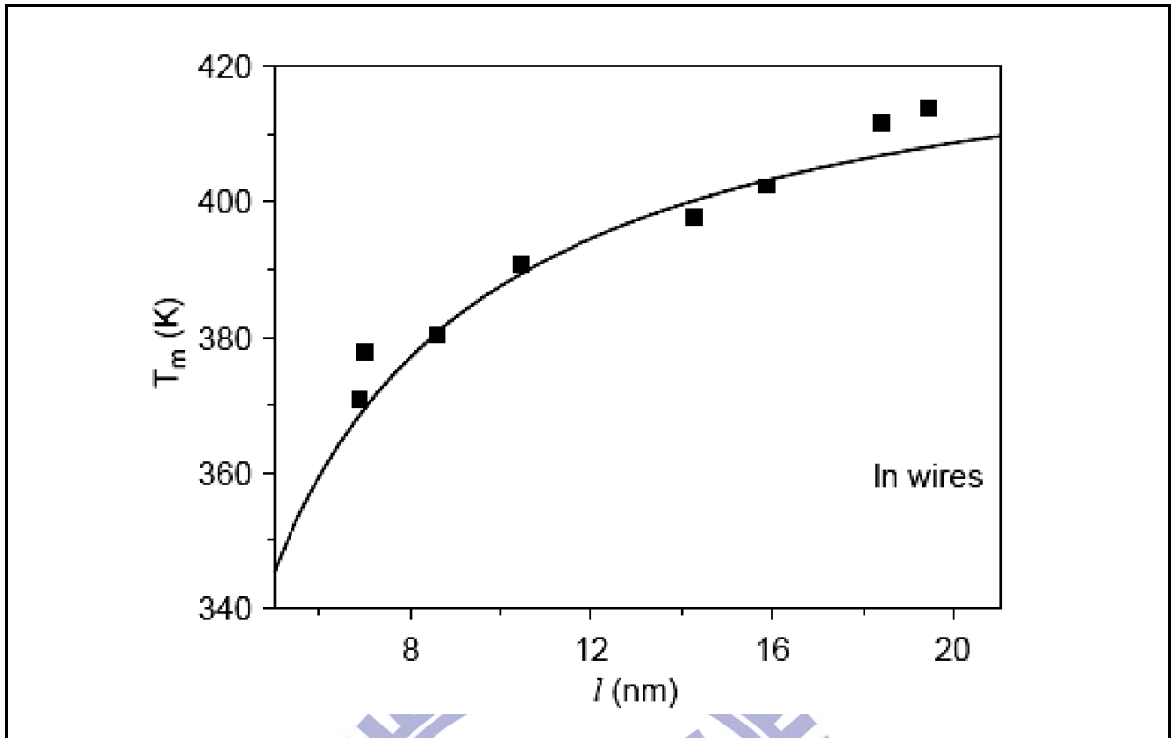


圖 2-9 In 奈米線熔點對直徑關係圖；■為量測值，實線為理論值^[32]

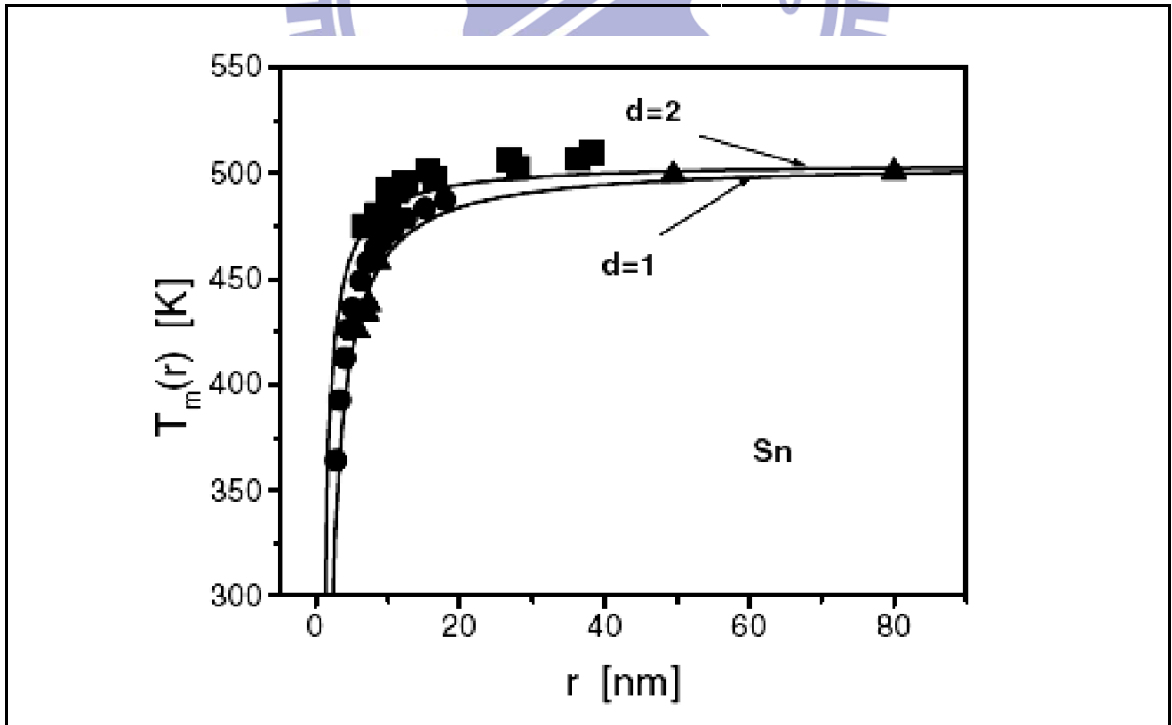


圖 2-10 Sn 奈米線與薄膜熔點對直徑關係圖；

■、▲、●為量測值，實線為理論值；d=1:奈米薄膜；d=2:奈米線^[33]

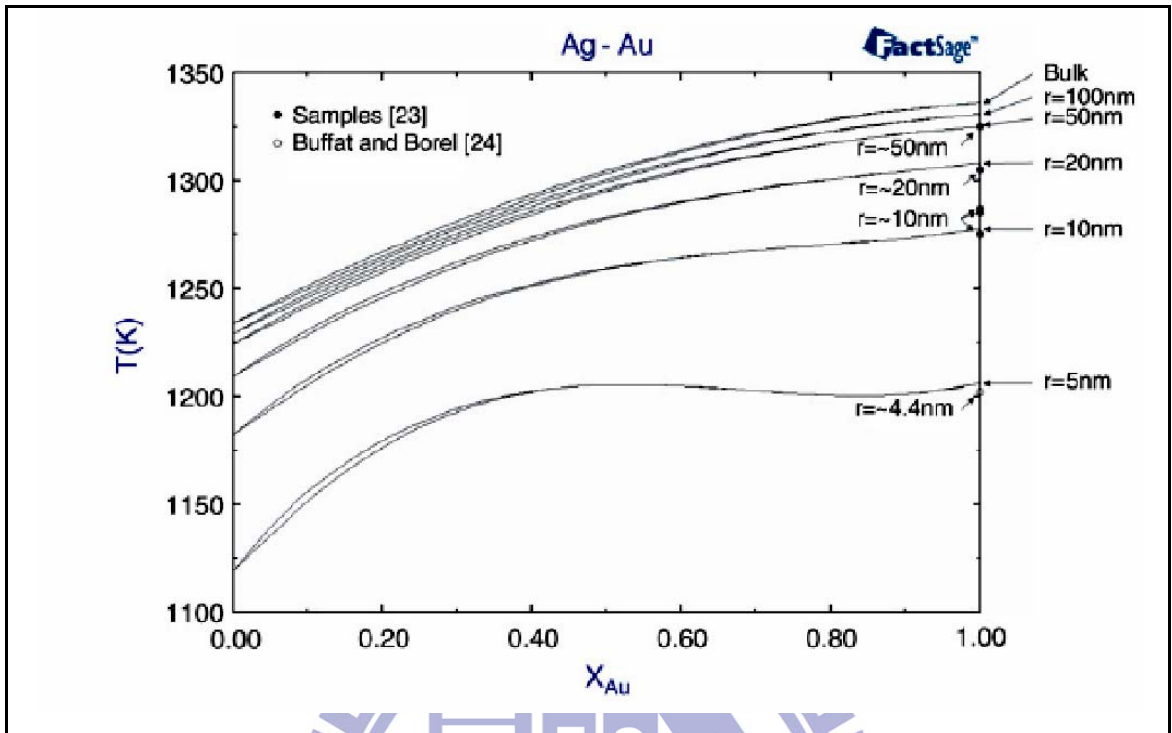


圖 2-11 Ag-Au 奈米相圖^[41]

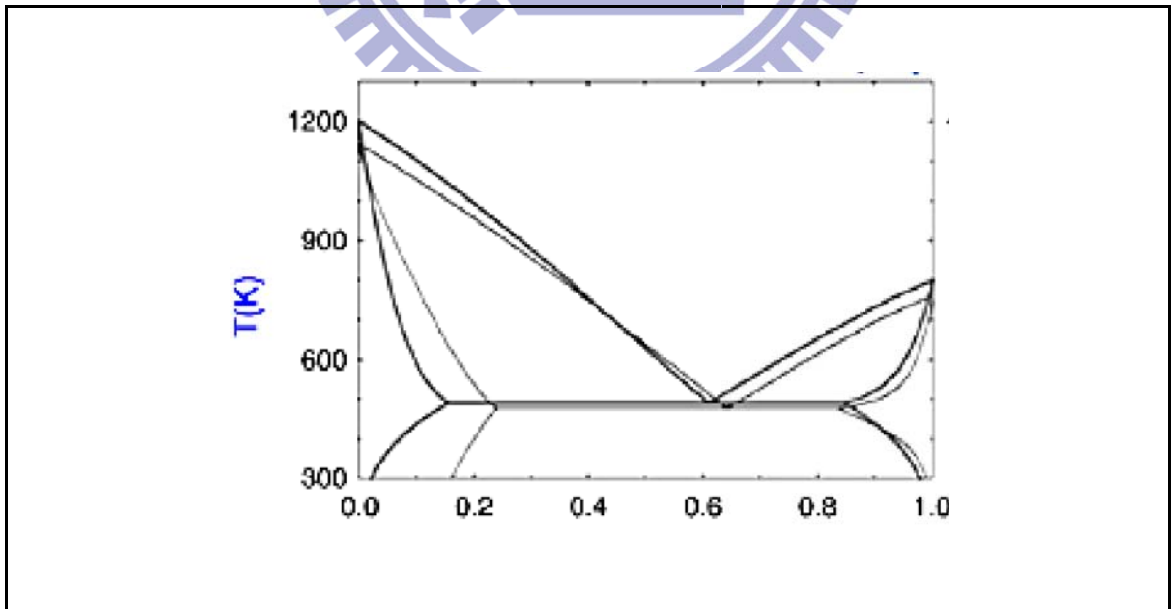


圖 2-12 模擬二元共晶系統奈米相圖^[42]

第三章 實驗方法

3-1 陽極氧化鋁基板製備

99.7%的鋁試片經過研磨與拋光後，剪裁為適當大小，放入陽極處理模具。接著進行兩階段的陽極處理；在第一階段的陽極處理中，將放入處理過鋁試片的模具置放於酸性溶液中，以鋁試片(模具)端為陽極、白金片為陰極，同時配合特定之溫度、電壓等條件，進行陽極處理。再將經過第一階段陽極處理、已形成氧化鋁層之鋁試片放進鉻酸與磷酸之混和溶液中，直到將此氧化鋁層完全溶解。最後，在與第一階段相同條件下對此試片進行第二次的陽極處理。藉由控制陽極處理之條件，可以得到有著特定厚度或孔洞尺寸的陽極氧化鋁板。圖 3-1 為兩階段陽極處理示意圖；圖 3-2 為陽極處理工作圖。

表 3-1 本研究中所使用之陽極處理電解液

電解液	濃度	工作電壓	操作溫度
H ₃ PO ₄	0.1M	160V	273K
H ₂ C ₂ O ₄	0.3M	40V	293K
H ₂ SO ₄	10wt%	18V	278K

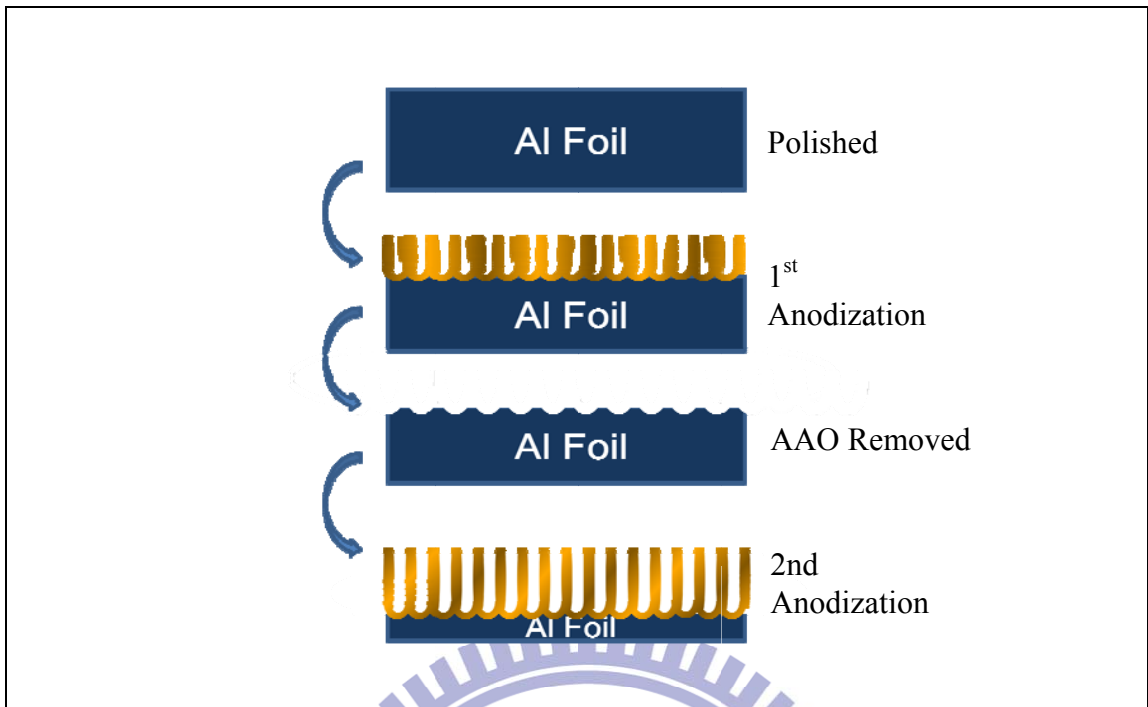


圖 3-1 兩階段陽極處理

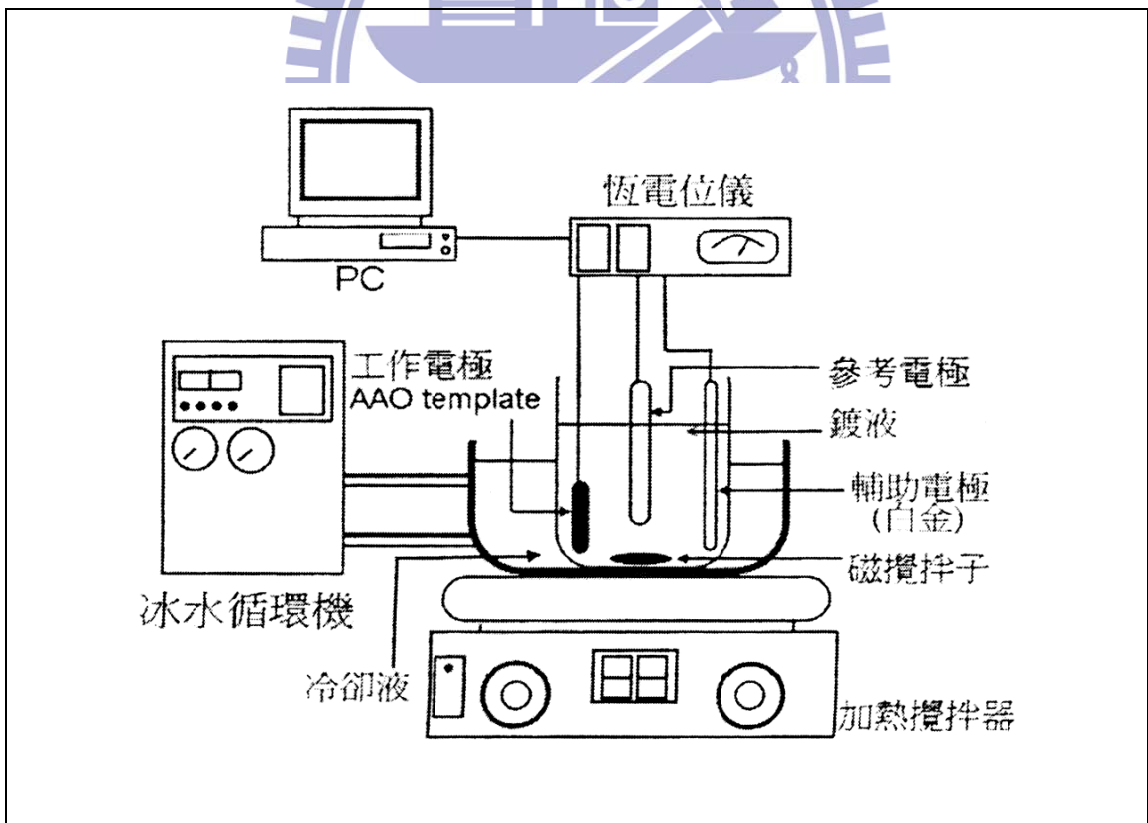


圖 3-2 陽極處理工作圖

3-2 真空封管熔煉

本實驗所熔煉的是鈹錫共晶合金(Bi-43Sn);原材料為 99.7wt%的鈹金屬塊材和 99.9wt%的錫錠。使用砂輪切割機將鈹金屬塊材裁切為適當大小，並且將鈹金屬塊材表面之氧化物以砂紙研磨除去。秤取鈹錫重量比約為 57:43 的鈹金屬與錫錠，放入玻璃管中。再將玻璃管接上真空抽氣幫浦，直到真空值到達 10^{-6} torr；玻璃管以乙炔與氧之混合火焰封管後，置入高溫爐之中，使溫度升至 600K 以上、持溫一小時，以確保鈹金屬與錫錠完全熔化。把玻璃管由高溫爐取出，並在溫度下降到熔點以下之前迅速的搖晃幾下、使兩金屬液均勻混合後，放入水中，使其凝固。

3-3 壓鑄鈹-錫共晶奈米線

首先，為了使陽極氧化鋁模板孔洞管道中的雜質與水氣等盡量趕出，以提高孔洞填充率:將模板放入高溫爐中，以 10K/min 的速率由室溫升至 573K，並於 573K 持溫進行 3hr 熱處理。

將經過熱處理的模板與一小片鈹錫共晶塊材(Bi-43%Sn)放入真空腔體中，接著連結上真空抽氣幫浦，使腔體之真空值維持在 10^{-6} torr；同時，把腔體放到高溫管狀爐上進行兩階段加熱：升溫至 373K 持溫 30 分鐘，除去腔體內水氣；再將溫度分別升至指定的注入溫度，持溫一小時，確保腔體內塊材完全熔融並達到指定溫度。

到達指定溫度後，利用壓模機對腔體加壓，將金屬液壓入陽極氧化鋁模板之奈米孔洞，流程如圖 3-3；為使金屬液進入模板，必須克服金屬液與奈米孔洞間的毛細作用力，施加之壓力臨界值可由以下公式計算^[7, 29-31]，

$$\Delta P = \frac{F}{A} = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

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 為金屬液之表面張力、 θ 為金屬液與氧化鋁基板間的接觸角(contact angle)；合金的表面張力可以表示為，

$$\gamma_{Bi-Sn} = \gamma_{Bi} X_{Bi} + \gamma_{Sn} X_{Sn}$$

X_{Bi} 與 X_{Sn} 分別表示鈹與錫的莫爾分率；

在本研究中，於 533K，鈹金屬液之表面張力 $\gamma_{Bi} = 0.379 \text{ N/m}^{[26, 43-45]}$ ，錫金屬液之表面張力 $\gamma_{Sn} = 0.557 \text{ N/m}^{[26, 43-44]}$ ，計算鈹錫共晶金屬液表面張力 $\gamma_{Bi-Sn} = 0.4806 \text{ N/m}^2$ ；共晶金屬液之接觸角(contact angle) $\theta = 130^\circ$ 。對於不同孔徑基板之壓力臨界值可被計算出，如圖 3-4 所示。將金屬液壓入陽極氧化鋁之奈米孔洞之後，迅速將腔體分別進行 273K 水冷、263K 的水冷與 298K 空冷，進行三種不同冷卻方式。

實驗流程圖如圖 3-5。

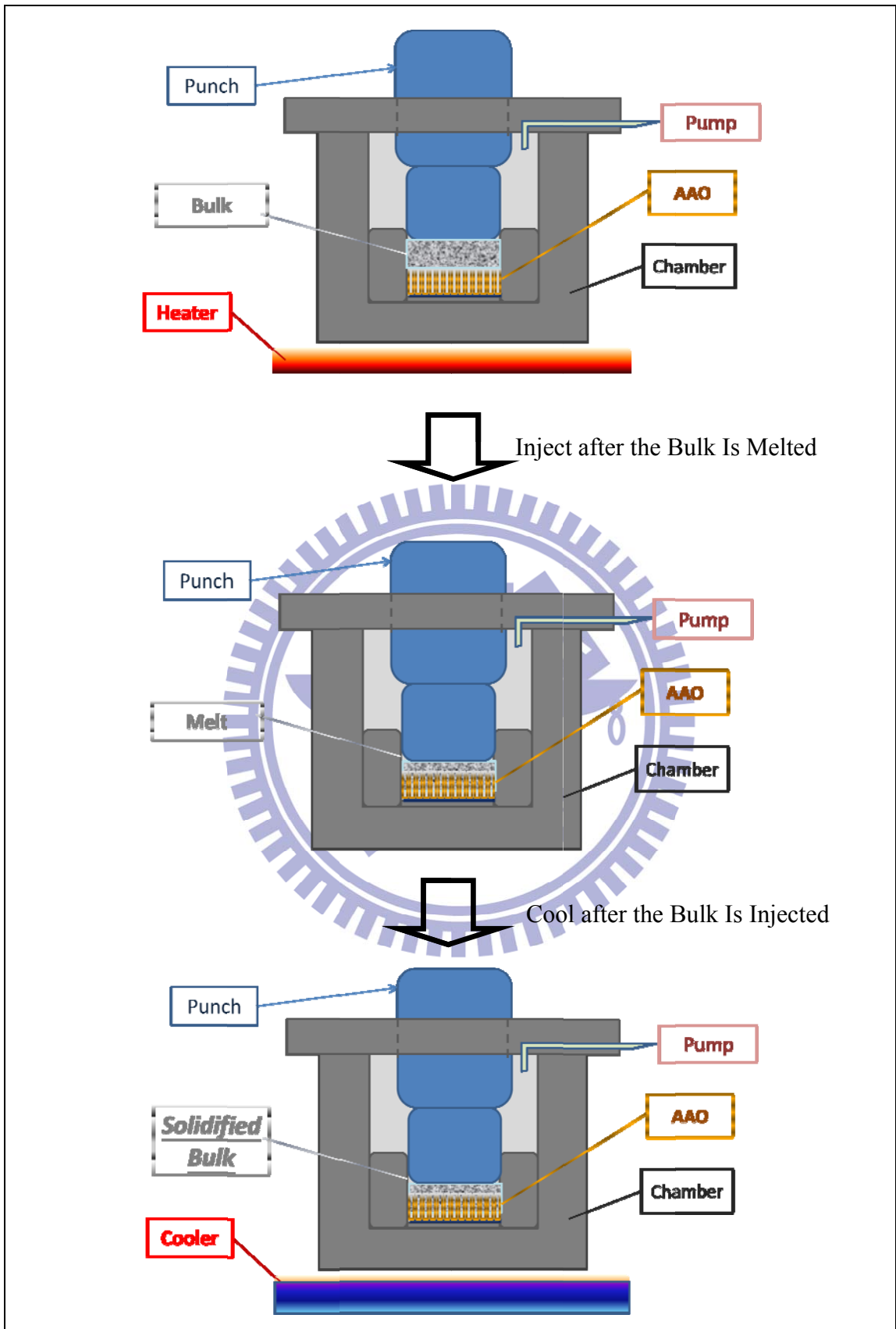


圖 3-3 本研究之真空壓鑄示意圖

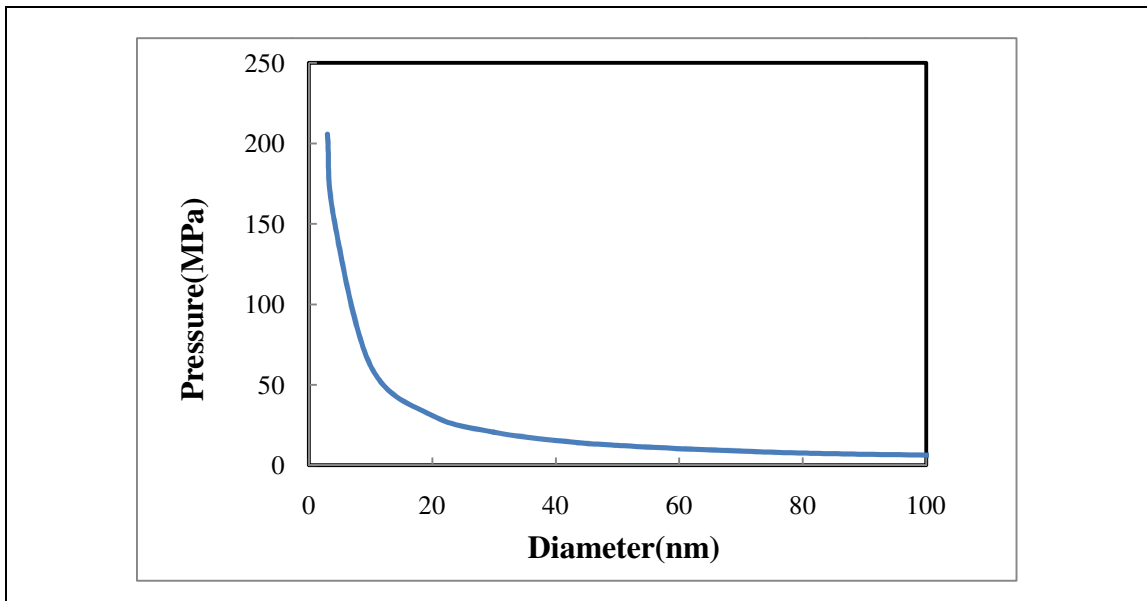


圖 3-4 壓鑄壓力與陽極氧化鋁孔徑之關係圖

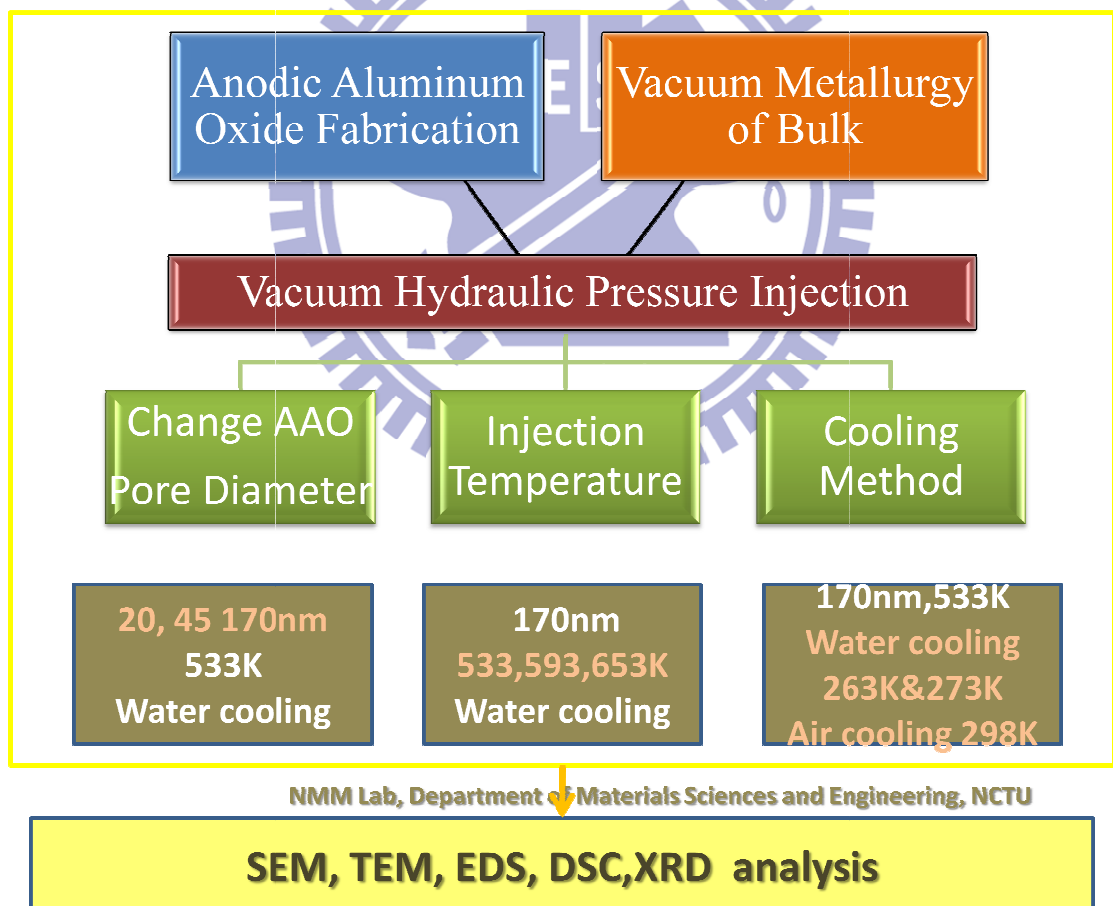


圖 3-5 實驗流程圖

3-4 特性分析

3-4-1 X 光繞射分析

X 光繞射分析是一種非破壞性、簡便又具多項功能的材料分析利器。自 1913 年英國的 W.L. Bragg 父子在 X 光繞射實驗中，發現可以經由 X 光圖譜得到物質晶體結構的訊息之後，X 光繞射分析技術變不斷的被改良並廣泛的應用在材料分析上；其應用包括固態的相分析與晶體結構辨識、結晶度分析、單晶的方向鑑識、多晶的擇優方向鑑識以及殘餘應力分析等。X 光繞射儀的基本運作原理為以高壓加速之電子撞擊、入射試片後，與試片的結晶面產生符合 Bragg's law 的繞射，再由偵測器接收而輸出產生圖譜；最後經由繞射圖譜辨識試片的結晶情形與其結構。本研究使用 Rigaku, D/MAX IIB 的 X 光繞射儀，其靶材為 Cu K α ($\lambda=1.549\text{\AA}$)，操作電壓 30 kV，電流為 20 mA，掃描角度 (2θ) 從 20° 至 60° 、掃描速度為 $4^\circ/\text{min}$ 。

3-4-2 掃描式電子顯微鏡分析

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 最早於 1935 年提出；由於早期的 SEM 在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，進行分析。

當電子探針射到試片上，二次電子，背向散射電子，穿透電子，特徵 X 射線等從試片表面被發射出來，被試片上側裝置的訊號接收器接收，

進行二次電子 (Secondary Electron) 、背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像或半定性定量分析。

SEM 是一種有著高解析度的電子顯微鏡，因此被大量應用在觀察試片的表面形貌上，為一非常有用的分析工具。本實驗利用 JEOL JSM-6500 與 JSM-6700 來觀察陽極氧化鋁(AAO)、Bi-Sn 合金與 Bi-Sn 奈米線的表面形貌。

3-4-4 穿透式電子顯微鏡分析

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 才開始廣為使用。

TEM，其構造可簡化如圖所示。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，透過聚光鏡光圈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)聚焦後會在物鏡光圈處收斂成一個個的點。利用物鏡光圈選欲觀察的電子束，得到為明視野圖(Bright Field Image)或暗視野圖(Dark Field Image)。這些影像會成像在擇區光圈(Selected Area Aperture)處，利用擇區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 可說是材料分析最強而有力的工具。當材料小到奈米尺度時，材料被觀察到許多特性都是集體行為，而非單一；奈米材料的特性與量測需要的不僅是超高敏感性和準確性，還需要超高解析率；有著極佳聚焦電子探針的 TEM 正好符合了這些量測單一奈米晶體之結構

特性的需求。本實驗利用操作電壓為 200kV 的 JEOL 2100FX 來鑑定奈米線的晶體結構與結晶方向。

3-4-5 能量散射光譜儀

能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometers, EDS) 是一種常被附加在電子顯微鏡內的分析儀器，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，借由這些 X 光進行高效、非破壞性元素分析或觀察試片表面或橫截面微觀領域元素分佈。這種能力在材料科學是非常有用的，如金屬，礦物，半導體和新材料，以及生物或工業研究。在本研究中，使用 Oxford EDS 能量散射光譜儀檢測奈米線成分與合金塊材成分。

3-4-6 示差掃描熱卡機

示差掃描熱卡機是一種熱分析技術，它是以時間和溫度方程式來測量材料在相轉換的溫度和熱流。該操作是基於兩個樣品被加熱或冷卻以恆定速度之同時，測量未知試片的熱反應與標準試片相比。試片與標準試片不同的熱反應可能因質量，比熱，對熱的反應或相變的差異所造成。由熱分析圖譜，進而可推測樣品之性質。在本研究中，使用 Perkin-Elmer Diamond differential scanning calorimeter (DSC)、以氮氣 (N₂) 為保護性氣體，在 50°C 持溫一分鐘後，以 5°C/min 的速率升溫到 200°C 測量奈米線的熱特性。

第四章 結果與討論

4-1 陽極氧化鋁基板

本研究中，使用經過研磨與拋光後 99.7% 的鋁試片，進行二階段陽極處理；使用三種電解液以獲得不同孔徑之氧化鋁基板：硫酸、草酸與磷酸，

溶液濃度與工作電壓、操作溫度如下：

硫酸：10wt%、20V、278K

草酸：0.3M、40V、293K

磷酸：0.1M、160V、273K

由此三種電解液所生成之陽極氧化鋁基板之表面形貌如圖 4-1 所示。

使用 image-Pro 影像分析軟體對圖 4-1 之表面形貌分析，可以得到相對應之直方圖，如圖 4-2；並且以 Gaussian 方程式對直方圖分析，得到經由上述條件製備之氧化鋁基板的平均孔洞直徑分別為 $21.57 \pm 3.88 \text{ nm}$ 、 $43.10 \pm 6.41 \text{ nm}$ 與 $167.11 \pm 25.42 \text{ nm}$ 。

理想之陽極氧化鋁的 unit cell 正六邊型、中間的孔洞為圓型；其孔洞占 unit cell 面積的比例稱為孔洞率(P)，可由以下公式計算：

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{D_{\text{int}}} \right) \quad (8)$$

r 為孔洞半徑， D_{int} 為相鄰兩 unit cell 的孔洞間距。本研究硫酸、草酸與磷酸製備的基板之孔洞率分別為 19.24%、18.36% 與 20.45%。

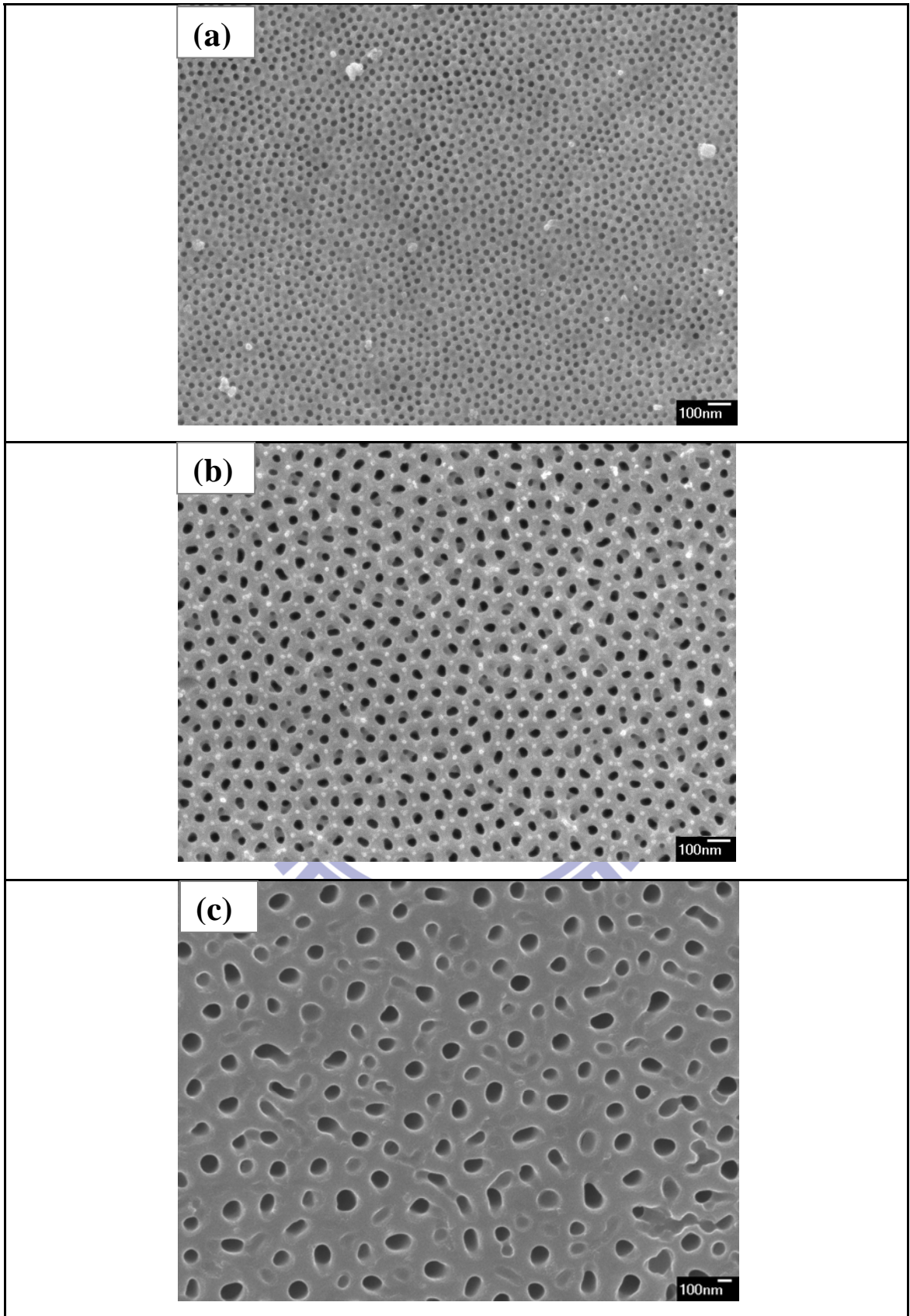


圖 4-1 不同電解質(a)硫酸(b)草酸(c)磷酸之陽極氧化鋁基板表面形貌

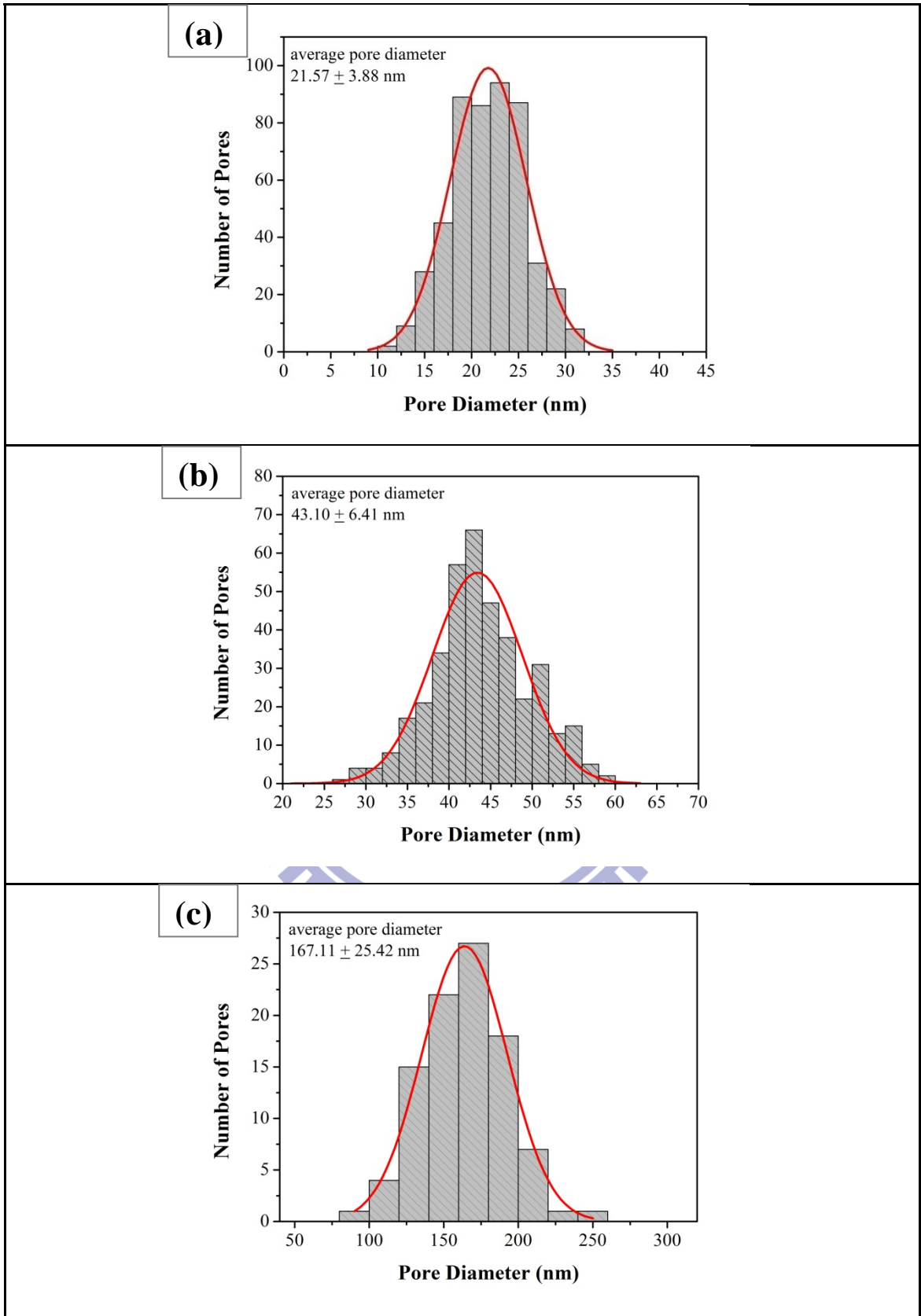


圖 4-2 相對圖 4-1(a)-(c)之長條圖分析、高斯分佈與平均孔洞直徑

4-2 塊材分析

為確定經過真空封管熔煉得到之 Bi-Sn 合金之成分、結構並未偏離或改變；在進行奈米線製程前先對塊材進行觀察與分析：

4-2-1 表面形貌、組成成分

圖 4-3 為熔煉後之 Bi-43Sn 共晶合金塊材；其經過研磨與拋光後之表面形貌如圖 4-4。用掃描式電子顯微鏡之能量散射光譜儀分析圖 4-3 中五個區域，以得知塊材成分比例與熔煉均勻度。結果如表 4-1 所示，五個區域之重量成分比例都趨近 Bi-43Sn 共晶的 57:43(圖 4-5)，平均值為 Bi：57.05wt%，Sn：42.95wt%。

4-2-2 熱性質

以示差掃描熱卡機分析熔煉後塊材的熱性質；圖 4-6 為其 DSC 分析圖；觀察到在 139°C 時，明顯往正 Y 軸方向位移，這是由塊材大量吸熱而出現吸熱峰，表示塊材產生固液相轉換；即其熔點約為 139°C；與 Bi-Sn 二元相圖上之共晶溫度，138.8°C 相近、在誤差值之內。

4-2-3 X 光繞射分析

跟據 Bi-Sn 二元相圖，Bi-43Sn 共晶之兩相： α 與 β 之結晶晶系分別為 Bi-rich 的 Rhombohedra 與 Sn-rich 的 Tetragonal；將 X 光繞射光譜與 JCPDF 44-1246 Bi 光譜和 JCPDF 04-0673 Sn 光譜比對(圖 4-7)，確認熔煉後 Bi-43Sn 共晶合金之相組成與相圖標示的一致、並未改變。

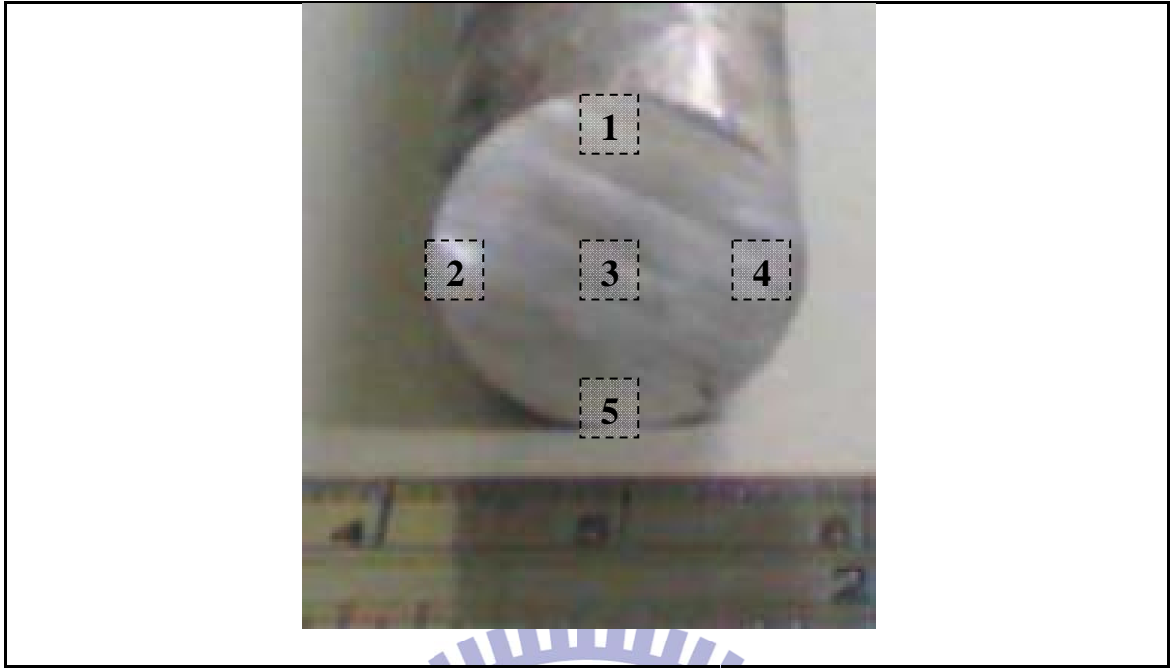


圖 4-3 熔煉後塊材

表 4-1 對應圖 4-3 中五個點之 EDS 成分分析 (unit : wt%)

	1	2	3	4	5	Ave.
Bi	56.38	57.09	57.58	56.17	57.29	42.95
Sn	43.62	42.01	42.42	43.83	42.71	57.05

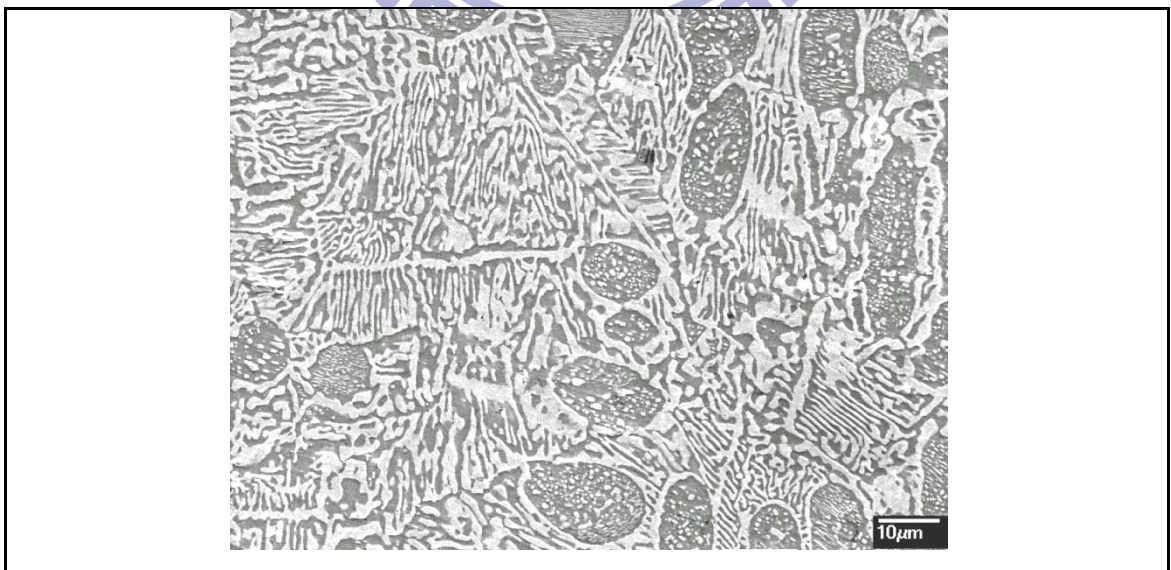


圖 4-4 研磨拋光處理後之塊材金相

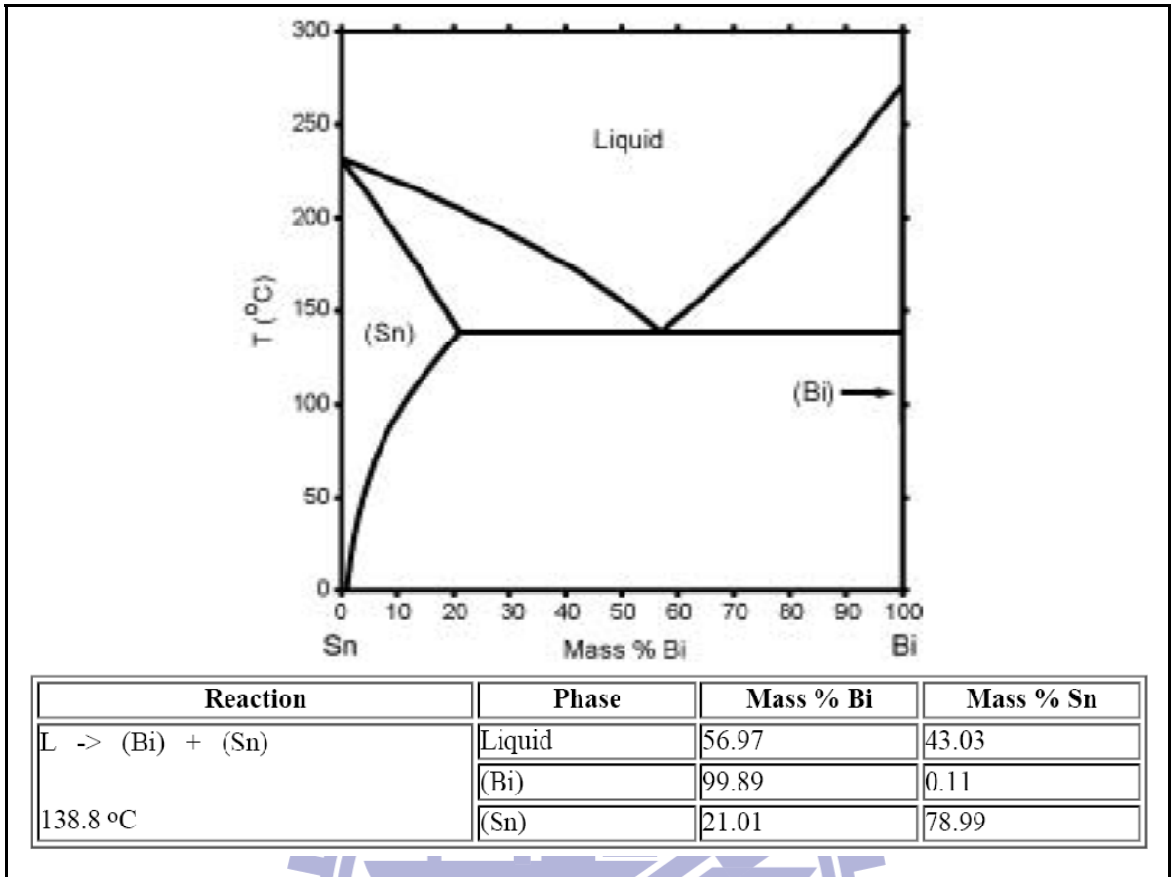


圖 4-5 Bi-Sn 二元相圖^[46]

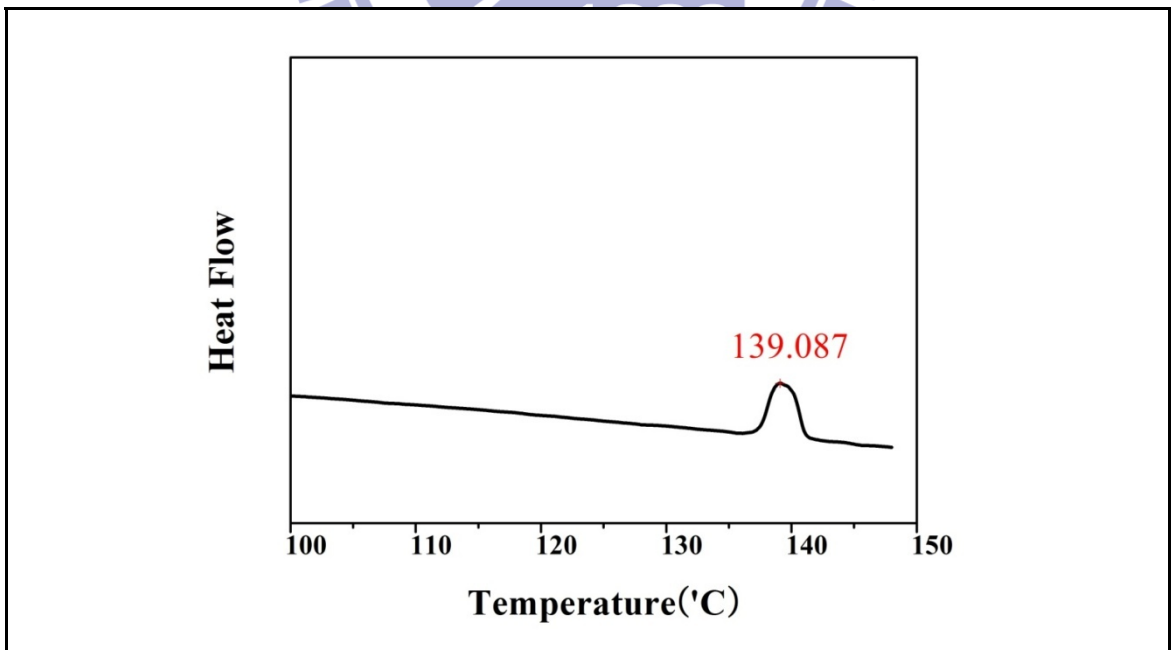


圖 4-6 真空封管熔煉之 Bi-43Sn 合金 DSC 熱分析

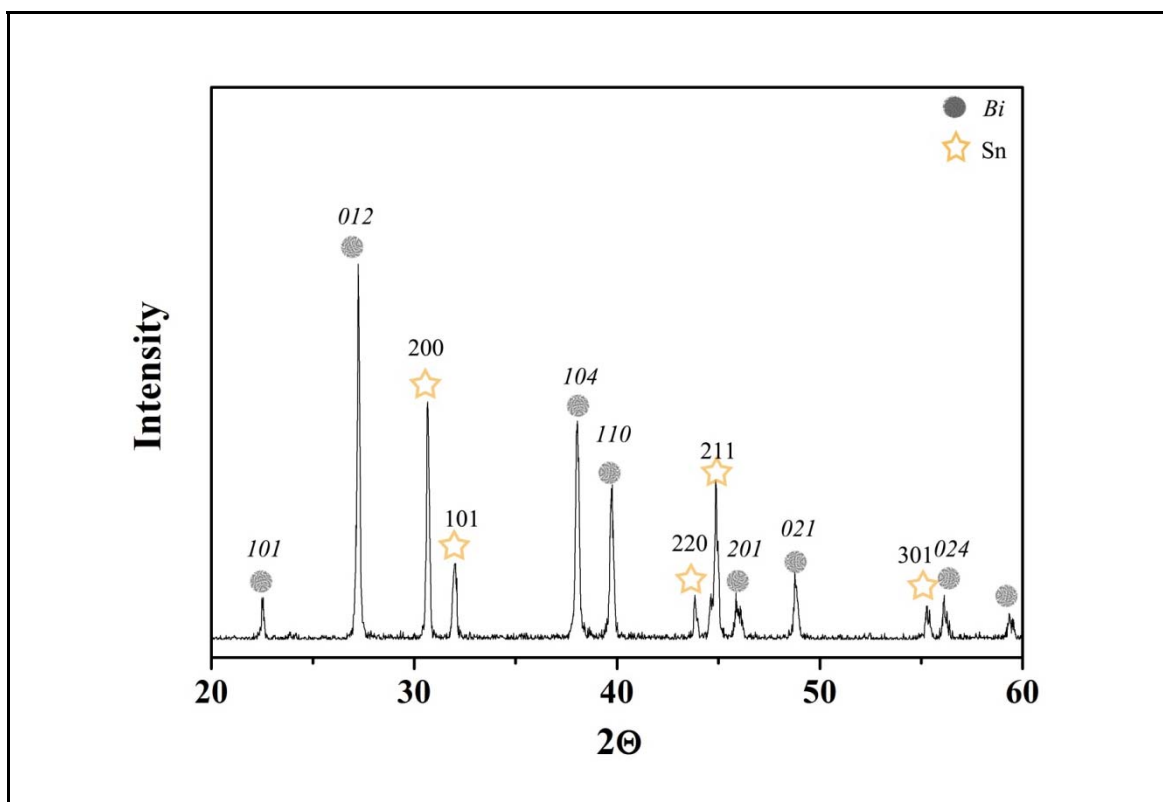


圖 4-7 真空封管熔煉之 Bi-43Sn X 光繞射光譜

4-3 不同直徑之 Bi-43Sn 奈米線分析

本節分析以壓鑄溫度 533K 及水冷製備的 20nm、45nm、170nm Bi-43Sn 共晶奈米線

4-3-1 形貌、結構與成分

直徑為 20nm、45nm、170nm 的 Bi-43Sn 共晶奈米線，經過真空壓鑄後陽極氧化鋁基板的俯視，如圖 4-8(a)-(c)所示；顯示出均勻分布性與高填充率。將有著 Bi-43Sn 奈米線的基板，放入鉻酸與磷酸的混合液中、待氧化鋁溶解在溶液中後，所得到之 Bi-43Sn 奈米線如圖 4-9(a)-(c)所示。因為個別奈米線之表面能會比整團奈米線之表面能來的高，為減低表面能，由圖 4-9 中可觀察到奈米線之群聚現象。

圖 4-10 為 20nm Bi-43Sn 奈米線影像、4-11 與 4-12 分別為 45nm、170nm 之 Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析；三圖中奈米線皆呈現亮暗交錯的節狀結構；由圖 4-11 與 4-12 亮、暗部分的 SADP 顯示為兩部分都為單晶。再從 EDS 分析(表 4-2)可知，圖 4-12 中的亮、暗部分，都分別屬於近乎純元素的 Bi-rich 與 Sn-rich。

4-3-2 X 光繞射分析

三種不同直徑的 Bi-43Sn 奈米線經過 X 光繞射分析的結果，如圖 4-13 所示；經由與資料庫比對、於 2θ 為 20° 到 60° 之間，共有五個峰之繞射角被辨識為有著 Rhombohedral 結構的 Bi、其中兩個為(012)、(110)平面；同時，另外有四個峰則被辨識為有著 Tetragonal 結構的 Sn、其中三個為(200)、(101)和(211)平面。顯示出經過真空壓鑄得到之 Bi-43Sn 奈米線仍然保有與塊材相同的晶體結構，且結晶性良好。

此外，將圖譜中 Bi 的主要晶格平面(110)之峰強度與 Bi 的其他晶格平面之峰值比較；估算 Bi 的平面相對強度 $I_{(012)} / I_{(110)}$ ，發現其值為 170nm 的 1.66、45nm 的 1.01 與 20nm 的 0.46；即其相對強度隨著奈米線直徑下降而減少。再用同樣的方式，估算 Sn 的(200)平面對其主要晶格平面(101)之相對強度： $I_{(200)} / I_{(101)}$ ，發現其值也隨著奈米線直徑下降而減少(表 4-3)；表示真空壓鑄法所製得的奈米線於不同孔徑時，會有不同的優選晶體方向。

4-3-3 熱性質分析

以示差掃描熱卡機量測在陽極氧化鋁基板內的 Bi-43Sn 奈米線之熔點，量測奈米線之直徑範圍為 20nm-170nm，量測結果如圖 4-14 所示；顯示當 Bi-43Sn 奈米線之直徑減少時，其相對應之熔點明顯下降。這是由於，當奈米材料之尺寸減少時，其表面原子大量增加；使得在低溫時，原子擴散變的更容易，造成熔點下降。

分別使用 Qi^[32]的自由站立(free-standing)模型(公式 4)與 Zhang *et al.*^[33]使用的嵌入基板模型(公式 5&6)計算 Bi-43Sn 奈米線理論熔點；前者的模型僅考慮奈米固體的全部原子與表面原子的比；而後者不僅考慮表面原子與內部原子的比，還考慮奈米晶體與基板之間的作用力。在本研究中，相關計算參數列於表 4-4、結果示於圖 4-14 中；由計算結果得知，經量測所得的 Bi-43Sn 奈米線熔點與後者十分吻合、與前者則有些差距；這與過去之研究結果不相同^[31]。

先前研究^[31]認為，由於較大直徑之奈米線有著較大比例的自由表面(free space)，其熔點會接近 Qi^[32]的模型；較小直徑的奈米線則相反，因而符合 Zhang *et al.*^[33]使用的模型；然而，本研究之結果卻非如此。比較本研究與先前研究^[31]之相關參數，包含基板使用的電解液濃度、工作溫度與操作電壓、基板的孔徑與孔洞率等之後發現，兩者結果之差液可能是來自於使用的陽極氧化鋁基板；先前研究使用的基板因為都有經過擴孔，使得孔洞率(porosity)隨著孔洞直徑增加而上升，見表 4-5；而本實驗所使用之基板都沒有經過擴孔，孔洞率(porosity)則都為約為 19%(見 4-1 節)。同時，這代表連同陽極氧化鋁基板量測不同直徑奈米線熔點時，必須將基板之孔洞率考慮進去。

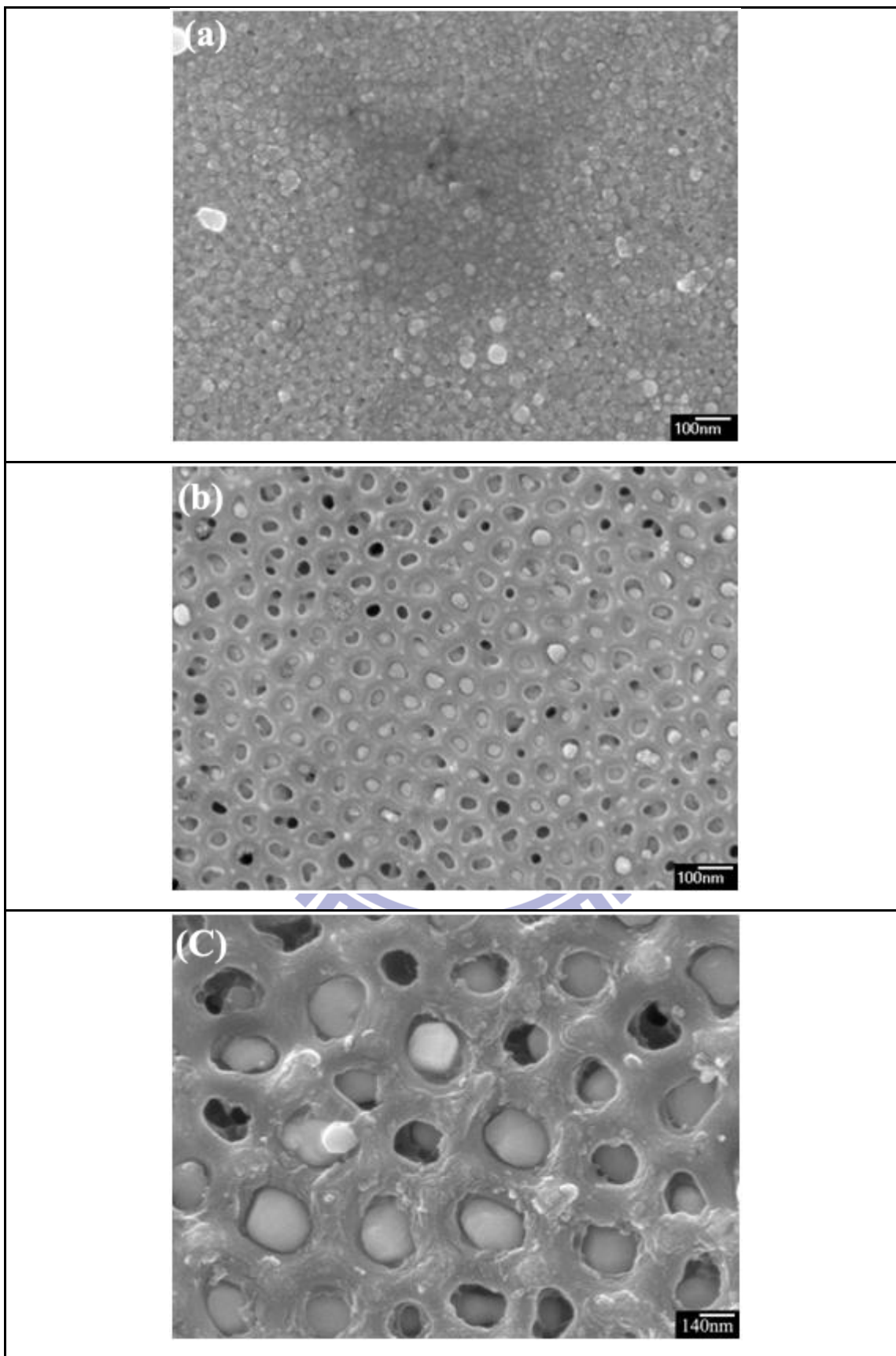


圖 4-8 液壓注入 Bi-43Sn 合金之陽極氧化鋁俯視圖(a)20(b)45(c)170nm

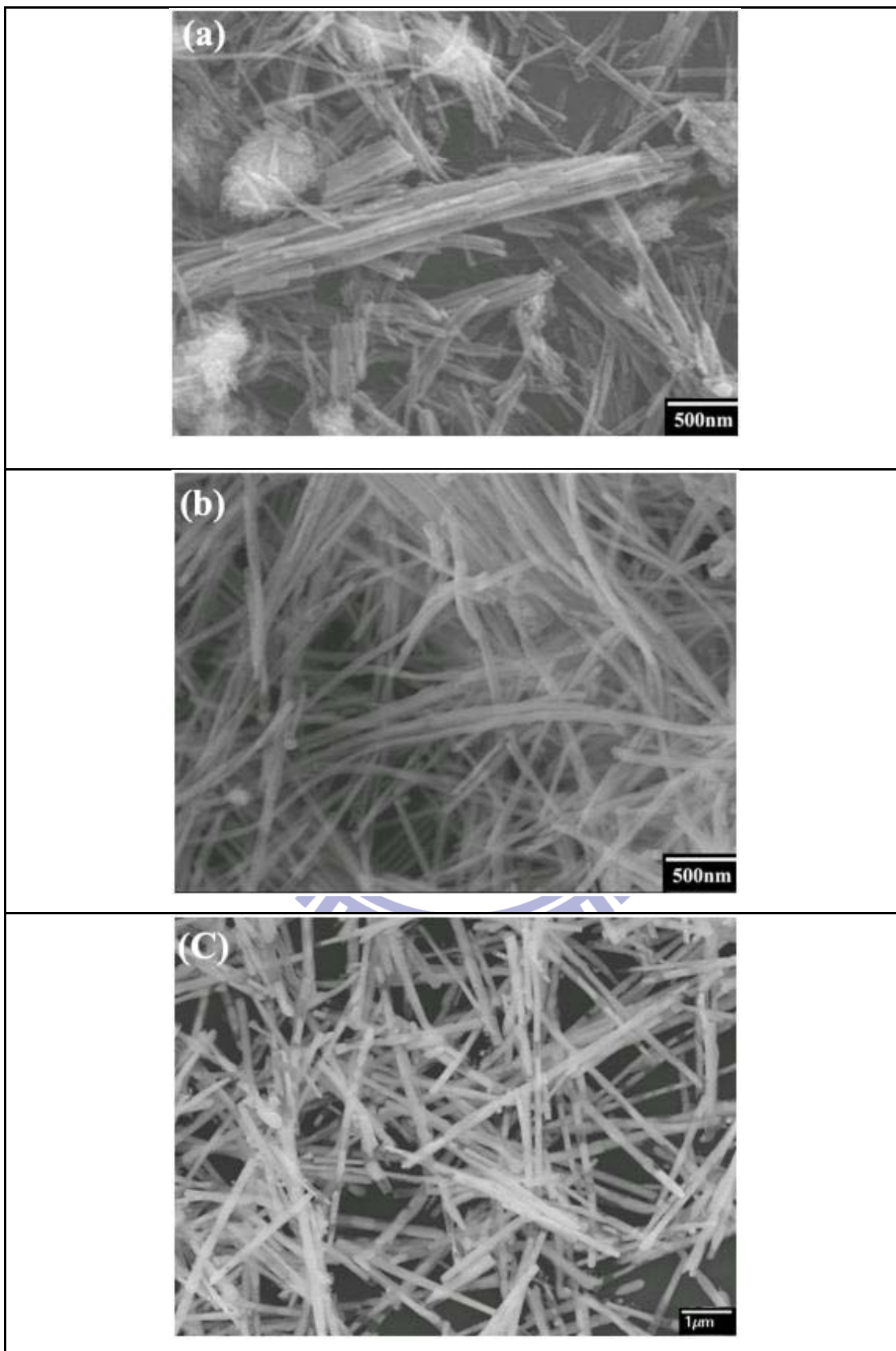


圖 4-9 Bi-43Sn 奈米線(a)20(b)45(c)170nm

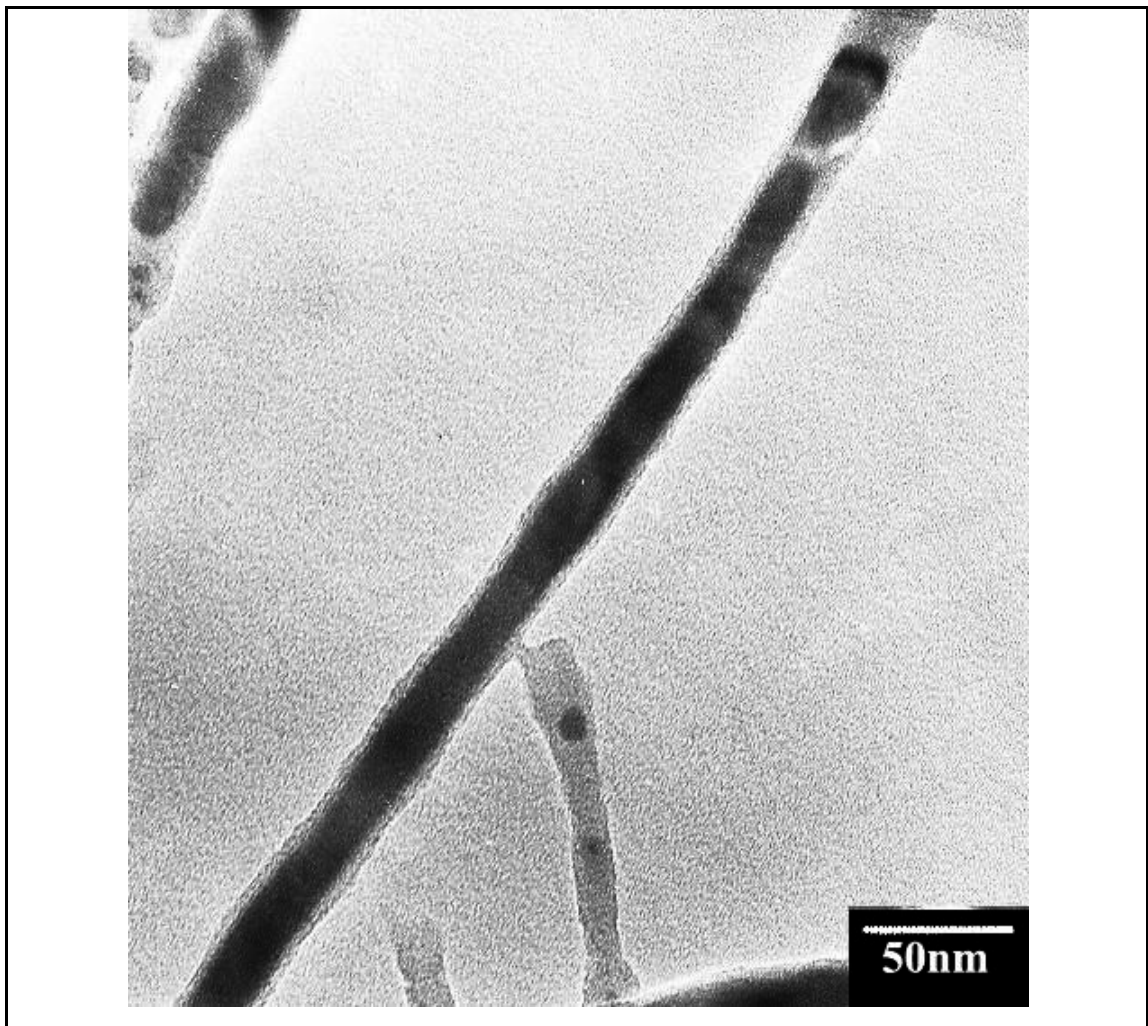


圖 4-10 壓鑄溫度 533K、273K 水冷製備 20nm Bi-43Sn

奈米線 TEM 影像

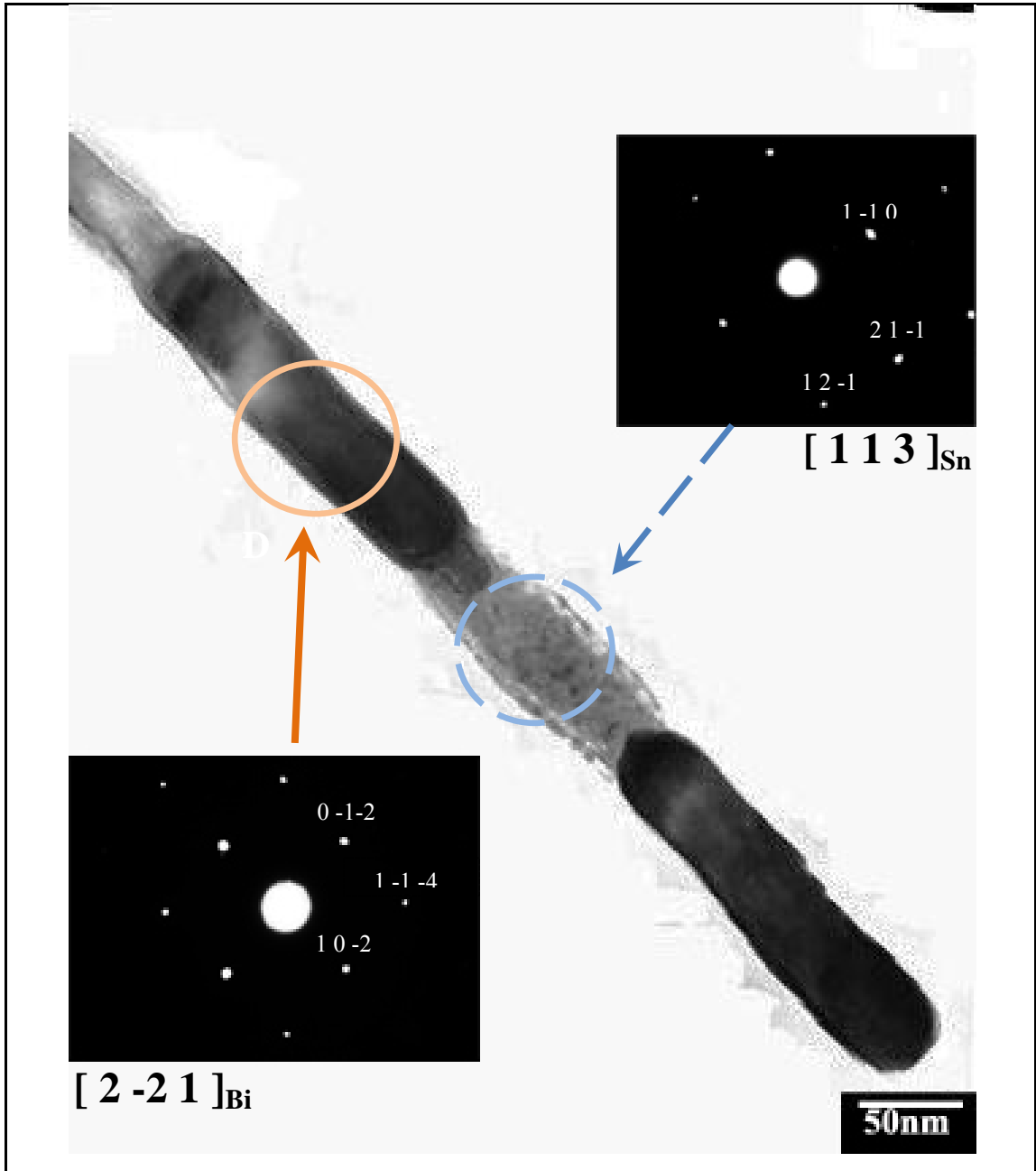


圖 4-11 壓鑄溫度 533K、273K 水冷製備 45nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析

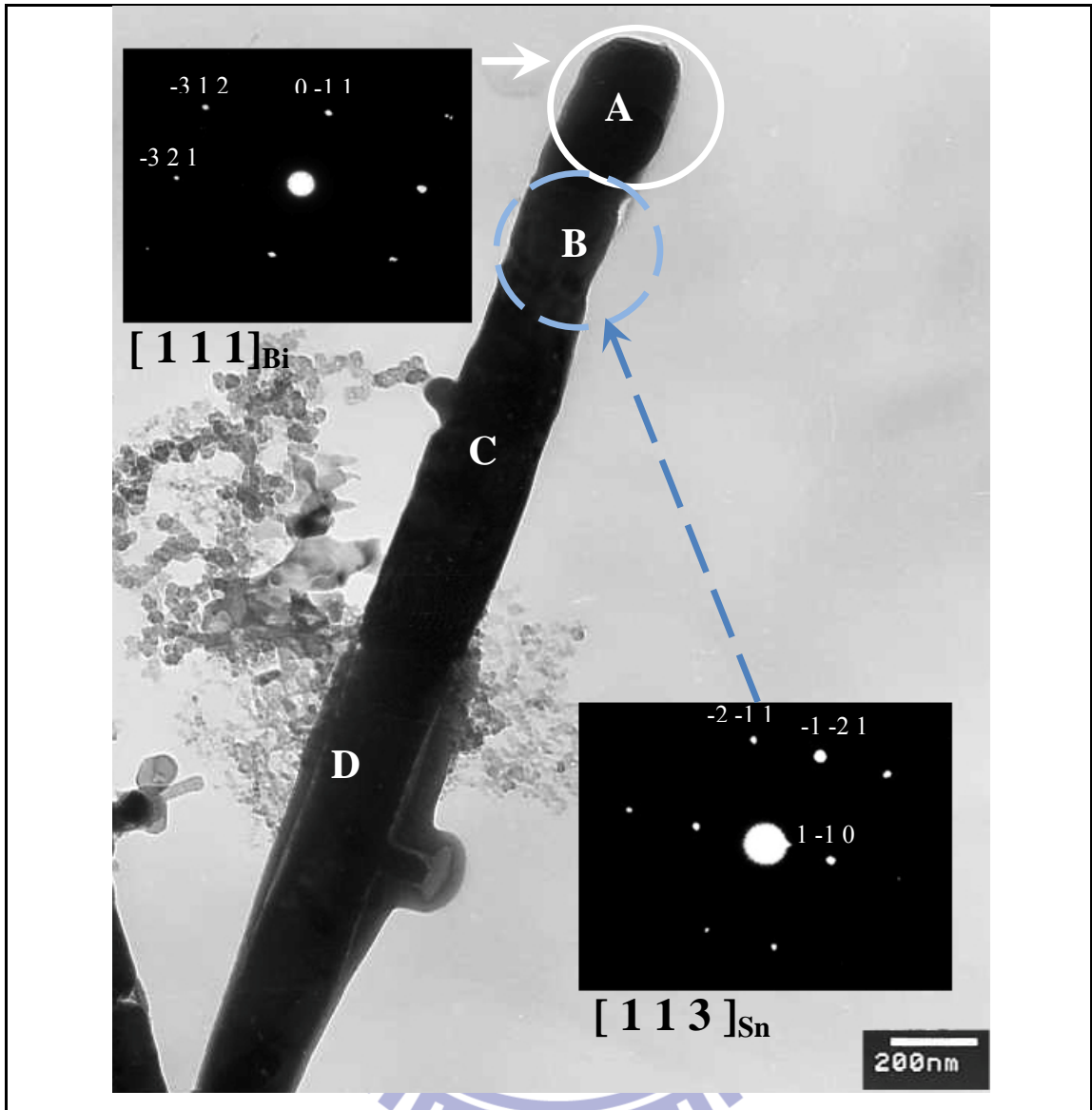


圖 4-12 壓鑄溫度 533K、273 水冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析

表 4-2 對應圖 4-11 之 EDS 成分分析

	A	B	C	D
Bi	99.71	5.11	98.1	4.65
Sn	0.29	94.19	1.9	95.35

(unit:wt%)

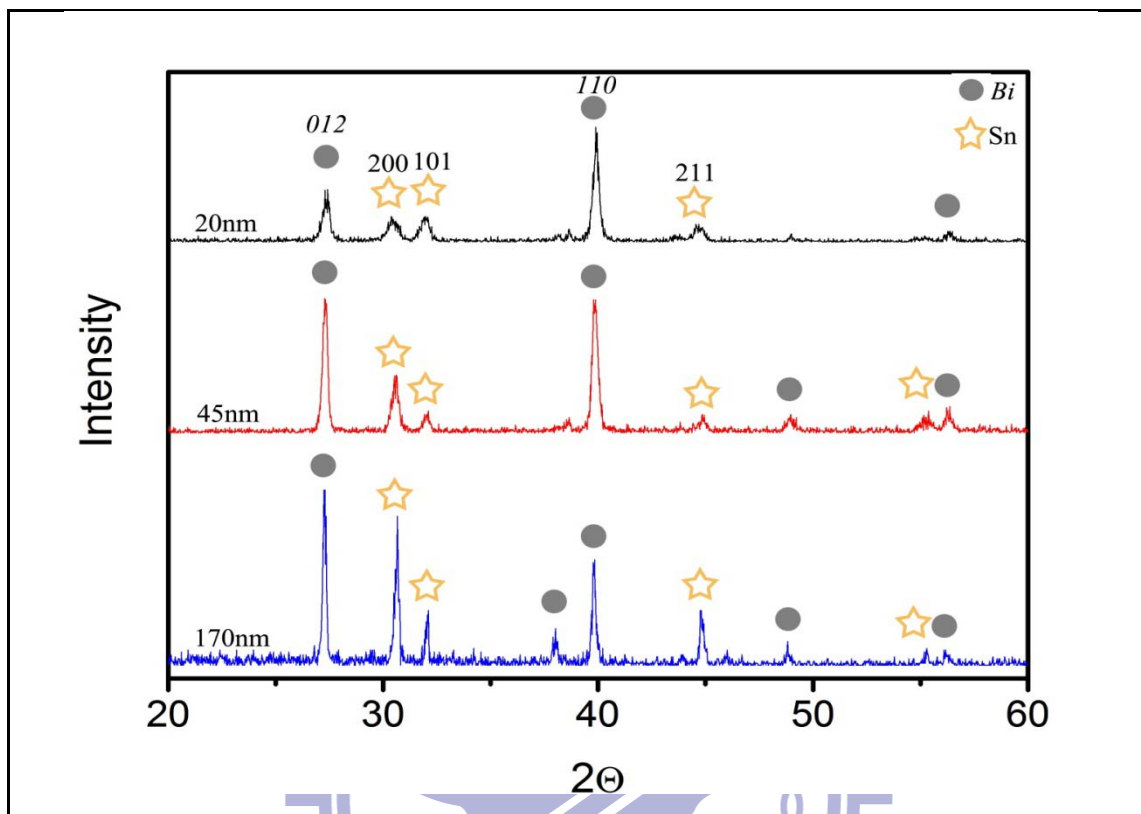


圖 4-13 平均直徑 20、45、170nm 的奈米線之 XRD 光譜

表 4-3 XRD 平面相對強度

		20nm	45nm	170nm	Bulk
Bi	$I_{(012)} / I_{(110)}$	0.46	1.01	1.66	2.43
Sn	$I_{(200)} / I_{(101)}$	0.99	2.56	2.72	3.11

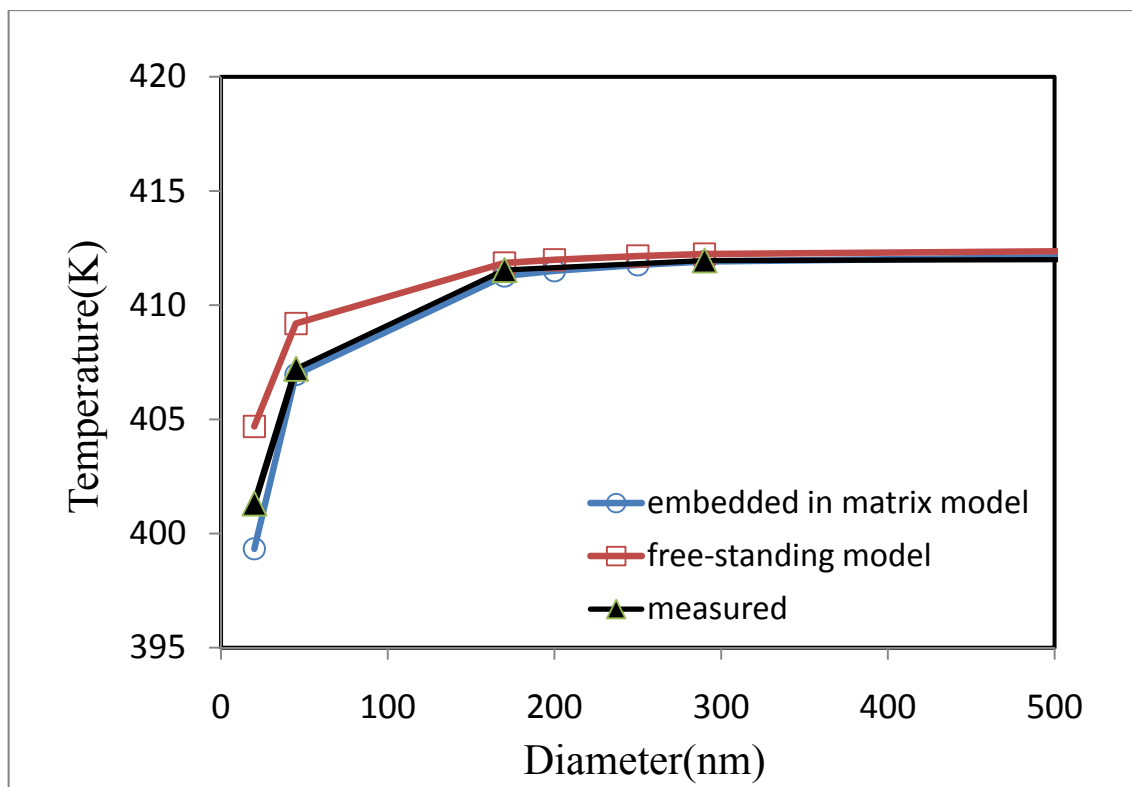


圖 4-14 Bi-43Sn 奈米線之熔點與直徑關係圖

表 4-4 Bi-43Sn 奈米線之理論熔點計算參數

Free-standing model		
$d=0.29\text{nm}$	$T_{mb}=412.8\text{K}$	
Embedded in matrix		
$T_{mb}=412.8\text{K}$	$T_{Mb}=2345\text{K}$	$r_0=0.59\text{nm}$
$h_M=1.008\text{nm}$	$h_m=0.29\text{nm}$	$\alpha=1.5296$

表 4-5 Chen *et al.*^[31] 使用的陽極氧化鋁基板之孔徑與孔洞率

	20nm	80nm	200nm
孔洞率	16.49%	36.41%	40.72%

4-4 製程參數對 Bi-43Sn 奈米線之影響

4-4-1 壓鑄溫度之影響

圖 4-12、4-15、4-16 分別為以壓鑄溫度 533K、593K 與 653K 製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線之 TEM 分析；由結果發現，改變合金注入溫度，對於奈米線的節狀結構並未有改變；經由 SADP 可以發現，其各節仍為單晶；再由 EDS 分析(表 4-2、4-6、4-7)，顯示節的成分仍屬於 Bi-rich 相與 Sn-rich 相交錯之情形；但是，Bi-rich 相中的 Bi 比例與 Sn-rich 相的 Sn 比例隨著壓鑄溫度提高，而有降低的趨勢。(見表 4-8)

理論上，提高金屬液壓鑄溫度、但以相同冷卻方式進行金屬液凝固，形同降低其冷卻速率。當冷卻速率變慢，連帶的凝固速度也會變慢。當凝固的速度變慢，由固相被排出到液相的溶質便有時間，能移動到距離固液相界面較遠的地方；因此，對於相同直徑、不同壓鑄溫度的 Bi-43Sn 奈米線來說，壓鑄溫度較高的 Bi-43Sn 奈米線凝固後，Bi-rich 相中的 Bi 比例與 Sn-rich 相的 Sn 比例較低。

4-4-2 冷卻方式之影響

將溫度為 533K 的 Bi-43Sn 金屬液鑄入 170nm 的陽極氧化鋁基板後，隨即進行 273K、263K 的水冷與 298K 空冷，進行比較；其 TEM 分析分別為圖 4-12、4-17、4-18；而 EDS 分析則列於表 4-2、4-9 與 4-10。TEM 分析結果顯示，奈米線仍為 Bi-rich 相與 Sn-rich 相交錯的節狀結構，各節仍為單晶。由 EDS 結果則發現，Bi-rich 相中的 Bi 比例與 Sn-rich 相的 Sn 比例並未因不同冷卻方式而有差異。

經由計算，273K 水冷、263K 水冷與 298 空冷之溫度梯度(G)分別為 1.3×10^7 K/m， 1.35×10^7 K/m 與 1.18×10^7 K/m，此溫度梯度變化對於本研究中，極高 G/V 值的定方向凝固，影響極小；因此並未對 Bi-43Sn 奈米線之結構與相的成份產生影響。



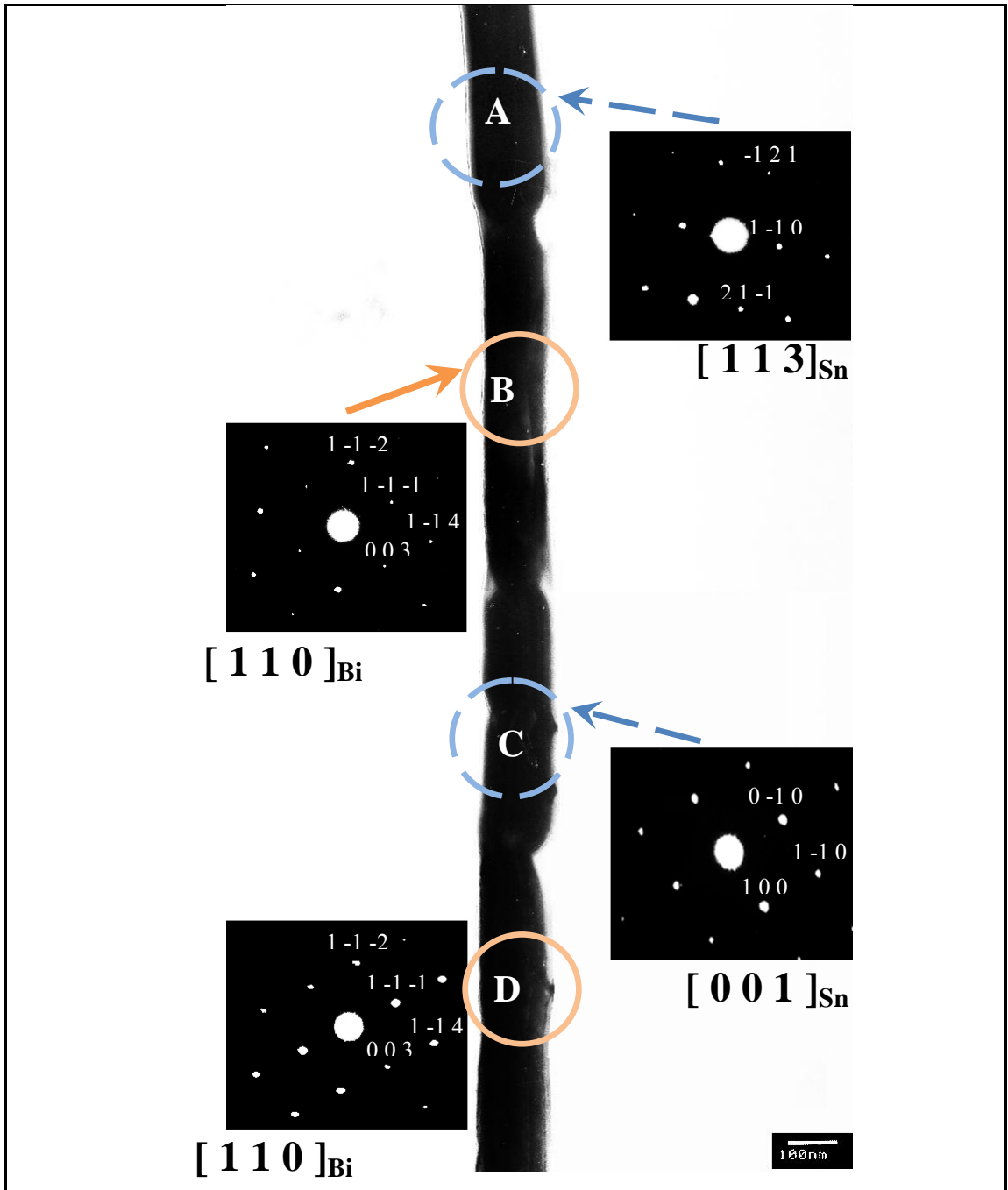


圖 4-15 壓鑄溫度 593K、273K 水冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析

表 4-6 對圖 4-14 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析

	A	B	C	D
Bi	7.12	93.25	5.87	95.69
Sn	92.88	6.75	94.13	4.31

(unit:wt%)

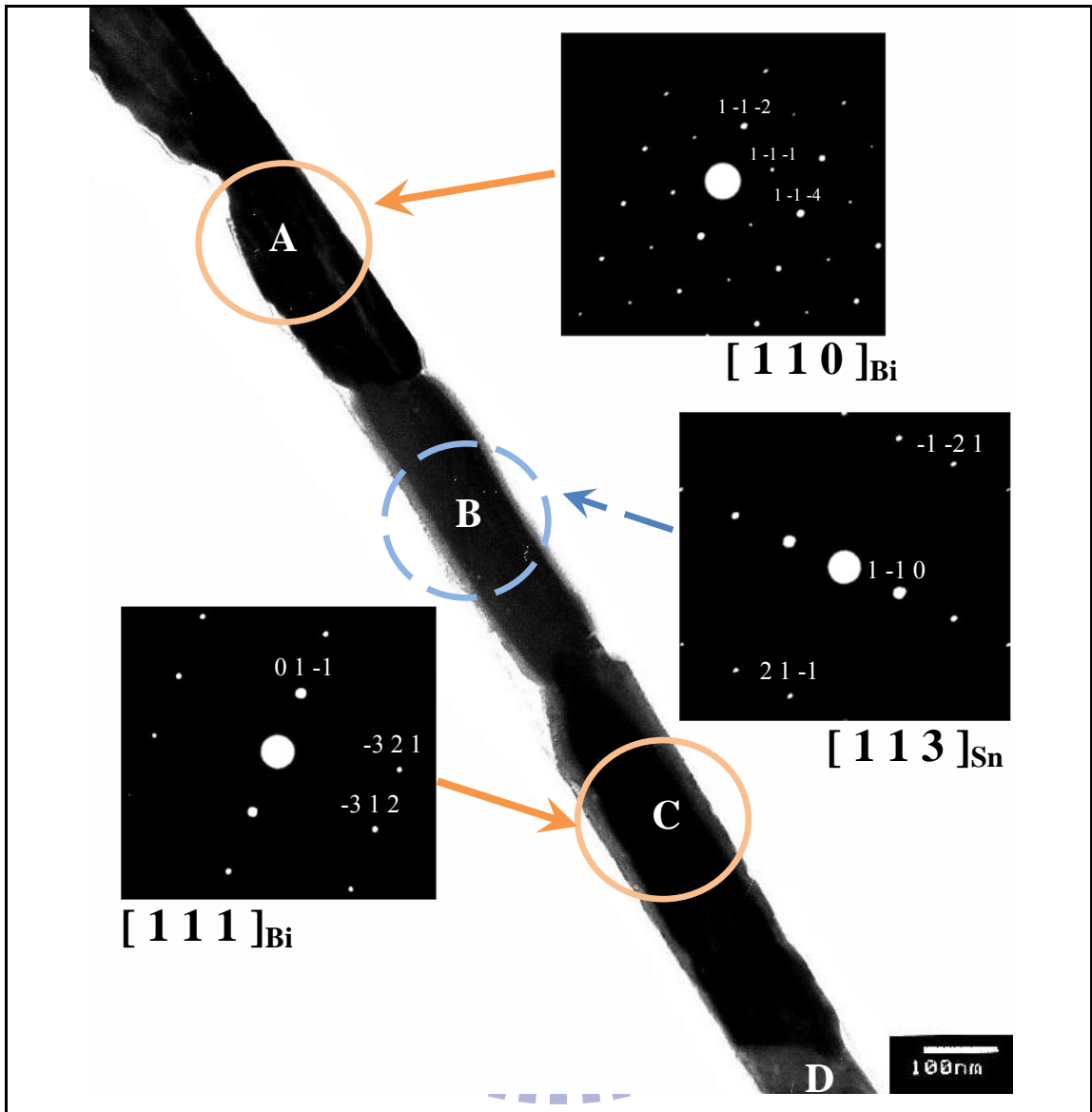


圖 4-16 壓鑄溫度 653K、273K 水冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析

表 4-7 對圖 4-15 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析

	A	B	C	D
Bi	93.74	7.60	90.55	9.96.
Sn	6.26	92.40	9.45	90.04

(unit:wt%)

表 4-8 170nm 水冷 Bi-43Sn 奈米線

不同壓鑄溫度之 Bi-Rich 相與 Sn-Rich 相的平均成分

		533K	593K	653K
Bi-rich	Bi	98.91	94.47	92.15
	Sn	1.09	5.53	7.85
Sn-rich	Bi	5.23	6.49	8.78
	Sn	94.77	93.51	91.22

(unit:wt%)

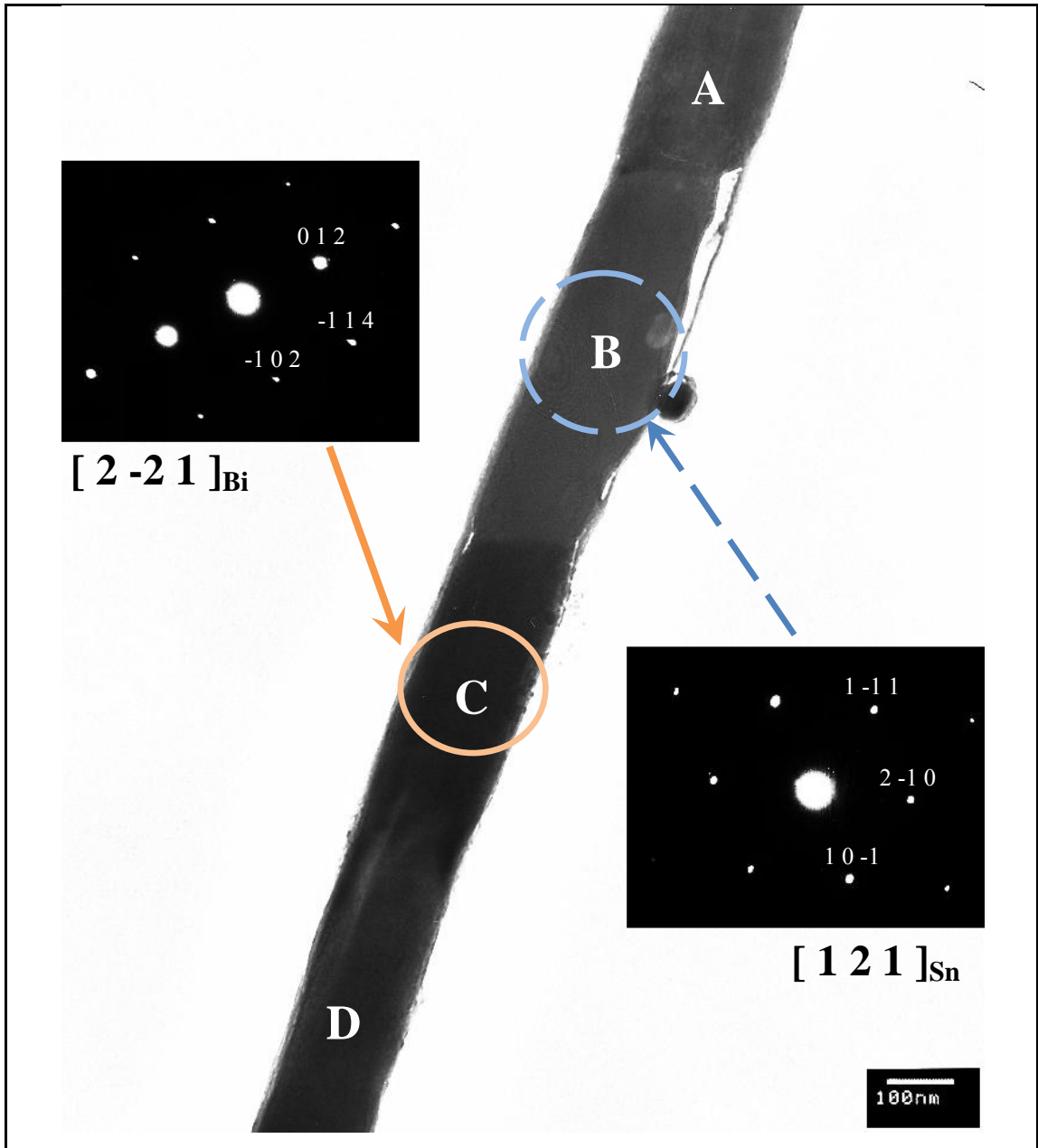


圖 4-17 壓鑄溫度 533K、263K 水冷製備 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析

表 4-9 對圖 4-16 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析

	A	B	C	D
Bi	97.79	4.51	99.51	5.96.
Sn	2.21	95.49	0.49	94.04

(unit:wt%)

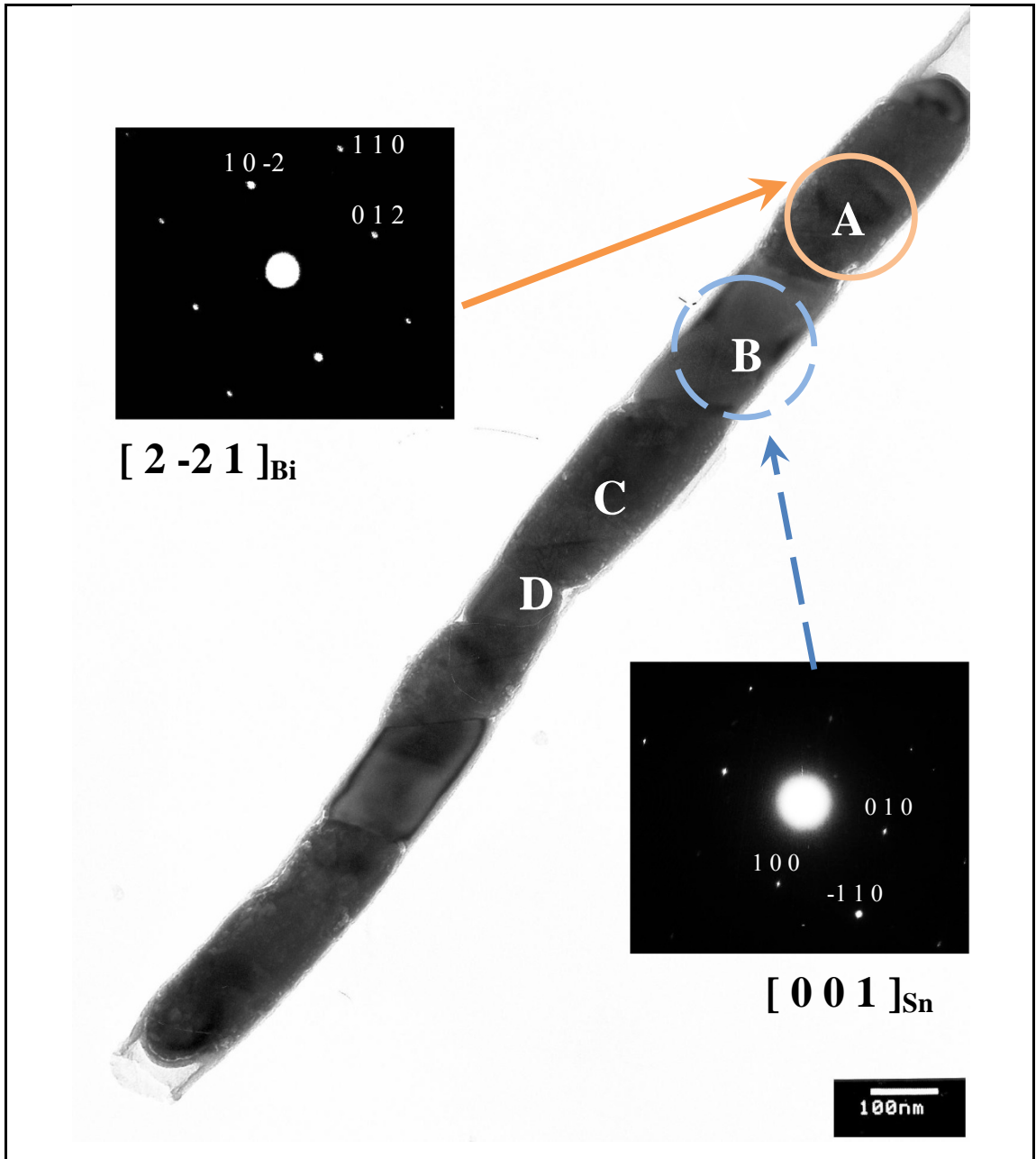


圖 4-18 壓鑄溫度 533K、空冷製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線 TEM 分析

表 4-10 對圖 4-17 (A)-(D)位置 奈米線 EDS 分析

	A	B	C	D
Bi	98.24	5.40	97.86	4.66.
Sn	1.76	94.60	2.14	95.34

(unit:wt%)

4-5 Bi-43Sn 奈米線之凝固機制探討

4-5-1 單晶

由圖 4-11、4-12、4-15~4-18 TEM 分析之 SADP，可以得知本研究製備之 Bi-43Sn 奈米線的節狀結構，各節為單晶結構。本研究中，在 Bi-43Sn 金屬液注入陽極氧化鋁基板之後，使不同條件的各組，迅速讓金屬由下往上進行定方向凝固。

假設本研究中 Bi-43Sn 奈米線之結構與成長速度均一、溫度梯度不變；溫度差約為 300K(以 273K 水冷為例)、奈米線約為 $20\ \mu\text{m}$ 、冷卻時間 20 分鐘；溫度梯度(G)為 $1.5 \times 10^7\ \text{K/m}$ 、成長速率(V)為 $1.67 \times 10^{-8}\ \text{m/s}$ ，估計 G/V 高達 $10^{15}\ \text{K s/m}^2$ 。

根據定方向凝固之理論，溫度梯度(G)與成長速率(V)可控制金屬凝固後的微結構；如果 G/V 值夠高，則可以得到單晶。Chen *et al.*^[31] 研究則指出，其由液壓注入法製備的純金屬奈米線，由於屬於高 G/V 的定方向凝固而為單晶。反觀本研究之奈米線製程，與 Chen *et al.* 同屬於高 G/V 的定方向凝固；因此，本研究之 Bi-43Sn 奈米線各節為單晶結構。

4-5-2 節狀結構

對於共晶奈米粒子的研究中，顯示在數個奈米即會有層狀(lamellar)結構；但是，在本研究中之 Bi-43Sn 奈米線經由改變孔徑、金屬液注入溫度與冷卻方式都呈現節狀結構，而非共晶典型的層狀結構，其原因分兩點探討：

A · 凝固理論、奈米相圖、局部成分不均：

理論上，合金凝固時，熔點高的元素會有較多的機會先晶出。在本研究中，由於 Bi 的熔點(544K)高於 Sn 的熔點(504K)與奈米尺度下共晶點偏移，導致 Bi-43Sn 奈米線凝固時，Bi 的核在降溫時會較多機會先晶出。此外，考慮表面能的二元奈米共晶相圖，由 CALPHAD 方式計算出，共晶點的溫度會下降、成分會往純元素熔點低的一邊偏移；因此在塊材共晶成分的奈米材料，於凝固時，純元素熔點高的相會先晶出。對照 170nm Bi-43Sn 奈米線的背向散射電子影像(BEI)(圖 4-19 (b)) 可以得知，奈米線的底部呈現亮的比例比較高，即底部成分為 Bi-rich 的比例較高。

此外，在鑄入金屬液時，金屬液局部成分分佈，也對於奈米線之成分會有影響；當成分偏移共晶成分時，Bi-rich 或 Sn-rich 的相便有機會先晶出，端看成分偏向哪一方。

B · 定方向凝固與溶質對流抑制：

由包晶系統的定方向凝固之研究得知：固定模板深度，當模板直徑縮小到一臨界值，會因溶質對流被抑制而產生帶狀結構(Band Structure)^[21]。

根據以上兩點，與目前研究的結果，由真空壓鑄法製備的 Bi-43Sn 奈米線，其形成兩相單晶交錯節狀組織是由於在奈米尺度下，高深寬比的基板限制住溶質的對流，以及極高 G/V 值的定方向凝固，導致 Bi-43Sn 共晶合金液在凝固時，大量的 Bi 或 Sn 先成核晶出、使另一個 Sn 或 Bi 成分排入液相中，又因無法對流而隨後晶出；因此最後形成 Bi-rich 相與 Sn-rich 相的單晶交錯所組成的節狀結構奈米線。

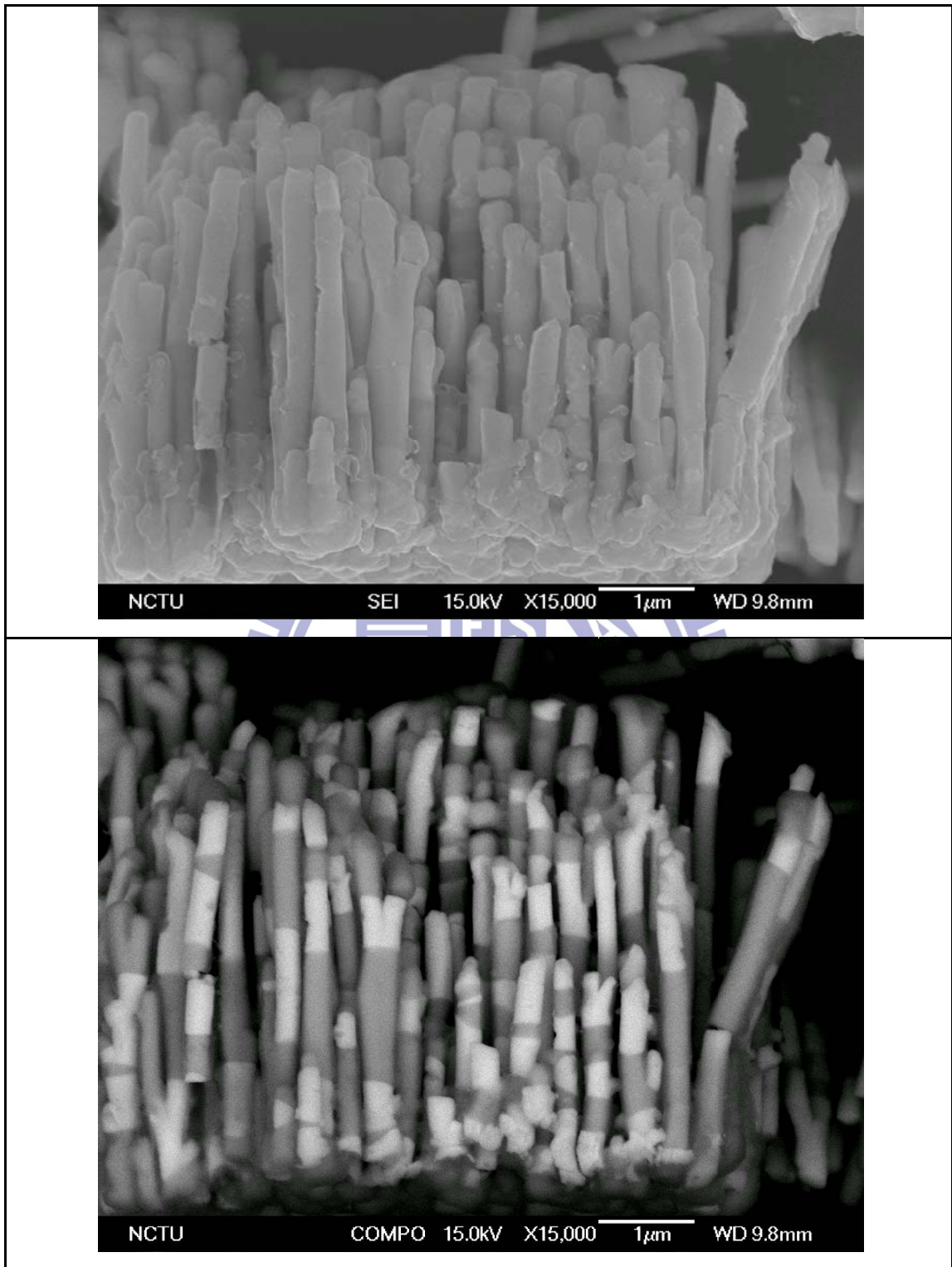


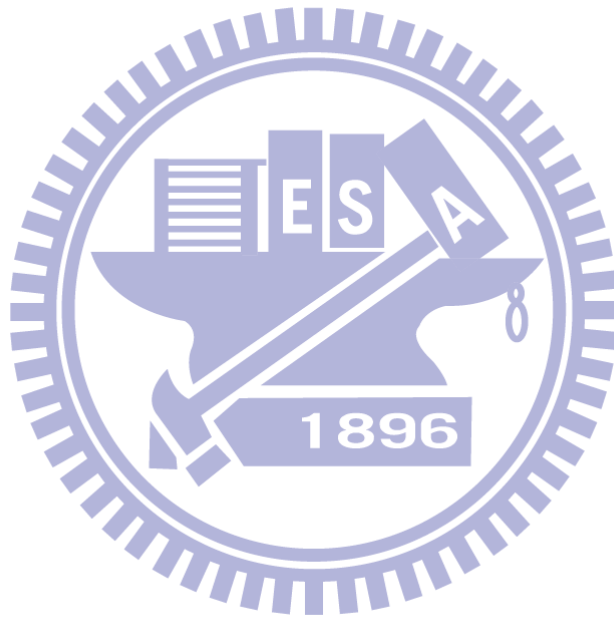
圖 4-19 170nm Bi-43Sn 奈米線之(a)二次電子影像與同一位置之
(b)背向散射電子影像

第五章 結論

本研究使用硫酸、草酸、磷酸製備 20nm、45nm、170nm 之陽極氧化鋁為基板進行真空壓鑄法，鑄入液相之 Bi-43Sn 共晶合金，使之冷卻，得到有節狀結構之奈米線；並藉由改變鑄入溫度與冷卻方式、以對節狀奈米線之凝固機制有進一步了解。

1. 以壓鑄溫度 533K、水冷所製備之 20nm、45nm、170nm Bi-43Sn 奈米線進行 XRD 分析發現，隨不同直徑的奈米線，Bi 與 Sn 的結晶會有不同的優選方向。
2. 以壓鑄溫度 533K、水冷所製備之 20nm、45nm、170nm Bi-43Sn 共晶奈米線進行 DSC 熱分析發現，共晶溫度隨奈米線直徑變小而降低。
3. 由於高 G/V 值定向凝固，因此經由 TEM 分析，各組不同直徑、壓鑄溫度與冷卻方式所製備之 Bi-43Sn 奈米線，均為 Bi-rich 相與 Sn-rich 相的單晶交錯所組成的節狀結構。
4. 經由 TEM 之 EDS 成分分析，以不同壓鑄溫度、以水冷所製備之 170nm Bi-43Sn 奈米線，Bi-rich 相中的 Bi 比例與 Sn-rich 相的 Sn 比例隨壓鑄溫度增加提高。這是由於冷卻速度因為壓鑄溫度增加而降低。顯示出奈米尺度下，Bi-43Sn 奈米線的凝固行為受到基板壓鑄溫度影響。

5. 根據目前研究的結果與凝固理論得知，由於在奈米尺度下，高深寬比的基板限制住溶質的對流，以及極高 G/V 值的定方向凝固，導致 Bi-43Sn 共晶合金液在凝固時，大量的 Bi 或 Sn 先成核晶出、另一個 Sn 或 Bi 成分被排入液相中，但又因無法對流，而隨後晶出；因此最後形成 Bi-rich 相與 Sn-rich 相的單晶交錯所組成的節狀結構奈米線。



參考文獻

1. Yu, C., et al., "*Growth Kinetics of Nickel Crystals in Nanopores.*" Cryst. Growth Des, Vol. 9, p. 3840-3843, 2009.
2. Zhang, G., et al., "*Nanostructures for Thermoelectric Applications: Synthesis, Growth Mechanism, and Property Studies.*" Advanced Materials, Vol. 22, p. 1959-1962, 2010.
3. Law, M., et al., "*Nanowire dye-sensitized solar cells.*" Nature Materials, Vol. 4, p. 455-459, 2005.
4. Elam, J., et al., "*Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition.*" Chem. Mater, Vol. 15, p. 3507-3517, 2003.
5. Kovtyukhova, N., et al., "*Layer-by-layer self-assembly strategy for template synthesis of nanoscale devices.*" Materials Science and Engineering: C, Vol. 19, p. 255-262, 2002.
6. Zhang, Z., J. Ying, and M. Dresselhaus, "*Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process.*" Journal of Materials Research, Vol. 13, p. 1745-1748, 1998.
7. Zhang, Z., et al., "*Processing and characterization of single-crystalline ultrafine bismuth nanowires.*" Chem. Mater, Vol. 11, p. 1659-1665, 1999.
8. Verhoeven, J.D., *Fundamentals of physical metallurgy.* 1975, N.Y.: John Wiley & Sons.
9. Chalmers, B., *Principles of Solidification.* 1982: Robert E. Krieger Publishing Company.
10. Mullins, W. and R. Sekerka, "*Stability of a planar interface during*

- solidification of a dilute binary alloy.*" Journal of Applied Physics, Vol. 35, p. 444, 1964.
11. 楊森 , 黃., 林鑫 , 周堯和, "定向凝固技術的研究進展." 兵器材料科學與工程, Vol. 2, p. 2000.
 12. W. Kurz and D.J. Fisher, *Fundamentals of solidification*. 1992: Switzerland : Trans Tech Publications.
 13. 林昱聖, 陳怡君, and 趙隆山, "束縛與非束縛成長之凝固實驗分析." 鑄造工程學刊, Vol. 143, p. 11-24, 2009.
 14. Jackson, K. and J. Hunt, "*Lamellar and rod eutectic growth.*" AIME MET SOC TRANS, Vol. 236, p. 1129-1142, 1966.
 15. Cadirli, E. and M. Gunduz, "*The dependence of lamellar spacing on growth rate and temperature gradient in the lead-tin eutectic alloy.*" Journal of Materials Processing Technology, Vol. 97, p. 74-81, 2000.
 16. Kaya, H., et al., "*Effect of growth rate and lamellar spacing on microhardness in the directionally solidified Pb-Cd, Sn-Zn and Bi-Cd eutectic alloys.*" Journal of Materials Science, Vol. 39, p. 6571-6576, 2004.
 17. Cadirli, E., H. Kaya, and M. Gunduz, "*Effect of growth rates and temperature gradients on the lamellar spacing and the undercooling in the directionally solidified Pb-Cd eutectic alloy.*" Materials Research Bulletin, Vol. 38, p. 1457-1476, 2003.
 18. Kaya, H., E. Cadirli, and M. Gunduz, "*Eutectic growth of unidirectionally solidified bismuth-cadmium alloy.*" Journal of Materials Processing Technology, Vol. 183, p. 310-320, 2007.
 19. Boettinger, W., "*The structure of directionally solidified two-phase Sn-Cd peritectic alloys.*" Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 5, p. 2023-2031, 1974.
 20. Trivedi, R., "*Theory of layered-structure formation in peritectic*

- systems.*" Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, Vol. 26, p. 1583-1590, 1995.
21. Park, J.S. and R. Trivedi, "*Convection-induced novel oscillating microstructure formation in peritectic systems.*" Journal of Crystal Growth, Vol. 187, p. 511-515, 1998.
 22. Trivedi, R. and J.S. Park, "*Dynamics of microstructure formation in the two-phase region of peritectic systems.*" Journal of Crystal Growth, Vol. 235, p. 572-588, 2002.
 23. *SGTE alloy database.* 2004; Available from: http://www.crcr.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm.
 24. Johnson, E., et al., "*Nanoscale lead-tin inclusions in aluminium.*" Journal of Electron Microscopy, Vol. 51, p. S201, 2002.
 25. Hagege, S., "*Morphology, structure and thermal behaviour of small eutectic Pb-Cd inclusions in aluminium.*" Philosophical Magazine Letters, Vol. 74, p. 259-266, 1996.
 26. Lee, J.G. and H. Mori, "*In-situ observation of alloy phase formation in nanometre-sized particles in the Sn-Bi system.*" Philosophical Magazine, Vol. 84, p. 2675-2686, 2004.
 27. Masuda, H., "*Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step.*" Science, Vol. 268, p. 1466-1466, 1995.
 28. Zhang, Z.B., et al., "*Processing and characterization of single-crystalline ultrafine bismuth nanowires.*" Chemistry of Materials, Vol. 11, p. 1659-1665, 1999.
 29. Chen, C.C., et al., "*Fabrication of single-crystal tin nanowires by hydraulic pressure injection.*" Nanotechnology, Vol. 17, p. 367-374, 2006.
 30. Bisrat, Y., et al., "*Highly ordered uniform single-crystal Bi*

- nanowires: fabrication and characterization.*" Nanotechnology, Vol. 18, p. 2007.
31. Chen, J.H., et al., "*Microstructure and properties of Pb nanowires fabricated by casting.*" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, p. 4815-4819, 2008.
 32. Qi, W., "*Size effect on melting temperature of nanosolids.*" Physica B: Condensed Matter, Vol. 368, p. 46-50, 2005.
 33. Zhang, Z., J. Li, and Q. Jiang, "*Modelling for size-dependent and dimension-dependent melting of nanocrystals.*" Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 33, p. 2653, 2000.
 34. Zhang, Z., M. Zhao, and Q. Jiang, "*Melting temperatures of semiconductor nanocrystals in the mesoscopic size range.*" Semiconductor Science and Technology, Vol. 16, p. L33-L35, 2001.
 35. Jiang, Q., S. Zhang, and M. Zhao, "*Size-dependent melting point of noble metals.*" Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, p. 225-227, 2003.
 36. Zhao, M. and Q. Jiang, "*Melting and surface melting of low-dimensional In crystals.*" Solid State Communications, Vol. 130, p. 37-39, 2004.
 37. Wang, X.W., et al., "*Size-dependent melting behavior of Zn nanowire arrays.*" Applied Physics Letters, Vol. 88, p. 2006.
 38. Tanaka, T. and S. Hara, "*Thermodynamic evaluation of binary phase diagrams of small particle systems.*" Zeitschrift Fur Metallkunde, Vol. 92, p. 467-472, 2001.
 39. Hajra, J. and S. Acharya, "*Thermodynamics and phase equilibria involving nano phases in the Cu-Ag system.*" Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 4, p. 899-906, 2004.
 40. Lee, J., et al., "*Phase diagrams of nanometer-sized particles in*

- binary systems.*" Jom, Vol. 57, p. 56-59, 2005.
41. Park, J. and J. Lee, "*Phase diagram reassessment of Ag-Au system including size effect.*" Calphad, Vol. 32, p. 135-141, 2008.
 42. Lee, J., J. Park, and T. Tanaka, "*Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model.*" Calphad, Vol. 33, p. 377-381, 2009.
 43. Lee, B.-J., C.-S. OH, and J.-H. Shim, "*Thermodynamics Assessments of the Sn-In and Sn-Bi System.*" Journal of Electronic Materials, Vol. 25, p. 983-991, 1996.
 44. Moser, Z., W. Gasior, and J. Pstrus, "*Surface tension measurements of the Bi-Sn and Sn-Bi-Ag liquid alloys.*" Journal of Electronic Materials, Vol. 30, p. 1104-1111, 2001.
 45. Gasior, W., et al., "*Surface tension and thermodynamic properties of liquid Ag-Bi solutions.*" Journal of Phase Equilibria, Vol. 24, p. 40-49, 2003.
 46. Kattner, U., *Bi-Sn System*, N.I.o.S.a.T. Metallurgy Division, Editor. 2003.