

離心法製作鉛-鈹合金奈米線之研究

研究生:郭金國

指導教授:朝春光 博士

國立交通大學

材料科學與工程研究所

摘 要

利用離心法製作鉛-鈹合金奈米線，其合金成份分別為 80wt.% Pb-20wt.% Bi、70wt.% Pb-30wt.% Bi 與 45wt.% Pb-55wt.% Bi 等三成份，其相組成分別為 Pb+Pb₇Bi₃、Pb₇Bi₃、與 Bi+Pb₇Bi₃，各成份按重量比經真空熔煉後可得合金塊材，塊材之合金成份分別經過 OM、SEM、XRD、與 DSC 的鑑定，其結果顯示本技術可準確控制合金塊材之成份使其落於化學計量上。利用此塊材合金經離心鑄造法於鋁陽極氧化鋁(AAO)奈米模板後，可得準確成份之鉛-鈹合金奈米線。經 TEM 觀察成份為 80Pb-20Bi 的奈米線，其顯微組織為均勻的鉛-鈹混合相；成份為 45Pb-55Bi 的共晶奈米線，於 AAO 模壁處易出現層狀組織，而於靠近管中心處則為均勻的鉛-鈹混合相；而成份為 70Pb-30Bi 的奈米線，其顯微組織為單晶結構之 Pb₇Bi₃ 奈米線。

A Study on Fabrication of Lead-Bismuth Alloy Nanowires Using Centrifugal Technique

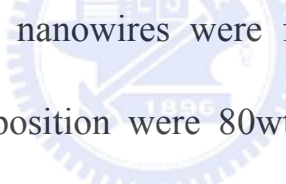
Student:Chin-Guo Kuo

Advisor:Chuen-Guang Chao

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract



Lead-bismuth alloys nanowires were fabricated using centrifugal process. The alloys composition were 80wt.% Pb-20wt.% Bi, 70wt.% Pb-30wt.% Bi, and 45wt.% Pb-55wt.% Bi with Pb+Pb₇Bi₃, Pb₇Bi₃, and Bi+Pb₇Bi₃ phases. The bulks Pb-Bi alloy were obtained through vacuum smelting process with a specific Pb-Bi ratio in a vacuum tube. The raw material of Pb-Bi alloys whose compositions were corrected in the stoichiometry quality checking by OM, SEM, XRD, and DSC equipments. Then AAO template with molten Pb-Bi were sealed in a titanium vacuum tube. When centrifugal forces were applied into the titanium tube, the nanowire was formed. The nanowire microstructures were detected by

TEM. That the nanowire with 80Pb-20Bi composition had homogenous Pb and Bi mixed phase; composition with 45Pb-55Bi nanowire had Pb-Bi laminar structure near AAO wall position and homogenous Pb-Bi mixed phase on the AAO center position; composition with 70Pb-30Bi nanowire had single crystalline Pb_7Bi_3 phase.



誌 謝

本論文承蒙指導教授朝春光博士的悉心指導，方能順利完成，謹此向老師致上最深的謝意與最高的敬意；朝老師不但是經師，更是人師。在這幾年的學習過程中，不論是修課方面或是實驗室舉行的定期meeting，都讓我個人在研究學識或做人處事方面有所成長。朝老師在平日忙碌的研究生活中，仍不忘隨時給我最大的關心與最多的支持、指導，讓我在歷經一年半的實驗嘗試階段之後，依然愈挫愈勇，能擁有足夠的信心與能量重新出發，至今才得以將實驗成果完整地呈現，這份感謝我會永遠留在心中。

實驗室的學長們與學弟妹們所給我的支持亦功不可沒，雖然未能如同全職學生與你們朝夕相處，但依然在固定時間的碰面及交談中，都能得到你們的高度關懷與協助，真是謝謝你們。感謝學弟兆鼎一通關鍵性的電話，彷彿一語驚醒夢中人，讓我燃起心中的火及動力，加速完成相關的資料；在此還要特別感謝已經畢業的仁君學長在實驗設備方面的建議以及理論知識的意見；蒼萱與建仲一直是我從事實驗研究的好夥伴，為了更精細觀察實驗的結果，歷經無數次的焚膏繼晷，還有每每在熔煉爐旁的「午餐的約會」，雖然過程辛苦卻是讓我永生難忘的回憶，這份情感就這樣點點滴滴的累積……。

感謝現任中央研究院物理所所長吳茂昆院士在實驗研究上提供寶貴的意見，以及在實驗設備方面的全力支援；院內博士後研究人員徐永源、顏得宗博士在超導量測方面的協助；還有工研院博士後研究員羅聖全博士在奈米線量測方面的協助，在此一併致謝。

此外，還要感謝學生陳李瑋在這段時間的全心協助與支援，隨傳隨到、貼心負責，在實驗室的規劃整理過程中，從無到有，繁忙而辛苦，但終究讓實驗室逐漸穩定了下來。

最後，感謝家人對我的默默支持、關心與包容，麗美在這段期間留職停薪全心照顧家庭，兩個可愛的小寶貝律垂與景儀也知道爸爸為了實驗又要晚歸，也就乖巧地聽媽媽的話……，這讓我全然沒有後顧之憂地去完成實驗研究，以及全力投入研究，這份來自家庭的溫馨與甜蜜，就是我最大的精神支柱，也讓我更學會珍惜這份平凡卻珍貴的幸福。


目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌 謝.....	IV
目 錄.....	V
表 目 錄.....	XI
圖 目 錄.....	XII
第一章 前 言.....	1
第二章 文獻探討.....	4
2-1 奈米科技.....	4
2-1-1 奈米科技簡介.....	4

2-1-2 奈米科技應用.....	7
2-2 奈米材料之特性與應用.....	10
2-2-1 奈米材料簡介.....	10
2-2-2 奈米材料之特性.....	12
2-2-3 奈米材料之應用.....	14
2-3 陽極處理氧化鋁膜.....	16
2-3-1 陽極處理的簡介.....	16
2-3-2 陽極處理的應用.....	17
2-3-3 陽極處理之工作流程.....	19
2-3-4 電解液與陽極膜的特性.....	19
2-3-5 陽極氧化鋁膜板.....	21
2-4 奈米線材.....	26

2-4-1 奈米線材之簡介.....	26
2-4-2 鉛-鈹二元相平衡圖.....	26
2-4-3 奈米線材之製作方法.....	28
2-4-4 奈米線材之應用.....	29
2-5 離心鑄造法.....	31
2-5-1 離心鑄造法簡介.....	31
2-5-2 離心鑄造法之特性.....	32
2-6 離心法製作奈米材料線.....	34
2-6-1 離心法製作奈米材料簡介.....	34
2-6-2 奈米線製作方法比較.....	35
2-6-3 離心法製作奈米線之優點.....	37

2-7 超導體理論與材料特性.....	37
2-7-1 超導體理論簡介.....	37
2-7-2 超導材料的特性.....	39
2-7-3 超導材料.....	40
2-7-4 超導材料的應用.....	41
第三章 實驗方法.....	44
3-1 氧化鋁奈米模板之製作.....	44
3-2 鉛-鈹合金之熔煉.....	46
3-3 利用離心法製作鉛-鈹合金奈米線.....	47
3-4 鉛-鈹合金奈米線量測.....	48
3-4-1 能量分散 X 光光譜儀分析.....	48

3-4-2 X-ray 繞射分析儀分析.....	48
3-4-3 掃描式電子顯微鏡分析.....	50
3-4-4 原子力顯微鏡分析.....	51
3-4-5 穿透式電子顯微鏡分析.....	52
3-4-6 超導特性量測.....	54
	
第四章 結果與討論.....	56
4-1 奈米模板成型.....	56
4-2 鉛-鈹合金之熔煉.....	60
4-3 奈米線之成型機構.....	63
4-4 奈米線之成份分析.....	71
4-5 鉛-鈹合金奈米線之顯微組織.....	82

4-6 鉛-鈹共晶奈米線之超導特性量測.....	96
第五章 結論.....	99
第六章 參考文獻.....	102



表 目 錄

表 2-1 奈米晶表面原子數與表面能量估計.....	5
表 2-2 奈米材料相關分類.....	11
表 2-3 鋁置於水溶液之各反應式與平衡電位.....	25
表 2-4 超導材料未來有幾個應用原則.....	43
表 4-1 奈米線之 DSC & XRD 成份分析.....	78



圖 目 錄

圖 2-1 各種材料尺寸示意圖.....	10
圖 2-2 鋁陽極處理膜之結構圖(a)緻密型(b)多孔型.....	23
圖 2-3 鋁之波貝(Pourbaix)圖.....	25
圖 2-4 鉛-鈹二元相平衡圖.....	27
圖 3-1 電解拋光與陽極處理所使用的設備及模具.....	45
圖 3-2 離心法製作鉛-鈹合金奈米線實驗裝置.....	47
圖 3-3 X-ray 繞射分析儀.....	49
圖 3-4 掃描式電子顯微鏡.....	50
圖 3-5 原子力顯微鏡.....	51
圖 3-6 穿透式電子顯微鏡.....	53

圖 3-7 超導量子干涉儀.....	55
圖 4-1 鋁陽極處理膜之 SEM&AFM 顯微影像圖.....	57
圖 4-2 (a)將 AAO 移除後殘留於鋁基材上之六角型印花	
(b)二次陽極處理後之 AAO 為圓孔狀.....	58
圖 4-3 AAO 下端與上端之幾何形狀示意圖	
(a) AAO 初期以六角形之孔洞形成	
(b)隨時間的增加漸轉為圓形孔洞.....	59
圖 4-4 Pb- Bi 之光學顯微組織	
(a)45%Pb-55%Bi,(b)80%Pb-20%Bi,(c)70%Pb-30%Bi.....	61
圖 4-5 Pb- Bi 共晶經爐冷熱處理後織金相顯微組.....	62
圖 4-6 一旋轉半徑為 2cm 的離心機之角頻率-力量曲線.....	64
圖 4-7 鉛-鈹共晶液體填入不同孔徑 AAO 之臨界離心力.....	66
圖 4-8 外加離心力 19.7N (3,000 rpm)小於臨界外離心力時，	

合金僅形成一層薄膜覆蓋於 AAO 表面.....	68
圖 4-9 當外加離心力 140.3N (8,000rpm)鉛-鈹合金	
可形成奈米球於 AAO 表面.....	68
圖 4-10 外加離心力為 633.9N (17,000 rpm) , 則鉛-鈹合金可進入AAO	
內形成奈米線.....	69
圖 4-11 經淬火脫模後, 奈米線於AAO中之填充率達 99%以上.....	70
圖 4-12 鉛-鈹共晶奈米線經XRD鑑定為Bi 與 Pb_7Bi_3 兩相組成....	72
圖 4-13 鉛-鈹共晶奈米線之TEM影像,	
顯示由Bi 與 Pb_7Bi_3 等軸顆粒組成.....	72
圖 4-14 由TEM影像之EDS結果顯示	
鉛-鈹共晶奈米線為Bi 與 Pb_7Bi_3 兩相組成.....	73
圖 4-15 45 wt.% Pb-55 wt. % Bi XRD圖(bulk).....	75
圖 4-16 45 wt.% Pb-55 wt. % Bi DSC圖(bulk).....	75

圖 4-17	70 wt.% Pb-30 wt. % Bi XRD圖(bulk).....	76
圖 4-18	70 wt.% Pb-30 wt. % Bi DSC圖(bulk).....	76
圖 4-19	80 wt.% Pb-20 wt. % Bi XRD圖(bulk).....	77
圖 4-20	80 wt.% Pb-20 wt. % Bi DSC圖(bulk).....	77
圖 4-21	45 wt.% Pb-55 wt. % Bi XRD圖 (wire)	79
圖 4-22	45 wt.% Pb-55 wt. % Bi DSC圖 (wire)	79
圖 4-23	70 wt.% Pb-30 wt. % Bi XRD圖 (wire)	80
圖 4-24	70 wt.% Pb-30 wt. % Bi DSC圖 (wire)	80
圖 4-25	80 wt.% Pb-20 wt. % Bi XRD圖 (wire)	81
圖 4-26	80 wt.% Pb-20 wt. % Bi DSC圖 (wire)	81
圖 4-27	45% Pb – 55% Bi 奈米線之TEM明視野圖.....	83
圖 4-28	45% Pb – 55% Bi 奈米線之TEM與繞射點圖.....	84
圖 4-29	45% Pb – 55% Bi 奈米線之TEM影像：	

(a)明視野(b)暗視野,白色為Pb,黑色為Bi.....	87
圖 4-30 45% Pb – 55% Bi 奈米線之 TEM 與 EDS 圖.....	88
圖 4-31 70% Pb – 30% Bi 奈米線之 TEM 明視野圖.....	89
圖 4-32 70% Pb – 30% Bi 奈米線之 TEM 與 EDS 圖.....	90
圖 4-33 80% Pb – 20% Bi 奈米線之 TEM 明視野圖.....	91
圖 4-34 80% Pb – 20% Bi 奈米線之 TEM 與 EDS 圖.....	92
圖 4-35 (a)Pb ₇ Bi ₃ 相奈米線之 TEM 顯微影像, 與(b)Pb, (c)Bi 之 mapping 圖.....	93
圖 4-36 (a)Pb ₇ Bi ₃ 奈米線之模壁易形成 Bi 成核區, (b) Pb ₇ Bi ₃ 相中之 Bi 暗視野影像.....	94
圖 4-37 單晶 Pb ₇ Bi ₃ 奈米線之(a)TEM 影像, (b)晶格影像,(c)繞射影像.....	95
圖 4-38 Pb-Bi 共晶奈米線在不同溫度下之磁導特性,	

超導溫度約為 8.6 K.....97

圖 4-39 Pb-Bi 共晶奈米線的 (a)平行方向與

(b)垂直方向的磁化曲線.....98

