

# 第一章 前言

奈米技術之研發與發展，目前正觸及各學術、研發、與產業界，學術與研發機構將逐一地將奈米世界的神秘面紗揭露。而產業界則是追求奈米產品於製造過程中，品質之穩定性，與生產週期之縮短性。因此，利用現有之產業技術結合奈米觀念，生產奈米產品，最為業界所接受。目前半導體技術，可達次微米( $0.1\mu\text{m}$ )之精度，與奈米尺度接近，而文獻上有超過九成以上的奈米製程，均以半導體製程為基礎再延伸。然而，利用半導體製程製作奈米產品，所需考量的問題：如成本高，製程條件嚴苛，機台設備昂貴及環境污染高等問題，均需列入考慮。

本文中將提出以結合傳統之鑄造製程，來達到製作一維合金奈米線之技術，並且突顯出該技術所能解決半導體製程所遇到的瓶頸；傳統之鑄造技術所得之最佳精度雖僅為次毫米(0.1 毫米)，然而，其優點為：製程簡便、且產量大及成本較低等等。故本文中將探討如何結合真空熔煉、離心鑄造與奈米觀念，利用傳統之產業技術，製作新穎的合金奈米線材，使傳統產業技術能與奈米產品製程

結合，並為傳統鑄造產業創造一個新的契機。目前已知合成金屬奈米線的方法有：陽極氧化鋁模板、階梯沉積及液相成核法,前者即是利用天然或人工合成的奈米孔隙材料以搭配各種金屬沉積技術來進行合成。奈米材料的成長機制卻有相當多的說法,如 VLS(Vapor-liquid-solid，氣相-液相-固相) 的成長機制、SLS(Solid-liquid-solid 固相-液相-固相) 機制、低溫 VLS 機制與 VS 機制等。產業界對於奈米材料與產品之製造，所追求的無非是降低成本與製程，因此以傳統產業技術結合奈米技術製造出奈米產品，乃為產業界所樂見之事。例如，結合傳統之鑄造技術與新穎之奈米觀念，製作一維之合金奈米線，應有助於降低製造奈米產品之成本。鑄造就是將熔融的金屬液體鑄入預先做好的鑄模內，待金屬液凝固後取出，除去澆冒口等，即獲得所需的鑄件(casting)。鑄造的基本原理雖然很簡單，但是鑄造的內容與範圍卻是非常的複雜與廣泛，如砂模鑄造法、精密鑄造法、真空鑄造法、連續鑄造法、離心鑄造法及壓鑄法等。

離心鑄造的構想，起源於 1809 年英國工程師 Anthony Echartd 利用鑄模旋轉產生離心力場，將液態金屬注入鑄模內，使金屬液產

生離心力，藉著模具旋轉的離心力，使金屬液充填入模穴，待凝固成型即成為鑄胚。由於離心力之作用，所得鑄胚材質緻密，機械性能較為優異，適合銅合金齒（渦）輪、軸承、襯套等鑄件之應用。由於離心鑄造時，液態金屬是在離心力作用下澆注及凝固，因此其鑄件具有：合金的結晶密度高、鑄件不偏心、減少加工量、材質均勻、耐壓性高等特性。

利用離心法製作各種不同材料之奈米球、奈米線及元件，可準確控制任何成分之奈米球、奈米線及元件並使其成分落於化學計量上。首先，調配各種所需合金材料，置於真空環境中，加熱所需合金至熔點以上之溫度，充分混合並等待冷卻後，即可得所需成份之合金。再將熔融之各種材料與奈米模板同時置於具保溫效果的管材中，並施以真空封管，管材中之真空度則利用機械與渦輪幫浦控制，使之處於高真空環境下，再將內裝有各種不同材料與陽極氧化鋁模板之真空管材加熱至各種材料之熔點以上的溫度，並置於離心機上。各種奈米球、奈米線及元件於陽極氧化鋁模板上的形成則視離心力之大小而定；當離心力小易形成奈米球，然而，當離心力大時，則熔融之材料進入奈米洞內，凝固後形成奈米線及元件。

## 第二章 文獻探討

### 2-1 奈米科技

#### 2-1-1 奈米科技簡介

所謂奈米科技，簡單而言，就是藉由操弄單個原子，以製造出特殊分子或結構之新物質的技術<sup>[1-2]</sup>。

奈米科學並不描述一種實際應用，而是對奈米世界特性的科學研究。Nano，表示「十億分之一」(一米的十億分之一是奈米技術領域的測量單位)，一個原子小於一奈米，但是一個分子可以大於這個量度，在奈米技術中，100 奈米的尺寸是重要的，因為在這個範圍內，尤其是由於量子物理學定律，可以觀察到新物性。

奈米科技，是 1990 年才逐漸為人所知的科技領域。然而十年的時間，全世界先進國家無不全力發展奈米科技、研發奈米材料，將這項科技定位為國家發展計畫；奈米科技，是二十一世紀的經濟新希望，也將是改變產業結構、生活方式的第四次工業革命。它也是在全球經濟不景氣之下，還加緊投資數百億美元研發的顛覆性技

術。有人推測：奈米科技對人的影響，將遠超過半導體和資訊科技的影響。在這個刻度之下的元件，它的物理性質與化學性質已不同於巨觀時的現象（量子效應明顯），透過這些改變，電子與資訊工業可以發展出體積更小、更節約能源的材料與元件，這對資源有限的地球而言，將是永續發展的革命性科技<sup>[3]</sup>。

一般定義晶粒或顆粒直徑小於 100nm 的粒子稱為奈米晶，當粒子的體積減小時，其表面原子所占全體原子的比例將快速增加，而表面能量占全體總能量的比例也快速增加，如表 2-1 所示。

表 2-1 奈米晶表面原子數與表面能量估計

| 粒徑(nm) | 原子數   | 表面原子 | 表面能量<br>(erg/mol)     | 表面能量／總能量 |
|--------|-------|------|-----------------------|----------|
| 10     | 30000 | 20%  | $4.08 \times 10^{11}$ | 7.6%     |
| 5      | 4000  | 40%  | $8.16 \times 10^{11}$ | 14.3%    |
| 2      | 250   | 80%  | $2.04 \times 10^{12}$ | 35.3%    |
| 1      | 30    | 99%  | $9.23 \times 10^{12}$ | 82.2%    |

由於奈米晶表面積很大，故其表面未飽和鍵結數也很多，使得奈米晶具有極高的表面活性，造成物理性質、化學性質或機械性質等均有很大的改變。

1991年，日本 NEC 的 Iijima<sup>[4]</sup> 已經發現了一種新材料只有頭髮五萬分之一寬的「奈米碳管」，這種「終極纖維」比鋼鐵還要堅韌百倍，但是重量卻只有鐵的六分之一，而且還可以充作半導體，因此一旦能大量製造，這種神奇纖維的用途不勝枚舉。例如，美國太空總署就很有興趣研究如何將這種新材料應用在飛行器和太空衣的設計上。但是更令人矚目的應用還是在於：如何製造出體積更小、威力更強的下一代電腦。關於奈米技術的一些極限：物質是在它的最基本水平上被操作，即原子。

奈米技術是一個合乎邏輯的步驟，在人類的發展進程中是不可避免的。它不僅僅是狹隘的技術領域的進步，如果我們能駕馭並利用奈米技術的潛力，它象徵著一個新的「時代」的誕生<sup>[5-8]</sup>。

## 2-1-2 奈米科技應用<sup>[9-16]</sup>：

奈米材料為近來科學家與工業界發展新材料與提升產品特性所竭力鑽研之課題。並且已成為化學、化工及材料界之主要研究對象。它的影響有多深遠呢？從日常生活中使用的通訊電子產品愈來愈輕、薄、短、小，即可了解其應用方向；其它如化纖或紡織品中加入奈米材料可用來抗靜電或具抗菌特性；使用添加奈米材料之塗料可提升其耐候性與防污特性及抗菌性等；廢水處理則可用奈米微粒之陶瓷產品進行處理至極為潔淨之程度<sup>[17-19]</sup>。奈米科技一般常見的應用如下<sup>[20-22]</sup>：

- 一、光電技術：全新的奈米電子學，可研發更小更快更冷的單電子電晶體、單電子儲存器、單電子開關、奈米晶片等，製成奈米電腦或量子電腦。
- 二、醫學醫藥：植入物將採用高性能且能自我修復的生物相容性漸變材料；醫用微型機器人可進入人體進行微型手術、清除血管壁上的脂肪、直接攻擊癌症或腫瘤細胞等，更可在人體內長期駐守進行診療任務、監控體內生化狀況，利用血糖和血氧作為

能量來源等。

三、農業科技：在農田上空與地上大量散布微型機器人，用來監控水文而自動控制灌溉系統、直接咬死蟲害、除草施肥等。

四、航太科技：質輕、高強度、熱穩定的新型航太奈米材料；添加奈米顆粒增加火箭燃料的燃燒效率；利用微型機器人檢查修復太空船遮熱罩、幫飛機機翼除冰，或部屬在地球上，進入人類無法到達的區域觀察環境等。

五、能源科技：利用奈米碳管貯存氫氣做成高效能燃料電池；高效能低成本的新型太陽能電池；更節約能量的照明技術；更堅固質輕且輸送效率高的新型能源輸送裝置；以及各種電能與化學能的高效率新型能源貯存裝置等。

六、軍事科技：隱形戰機表面的吸波匿蹤材料、高性能且多功能的奈米材質軍服、0.1~10 公斤的奈米衛星、微小隱密具生存能力的奈米導彈、可攜帶各種測量儀器的奈米偵察機、比螞蟻小卻破壞力驚人的軍用奈米機器人、形如小草或砂粒的超微型電子偵測儀器做成的軍用奈米感測器、隨風飄浮在空氣中而散布到敵方上空的奈米探測器、幾個分子大小的奈米炸彈、奈米基



因武器等。

- 七、民生應用：具有良好防紫外線功能的防曬油和化妝品；具有持久防電磁輻射功能、防靜電現象、可保暖同時具有抑菌與殺菌功能、完全防水防油污等功能的超級衣料；低熔點、易施工、穩定耐用的奈米防鏽塗料；由新型感應器組成的監視系統；具有自淨功能的玻璃、陶瓷和磁磚；利用微型機器人清潔維修建築物本體或家電用品內部電路，或夜間巡邏商店等。由數萬億個奈米機器人所組成的隱形生產線，可協力完成汽車組裝、環境清污、清理居家環境等。
- 八、其他奈米微小量測技術：能高靈敏量測的氣體或溫濕度或氣壓的奈米感測器；能探測分子等級的化學反應聲響的奈米麥克風；氣味偵測有效半徑達 100 公尺的奈米嗅覺探測器；精度高達  $10^{-9}$  公克而能秤一個病毒重量的奈米秤等。

## 2-2 奈米材料之特性與應用

### 2-2-1 奈米材料簡介

奈米(nanometer)是長度單位,此語最早是 1974 年底在日本出現,原稱「毫微米」,用 nm 表示( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ),但把「奈米」一詞應用於材料方面,則是在 80 年代<sup>[23]</sup>。其他物質或材料之相對大小如圖 2-1 所示。

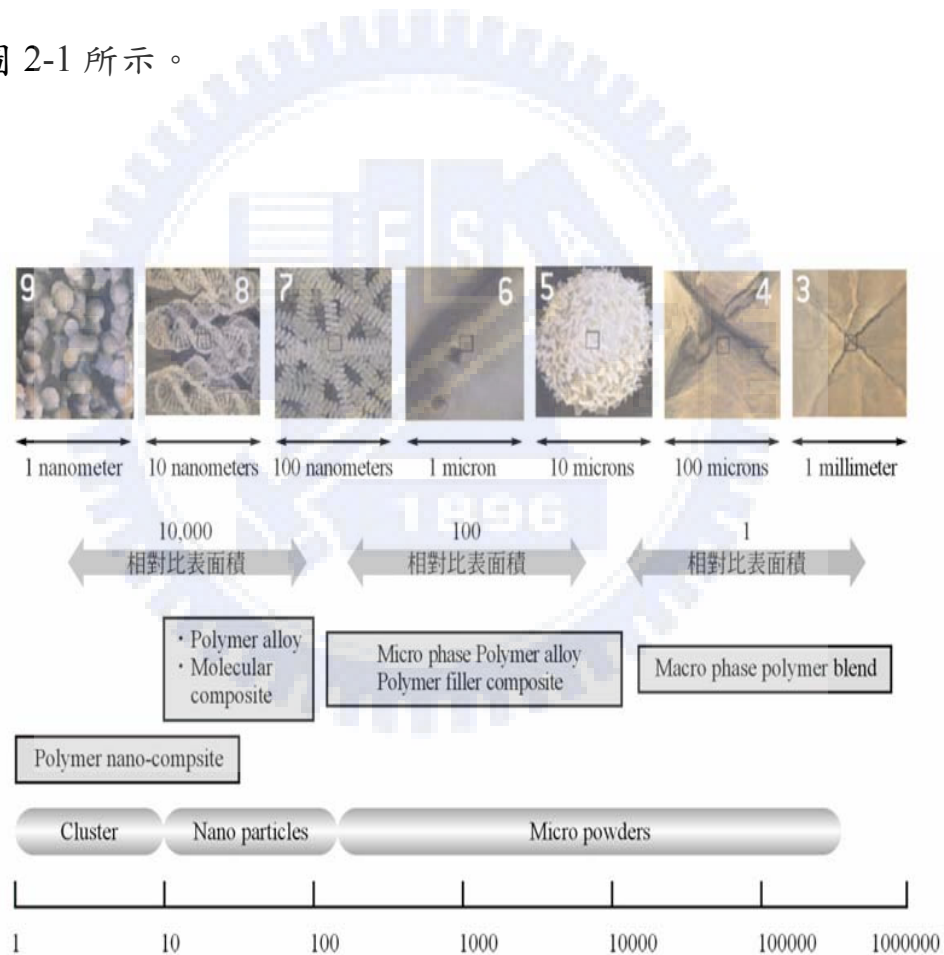


圖 2-1 各種材料尺寸示意圖

根據不同的分類依據整理出來奈米材料的相關分類表，如表 2-2 所示<sup>[24]</sup>。

表 2-2 奈米材料相關分類

| 分類依據 | 分類                                                |
|------|---------------------------------------------------|
| 奈米維度 | 零維：三維尺度均在奈米尺度內(<100nm)<br>例如：奈米顆粒、量子點等            |
|      | 一維：有兩維尺度均在奈米尺度內(<100nm)<br>例如：奈米線、量子線、奈米棒、奈米管等    |
|      | 二維：有一維尺度均在奈米尺度內(<100nm)<br>例如：奈米薄膜、量子阱、奈米塗層、超晶格等  |
|      | 三維：奈米塊材                                           |
| 化學成分 | 奈米金屬、奈米晶體、奈米陶瓷、奈米玻璃、奈米高分子等                        |
| 材料物性 | 奈米半導體材料、奈米磁性材料、奈米非線性光學材料、奈米超導體材料、奈米熱電材料等          |
| 材料應用 | 奈米電子材料、光電子材料、奈米生物醫用材料、奈米敏感材料、奈米儲能材料等              |
| 產業技術 | 奈米粉體製造技術、奈米模板製造技術、自組裝奈米結構材料、奈米複合材料、奈米結構性能及製程模擬技術等 |

## 2-2-2 奈米材料之特性

奈米材料乃是將材料設計至奈米級。奈米材料如由極細的晶粒所構成奈米微粒集合體，其粒徑尺寸介於 1~100nm 之間。

由於奈米材料的體積、表面積相對增加，許多材料特性透過表面積發生作用，材料之活性也因而提升。奈米材料之基本性質和傳統材料大不相同，其奈米材料之特性如下<sup>[25-28]</sup>：

- 一、聲音性質：表面原子對傳感作用上，可增加敏感度，由於粒徑小，孔隙度亦縮小，使訊號的傳遞能迅速而不受干擾，其信號與雜音比提高，其聲普也會因而改變。
- 二、光學性質：微粒尺寸減小時，光吸收或微波吸收增加，並產生吸收峰等離子之共振頻移，故具有新的光學特性，如對紅外線的吸收和發射作用，或對紫外線有遮蔽作用等。不同粒徑材料對光的不透明度，以及對其遮蔽力將隨光的波長而異。
- 三、電學性質：奈米微粒表面原子之特殊結構亦引起表面電子自旋構象和電子能譜的變化，所以具有新的電學特性。金

屬粒子之原子間距離將隨粒徑減小而變小，金屬自由電子的平均自由(半)徑會減小，其導電率會降低。

四、熱學性質：奈米微粒晶體表面原子之振幅約為內部之 2 倍，隨著粒徑減小和表面原子比例之增加，晶體熔點會降低，如摻混 0.1~0.5%之奈米鎢絲，其燒結溫度由 3000°C 降到 1300°C。奈米微粒於低溫時，其熱阻趨於零，熱導性極佳，可為低溫導熱材料。

五、磁學性質：微粒表面原子之特殊結構效應，從磁有序向磁無序狀態轉變，超導相向正常相轉變而產生新的磁學特性；且當粒徑變小時，其磁化率隨著溫度之下降而減少，甚至為零，成為磁絕緣體。

六、力學性質：奈米材料由於高比例表層原子之配位不足與極強之凡德瓦力，使奈米複合材之強度、韌性、耐磨性、抗老化性、耐壓性、緻密性與防水性大大提高，在複合材之力學物理上有革命性之改善。

七、化學性質：微粒尺寸逐漸趨近奈米大小時，原離子型晶體會轉為趨向共價鍵性；反之，原共價鍵晶體會呈現出離子鍵性質；

而原金屬鍵型晶體亦會逐漸轉變為離子鍵或共價鍵之性質，故化學性質有所變化。

由於表層原子數比例增加，具有非結合之電子與吸附作用，故加強了化學反應能力與催化特性。光催化效率與光效激發產生電子與正孔之時間有關，並與微粒直徑之平方成正比，故光觸媒粒徑越小，其光催化活性越強。

### 2-2-3 奈米材料之應用

目前奈米材料雖只在磁性材料、感測材料及觸媒材料等一部份實用化，例如磁帶、磁性流體、貴金屬粉末觸媒劑、研磨材料、導電薄膜及紅外線感測器等應用產品；但在微電子、家電、精密機械、化工及生醫各種工程應用技術之研究已全面展開。

利用奈米微小化的特性，醫療上即有許多應用實例，人體細胞大小及皮膚間隙約一個微米( $\mu\text{m}$ )相當於  $10^{-6}\text{m}$ ，足足是奈米的一千倍，而細菌、病毒大小也和人體細胞相當，市面上出現的奈米馬桶或奈米冰箱，均是將馬桶陶瓷或冰箱表面經特殊處理，形成奈米微

粒，由於表面光滑、平整無孔隙，小得連細菌、病毒都無法沾附上去，以此達到防菌及抗菌效果<sup>[29-33]</sup>。

奈米材料由晶粒 1~100nm 大小的粒子所組成。粒徑極為微細，具有極大的比表面積，且隨著粒徑的減少，表面原子百分比提高，在表面上由於大量原子配位的不完全而引起高表面能的現象，表面能量占全能量的比例大幅提高，使奈米材料具吸附、光吸收及熔點變化等特性。

奈米超微粒子異於大塊物質的理由在其表面積相對增大，也就是超微粒子其表面佈滿了階梯狀結構，此結構代表一具有高表面能之不安定原子。這類原子極易與外來原子吸附鍵結，同時因粒徑縮小而提供了大表面積之活性原子。例：銅超微粒子之粒徑大小與表面能量之關係，當粒徑愈小時，表面能量愈高，因此超微粒子是作為觸媒之最佳材料。例如：Pt 超微粒子在化工觸媒方面之應用及 TiO<sub>2</sub> 超微粒子在環境清淨方面之應用。奈米粒子之粒徑(10~100nm)遠小於光波波長，因此將與入射光產生複雜之交互作用。金屬在適當之蒸發沉積條件稱為"金屬黑(Metal Black)"這與金屬在真空鍍膜形成時的高反射率光澤面成強烈對比，奈米材料因具光吸收率大的

特色，利用此特性可應用於紅外線感測器材料，此外  $\text{TiO}_2$  超微粒子也常用於抗紫外線之化妝用品及大氣污染物質之淨化產品用途上。因此結合光觸媒技術及奈米新科技之全新產品『光奈米環境清淨噴劑』現已完全研發成功，已多處運用於環境維護，除臭、防污、抗菌、分解有毒物質、大氣淨化等用途，效果顯著無他種產品可比較，已成為人類生活環境清淨的新革命。

## 2-3 陽極處理氧化鋁膜

### 2-3-1 陽極處理的簡介

陽極處理是化成皮膜（Conversion Coating）技術的一種，根據 ASTM 的定義，化成皮膜指的是利用化學或電化學處理，使金屬表面生成一種含有該金屬成份的皮膜層，例如鋅的鉻酸鹽皮膜處理，鋼鐵的磷酸鹽皮膜處理，鋁合金的陽極處理等。欲施行化成皮膜處理的金屬，其形成的化合物或氧化物必須不具水溶性，同時也不是粉狀物，亦即必須是連續皮膜。

一般性陽極處理又可稱為『裝飾性陽極處理』，其陽極處理



之膜厚約在  $6\mu\text{m}$  至  $15\mu\text{m}$ 。鋁陽極皮膜為多孔性質，具有優秀的滲透性，可以將表面以有機或無機的染料浸泡，使之滲入毛細孔內，形成有各種顏色的成品，顏色有多樣的變化，是一般性陽極處理的特點。

一般鋁合金很容易氧化，氧化層雖有一定鈍化作用，但長期曝露之結果，氧化層仍會剝落，喪失保護作用，因此陽極處理的目的即利用其易氧化之特性，藉電化學方法控制氧化層之生成，以防止鋁材進一步氧化，同時增加表面的機械性質。另一目的是，藉不同化成反應，產生各種色澤（發色）以增進美觀<sup>[34-42]</sup>。

### 2-3-2 陽極處理的應用

傳統的陽極處理應用如下：

- 一、耐腐蝕(corrosion resistance)：金屬的氧化物較金屬更安定，所以更耐腐蝕。
- 二、塗裝附著性(paint adhesion)：太空及軍事零件規格。
- 三、電鍍鋁：鋁經陽極處理後適合電鍍，因鋁陽極處理表面為不連

續氧化鋁層，含許多孔，在磷酸鍍浴中會形成導電性變成可電鍍，而許多孔產生內鎖反應(interlocking)鍍層附著性加強。

四、裝飾(decorative appearance)：用不同鋁合金，前處理，陽極處理系統可得非常耐久的各種裝飾性表面。

五、電絕緣(electrical insulation)：陽極處理鍍層絕緣性很好並可耐高溫而不改變，應用在電容器(capacitor)工業上。

六、照相底板(photographic substrates)：陽極處理所形成的多孔表面，將感光性物質(light-sensitive materials)滲入孔中可得到如同照相底片(photographic film)。

七、耐磨性(abrasion resistance)：低溫(-4~10°C)之硫酸電解液陽極處理可得非常硬的陽極鍍層(hard anodic coating)具有耐磨特性，應用在齒輪(gears)、活塞(pistons)、葉片(fanblade)、燃料噴嘴(fuel nozzles)。

八、表面分析(surface analysis)：鋁基材在鉻酸(chromic acid)做陽極處理可檢測出表面缺陷(surface flaw)，可用來研究鋁材料的冶金性質(metallurgical characteristics)。

### 2-3-3 陽極處理之工作流程

陽極處理之工作流程為：

工件 → 脫脂 ( I ) → 水洗 → 化學光澤 ( II ) → 水洗 →  
脫漬 ( III ) → 水洗 → 陽極處理 ( IV ) → 水洗 → 封孔  
( V ) → 水洗 → 乾燥。

上述工作流程之詳細說明如下：

( I ) 有抑制劑之熱鹼洗液，60~70°C

( II )  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$  溶液，88~110°C

( III ) 25~35%  $\text{HNO}_3$ ，常溫

( IV ) 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，21~25°C

( V ) 100°C  $\text{H}_2\text{O}$

### 2-3-4 電解液與陽極膜的特性

常見的電解液與陽極膜特性如下<sup>[43-44]</sup>：

#### 一、硫酸液

含 15~20% 硫酸，電壓是 14~22 伏特，電流密度是

$1\sim 2\text{A}/\text{dm}^2$ ，操作溫度  $18\sim 25^\circ\text{C}$ ，處理時  $10\sim 60$  分鐘，皮膜厚度  $3\sim 35\mu\text{m}$ ，皮膜呈無色透明。硫酸液製程所得皮膜抗蝕性良好，而且抗磨耗性佳，此製程若將操作溫度降至  $5^\circ\text{C}$  以下，硫酸濃度降至 7% 左右，處理電壓提高至  $23\sim 120$  伏特，可以長時間處理以獲得厚至  $200\mu\text{m}$  以上的硬質陽極皮膜，可應用於需耐磨耗的場合。

## 二、鉻酸液

例如含 5~10% 鉻酸，電壓是 40 伏特，電流密度是  $0.15\sim 0.30\text{A}/\text{dm}^2$ ，操作溫度  $35^\circ\text{C}$ ，處理時間 30 分鐘，所得皮膜約  $2\sim 3\mu\text{m}$ ，皮膜呈灰色或灰綠色，具有良好的抗蝕性，但耐磨耗性較差，在應用上方能不需封孔。

## 三、草酸液

例如 Eloxal GX 製程含 3~5% 草酸，電壓是 40~60 伏特，電流密度是  $1\sim 2\text{A}/\text{dm}^2$ ，操作溫度  $18\sim 20^\circ\text{C}$ ，處理時  $40\sim 60$  分鐘，皮膜呈黃色，厚度  $10\sim 65\mu\text{m}$ ，此製程成本高於硫酸液製程。操作溫度可以降至  $3\sim 5^\circ\text{C}$ ，經長時間處理以獲得厚達  $625\mu\text{m}$  的皮膜。草酸液的色澤較多樣化。

#### 四、磷酸液

例如含 10% 磷酸，電壓是 10~12 伏特，電流密度較不定，操作溫度 23~25°C，處理時間 20~30 分鐘，皮膜呈無色，厚度 1~2 $\mu\text{m}$ ；磷酸液處理之皮膜孔隙較大，適用於後續電鍍。

以上四種電鍍液較常用，其原因是因為：這四種電解液中形成皮膜時，實際上有一定的孔隙，允許鋁持續溶出以形成皮膜，同時其皮膜具有一定的溶解度，因此皮膜可以持續成長至其溶解速度與成長速度相等為止，但是，它種電解液如硼酸液，酒石酸液等，其生成的皮膜很緻密，不易再允許鋁經由電溶解出，因之僅能形成很薄的皮膜。皮膜管胞的管徑大小排序為：硫酸 < 草酸 < 鉻酸 < 磷酸。

#### 2-3-5 陽極氧化鋁膜板

陽極氧化鋁（Anodic Alumina Oxide, AAO）膜板是奈米技術中常用的膜板物質之一，在現代奈米材料和技術中佔有很重要的地位。對陽極氧化鋁的研究已具有悠久的歷史，早在 20 世紀初，人

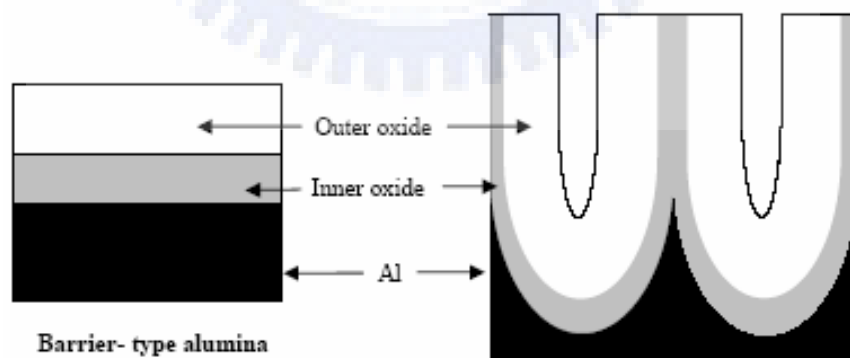
們在研究金屬鈍化時就發現鋁的表面通過陽極電化學氧化可以形成一層緻密的氧化膜，並發現這層氧化膜能提高鋁表面的耐腐蝕性和耐磨性。後來人們研究發現，採用不同的氧化條件（主要是電解液種類），能夠形成緻密的和稀疏多孔的兩種類型陽極氧化鋁。從發現多孔型氧化鋁以後的很長時間，多孔型氧化鋁膜主要用於著色層和粘接工藝的過渡層，因此它的獨特性質遠遠沒有得到應用。

自從 1997 Masuda<sup>[45-47]</sup>利用二次氧化法製備出高度有序、孔洞形狀規則的多孔陽極氧化鋁以後，人們開始利用多孔陽極氧化鋁製備大面積、自組裝、規則排列的奈米材料陣列。以 AAO 作為膜板，人們已經製備出各種金屬、半導體、聚合物一維奈米材料和奈米點陣結構，人們也利用 AAO 膜板製備出多種複雜結構的奈米材料，這些材料具有獨特的物理、化學性質。隨著奈米材料製備技術的進一步發展，AAO 膜板的應用越來越廣泛，而且已經產品化、商業化。

AAO 是典型的自組織生長的奈米結構多孔材料，一般在酸性溶液中由金屬鋁經過電化學陽極氧化製備而成，根據用途不同，可分別選用硫酸、草酸，也可採用磷酸、鉻酸等多質子酸。與其他多

孔材料相比，AAO 具有孔徑大小一致、排列有序、孔道垂直於表面且孔徑分佈範圍大、孔隙率高等特點。

陽極氧化鋁(AAO)於適當之條件控制下，可形成具規則性奈米管結構之氧化膜，其底部似一般試管底部呈圓弧狀，其示意圖<sup>[48]</sup>如圖 2-2 所示。陽極氧化鋁模板 (AAO template)係奈米模板的其中一種，陽極氧化鋁模板參數經過精密控制，而得到具多孔性模板，模板的空孔均勻，直徑約從 10nm 到 500nm，空孔分佈的密度約從  $10^8/\text{cm}^2$  到  $10^{12}/\text{cm}^2$ ，陽極氧化鋁模板的多孔結構以蜂巢狀的氧化鋁結構為主，中心有垂直於金屬面的奈米直孔，直孔端與原鋁金屬間存在一層阻絕層(barrier layer)。



(a) 緻密型之鋁陽極處理膜

(b) 多孔型之鋁陽極處理膜

圖 2-2 鋁陽極處理膜之結構圖(a)緻密型(b)多孔型

當鋁為陽極置於電解液中，外加一特定電壓時，鋁陽極表面的某些部位開始溶解，時間增長，鋁溶解量增加，但是陽極表面開始呈現凹凸不平的粗度，時間續增，由於凹凸不平造成溶解速率不一，溶解較快的部位逐漸凹陷，於此同時，溶解的鋁離子逐漸生成氫氧化鋁與氧化鋁沉積在表面，但是仍留有孔隙以供溶解反應繼續進行。長時間之後，堆積的沉澱即形成「管壁」，管壁的主要成份是含水氧化鋁或膠狀氫氧化鋁，愈近管壁中央含水量愈少，愈近純氧化鋁，近電解液區域即為鋁溶解並沉積的區域，沉積愈久，則愈緻密。

鋁置於水溶液中可形成  $Al^{+3}$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlO_2^-$  等離子反應，因此其離子濃度、反應式、與平衡電位可表示如表 2-3 所示，表 2-3 之各反應式間之關係可繪製成圖，即 Pourbaix 圖，如圖 2-3 所示，由圖中  $Al_2O_3$  的形成，主要藉由  $2Al^{+3} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+$  反應而成，因此，需控制 pH 值低於 4 以下，即酸性溶液之條件下，且外加電壓需高於 -1.8V (SHE) 以上，式中  $H^+$  將藉由  $H^+ + H^+ \rightarrow H_2$ ，而生成氫氣，此氫氣由  $Al_2O_3$  內部逸出  $Al_2O_3$ ，進而造成多孔性之氧化鋁形成，因此，控制氫氣逸出之速率，則可控制形成於氧化鋁內部



的孔洞，使之成為孔徑均一性之 AAO 模板，本研究利用高解析度之電流供應器配合軟體程式之控制，製得高品質之 AAO。

表 2-3 鋁置於水溶液之各反應式與平衡電位

| No. | Reactions                                            | $E^{Mix}$ , pH                                                   |
|-----|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1   | $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$                    | $E^{Mix} = -1.66 + 0.0197 \log[Al^{+3}]$                         |
| 2   | $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^{+} + 6e^{-}$  | $E^{Mix} = -1.55 + 0.059 \log[H^{+}]$                            |
| 3   | $2Al^{+3} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^{+}$      | $\log[Al^{+3}] = 7.98 - 3pH$                                     |
| 4   | $Al + 2H_2O \rightarrow AlO_2^{-} + 4H^{+} + 3e^{-}$ | $E^{Mix} = -1.382 + 0.0781 \log[H^{+}] + 0.0197 \log[AlO_2^{-}]$ |
| 5   | $Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlO_2^{-} + 2H^{+}$     | $\log[AlO_2^{-}] = -12.32 + pH$                                  |

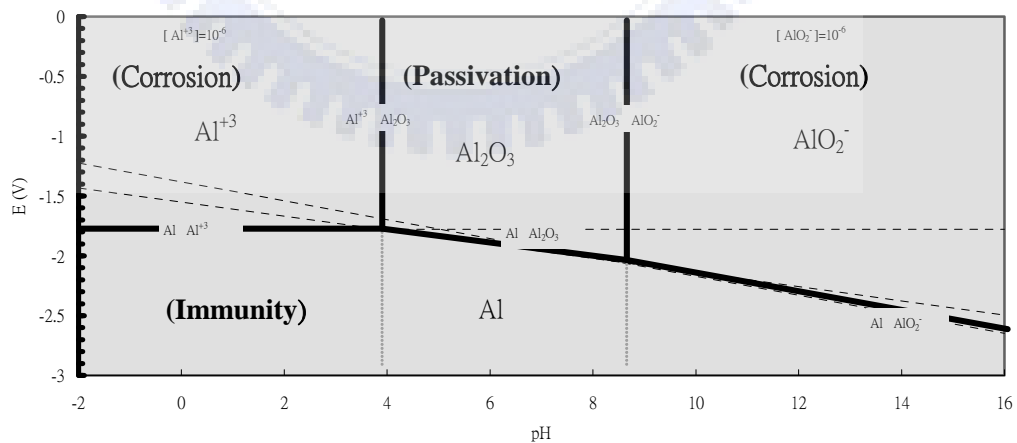


圖 2-3 鋁之波貝(Pourbaix)圖

## 2-4 奈米線材

### 2-4-1 奈米線材之簡介

已知合成金屬奈米線的方法有陽極氧化鋁模板、階梯沉積及液相成核法，前者即是利用天然或人工合成的奈米孔隙材料以搭配各種金屬沉積技術來進行合成。奈米材料的成長機制卻有相當多的說法，如 VLS(vapor-liquid-solid)的成長機制、SLS(solid-liquid-solid)機制、低溫 VLS 機制、VS 機制等。

### 2-4-2 鉛-鈹二元相平衡圖

將鉛(Pb)、鈹(Bi)、錫(Sn)、銦(In)等元素，作適當比例之混合，可得低熔點的金屬，熔點在 233 °C 以下稱為易熔合金，可作軟焊材料、防火自動灑水器、自動排煙器、安全熔塞。

根據圖 2-4 之鉛-鈹二元相平衡圖<sup>[49]</sup>鉛之熔點為 327°C，鈹之熔點為 271°C，當鉛-鈹共晶組成時，其熔點將降至 125°C。相圖中之溶液(L)相鉛-鈹原子混合相，當溫度下降時隨著組成的變化，分別將沿著亞共晶線形成亞共晶與液相混合相、於共晶點形成共晶組

織，或沿著過共晶線形成過共晶與液相混合相，待溫度低於固相線後，液相將消失，依成份組成而形成亞共晶(hypoeutectic, Bi+共晶)、共晶(eutectic)、與過共晶(hypereutectic, Pb+共晶)等三相。

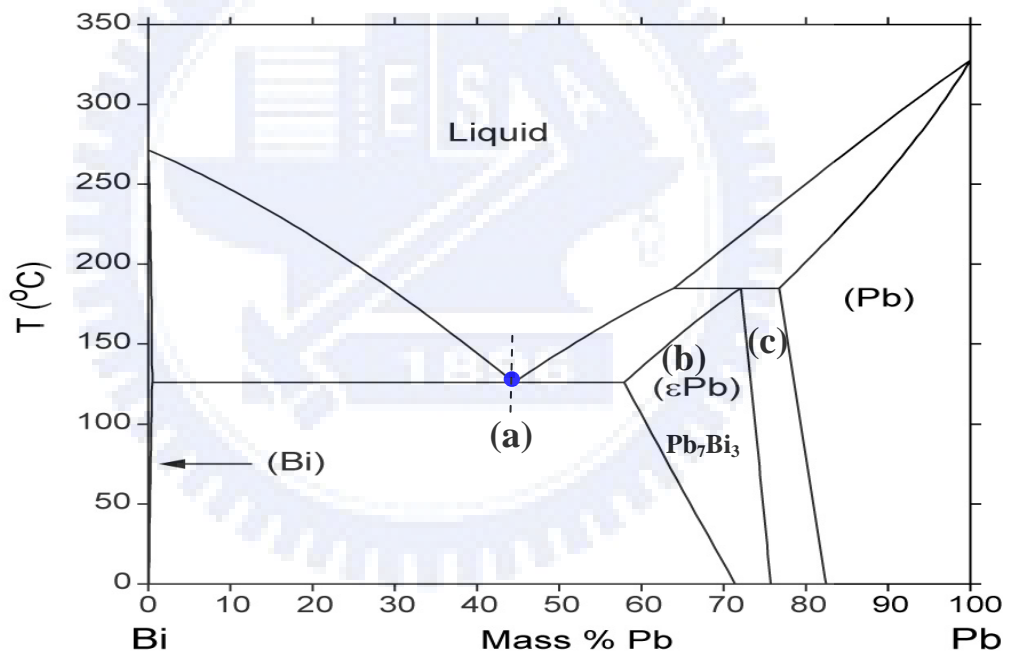


圖2-4 鉛-鉍二元相平衡圖

### 2-4-3 奈米線材之製作方法

固態金屬奈米線因具有大的深寬比，已被廣泛地應用於奈米材料之研究。近來，奈米線常使用非曝光式之離子沉積法製作<sup>[50-54]</sup>，此離子沉積法如電鍍法<sup>[55]</sup>、有機金屬化學氣相磊晶法<sup>[56]</sup>、熱蒸發法<sup>[57-59]</sup>、熱解離法<sup>[60]</sup>、物理氣相沉積法<sup>[61]</sup>、化學氣相沉積法<sup>[62]</sup>等製程；然而，利用以上方法製作奈米線，仍有一些問題尚待解決，如設備昂貴、製程效率低、製程參數嚴苛等問題。金屬鑄造工業於過去數十年中之蓬勃發展，已累積眾多之製程經驗並建立完整之參數資料庫，因此，結合傳統之鑄造技術與先進之奈米技術，將有助於降低奈米材料之製作成本，且快速地發展與有效地解決奈米材料之製程問題。

在 Zhibo 的研究中<sup>[63-64]</sup>，鈹已成功地被利用氣體注入，填入 AAO 模板中，凝固後製得鈹金屬奈米線；然而，在其製程中高壓來自氣體壓縮機之提供，且真空腔體處於高壓下易增加實驗操作時之危險性，為解決以上氣體注入法所產生之問題，本研究提供一真空離心法製作合金奈米線改善之，此製程中真空腔體處於低壓，且離心力將由離心機提供，因此不論於製程之簡化性或操作之安全

性，均優於氣體注入法。

#### 2-4-4 奈米線材之應用

在一維奈米晶體的研究上，不論是各種晶體型態的合成(線狀、帶狀、棒狀、同軸電纜狀、螺旋彈簧狀等)，或是各種一維奈米晶體材料的合成(III-V族半導體、碳、矽、鍺、金屬、氧化物奈米線等)，以及一維奈米晶體材料的應用上(美國哈佛大學 Charles M. Lieber group，已可將奈米線做成感測器、電晶體、邏輯閘等半導體元件，以及利用自組裝原理排列奈米線路網構築存取元件(RAM))，目前已經有非常大的突破。已於實驗室成功研發之案例如：愛達荷大學製造出世界上第一個碳化硼奈米彈簧，藉著精確的預測其成長狀況，證實了上述的奈米彈簧形成機制。一小滴直徑與成長中的奈米線約相等的催化劑，置於線端的中央，即可產生線狀的奈米管；如果催化劑滴狀物超過奈米線直徑，在線端的穩定度被破壞，於是一個小小的擾動就足以讓滴狀物移到線端的一側，於是很快的把原來直線形的成長模式轉變成螺旋形了。奈米彈簧也許有

朝一日能成為高敏感度的磁場偵測器，或者將來能應用到硬碟機的讀寫頭，或者做為奈米機械的微小彈簧<sup>[65]</sup>。

另外，日本名古屋大學的研究小組也已製造出直徑僅 4 nm 的現今已知最細單層碳奈米管以及最小內徑僅 1 nm 的多層奈米碳管。而碳奈米線在電子學方面的應用，若金屬和金屬之間的間距極小時，碳奈米線可為一最佳的媒介，又或者碳奈米線也可作為高同調性的點電子源<sup>[66]</sup>。原子級的奈米機械開關，未來有希望取代目前電子元件上所使用的半導體開關。把機械元件縮小至原子尺度，其性能將比半導體元件更加優異。這個奈米機械開關的關鍵，在於如何在兩條相距約 1 奈米的導線間，成長出原子級的連接橋。其中一條導線的材料是鉑，而另一條則是硫化銀( $\text{Ag}_2\text{S}$ )。當外加一正偏壓於硫化銀時，銀離子會析出，形成連接橋，最後將會連通兩條導線。因此當兩條導線相互導通時，系統相當於處在「開」的狀態；而施加負偏壓於硫化銀導線，則會使得連接橋消失，也就是處在「關」的狀態<sup>[67]</sup>。

奈米線於生物上之應用，如以矽奈米線製成的場效(field-effect)

元件，不需使用任何標記就能即時偵測小型分子與蛋白質間的交互作用。哈佛大學的 Charles Lieber 表示，小型有機分子除了在生物檢測系統中扮演重要的角色，更經常做為藥物使用。該小組以奈米線製作成的生物感應器，具有即時且高靈敏度的優點，可以偵測生物系統中小型分子間的結合及抑制結合，將有助於研發新藥物 [68]。

## 2-5 離心鑄造法

### 2-5-1 離心鑄造法簡介<sup>[69-71]</sup>

離心鑄造的構想，起源於 1809 年英國人 Anthony Echardt 利用鑄模旋轉產生離心力場，將液態金屬注入鑄模內，使金屬液產生離心力，藉著模具旋轉的離心力，使金屬液充填入模穴，待凝固成型即成為鑄胚。由於離心力之作用，所得鑄胚材質緻密，機械性能較為優異，適合銅合金齒（渦）輪、軸承、襯套等鑄件之應用。

## 2-5-2 離心鑄造法之特性

由於離心鑄造時，液態金屬是在離心力作用下澆注以及凝固，因此其鑄件具有：合金的結晶密度高、鑄件不偏心、鑄件不偏心、減少加工量、材質均勻、耐壓性高等特性。

鑄造技術是將金屬原料加熱熔化後，以熔融狀態的高溫金屬熔液澆注於特定形狀的鑄模中，待其凝固，成為一定形狀的鑄件。此種技術稱為鑄造技術。

離心鑄造是將鑄模安置在旋轉的機器設備上，藉著重心作用將金屬熔液澆鑄鑄模內，同時也藉著離心力將金屬熔液拋向模壁上，等鑄模模壁冷凝後就可得到與旋轉模相類似的空心鑄件。此法使用在形狀簡單且對稱的物品，如管狀等鑄件。此法可分為真離心鑄造法、半離心鑄造法與離心加壓鑄造法等三種。

產業界對於奈米材料與產品之製造，所追求的無非是降低成本與製程，因此以習之之技術結合奈米技術製造出奈米產品，為產業界所樂見之事，例如，結合傳統之鑄造技術與新穎之奈米觀念，製作一維之奈米線，應有助於降低製造奈米產品之成本。

鑄造的基本原理雖然很簡單，但是鑄造的內容與範圍卻是非常



的複雜與廣泛，如砂模鑄造法、精密鑄造法、真空鑄造法、連續鑄造法及離心鑄造法、壓鑄法等。離心鑄造法在製程方面之優點敘述如下：

- 一、不需使用砂心即能得管狀鑄件。
- 二、在鑄模中液態金屬受離心力作用，形成圓筒型的自由表面，不用心型就能鑄出中空的鑄件。
- 三、由於離心力的作用，可以改善鑄物在凝固收縮過程的補縮條件，氣體及非金屬介在物也易於集中在自由表面，因鑄物之結晶組織較緻密，縮孔、氣孔、砂孔及渣孔等鑄疵較少。
- 四、因離心力的作用能得和冒口同樣的效果。
- 五、離心鑄造時，不需澆道、流路、冒口等，可提高鑄物的得料率。
- 六、因不需要澆流系統，所以熔液的利用率高。
- 七、在離心力作用下，可提高液態金屬充填鑄型的能力，故對流動性較差之高合金金屬液亦有良好之成型能力。

八、可製造雙重不同金屬的管，因而可節省材料。

九、熔液中所含的氣體或熔渣等比重小的物質，被離心力之作用迫至中心部，因此能得質緻密而不含雜質的鑄件。

十、適合於大量生產。

## 2-6 離心法製作奈米材料線

### 2-6-1 離心法製作奈米材料簡介<sup>[72]</sup>

關於離心鑄造法，作者與指導教授朝春光等人積極研究，並於就讀博士學位期間，獲得中華民國發明專利，且發明案號為：發明第 243752 號，題目為：新穎離心法製作奈米球、奈米線及元件。

利用離心法製作各種不同材料之奈米球、奈米線及元件，可準確控制任何成分之奈米球、奈米線及元件並使其成分落於化學計量上。首先，調配各種所需合金材料，置於真空環境中，加熱所需合

金至熔點以上之溫度，充分混合並等待冷卻後，即可得所需成分之合金，再將熔融之各種材料與奈米模板同時置於具保溫效果的管材中，並施以真空封管，管材中之真空度則利用機械與渦輪幫浦控制，使之處於高真空環境下，再將內裝有各種不同材料與奈米模板之真空管材加熱至各種材料之熔點以上的溫度，並置於離心機上。各種奈米球、奈米線及元件於奈米模板上的形成則視離心力之大小而定，當離心力小易形成奈米球，然而，當離心力大時，則熔融之材料進入奈米洞內，凝固後形成各種奈米線及元件。

## 2-6-2 奈米線製作方法比較

一般常見製作奈米線之技術如：氣體壓鑄法、電鍍法、化學氣相沉積法、物理氣相沉積法等，然而以上各種方法，相對於以離心鑄造法製作奈米線，仍存在著以下限制：

一、以氣體為驅動力將熔融的金屬液壓入奈米洞內，其限制為氣

體之壓力需經過壓縮機增壓，於增壓與洩壓之操作上較危險，且真空腔體處於正壓下操作，因此真空腔體之製作成本高。

二、利用電鍍法(Electro-plating)，製作奈米線，不易製得具合金成份之奈米線，且因其陽極與陰極間之電場分佈效應，使得製作大面積奈米線時困難度增加。

三、以化學氣相沉積法(CVD)或物理氣相沉積法(PVD)，成長奈米線，需預先置入晶種，使之成為奈米線之成核點，因此，該晶種易成為奈米線之污染點。

四、利用 CVD 法，製作奈米線，其效率低且不易控制準確的合金成份，另外對環境的污染也是問題之一。

五、利用 PVD 之爐管法，製作奈米線，其效率低且不易控制準確的合金成份，另外對於奈米線成長方向與長度之整齊度不易控制。

### 2-6-3 離心法製作奈米線之優點

相對於上述各種方法，以離心鑄造法製作奈米線則具備以下的幾個優點：

- 一、準確控制各種奈米球、奈米線及元件之成份。
- 二、各種材料成份容易調配。
- 三、製程中對環境之污染低。
- 四、單位面積中具高密度之各種奈米球、奈米線及元件數量。
- 五、製作奈米球與奈米線的製程容易、成本低廉且不受環境影響。

## 2-7 超導體理論與材料特性

### 2-7-1 超導體理論簡介

有些物質在一定的溫度  $T_c$  以下時，電阻為零<sup>[73]</sup>，並完全排斥磁場，即磁力線不能進入其內部，這種現象叫超導現象。具有超導現象的材料叫超導材料。幾十種金屬元素及其合金、化合物，一些

半導體材料和有機材料等具有超導現象；絕大多數超導材料轉變溫度  $T_c$  在 23.2 K(約-250 °C) 以下，高溫超導材料  $T_c$  在 125K(約-148 °C) 以上，超導體的特點是電流通過時電阻為零，有一些類型的金屬（鈦、鈮、鉻、鐵、鎳等），當將其置於特別低的溫度下時，電流通過時的電阻就為零。超導現象是 1911 年由荷蘭物理學家 Heike Kamerlingh Onnes 發現的，直到 1957 年才由巴丁 (John Bardeen)、古柏 (Leon Cooper) 和敘利弗 (Robert Schrieffer) 所提出的 BCS 理論，闡釋超導現象的理論，該理論提到電流是一種在金屬離子，亦即帶有多出的正電荷的原子周圍流動的自由電子，電阻的產生是因為離子阻礙了電子的流動，而阻礙的原因又是由於原子本身的熱振動以及它們在空間位置的不確定所造成的，電子在超導體中，會形成一對對的電子對，稱為「古柏對」；而在低溫下，材料中帶正電金屬原子的結構會形成一個通道，古柏電子對便沿著這個通道均勻地流動，因而出現超導現象。氣體遇冷時會凝結出水滴，電流在極低溫下也會使電子「凝結」出電子對，超導體中，電子一對一對結合構成了所謂的「古柏對」，它們中的每一對都以單個粒子的形式存在。這些粒子抱成一團流動，不顧及金屬離子的阻力。超導現

象在 1911 年首次在汞中觀察到。主要的原因是因為金屬晶格震盪與電子間的交互作用使得電子能成對流動而沒有阻礙，也就是電流不會受到電阻的影響。

### 2-7-2 超導材料的特性

一般的超導體臨界溫度約在 20K 左右，但是在 1987 年發現高溫超導體後，超導溫度一下提升到 92K 甚至在 1993 年達到 130K，從 80 年代初開始，許多合金材料被發現具有超導特性，這些新材料能夠在越來越接近常溫的條件下形成超導體，超導依臨界轉變溫度  $T_c$  分，超導材料有低溫超導材料（用極低溫的液氮冷卻）和高溫超導材料（用極廉價的 77K 液氮作冷劑），若依承受磁場和電流的強弱分，超導材料可分為強電超導材料（Nb-Ti 基超導合金及金屬間化合物）和弱電超導材料（如 Sn、Pb、In、Pb-In 合金、Pb-Bi 合金、Pb-In-Au 合金等軟金屬，Nb 和 Nb 的化合物, Ba-Y-Cu 氧化物薄膜等）<sup>[74-82]</sup>。

## 2-7-3 超導材料

### 一、鉍系超導體

鉍系超導體包含 Bi2201( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ )、Bi2212( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ )及 Bi2223( $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ )等相，由於各相具有相似的超結晶結構(Superlattice)，故要合成單相是一件極困難的事。Bi2201 穩定的溫度約在  $810^\circ\text{C}$ ，Bi2212 穩定溫度約在  $840^\circ\text{C}$ ，Bi2223 相的熔點約為  $850^\circ\text{C}$ 。

合成鉍系化合物一般以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  為起始物， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的熔點為  $830^\circ\text{C}$ ，故在熔點附近進行暇燒工作，但常因為氧化鉍熔化而造成組成不均勻的現象。另外，氧化鉍因蒸發而造成計量不足。Bi2201 超導溫度約在 7-22K、Bi2212 超導溫度約在 85K 與 Bi2223 超導溫度約在 110K，此系統極為複雜，改變 Bi/Sr 比，可改變其超導特性<sup>[83-87]</sup>。

### 二、鉛化合物超導體

含鉛化合物的合成方法較一般的不同，在空氣中或氧氣中，無法直接在  $900^\circ\text{C}$  以下由其組成元素的氧化物或碳酸鹽合成  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ln},\text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Ln=Y 或他稀土元素)，這主要是



SrPbO<sub>3</sub> 相在此溫度下即為安定。位達到超導性，本化合物的銅需為+1 價，因此合成此類化合物需在還原氧氣下進行，一般以含 1%O<sub>2</sub> 的氮氣進行燒結，以控制化合物中元素的價數。利用矩陣反應法先將 SrCO<sub>3</sub>，Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> 及 CuO 先在 950°C 反應後，再與 PbO 進行混合並在 860-920°C、1%O<sub>2</sub> 下進行瑕燒<sup>[88-89]</sup>。

#### 2-7-4 超導材料的應用<sup>[90]</sup>

超導材料在我們日常生活應用相當廣如：醫學上的應用、電力上的應用、交通上的應用及其他應用其說明如下：

##### 一、超導在醫學上的應用：

由超導體製程的磁鐵其磁場強度較一般的電磁鐵大得多，且所消耗的電能也較電磁鐵為低，所以在醫學上的核磁共振成像裝置(MRI)就可使用超導磁鐵來取代電磁鐵。

##### 二、超導在電力上的應用：

在電力系統上，超導的應用有超導發電機、磁流體發電

機、超導輸電、超導儲能、核融合等等。超導發電機就是利用超導線圈的轉子，大幅增加場磁線圈的起磁力，所產生的空隙磁場強度約傳統磁場強度的 2~3 倍，輸出功率 2~5 倍。超導線輸送電能這是所有超導應用上最大的改變，解決一般銅線輸送時的損耗，增加輸電的電功率。超導儲能則是利用超導線圈變成永久電流狀態，一直持續通有電流，超導線圈就可以成為永久電流型式的儲藏能量，且無焦耳散失，又有效率高，動作快等特性，這是未來理想的選擇。

### 三、超導在交通上的應用：

陸海空的交通上，有超導船和磁浮列車。超導船是應用超電導的船舶推進，方式有電磁推動及電器推進。電磁推進式是在海水中通電流，同時施加超電導磁場。此電流與磁場之間的相互作用產生電磁力，尤其反作用力推進。而超導磁浮列車是利用在車上裝設磁力大的超導磁鐵，在地上鋪設非磁性金屬板或短路線圈，地上軌道線圈與車上磁鐵線圈相對運動時，感應電流所造成磁矩與車上線圈之磁矩會產生互斥現象，當互斥力大於重力時，車身便上浮。像是日本的超導磁浮列車，車體就

有四個由浮上及推進用的超導線圈所組成的超電導磁鐵，在 1979 年創下 517km 之記錄。

#### 四、其他應用：

例如超 LSI 圖案轉印裝置、半導體單結晶抽上裝置、超導電子計算機、同位素製造小型迴旋加速器等等；超導材料未來有幾個應用原則如表 2-4 所示。

表 2-4 超導材料未來有幾個應用原則

| 超導應用原則 |                           |
|--------|---------------------------|
| 1      | 較小的系統                     |
| 2      | 與主裝置的硬體結合度小，系統獨立，可不受主系統影響 |
| 3      | 利用超導技術突破傳統技術界限            |
| 4      | 大量生產製造超導磁鐵，利於生產者的經濟效益     |
| 5      | 技術密集，提高超導的附加價值            |
| 6      | 成為磁學工程的新展望                |

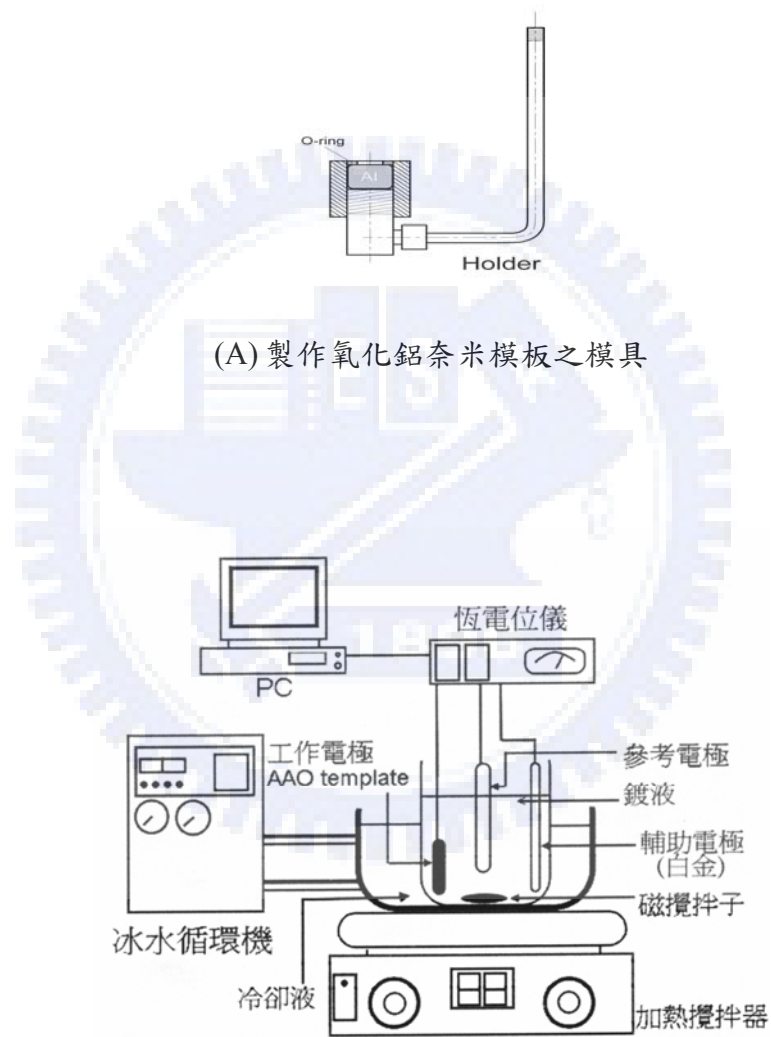
## 第三章 實驗方法

### 3-1 氧化鋁奈米模板之製作

規則性之氧化鋁奈米模板製作方式依鋁材退火、電解拋光、一次陽極處理、陽極膜熱處理、與擴孔等步驟進行，電解拋光與陽極處理所使用的設備及模具如圖 3-1 所示。

商業用 99.7%(#1070)純鋁板( $1\text{cm}^2 \times 0.1\text{mm}$ )經熱處理( $570^\circ\text{C}$ ，2 小時)消除應力後，置於電解液中進行電解拋光，電解拋光條件為：15%過濾酸+ 15%單丁醚乙二酯+70%乙醇為電解液，電解液溫度控制於  $25^\circ\text{C}$ ，外加 36 伏特之直流電壓 6 分鐘，經電解拋光後可得一平整性佳之鋁基材表面，此鋁基材經陽極處理後，可得多孔性之氧化鋁膜，即 AAO，陽極處理條件為：電解液為 0.3 莫耳濃度(M)的草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )，電解液溫度控制於  $22^\circ\text{C}$ ，外加 40 伏特之直流電壓，隨著陽極處理時間由 1 至 3 小時，薄膜厚度由 9 微米增加至 80 微米，而孔洞直徑為 80 奈米(nm)，孔洞密度為每平方公分具有  $10^{10}$  孔洞。為使 AAO 之孔洞具規則性之排列，將一次陽極處理後之 AAO 置於空氣爐中熱處理( $500^\circ\text{C}$ 、3 小時)後，可消除 AAO 上不規則狀

之次孔洞，再使 AAO 置於 6% 磷酸溶液中，溶液溫度控制於 25°C，擴孔時間為 120 分鐘進行擴孔步驟，經擴孔後可得孔徑均一且排列規則佳之孔洞於 AAO。



(A) 製作氧化鋁奈米模板之模具

(B) 電解拋光與陽極處理所使用的設備

圖 3-1 電解拋光與陽極處理所使用的設備及模具

### 3-2 鉛-鈹合金之熔煉

本實驗根據圖 2-4 之鉛-鈹二元相平衡圖(Pb-Bi binary phase diagram)分別取共晶(a)、單相(b)與混合相(c)等三成分，將高純度(99.9%)鉛(Pb)與鈹(Bi)，依不等之重量百分比，調配成鉛-鈹共晶(45%Pb-55%Bi)、(70%Pb-30%Bi)與(80%Pb-20%Bi)之組成，再將各鉛-鈹組成置入單向開口之石英玻璃管內，經機械幫浦(rotary pump)與分子式渦輪幫浦(turbo pump)抽氣，可將石英玻璃管管內之真空度降至  $3 \times 10^{-6}$  torr，再經氫氣之除氣(purging)步驟，使玻璃管管內之氧分壓降至一較低值，石英玻璃管之封管則利用氧-乙炔進行之，封管後之樣品置於加熱處理爐內，升溫至  $300^{\circ}\text{C}$ ，可融熔之鉛-鈹合金溶液，冷卻後即形成鉛-鈹合金。

### 3-3 利用離心法製作鉛-鉍合金奈米線

將具有真空保溫效果之上蓋，蓋於內裝有 Pb-Bi 合金與氧化鋁模板(AAO)之管材，再將管材內施以真空封管，以阻止管材內之金屬於加熱時產生氧化情形，並確保管材內之保溫效果，再將管材置於高溫爐中，使合金熔化，迅速將管材置於離心機上(如圖 3-2 所示)，施以不同的轉速，以製得不同成分 Pb-Bi 合金奈米線。

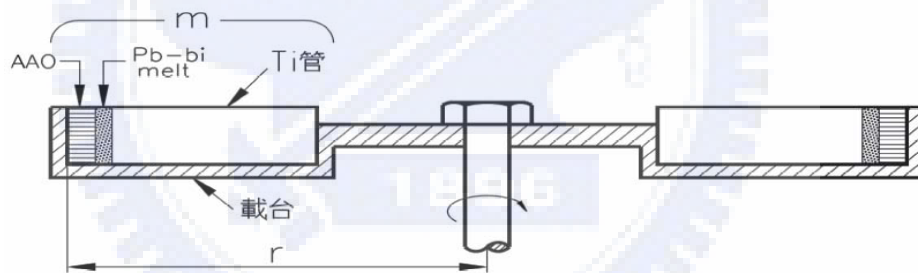


圖 3-2 離心法製作鉛-鉍合金奈米線實驗裝置

### 3-4 鉛-鈹合金奈米線量測

#### 3-4-1 能量分散 X 光光譜儀分析

能量分散 X 光光譜儀(EDS,Energy Dispersive X-ray Spectrometer)分析，本實驗是使用本實驗是用 JEOL-JSM-6500，能量分散光譜儀的解析度為 133ev，分析於高真空條件下熔煉，可製得準確之合金成份。由波爾原子模型中，我們知道電子繞著原子核運動，其軌道有 K、L、M、N、O 等層。當電子束打到試片，把內層軌道電子打掉，外層向下補上，此時就會有 X 光的形式發散出來，這就是特徵 X-ray。由此可進行晶體結構與成份分析。偵測器是利用矽晶片滲入鋰原子，鋰原子在晶體接面的空乏區產生電子-電洞對，接上一個逆向偏壓，激發電子，把訊號傳到光電倍增管放大，再將訊號類比轉數位，訊號累計，就可得到電子-電洞對的總數。

#### 3-4-2 X-ray 繞射分析儀分析

本實驗是使用西門子公司的 X 光繞射分析儀(D-5000)，採用 CuK $\alpha$ 1 的靶材，以 Ni 靶作為濾波片，工作參數為 40kv、30mA。掃描速度為 3°/min，掃描角 42 度，範圍 3°~70°(如圖 3-3 所示)。



利用X-ray繞射法可對AAO及熱處理之前後的鉛鈹合金奈米線試片，作定性分析，而所獲得的繞射圖譜可與JCPDS卡上的標準繞射圖譜做比對。一般JCPDS卡，通常是用Hanawalt方法，其特點有：可分析出元素和元素化合物的狀態；可區分化合物之相與其變態；不是單一成分時可區別混合物或固溶體；可進行少量分析；不受試片型態因素影響。

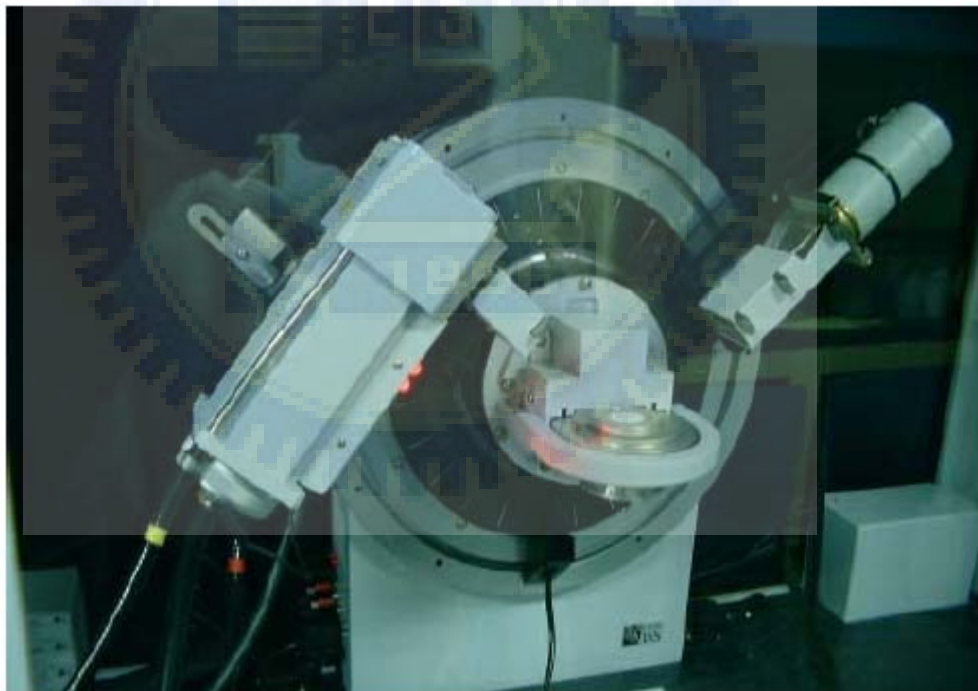


圖3-3 X-ray繞射分析儀

### 3-4-3 掃描式電子顯微鏡分析

掃描式電子顯微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope), 為本研究觀察試片表面形貌的一種工具, 因製作試片比穿透式電子顯微鏡容易多了, 加上解析度高、景深長的優點, 故對於觀察AAO或是鉛鈹合金奈米線的表面型態有很大的幫助。本實驗SEM是用JEOL-JSM-6500, 解析度可達到 1.5nm(15kv), 放大倍率 10~500,000x(如圖3-4所示)。



圖3-4 掃描式電子顯微鏡

### 3-4-4 原子力顯微鏡分析

原子力顯微鏡(AFM, Atomic Force Microscope)，本實驗使用的AFM為NDL的D-5000，解析度10nm，操作模式為敲觸式(如圖3-5所示)，本實驗的AFM探針採取氮化矽的材料，其針尖長度為85至320 $\mu\text{m}$ ，厚度為0.6 $\mu\text{m}$ ，彈性係數在0.01至0.5N/M間，共振頻率在7至120kHz之間，一般針尖曲率半徑為50nm，特製針尖為20nm。另外，來回掃描頻率必須控制在0.4~0.7kHz之間，如果頻率太高會造成振幅太大，使訊號太弱無法獲得資訊；而頻率太低會使得作用力太強，讓試片受探針的刮傷或是探針的損壞。故對於觀察AAO或是鉛鈹合金奈米線的表面型態有很大的幫助。

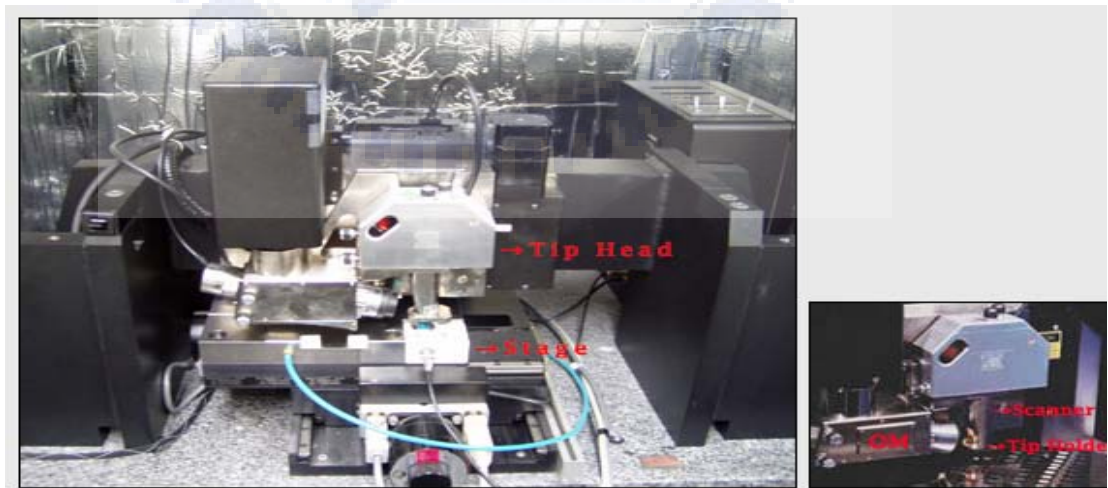


圖3-5 原子力顯微鏡

### 3-4-5 穿透式電子顯微鏡分析

穿透式電子顯微鏡(TEM, Transmission Electron Microscope)

TEM是利用電磁偏折聚焦電子及電子物質作用所產生散射之原理來研究結構及型態。當電子束與試片作用時，會呈現出兩種對比，第一種是相對比，由直射與繞射電子束干涉所生成之干涉條紋，常與繞射電子束對應晶格有相對關係，稱為晶格像；第二種是繞射對比，電子束照射試片各部分之繞射條件不同而生成明視野成像和暗視野成像兩種方式。

本研究是利用JEOL-JEM-2100F場發射穿透式電子顯微鏡，是新一代最新型之200kV電鏡(如圖3-6所示)，本儀器包含原子解析率(0.19nm)之影像分析能力，配備有OXFORD公司之X射線能量散佈分析儀(EDS)、GATAN公司之電子能量損失譜儀(EELS)，並附有高角度環狀偵測器(High-Angle Annular Detector)之掃瞄影像觀測元件(Scanning Image Observation Device)、數位掃瞄影像擷取系統(Digiscan Image Quisition System)，屬於全方位之分析型高解析電子顯微鏡。本研究將利用這部精密電子顯微鏡做各項鉛鈹合金奈米線

的材料檢測。

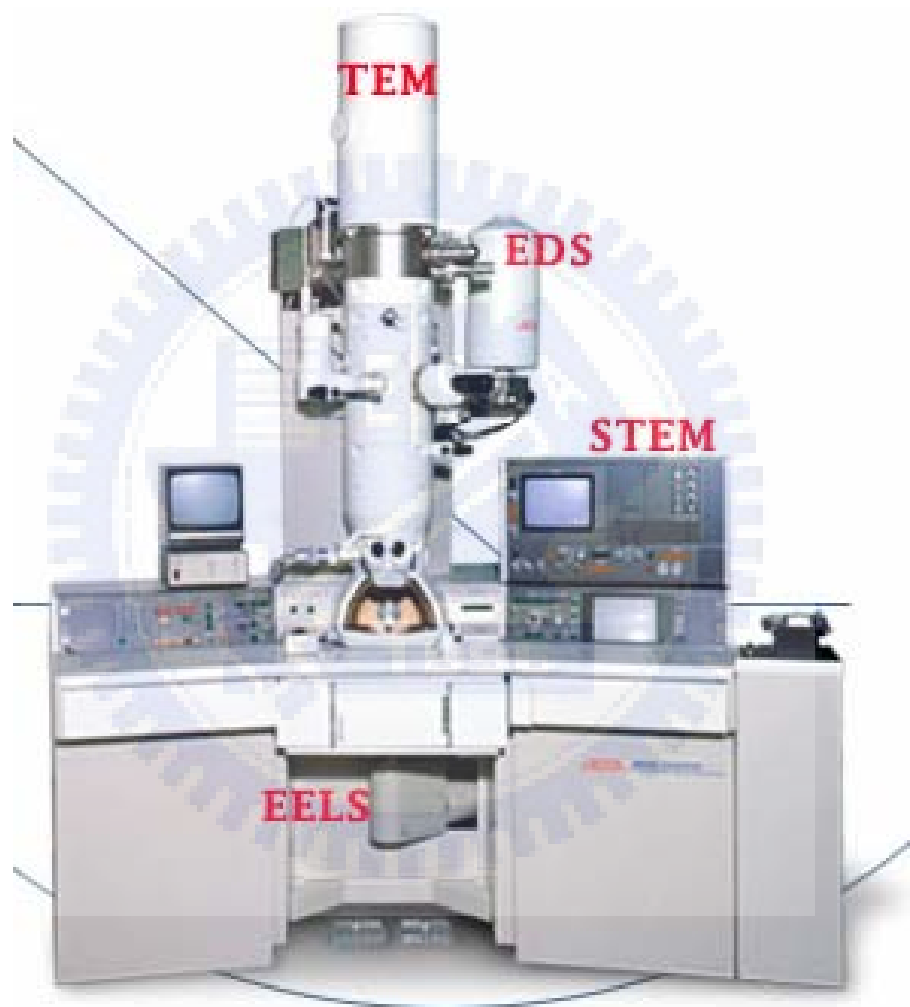


圖3-6 穿透式電子顯微鏡

### 3-4-6 超導特性量測

超導量子干涉儀(SQUID, Superconducting Quantum Interference Device), 本實驗所使用的美國Quantum Design公司所出的機型, 型號是MPMS2, 量測範圍  $\pm 0.45$  emu (或選擇 $\pm 300$  emu); 溫度範圍 1.8 K ~ 380 K; 磁場強度:  $\pm 7.0$  Tesla ( $\pm 70000$  Gauss); 磁矩範圍:  $5 \times 10^{-8} \sim 300$  emu。

本研究是利用 MPMS2 超導磁量子干涉磁量儀(SQUID)量測鉛-鈹合金之超導特性(如圖 3-7 所示), 超導量子干涉儀是利用超導量子干涉元件結合了電子、機械、低溫、真空等技術來量測磁化率的精密儀器, SQUID 是目前所發現最靈敏的磁感應元件, 故它最適合微小磁化率的感測, 其應用範圍主要是化學、物理材料磁化率的量測。

超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化, 此種變化較一般磁性物質都來的靈敏, 因此可利用來感測外部磁場的變化。

超導量子干涉儀即是利用此種原理所製成的磁量測儀器, 其設計為將樣品置於超導線圈內, 施加一磁場, 而後讓樣品往復進出線圈。樣品若對磁場有所感應, 則會對週遭的磁場產生影響, 而這種

影響可由超導線圈的電流變化得知，進而得知樣品的磁特性。該儀器乃利用約瑟芬元件(Josphson Superconducting Device)結合電子、真空與低溫技術開發而成的磁化率精密儀器，該儀器由七個主要系統所組成：(1)溫控系統、(2)超導磁鐵系統、(3) SQUID 系統、(4)樣品移動系統、(5)氣體系統、(6)杜瓦瓶系統、(7)電腦自動化量測系統。依偵測系統劃分，可將 SQUID 分為兩類，一為直流超導量子干涉磁儀(DC SQUID)，一為射頻超導量子干涉磁儀(rf SQUID)，其中以 rf SQUID 之偵測靈敏度較高，可達  $10^{-15}$  Tesla。



圖 3-7 超導量子干涉儀

## 第四章 結果與討論

### 4-1 奈米模板成型

鋁材經陽極處理後可得 AAO 模板，如圖 4-1 所示，圖 4-1(a) 顯示 AAO 的孔密度約為  $10^9$  pore/cm<sup>2</sup>，圖 4-1(b) 為氧化鋁模板的原子力顯微鏡之 3D 影像，其中顯示孔洞成規則性排列且結構完整，顯示 AAO 的孔徑約為 80nm，圖 4-1(c) 為 AAO 之側視圖，為一直通管結構。

圖 4-2(a) 為 AAO 經一次陽極處理後殘留於鋁基材上之六角型印花，4-2(b) 為二次陽極處理之 AAO 沿著六角型印花經長時間成長後，表面孔洞為圓孔狀。

因此 AAO 的成長可推測為：鋁於陽極處理時於表面生成三氧化二鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )氧化層，即 AAO，該氧化層成長之初以六角形孔洞往上方成長，隨著時間的增加該六角形孔洞周圍原子的排列漸成非規則性(disorder)的排列，所以孔洞漸轉為圓形孔洞，其示意圖如圖 4-3 所示。



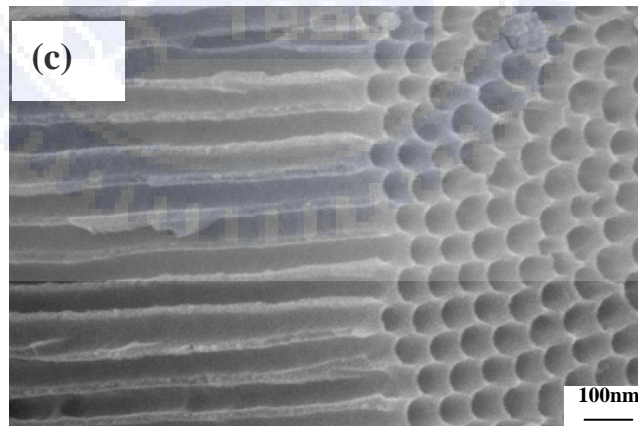
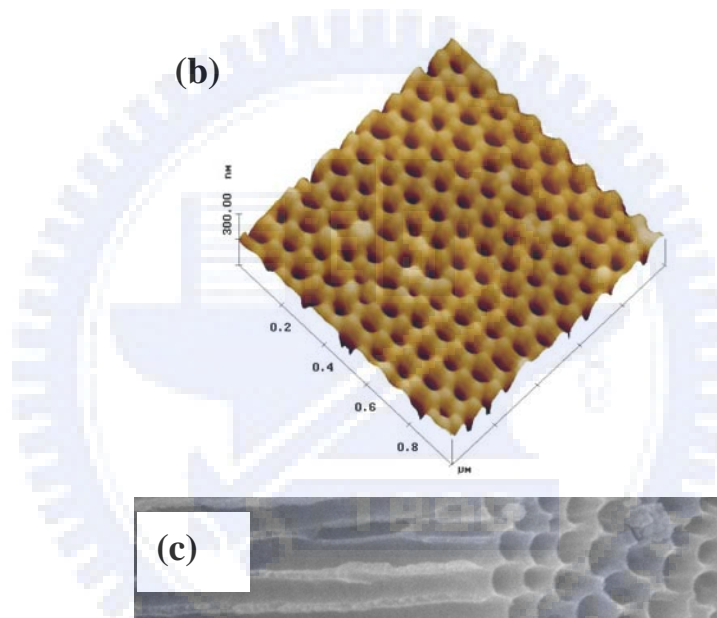
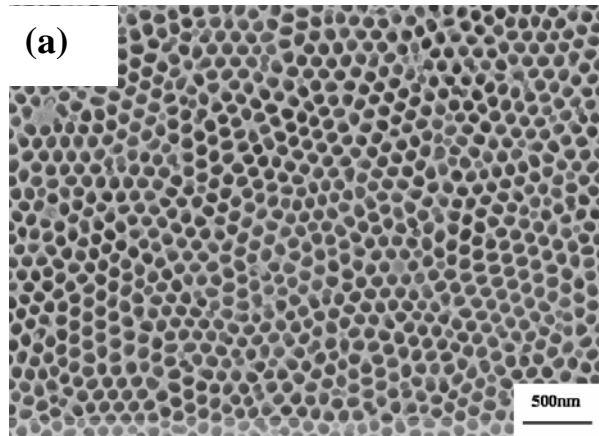


圖 4-1 鋁陽極處理膜之 SEM&AFM 顯微影像圖

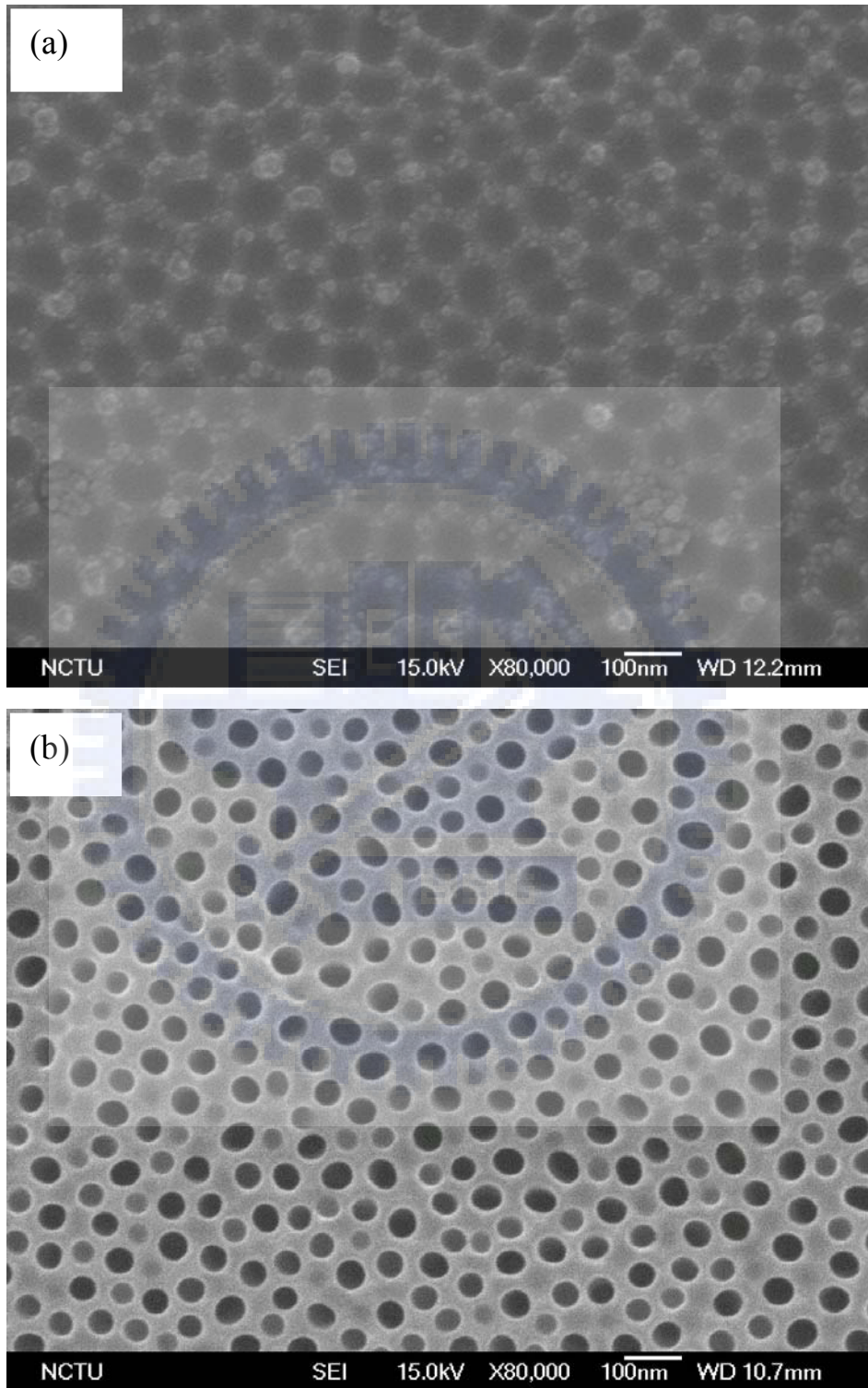


圖 4-2 (a)將 AAO 移除後殘留於鋁基材上之六角型印花  
(b)二次陽極處理後之 AAO 為圓孔狀

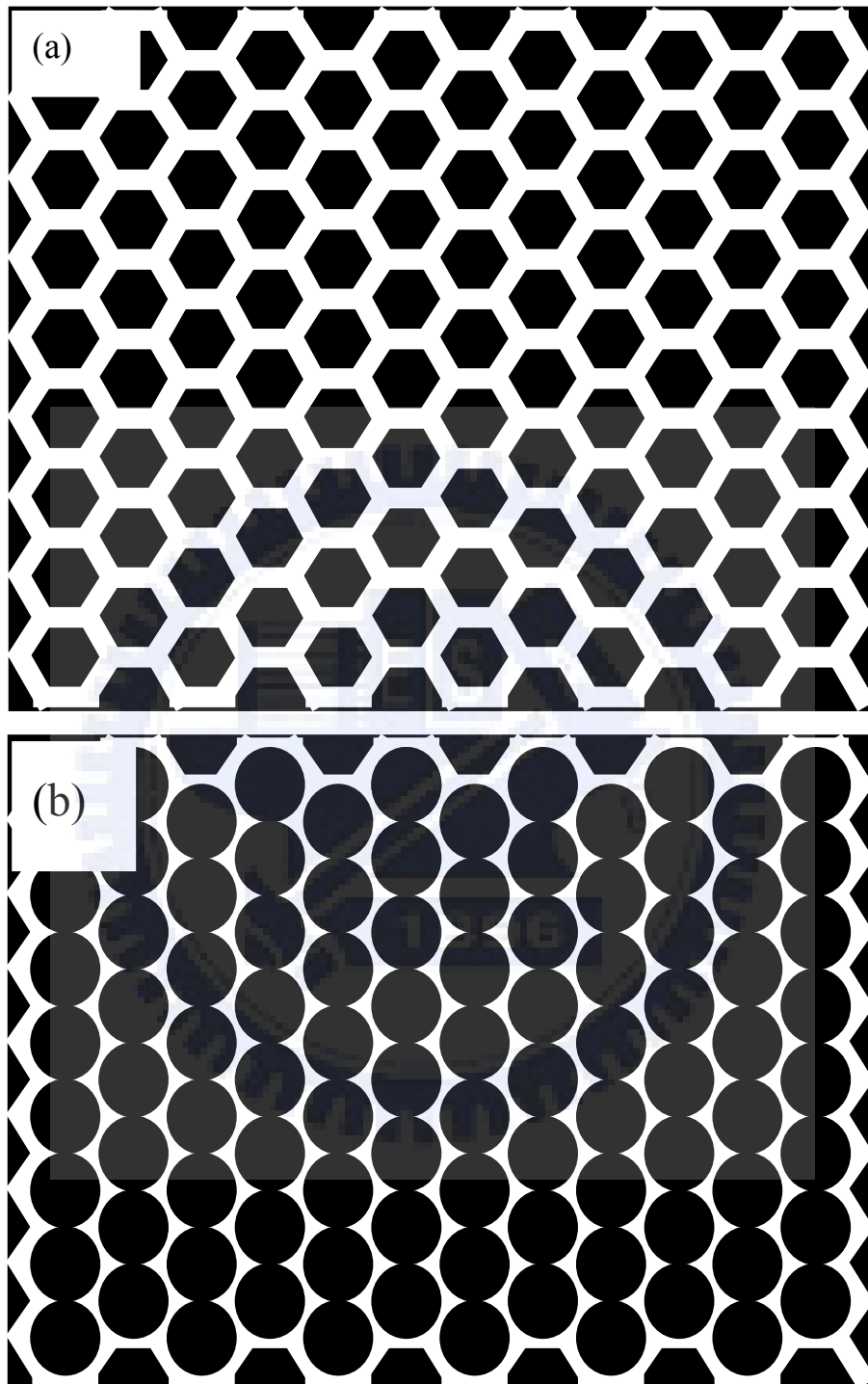


圖 4-3 AAO 下端與上端之幾何形狀示意圖(a) AAO 初期以六角形之孔洞形成(b)隨時間的增加漸轉為圓形孔

## 4-2 鉛-鈹合金之熔煉

本實驗分別取共晶(a)、過共晶(b)與  $Pb_7Bi_3$ (c)單相等三成分、經真空熔煉後，根據圖 2-4 之鉛-鈹二元相平衡圖(Pb-Bi binary phase diagram)鉛之熔點(melting point)為  $327.5^{\circ}C$ ，鈹之熔點為  $271.3^{\circ}C$ ，然而，當鉛-鈹共晶組成時，其熔點將降至  $125^{\circ}C$ 。相圖中之溶液(L)相鉛-鈹原子混合相，當溫度下降時隨著組成的變化，分別將沿著亞共晶線形成亞共晶(富 Bi+  $Pb_7Bi_3$ )與液相混合相、於共晶點形成共晶組織(Bi+ $Pb_7Bi_3$ )、或沿著過共晶線形成過共晶(Bi+富  $Pb_7Bi_3$ )與液相混合相，待溫度低於固相線( $125^{\circ}C$ )後，液相將消失，依成份組成而形成單相之 Bi、 $Pb_7Bi_3$ 、Pb 與合金相之亞共晶(hypoeutectic, Bi+共晶)、共晶(Bi+ $Pb_7Bi_3$ )、過共晶(hypereutectic,  $Pb_7Bi_3$ +共晶)等三相。其金相顯微組織如圖 4-4 所示，其中白色部份為 Bi 相，而黑色部份為  $Pb_7Bi_3$  相，如圖 4-4(a)之共晶相之組成為 Bi 與  $Pb_7Bi_3$  兩相混合，圖 4-4(b)之過共晶相有過多的  $Pb_7Bi_3$  相於顯微組織中，而圖 4-4(c)之  $Pb_7Bi_3$  相單相區之成份為 Pb 與 Bi 元素依重量比 7:3 所組成之混合相，圖 4-4(a)之共晶相再經爐冷熱處理後可得層狀之共晶顯微組織，如圖 4-5 所示。

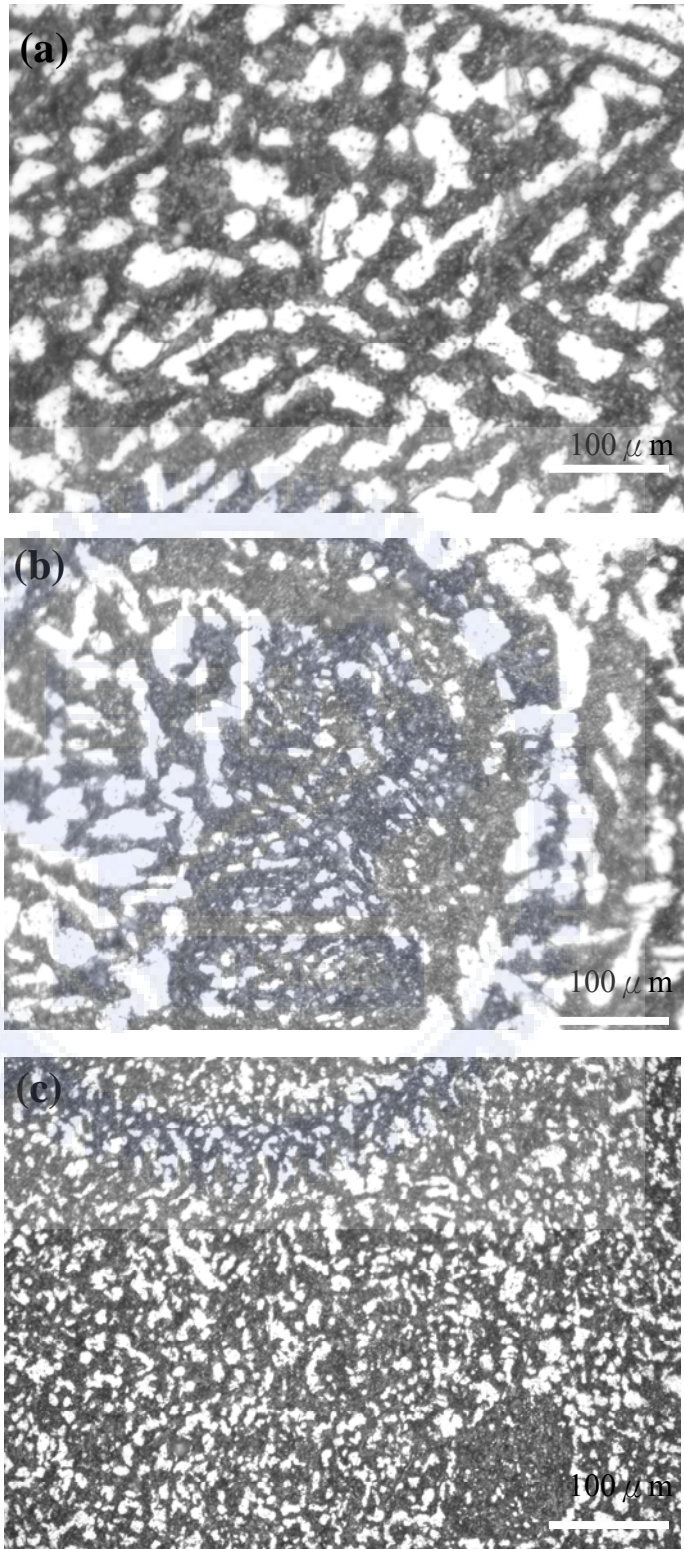


圖 4-4 Pb- Bi 之光學顯微組織(a)45%Pb-55%Bi(b)80%Pb-20%Bi(c)70%Pb-30%Bi

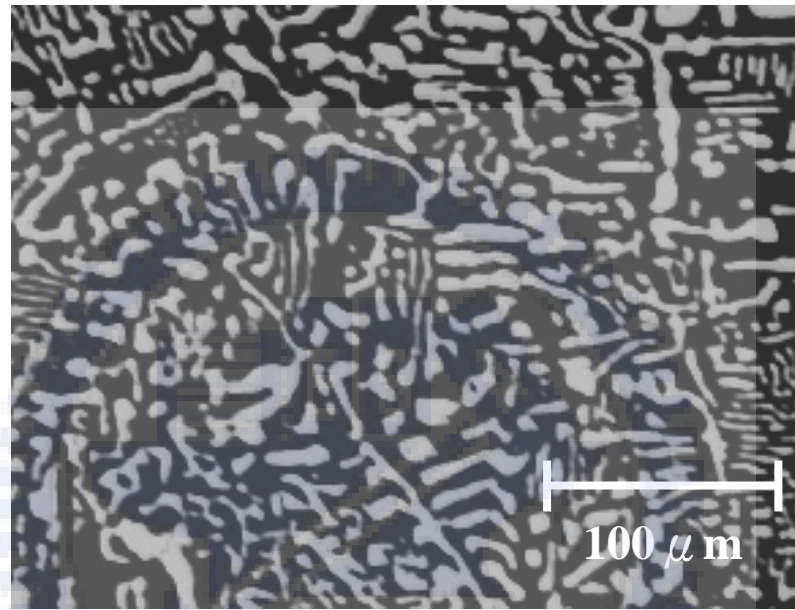


圖 4-5 Pb- Bi 共晶經爐冷熱處理後之金相顯微組織

### 4-3 奈米線之成型機構

奈米管有著高深-寬比的特性，此特性造成使得需外加較大的外力才能使液體進入管子內，所須外加的力量可以下式評估：

$$F = -2\pi r \gamma \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

F 為外加力、r 為管半徑， $\theta$  為固-液相之接觸角  $\theta$ ，上式與壓力的關係如下式所示：

$$\Delta P = F / \pi r^2 \dots\dots\dots (2)$$

$\Delta P$  為管內-外之壓力差。合併 (1)、(2) 式可得：

$$\Delta P = F / \pi r^2 = -2\gamma \cos \theta / r \dots\dots\dots (3)$$

上式中之 F 可為各種的機械力，如液壓力、離心力等。離心力是由旋轉速率與旋轉半徑所造成的一種物理力量，離心力可表示為：

$$F = mR\omega^2 \dots\dots\dots (4)$$

F 為離心力 (N)、m 為質量 (kg)、R 為旋轉半徑 (m)、 $\omega$  為角頻率 (rad/s)。合併 (3)、(4) 式可得：

$$\frac{mR\omega^2}{A} = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r} \dots\dots\dots(5)$$

根據上式，一旋轉半徑為 2cm 的離心機經由角頻率所產生的力量

[91-95]如圖 4-6 所示。

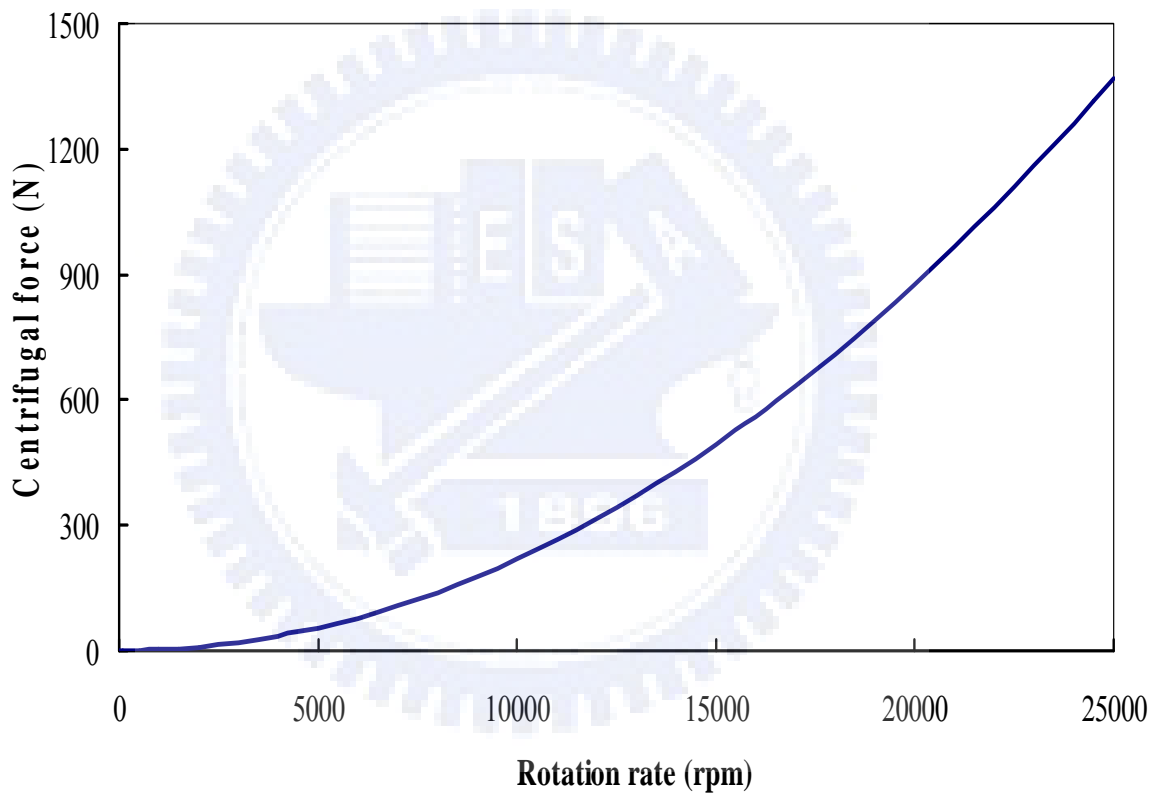


圖 4-6 一旋轉半徑為 2cm 的離心機之角頻率-力量曲線



使金屬液體進入固體模板之離心力與金屬液體之表面張力成正比，當液態鉛之表面張力值為 468 dyne/cm，液態鉍之表面張力值為 378 dyne/cm<sup>[63]</sup>，因此鉛-鉍共晶合金之表面張力  $\gamma$  可由式 (6) 計算而得：

$$\gamma = X_{Pb}\gamma_{Pb} + X_{Bi}\gamma_{Bi} \dots \dots \dots (6)$$

其中  $X_{Pb}$ ， $X_{Bi}$  分別為鉛與鉍之莫耳分率， $\gamma_{Bi}$ ， $\gamma_{Pb}$  為鉛與鉍之表面張力，由式 (6) 計算鉛-鉍共晶合金之表面張力為 416.5 dyne/cm。另外，施加一外力克服液體之表面張力，使液體進入一微小管內之壓力可由式 (7) 計算而得：

$$P = F/A = 2\gamma\cos\theta/r \dots \dots \dots (7)$$

其中  $F$  為離心力， $A$  為樣品之表面積， $\gamma$  為液體之表面張力， $\theta$  為液體與固體間之接觸角，若  $r$  為微小管之半徑，於本實驗中 (45%Pb-55%Bi) $\gamma$  為 416.5 (dyne/cm)， $\theta$  為  $106^\circ$ ，樣品為 10 g，離心半徑為 2 公分，樣品面積為  $1 \text{ cm}^2$ ，因此，外加

壓力與使鉛-鈹液體進入不同管徑 AAO 之關係圖如圖 4-7 所示，其外加離心力與 AAO 之管徑成反比，例如：當 AAO 管徑為 3 nm，試片表面積為  $1 \text{ cm}^2$ ，則所需之離心轉速與離心力為高達 58287 轉與 7443N。

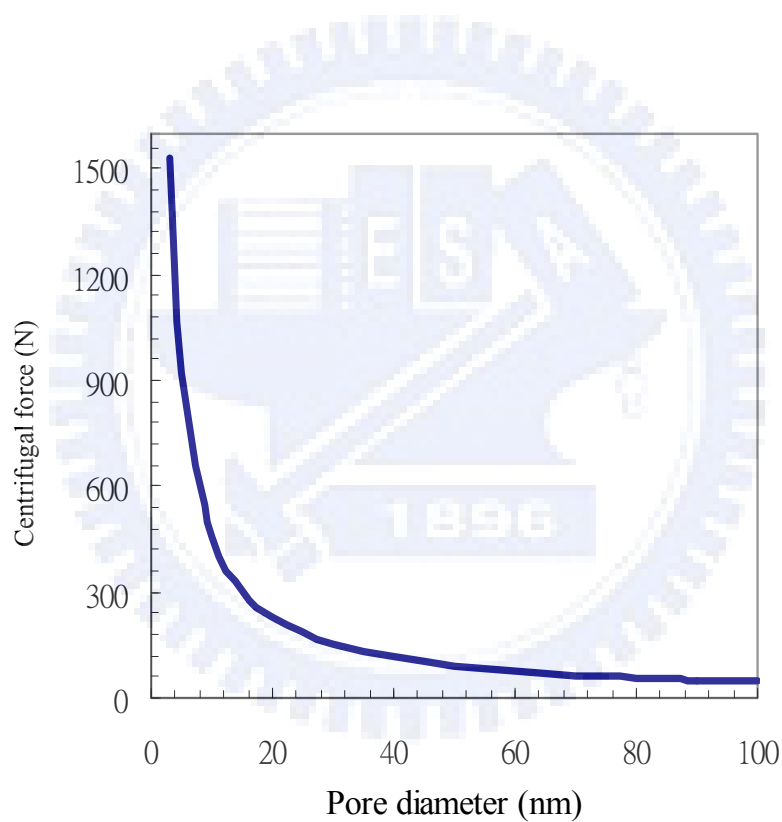


圖 4-7 鉛-鈹共晶液體填入不同孔徑 AAO 之臨界離心力

本實驗中當 AAO 管徑為 80 nm，試片表面積為 1 cm<sup>2</sup>，使鉛-鈹液體進入 AAO 之臨界離心力與離心轉速為 558.9N 與 15963 轉，圖 4-8 顯示當外加離心力為 19.7N (3,000 rpm)，小於臨界離心力時，鉛-鈹合金僅形成一層薄膜覆蓋於 AAO 表面上，而無法進入 AAO 之奈米管內，圖 4-9 顯示當離心力為 140.4N (8,000 rpm) 時形成了奈米球；圖 4-10 顯示外加離心力為 633.9N (17,000 rpm)，則鉛-鈹合金可進入 AAO 內形成奈米線，然而，仍有少許之奈米線隨著脫模時被移出，造成填充率不佳的情形，為改善以上情形，本研究進一步利用淬火方式，使合金液體於凝固時快速收縮於固體表面，提升脫模時奈米線留置於 AAO 內之成功率，圖 4-11(a) 顯示鉛-鈹合金經淬火脫模後，奈米線於 AAO 內之填充率可達 99% 以上，圖 4-11(b) 為橫截面影像，顯示鉛-鈹合金有效地填滿 AAO 管內，形成合金奈米線。

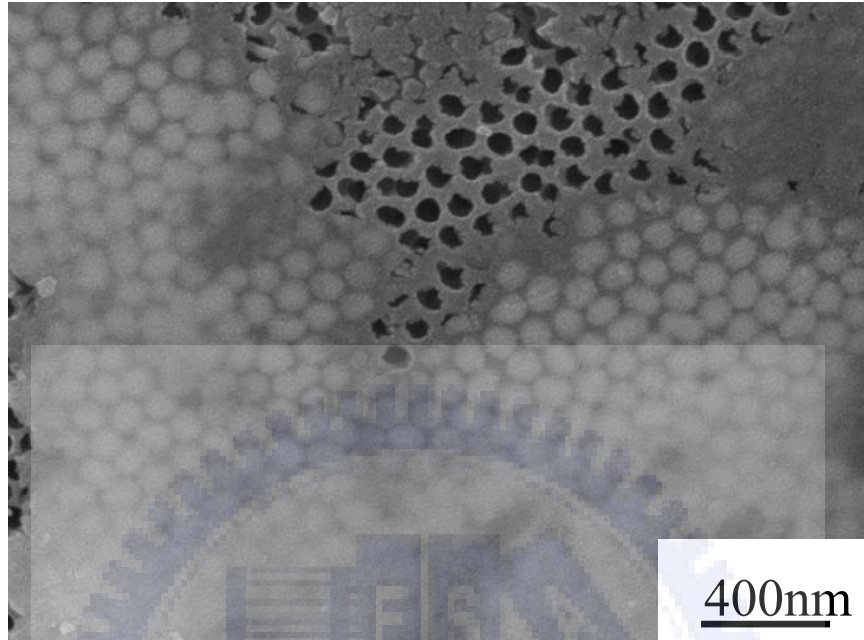


圖 4-8 外加離心力 19.7N (3,000 rpm) 小於臨界外離心力時，合金僅形成一層薄膜覆蓋於 AAO 表面上

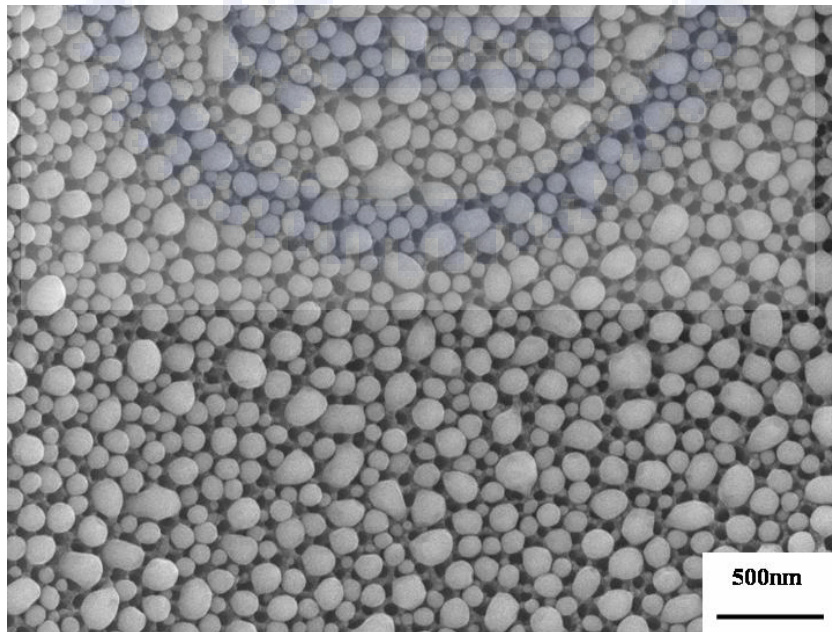


圖 4-9 當外加離心力 140.4N (8,000rpm) 鉛-鈹合金可形成奈米球於 AAO 表面

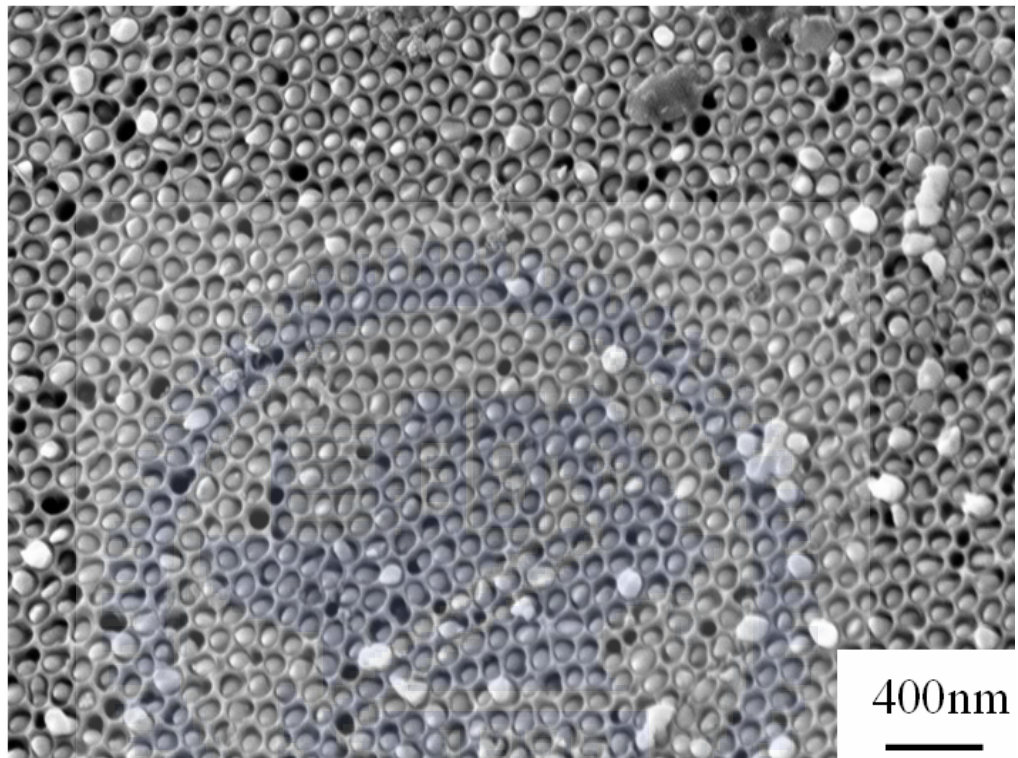


圖 4-10 外加離心力為 633.9N (17,000 rpm)，則鉛-鈹合金可  
進入 AAO 內形成奈米線

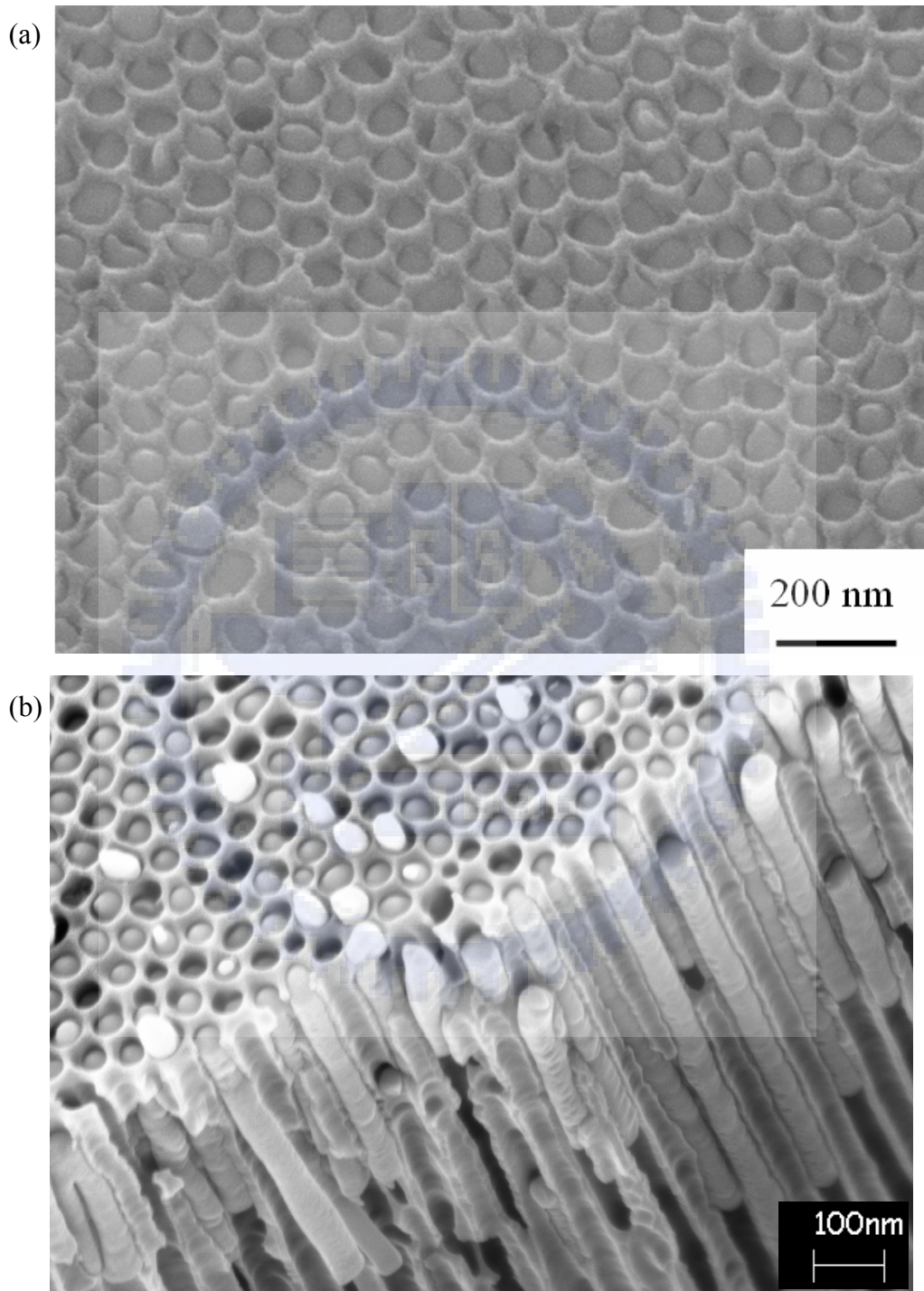


圖 4-11 經淬火脫模後，奈米線於 AAO 中之填充率達 99%以上

#### 4-4 奈米線之成份分析

鉛-鈹共晶由 Bi 與  $\beta(\text{Pb}_7\text{Bi}_3)$  兩相所組成，本實驗中亦由 XRD 結果(圖 4-12)，得 Bi 與  $\beta\text{Pb}_7\text{Bi}_3$  之波峰(peak)，圖 4-13 顯示鉛-鈹共晶奈米線之 TEM 顯微結構由等軸之微小顆粒(10nm 以下)組成，經 TEM 之 EDS 鑑定，該微小顆粒之成份為 Bi 與  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$  相，如圖 4-14 所示。材料顯微組織之顆粒尺寸受凝固速率與熱梯度之影響，顆粒間之距離  $\lambda$  與凝固速率  $R$  成反比( $\lambda^2 R = \text{constant}$ )<sup>[22]</sup>，當凝固速率較慢時，共晶組織傾向有較大之顆粒間距或薄板層狀組織，相反地，當凝固速率較快時，共晶組織傾向等狀之顆粒組織，於本實驗結果中因奈米線具高的熱梯度與淬火脫模的影響，使得鉛-鈹共晶奈米線具顆粒狀之顯微組織，而非層狀之顯微組織。

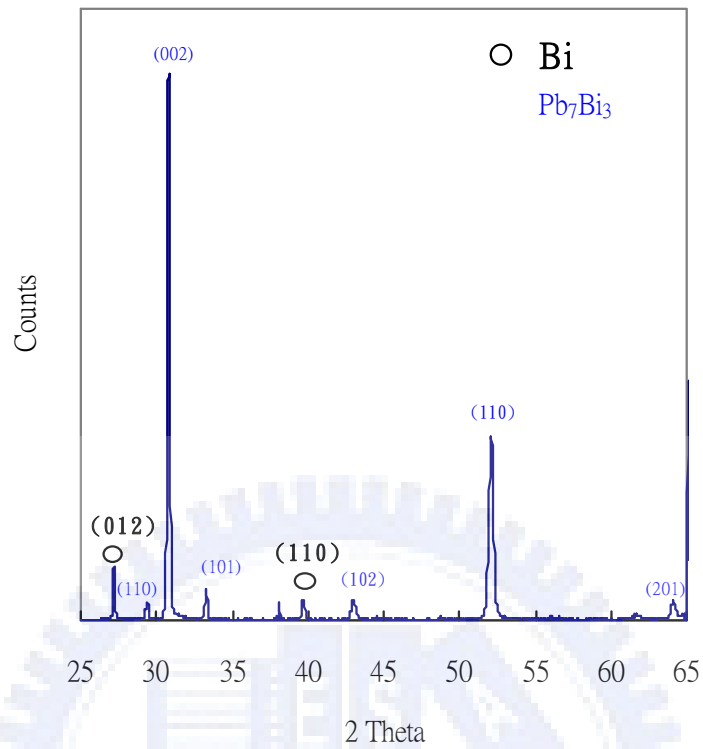


圖 4-12 鉛-鉍共晶奈米線經 XRD 鑑定為 Bi 與  $Pb_7Bi_3$  兩相組成

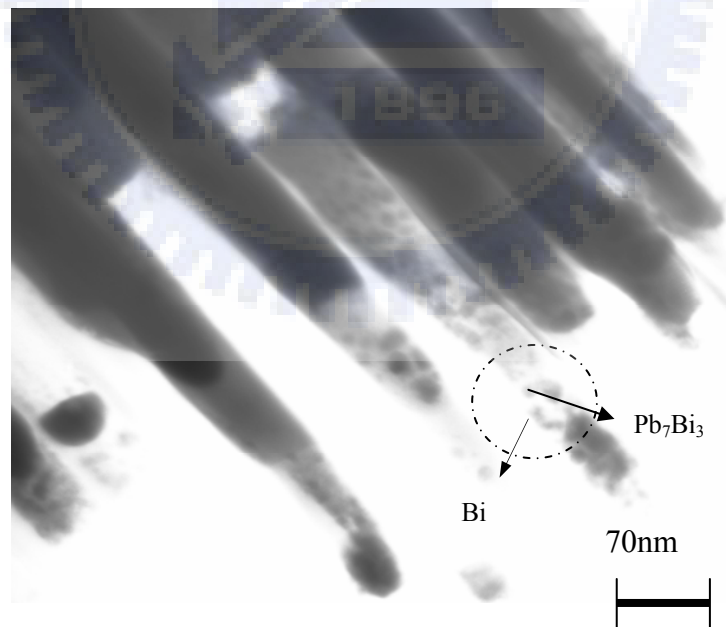


圖 4-13 鉛-鉍共晶奈米線之 TEM 影像，顯示由 Bi 與  $Pb_7Bi_3$  等軸顆粒組成



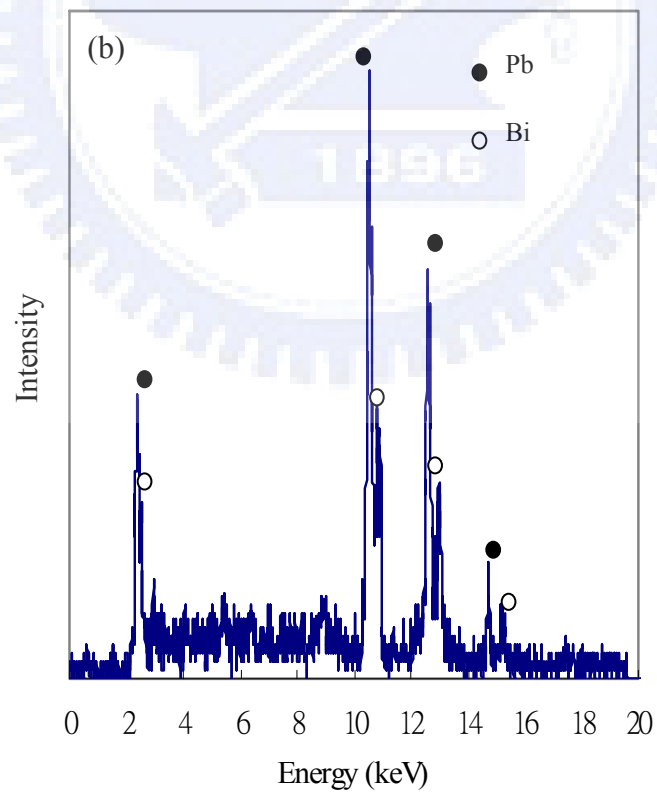
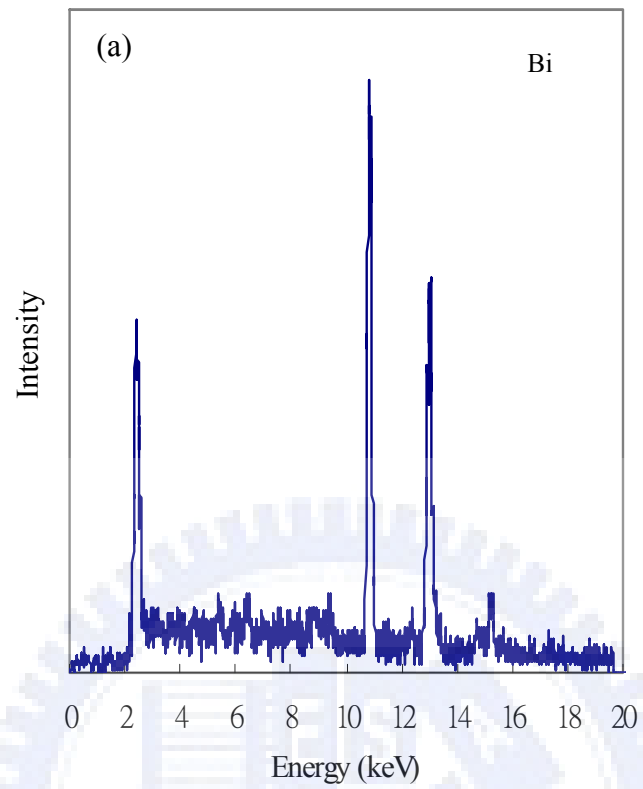


圖 4-14 由 TEM 影像之 EDS 結果顯示鉛-鉍共晶奈米線為 Bi 與  $Pb_7Bi_3$  兩相組成

本研究同時調配不同成份之 Pb-Bi 合金，並以 XRD 與 DSC 鑑定其成份之正確性，其成份點為取圖 2-4Pb-Bi 相平衡圖中之 a (45 wt.% Pb-55 wt. % Bi)，b (70 wt.% Pb-30 wt. % Bi)，c(80 wt.% Pb-20 wt. % Bi)三點，由相平衡圖中得知，a 點相組織為共晶相，即由 Bi 與  $Pb_7Bi_3$  兩相組成，熔點為  $125^{\circ}C$ ，b 點相組織為單相，即  $Pb_7Bi_3$  相，熔點為  $174^{\circ}C$ ，c 點兩相混合區由 Pb 與  $Pb_7Bi_3$  兩相組成，熔點為  $197^{\circ}C$ 。圖 4-15 至 4-20 顯示 Pb-Bi 合金塊材(bulk)經真空熔煉後之 XRD 與 DSC 圖，圖 4-15 為 a 點之 XRD 圖，顯示合金由 Bi 與  $Pb_7Bi_3$  兩相組成，且圖 4-16 之 DSC 圖之熔點顯示為  $125^{\circ}C$ ，與圖 2-4 之相平衡圖資料符合，同時，b 點合金之 XRD 與 DSC 特性測試如圖 4-17 與圖 4-18 所示，相組織為  $Pb_7Bi_3$  單相，熔點為  $174^{\circ}C$ ，c 點合金之 XRD 與 DSC 特性測試如圖 4-19 與圖 4-20 所示，相組織為 Pb 與  $Pb_7Bi_3$  單相，熔點為  $197^{\circ}C$ ，以上合金特性之測試結果亦與 Pb-Bi 之相平衡圖資料符合。

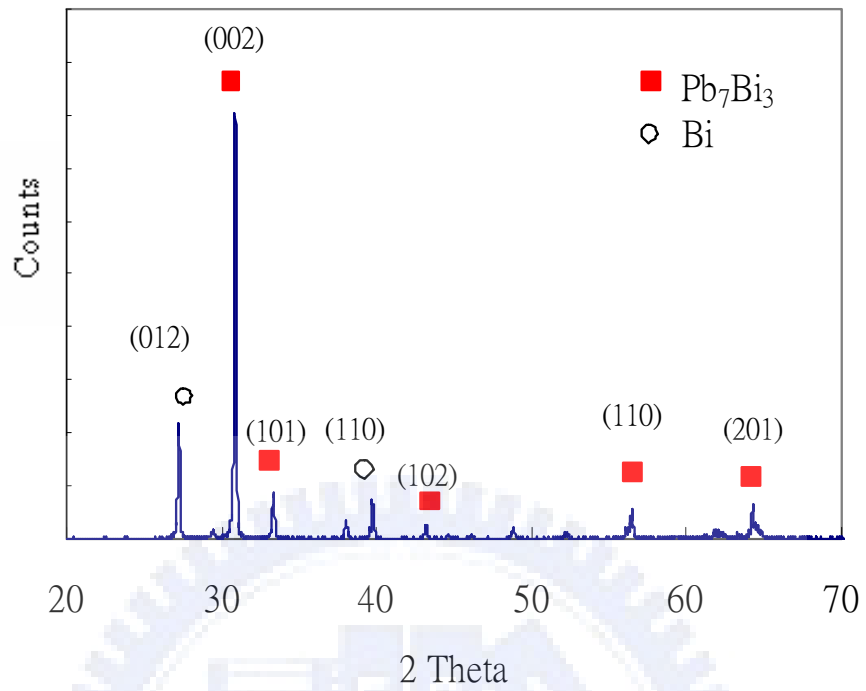


圖 4-15 45 wt.% Pb-55 wt. % Bi XRD 圖(bulk)

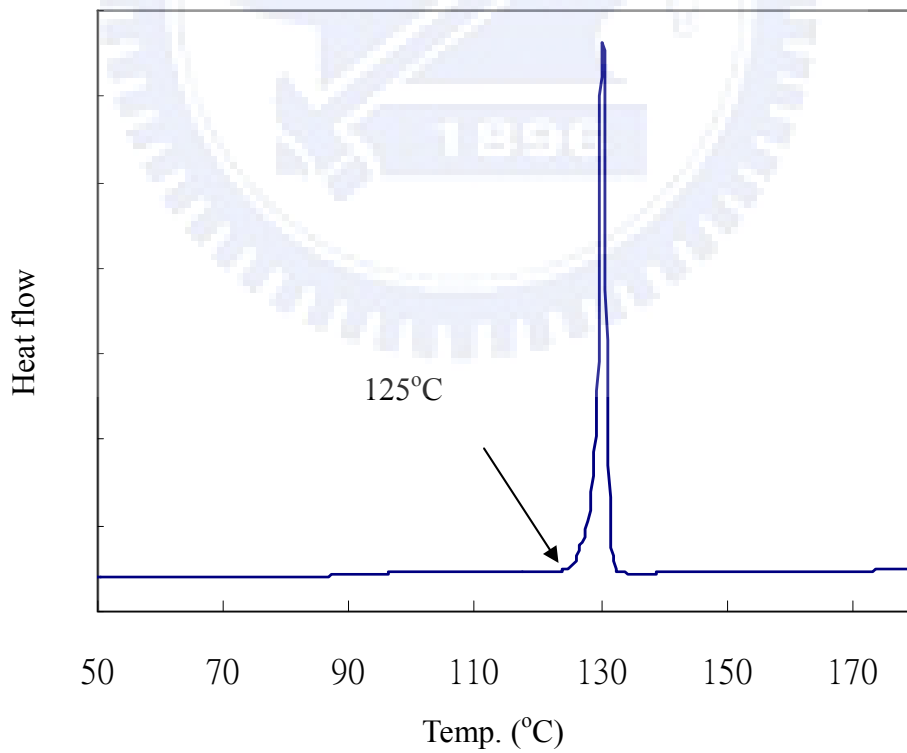


圖 4-16 45 wt.% Pb-55 wt. % Bi DSC 圖(bulk)

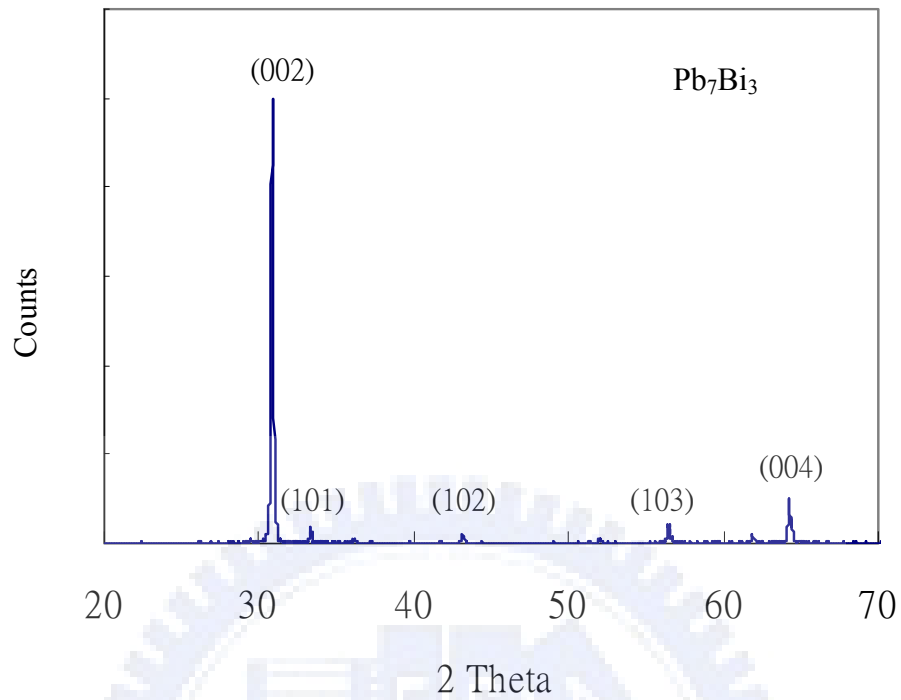


圖 4-17 70 wt.% Pb-30 wt. % Bi XRD 圖(bulk)

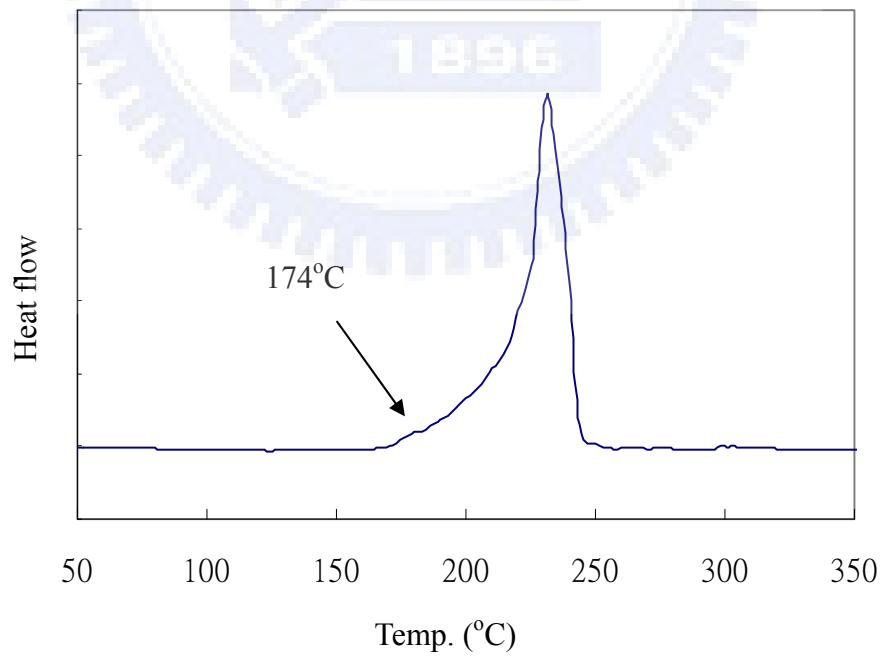


圖 4-18 70 wt.% Pb-30 wt. % Bi DSC 圖(bulk)

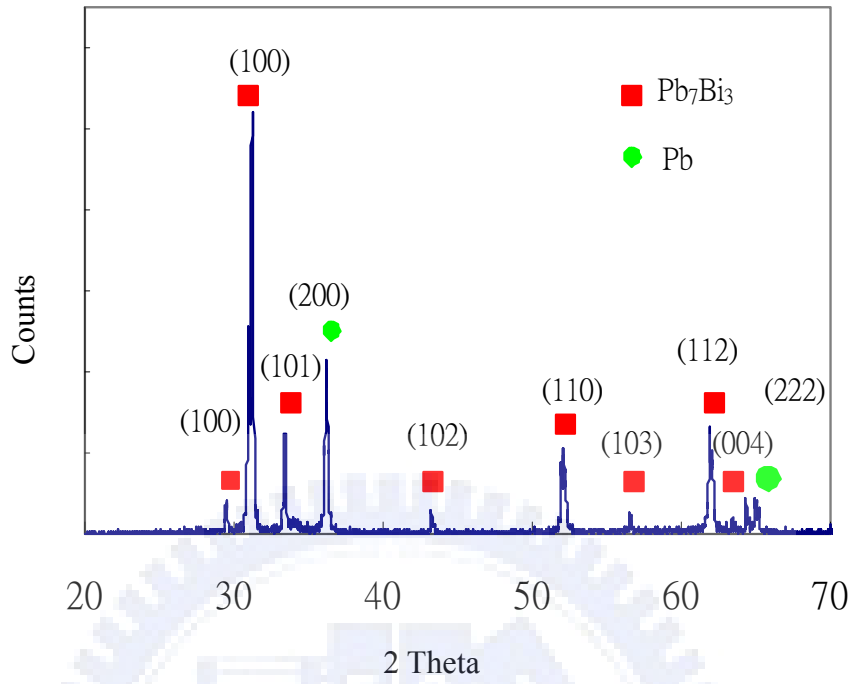


圖 4-19 80 wt.% Pb-20 wt. % Bi XRD 圖(bulk)

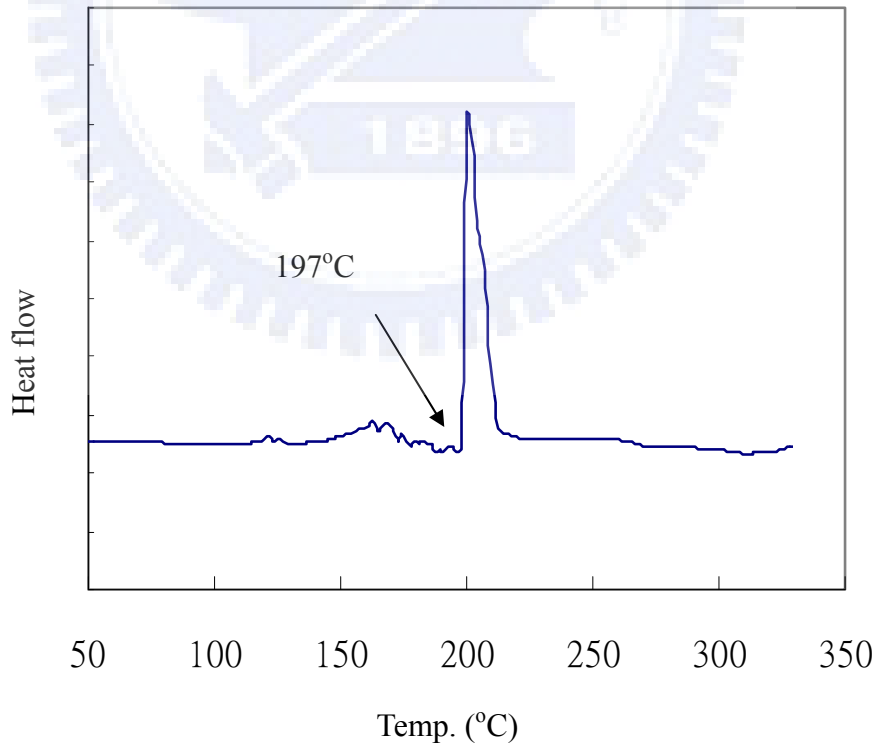


圖 4-20 80 wt.% Pb-20 wt. % Bi DSC 圖(bulk)

圖 4-21 至 4-26 顯示 Pb-Bi 合金奈米線之 XRD 與 DSC 圖。合金 a、b、c 奈米線之成份與塊材相同，但是奈米線之熔點卻低於塊材之熔點，如 45 wt.% Pb-55 wt. % Bi 塊材之熔點為 125°C，奈米線之熔點為 122°C，如 70 wt.% Pb-30 wt. % Bi 塊材之熔點為 174°C，奈米線之熔點為 169°C，如 80 wt.% Pb-20 wt. % Bi 塊材之熔點為 197°C，奈米線之熔點為 192°C，各成份之奈米線相較於塊材的熔點下降了 3~5°C，或是下降了原材料熔點的 2.5%，奈米化使得較多的原子堆積於奈米線的表面，原子在奈米線之表面積-體積比大於塊材之表面積-體積比，使得有較多的弱鍵於奈米線之表面，因此奈米線的熔點相對於塊材下降了數°C。

表 4-1 奈米線之 DSC & XRD 成份分析

| 鉛-鉍合金重量百分比          | Bulk (DSC) | Nanowires (DSC) | 相差溫度 | XRD 成份                             |
|---------------------|------------|-----------------|------|------------------------------------|
| 45wt.%Pb - 55wt.%Bi | 125°C      | 122°C           | 3 °C | Bi+Pb <sub>3</sub> Bi <sub>7</sub> |
| 70wt.%Pb - 30wt.%Bi | 174°C      | 169°C           | 5 °C | Pb <sub>3</sub> Bi <sub>7</sub>    |
| 80wt.%Pb - 20wt.%Bi | 197°C      | 192°C           | 5°C  | Pb+Pb <sub>3</sub> Bi <sub>7</sub> |

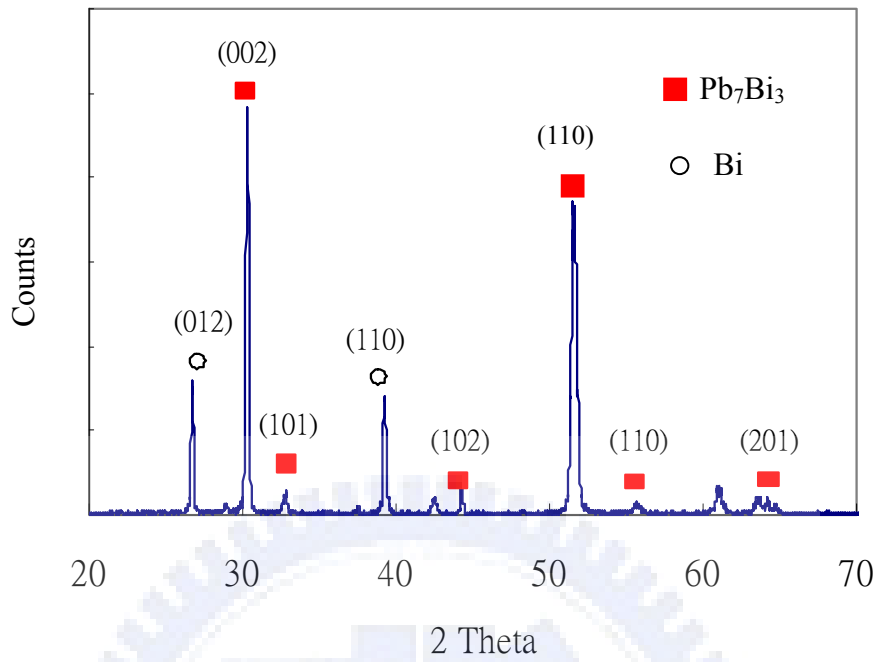


圖 4-21 45 wt.% Pb-55 wt. % Bi XRD 圖(wire)

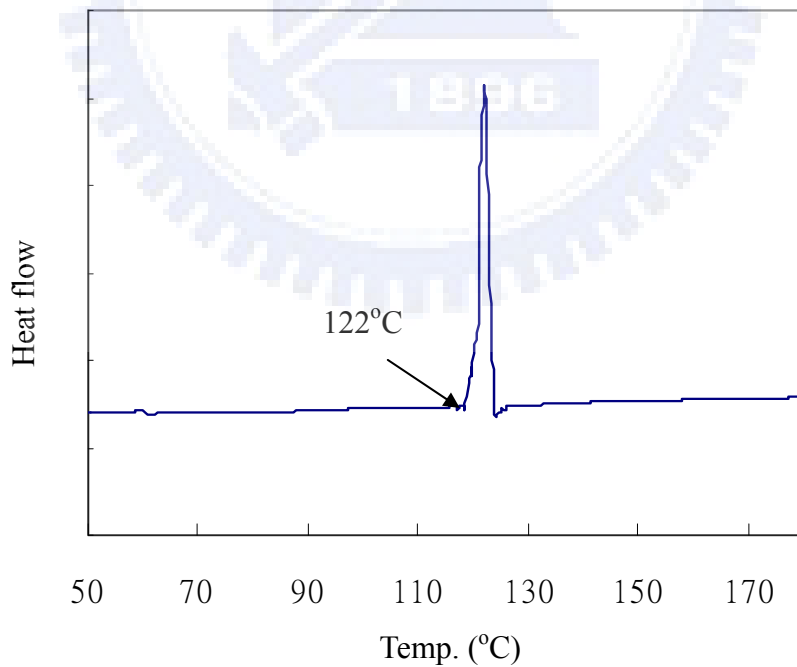


圖 4-22 45 wt.% Pb-55 wt. % Bi DSC 圖 (wire)

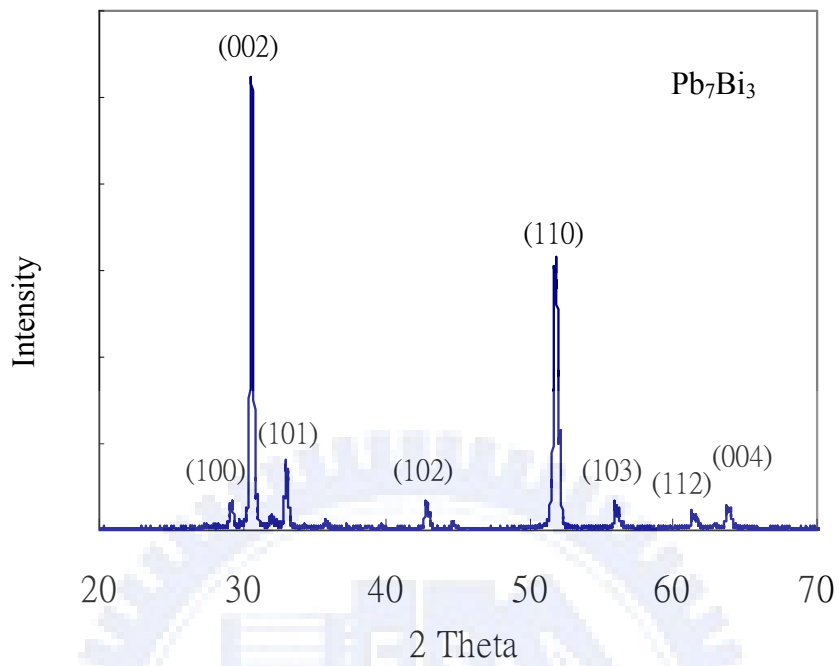


圖 4-23 70 wt.% Pb-30 wt. % Bi XRD 圖 (wire)

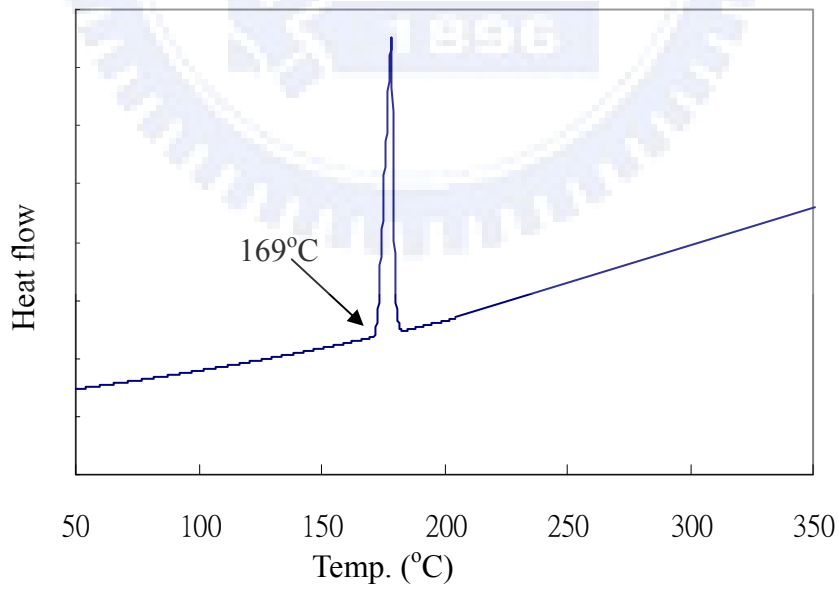


圖 4-24 70 wt.% Pb-30 wt. % Bi DSC 圖 (wire)



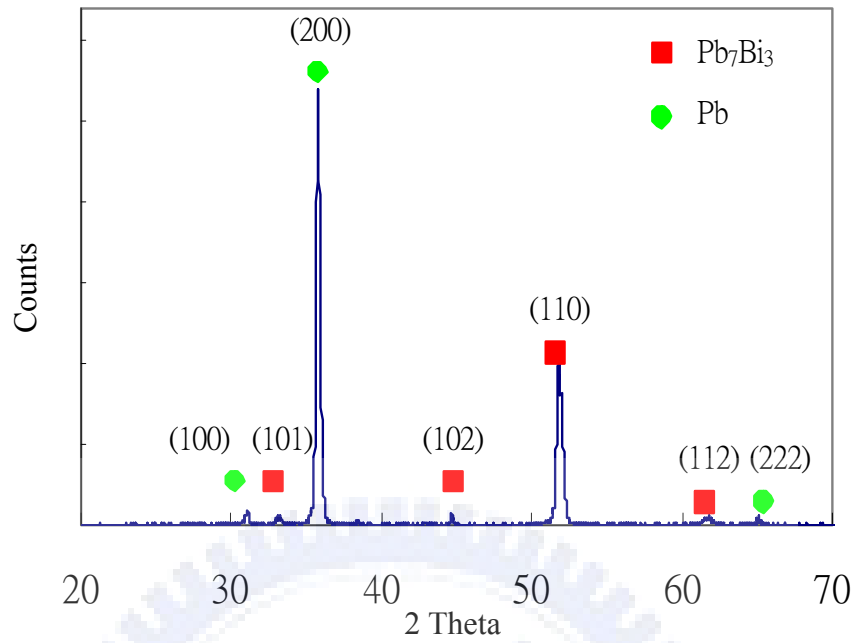


圖 4-25 80 wt.% Pb-20 wt. % Bi XRD 圖 (wire)

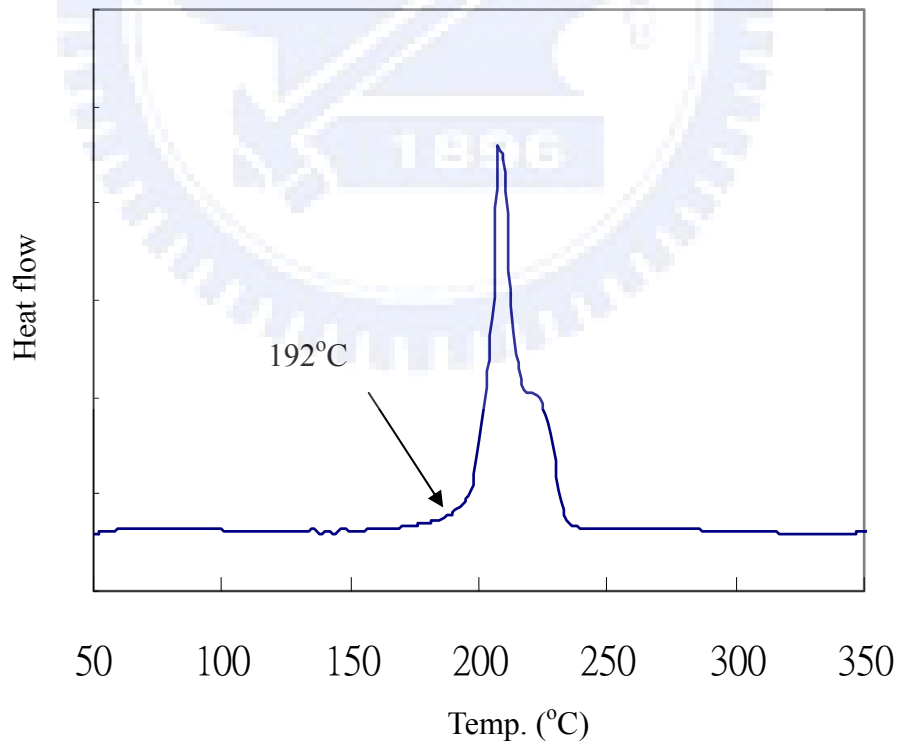
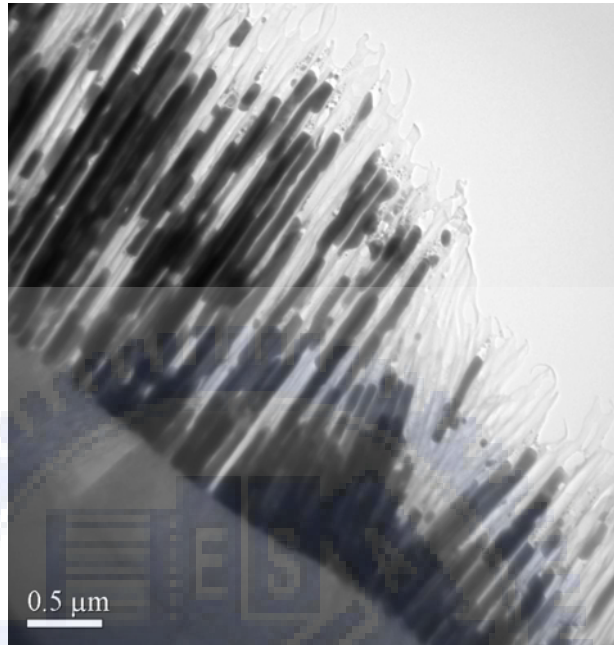


圖 4-26 80 wt.% Pb-20 wt. % Bi DSC 圖 (wire)

#### 4-5 鉛-鈹合金奈米線之顯微組織

圖 4-27 為 Pb-Bi 共晶(45% Pb – 55% Bi)熔液利用離心法填入 AAO 後之 TEM 顯微影像，圖中透明管為 AAO 模板，黑色柱狀物為 Pb-Bi 奈米線，其中奈米線之不連續狀為 TEM 試片製作過程奈米線的脫落處。圖 4-28 為高倍率之 Pb-Bi 共晶奈米線之 TEM 影相與繞射圖譜，圖 4-28(a) Pb-Bi 共晶奈米線的明視野影像中顯示奈米線的成分均勻，並無偏析的情形產生，影像中奈米線填入 AAO 模板中，而 AAO 的顯微組織包括一靠近鋁基材處的緻密的內部氧化層或稱為阻障層(barrier layer)，與一靠近電解液處的多孔性的外部氧化層，barrier layer 的厚度約為 17 nm，而多孔性氧化層的厚度則依陽極處理時間而定，在本研究中約為 9 $\mu$ m。圖 4-28(b)為(a)圖之 A 區的繞射點，在 Pb-Bi 二元相平衡圖中，Pb-Bi 共晶由 Pb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub> 與 Bi 所組成，圖 4-28(b)中繞射點為 Pb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub> 與 Bi 兩組繞射點，且具有相同的區軸(zone axes)為 $[\bar{1}10]$ ，由圖 4-28TEM 結果顯示，Pb-Bi 共晶奈米線可由離心法製得，且成分可準確地控制於化學計量比上。

(a)



(b)

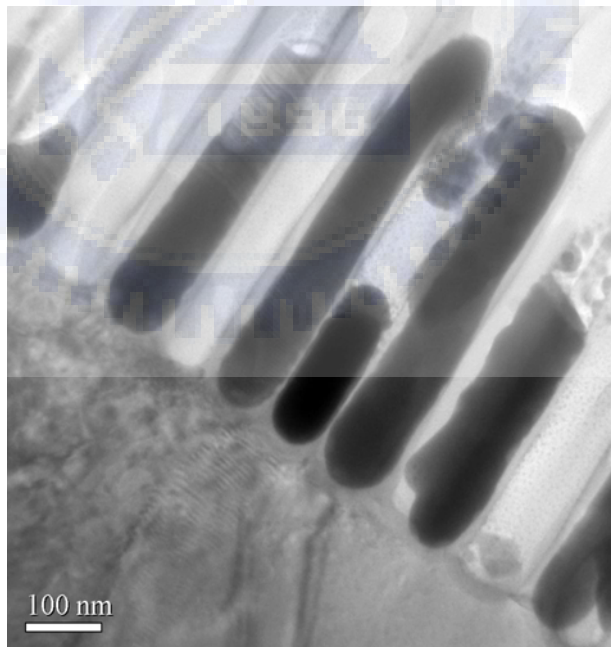


圖 4-27 45% Pb – 55% Bi 奈米線之 TEM 明視野圖

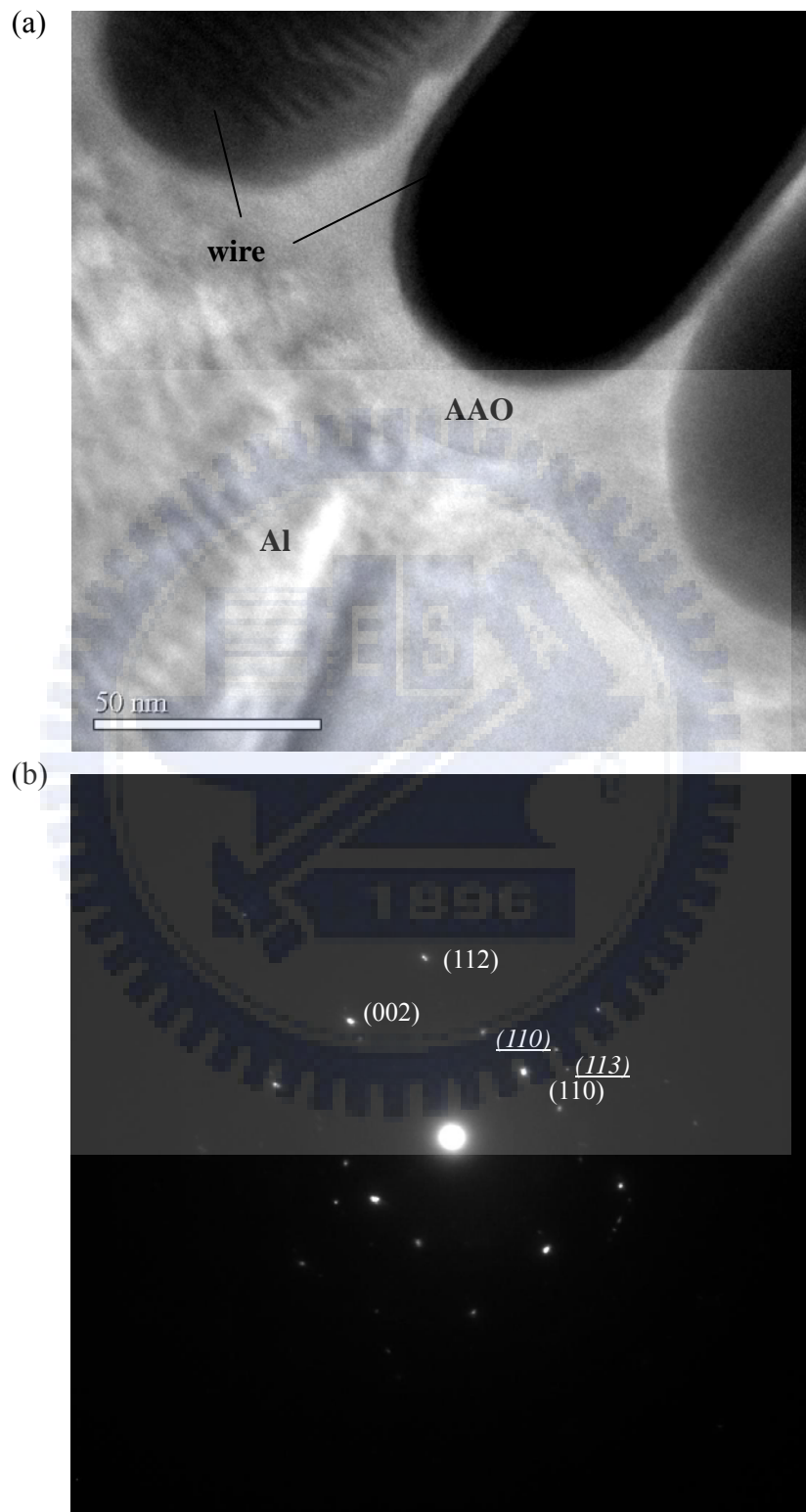


圖 4-28 45% Pb – 55% Bi 奈米線之 TEM 與繞射點圖

圖 4-29 為共晶奈米線 TEM 影像之(a)明視野與(b)暗視野比較，於明視野影像中不易分辨 Pb 與 Bi 的分佈情形，然而，於暗視野影像中白色部分為 Pb，黑色為 Bi，Pb 與 Bi 均勻地分佈於奈米線中，且於靠近 AAO 模壁處可觀察到 Pb-Bi 共晶具有與塊材類似之層狀組織，但靠近管中心處，則無特別之顯微組織。圖 4-30 為單根 45% Pb – 55% Bi 成份奈米線之顯 TEM 影像與 EDS 圖，圖中顯示奈米線之上、中、下部份具有相近於 45% Pb – 55% Bi 之組成。圖 4-31 與 4-32 為 70% Pb – 30% Bi 奈米線填入 AAO 模板中的顯微影像，與 EDS 成份分析結果，圖 4-33 與 4-34 為 80% Pb – 20% Bi 奈米線填入 AAO 模板中的顯微影像，與 EDS 成份分析結果，以上圖中顯示 Pb-Bi 奈米線不會因為製程中，離心力的影響而造成成份分佈不均的情形。

70% Pb – 30% Bi 成分於相平衡圖上為單相  $Pb_7Bi_3$  相之組織，本研究亦針對此成分之奈米線做一深入的顯微影像探討，圖 4-35 顯示(a)  $Pb_7Bi_3$  相奈米線之 TEM 顯微影像，與(b) Pb，(c) Bi 之 mapping 圖，由 mapping 圖顯示  $Pb_7Bi_3$  奈米線中 Pb 與 Bi 均勻分佈

在奈米線中。圖 4-36 顯示 AAO 管內為  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$  奈米線而模壁易形成 Bi 成核區，Bi 於 AAO 模壁處形成奈米顆粒狀之析出，圖 4-37 顯示單晶  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$  奈米線之(a) TEM 影像，(b) 晶格影像，(c) 繞射影像。



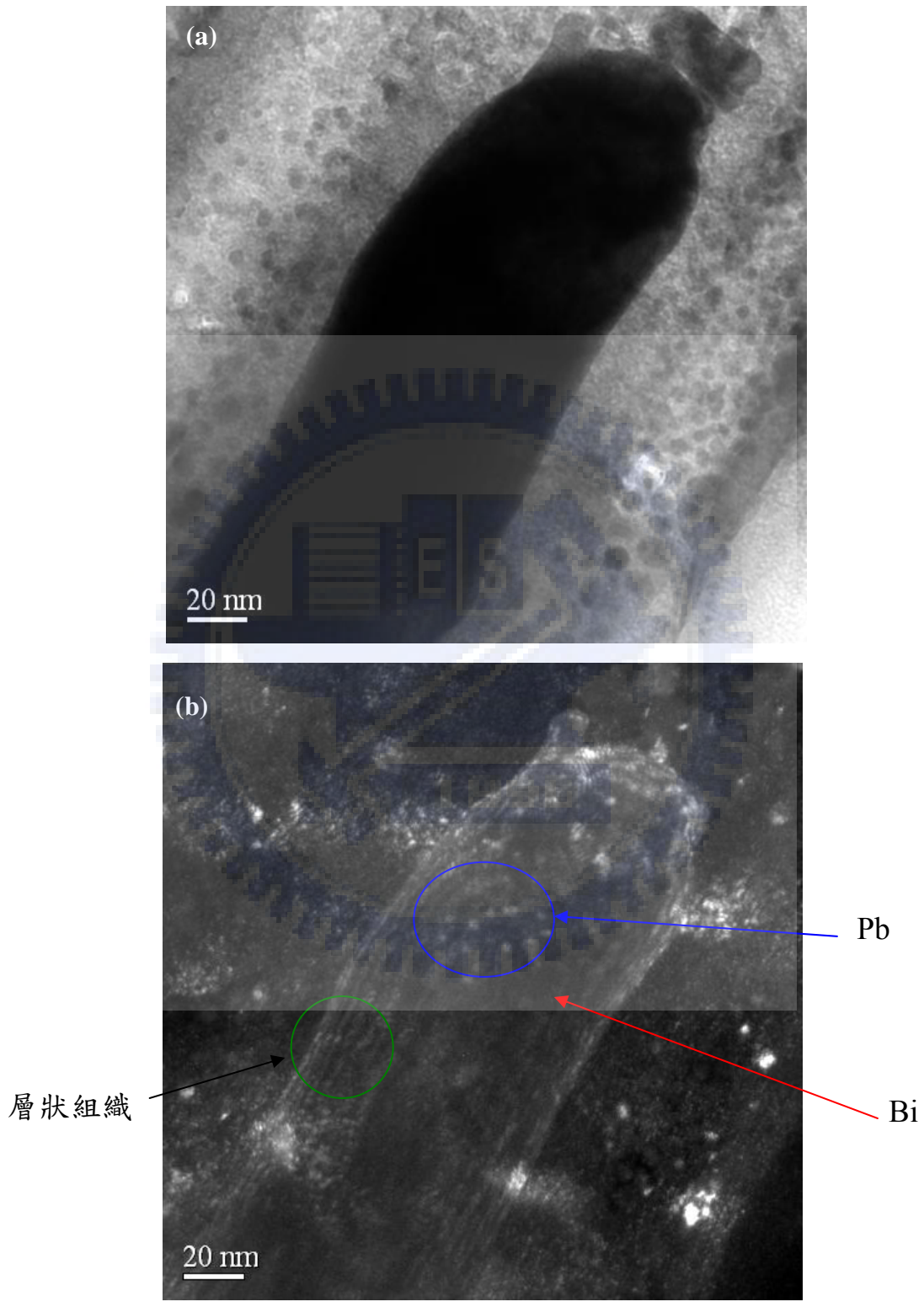


圖 4-29 45% Pb – 55% Bi 奈米線之 TEM 影像：  
(a)明視野(b)暗視野，白色為 Pb，黑色為 Bi

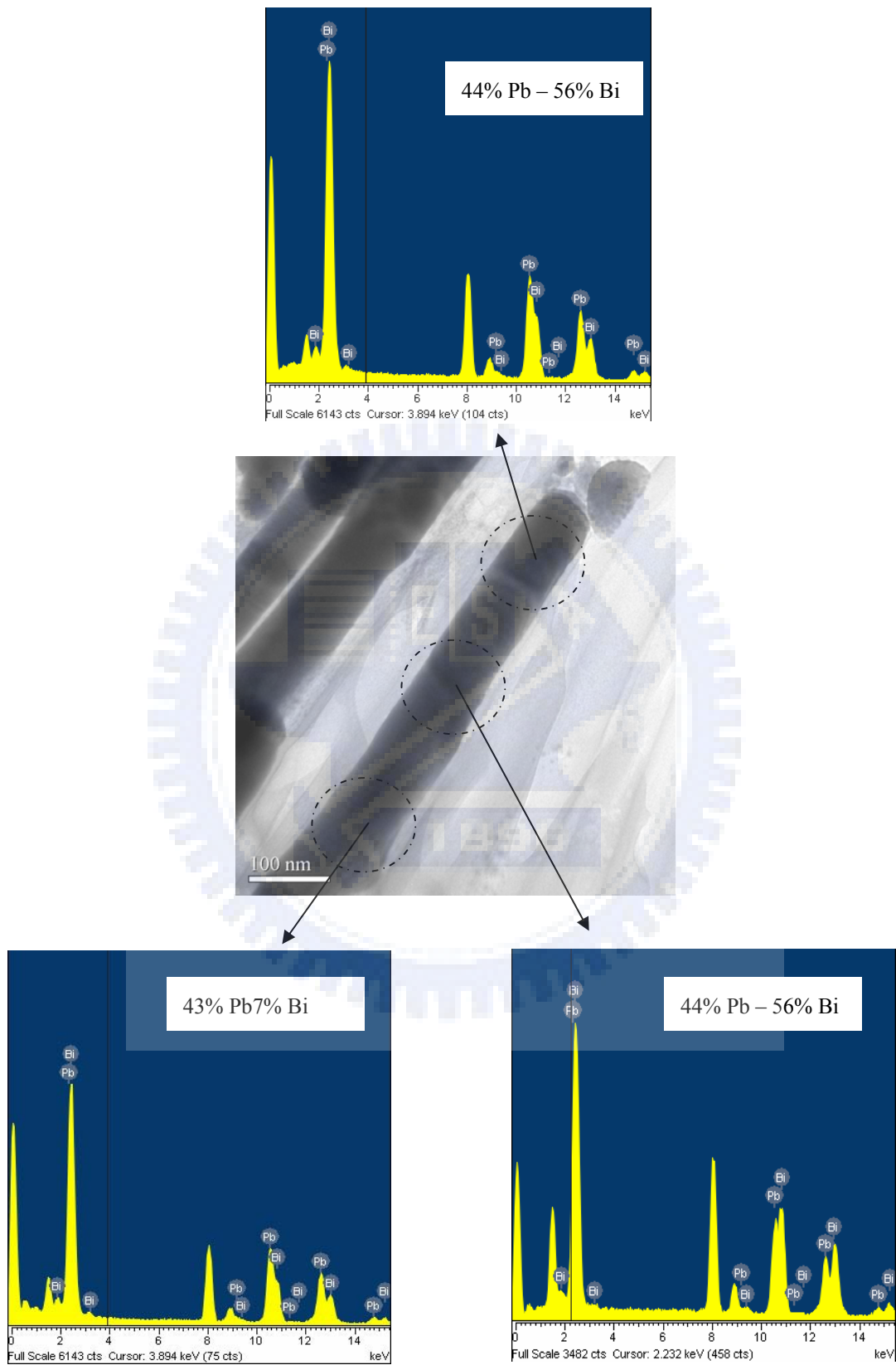


圖 4-30 45% Pb – 55% Bi 奈米線之 TEM 與 EDS 圖



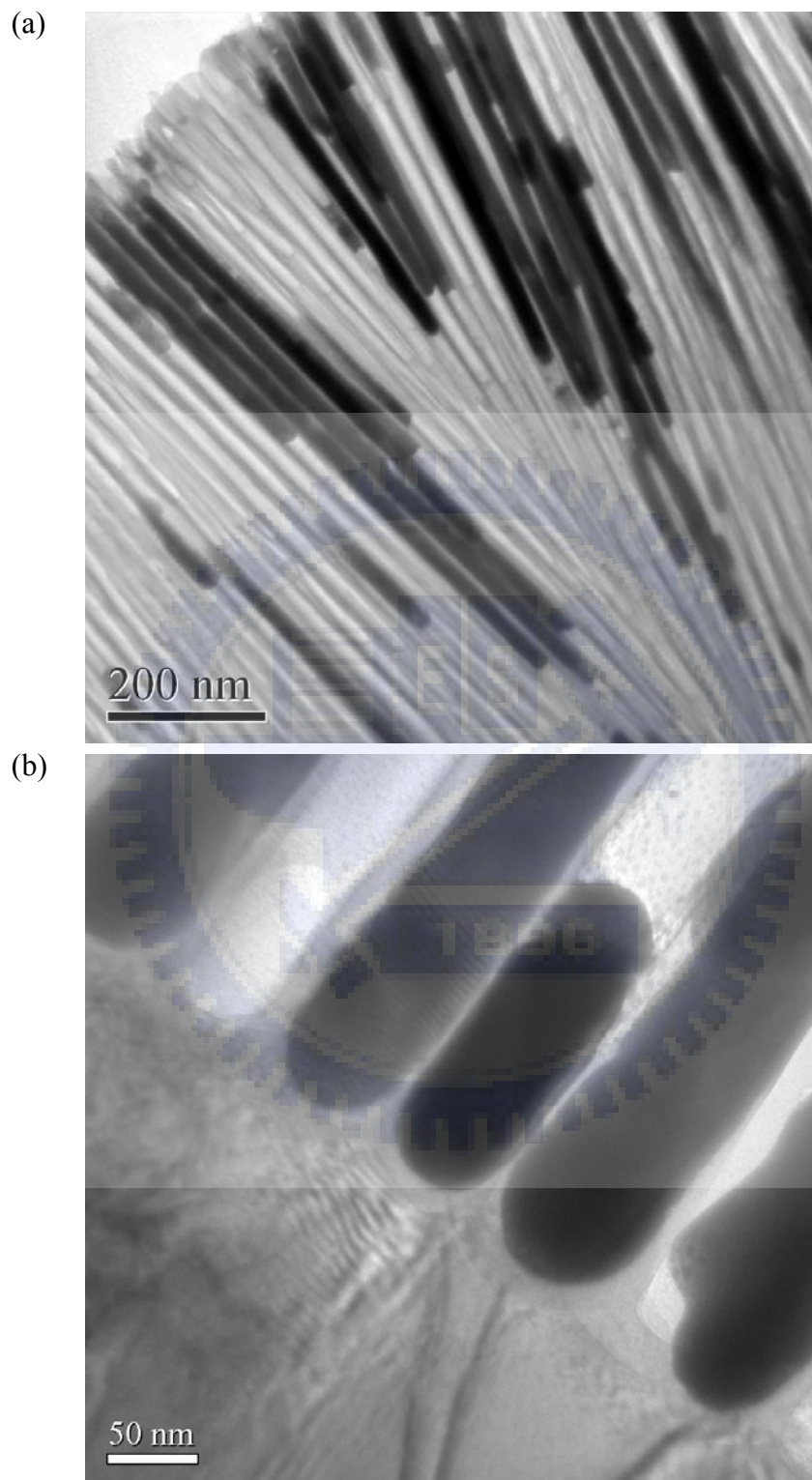


圖 4-31 70% Pb – 30% Bi 奈米線之 TEM 明視野圖

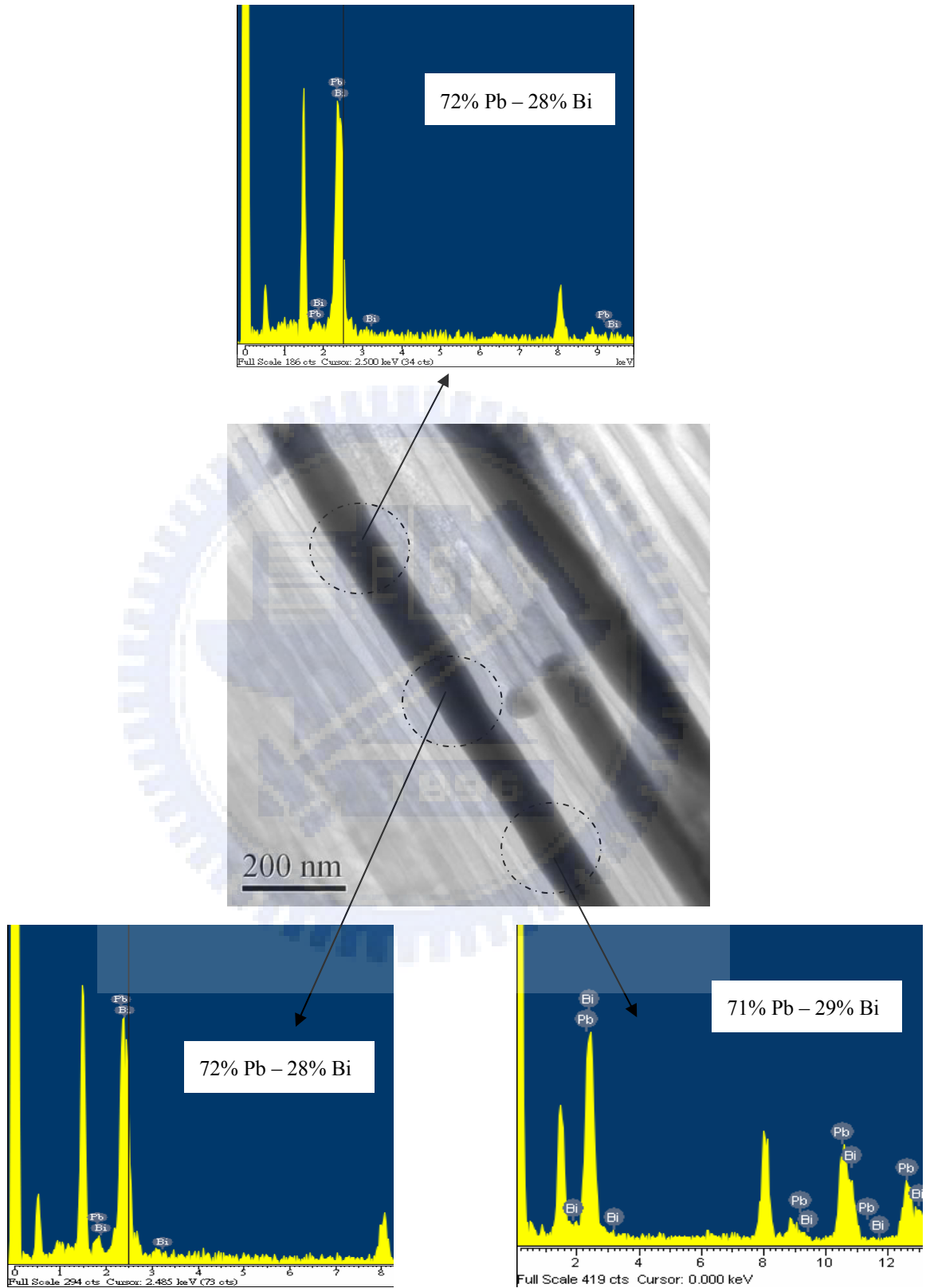


圖 4-32 70% Pb – 30% Bi 奈米線之 TEM 與 EDS 圖

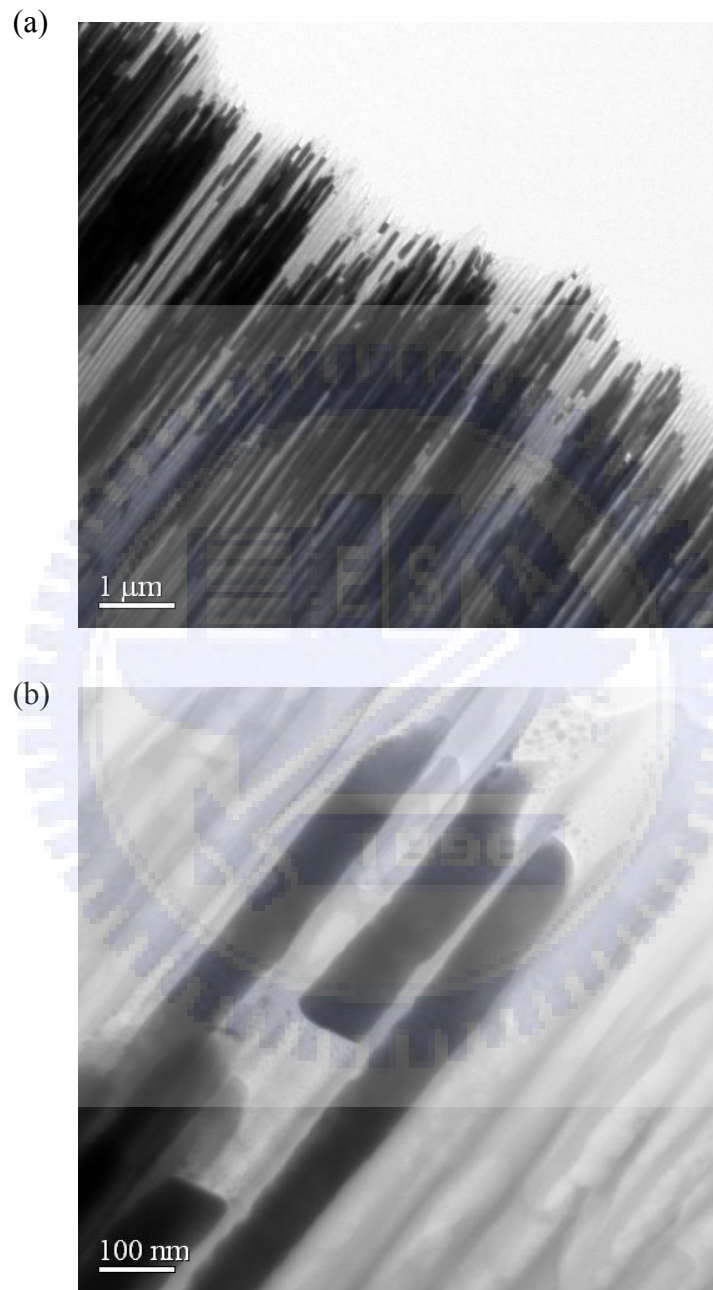


圖 4-33 80% Pb-20% Bi 奈米線之 TEM 明視野圖

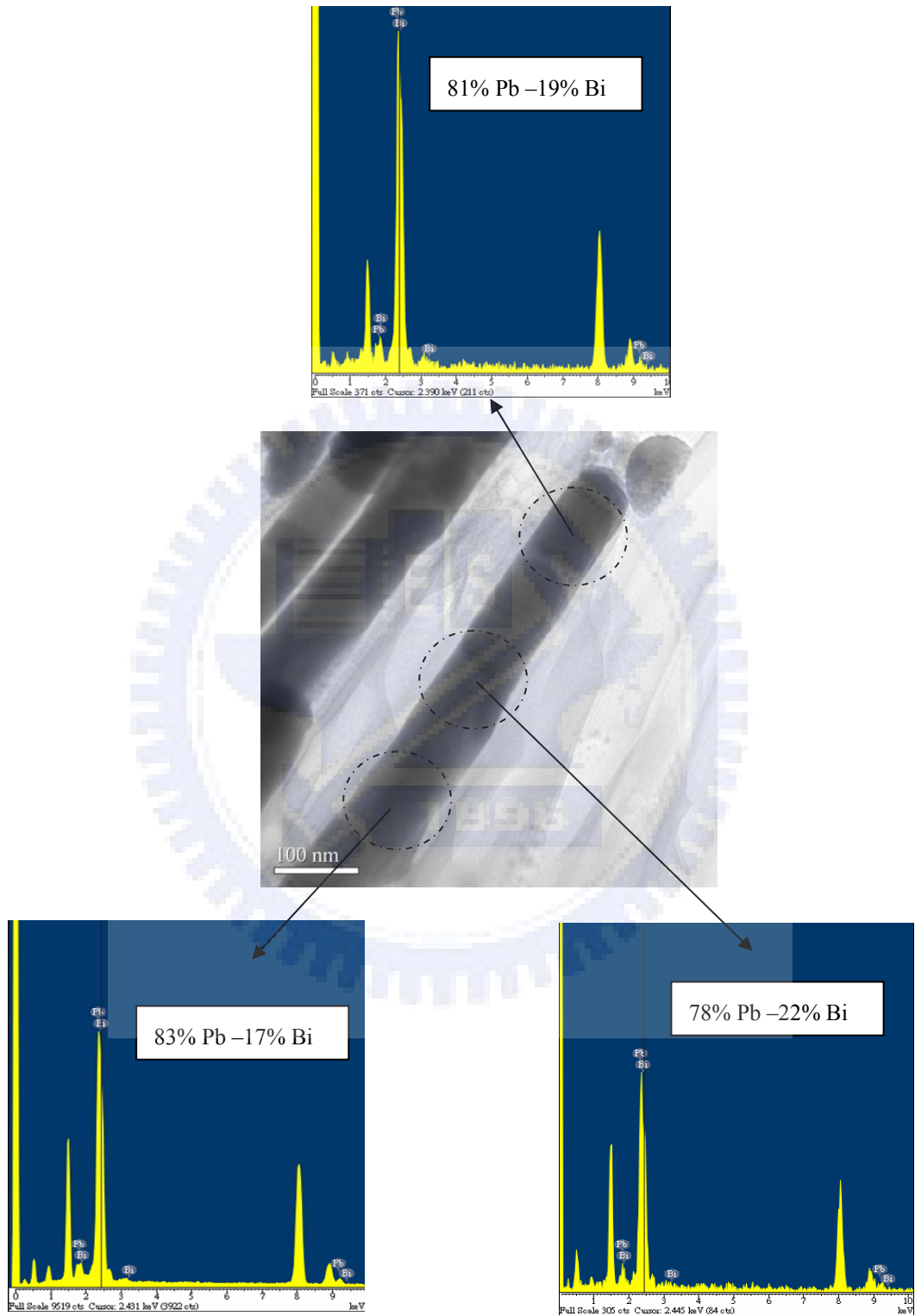


圖 4-34 80% Pb-20% Bi 奈米線之 TEM 與 EDS 圖

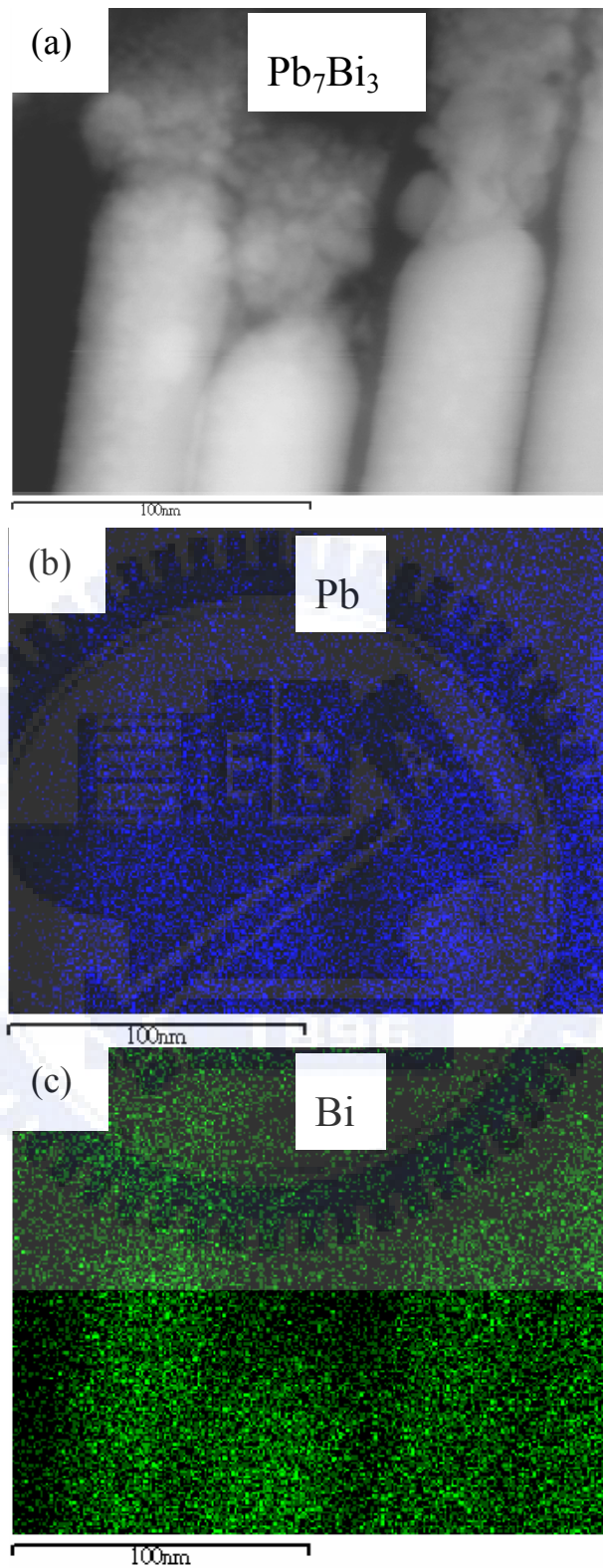


圖 4-35 (a) $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$ 相奈米線之 TEM 顯微影像，與(b)Pb，(c)Bi 之 mapping 圖

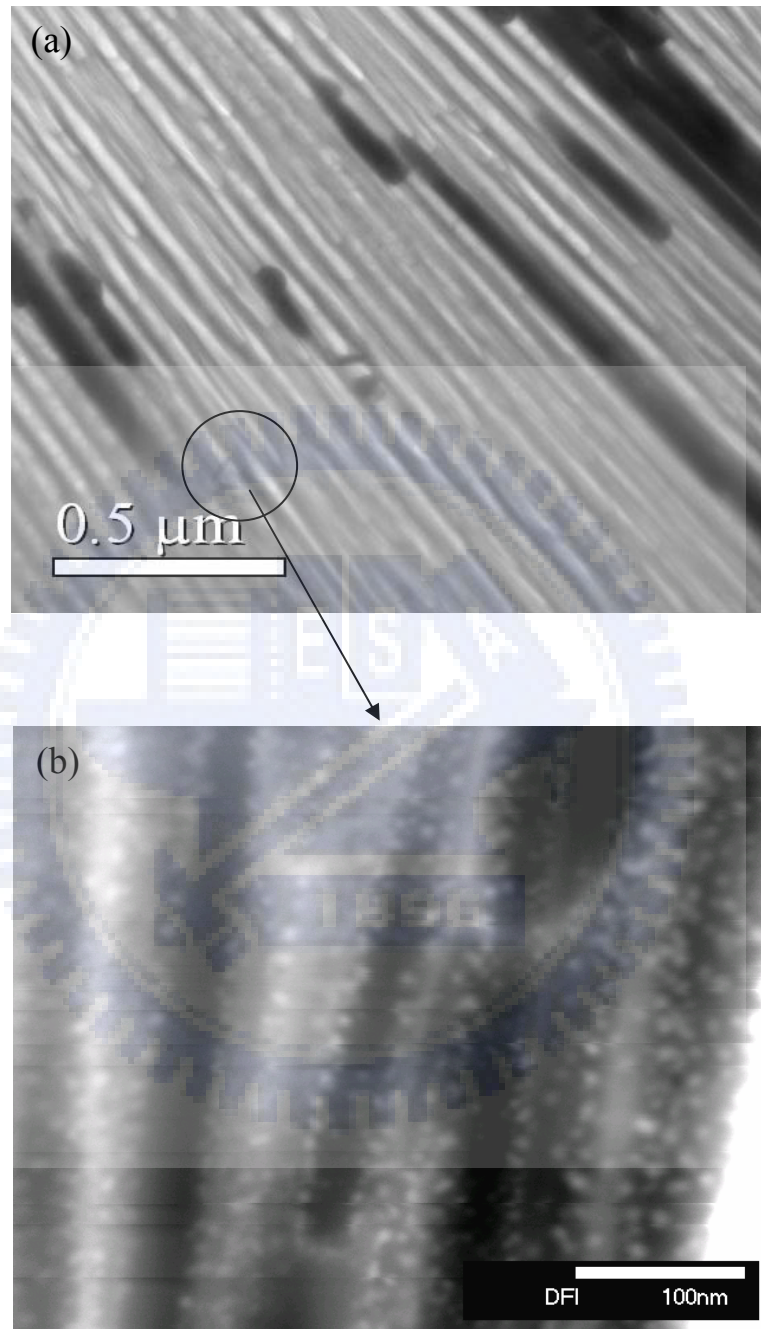


圖 4-36 (a)Pb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>奈米線之模壁易形成 Bi 成核區  
(b) Pb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>相中之 Bi 暗視野影像

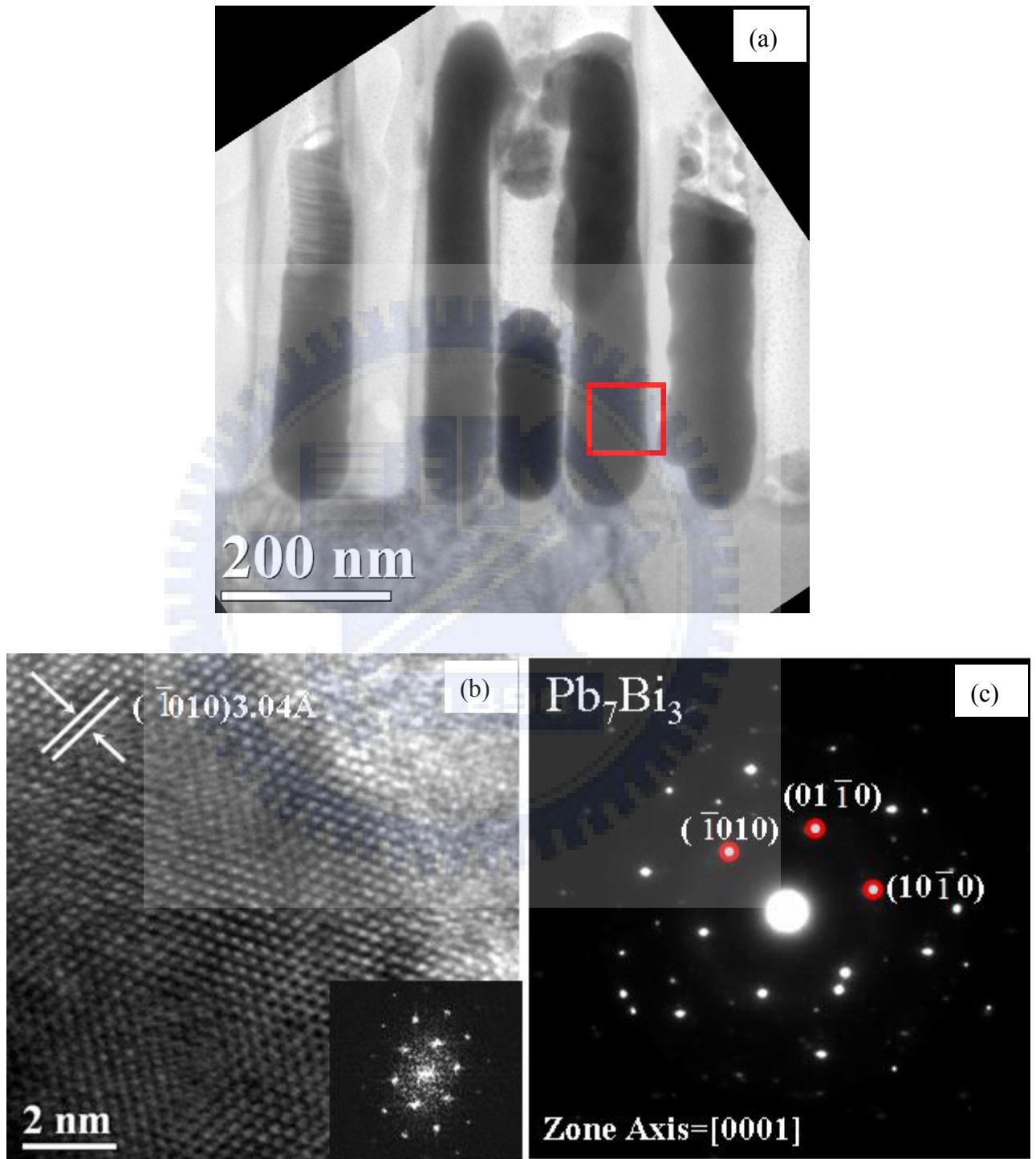


圖 4-37 單晶  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$  奈米線之(a)TEM 影像，(b)晶格影像，(c)繞射影像

#### 4-6 鉛-鈹共晶奈米線之超導特性量測

對於 Pb-Bi 共晶奈米線的超導特性則利用超導量子介面儀 (SQUID) 量測，量測溫度為 5 至 15 °K，外加 5 高斯(Gauss)的磁場，溫度對體積磁超導性(Volume Magnetic Susceptibility,  $V(T)$ )的影響，如圖 4-38 所示，圖中顯示奈米線的超導特性出現於約 8.6 K，而 Pb-Bi 共晶塊材的超導特性出現於約 8.8 K，圖中分別比較零場冷卻(Zero-Field-Cooled, ZFC)與場冷卻(Field-Cooled, FC)，平行於奈米線( $\blacktriangle$ )與垂直於奈米線( $\bullet$ )，等模式下所測得的超導特性。磁化曲線如圖 4-39 所示，(a)為平行於奈米線與(b)為垂直於奈米線條件下所測得的曲線，圖(b)中上臨界場在溫度為 7 K 時為 4 kG，6K 以下為 1 T，低臨界場在溫度為 8 K 時為 1.8 kG，7K 時為 6 kG，因為積體電路常用到許多導電線路，此電路內電阻消耗許多功率，若將此導電線路改成具有超導特性鉛-鈹合金奈米線，則可降低內電阻所消耗之功率。



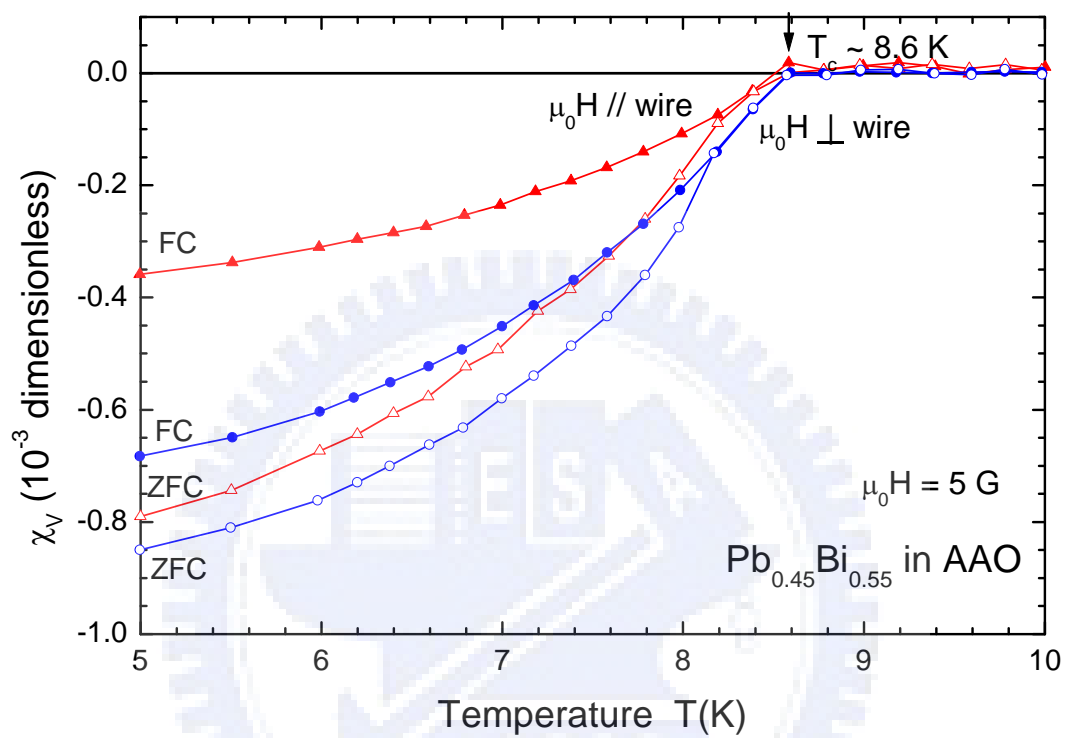


圖 4-38  $\text{Pb-Bi}$  共晶奈米線在不同溫度下之磁導特性，超導溫度約為 8.6 K

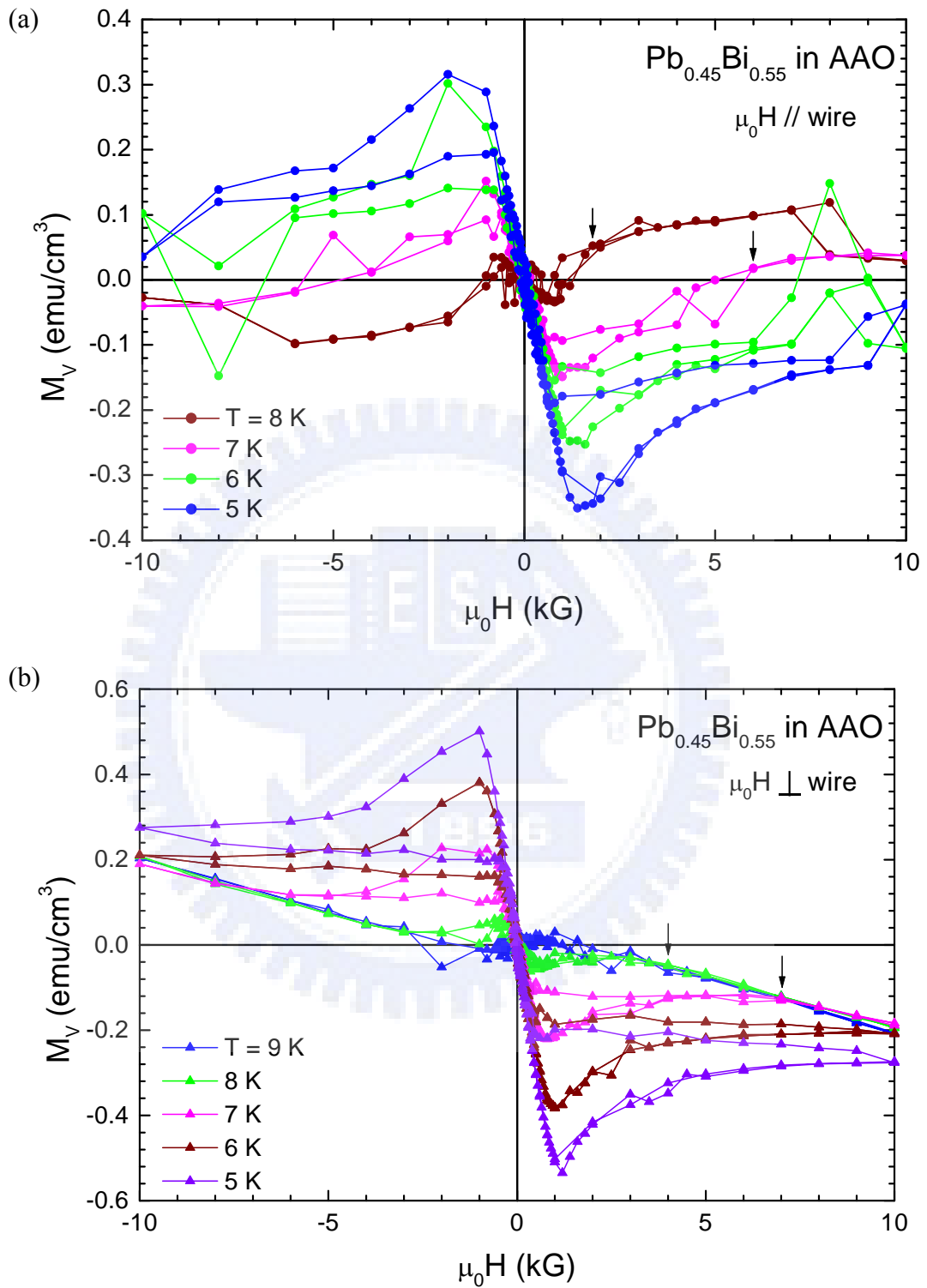


圖 4-39 Pb-Bi 共晶奈米線的(a)平行方向與(b)垂直方向的磁化曲線

## 第五章 結 論

過去精密加工技術發展是從上而下 (Top-Down) ，由大做到小的，也就是精密度隨著儀器的發展而增加，然而 0.1 微米以下的精密度已非精密儀器所能控制；而奈米科技是由下而上 (Bottom-up) ，由小做到大的觀念，改變了研發人員對物質材料結構的思維。發展多年經驗的離心鑄造技術，已累積寶貴的製程參數，並建立豐富的資料庫，因此，以現有的技術與資料庫配合奈米技術的新觀念，發展新一代的奈米產品，應是學術界與產業界樂於所見之事。

鋁材經退火、電解拋光、一次式陽極處理、陽極膜熱處理、與擴孔等步驟可於草酸電解液中得一直徑為 80nm 的氧化鋁模板。本研究中利用陽極處理法製得的高品質 AAO 模板，其孔徑尺寸隨外加電壓增加而增加，而模板厚度則隨陽極處理時間增加而增加，AAO 的顯微組織包括一靠近鋁基材處的緻密的內部氧化層或稱為阻障層(barrier layer)，與一靠近電解液處的多孔性的外部氧化層，barrier layer 的厚度約為 17 nm，因 AAO 的耐高溫與良好的機械強

度特性。本研究利用 AAO 為 Pb-Bi 合金奈米之模板，施加一離心力使熔液態之 Pb-Bi 合金液，進入 AAO 內，此離心力的大小將影響奈米線的成形品質。如當離心力小於 Pb-Bi 液與 AAO 間之表面張力時，Pb-Bi 液無法進入 AAO 之奈米管內，然而，當離心力太大時，AAO 將碎裂。經計算後利用離心力使鉛-鈹熔液進入 80nm 氧化鋁模板之臨界離心力與離心轉速為 558.9N 與 15963 轉，當外加離心力為 19.7N (3,000 rpm)，小於臨界離心力時，鉛-鈹合金僅形成一層薄膜覆蓋於 AAO 表面上，而無法進入 AAO 之奈米管內；當離心力為 140.4N (8,000rpm) 時形成了奈米球；當外加離心力為 633.9N (17,000 rpm) 時，則鉛-鈹合金可進入 AAO 內形成奈米線。

本實驗結果顯示鉛-鈹共晶奈米線之顯微結構由等軸之微小顆粒(10nm 以下)組成，因鉛-鈹奈米線之顆粒尺寸受凝固速率與熱梯度之影響，顆粒間之距離  $\lambda$  與凝固速率 R 成反比( $\lambda^2 R = \text{constant}$ )，當凝固速率較慢時，共晶組織傾向有較大之顆粒間距或薄板層狀組織，相反地，當凝固速率較快時，共晶組織傾向等狀之顆粒組織。

由於本實驗結果中因奈米線具高的熱梯度與淬火脫模的影響，使得鉛-鈹共晶奈米線具顆粒狀之顯微組織，而非層狀之顯微組織。各成份之奈米線相較於塊材的熔點下降了 3~5°C，或是下降了原材料熔點的 2.5%，而共晶奈米線的超導特性出現於約 8.6°K，與共晶塊材的 8.8°K 接近。



## 第六章 參考文獻

- [1]李世光等編著，奈米科技導論，經濟部工業局，民 91 頁 16。
- [2]白春禮著，奈米科技現在與未來，凡異出版社，民 91 頁 16。
- [3] See, e.g., H. Kawaura, T. Sakamoto, T. Baba, et al., IEEE Electron Dev. Lett., 19(1998) 74.
- [4] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991) 391
- [5] D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyam et. al., , IEEE Trans. Electron Dev. **43**(1996)1646.
- [6] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, American Scientist 85, (1997) 324.
- [7] P. M. Ajayan, Chem. Rev. 99, 1787 (1999) 1787.
- [8] C. Dekker, Phys. Today, May (1999) 22.
- [9] C. Dekker, Phys. Today 52(1999)22 .
- [10] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Leiber, Nature 391(1998)62.
- [11] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley,

- C.Dekker, Nature 391(1998)59.
- [12] S. W. Chung, J. Y. Yu, J. R. Heath, Appl. Phys. Lett.  
76(2000)2068.
- [13] Y. Cui and C. M. Lieber, Science 291(2001)851.
- [14] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, Nature  
409(2001)66.
- [15] L. Brus, J. Phys. Chem. 98(1994)3575.
- [16] H. Yorikawa, H. Uchida, and S. Muramatsu, J. Appl. Phys.  
79(1996)3619.
- [17] H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto and A. Fujishima,  
J. Illum. Eng. Soc. (1998) 42.
- [18] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima, Environ.  
Sci. Technol. 32 (1998) 726.
- [19] K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto, Environ. Sci. Technol.  
37(2003) 4785.
- [20] 科學發展，No. 353, 91.05，國科會出版。

- [21] Barthlott, W. and Neinhuis, C., *Planta* 202, p.1, (1997).
- [22] D. N. McIlroy; D. Zhang; Y. Kranov; M. Grant Norton,  
*Appl. Phys. Lett.*, 3 , (2001).
- [23] Kubo, R.J.*Phys.soc.Japan*,17,975,1962.
- [24] 盧希鵬、馬振基，奈米材料技術園地，國科會技術資料中心，  
民 92. 頁 4。
- [25] X. Zaho, Y. Ando, Y. Liu, M. jinno and T. Suzuki, *Phys.*  
*Rev. Lett.*, 90, 187401, (2003).
- [26] <http://www.nanotechweb.org/articles/news/4/1/2/1>
- [27] <http://www.nanotechweb.org/articles/news/4/2/11/1>
- [28] <http://www.ntut.edu.tw/~s0338017/solidify.html>
- [29] Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.* 93(1993)341.
- [30] Heller, A. *Acc. Chem. Res.* 28(1995)503.
- [31] Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chem. Rev.* 95(1995)49.
- [32] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., Jr. *Chem. Rev.*  
95(1995)735.



- [33] Kavan, L.; Graetzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. J.J.  
Am. Chem. Soc. 118(1996)6716.
- [34] C. R. Martin, Science, 266(1994)1961,
- [35] K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, and S. Saito, J. Chem. Engine. Jan,  
17(1984)514.
- [36] A. T. Shawaqfeh, R. E. Baltus, J. Membrane Sci., 157(1999)147.
- [37] T. Kyotani, W. H. Xu, Y. Yokoyama, J. Inahara, H. Touhara, A.  
Tomita, J. Membrane Sci., 196(2002)231.
- [38] S. Shingubara, J. Nanoparticle Res., 5(2003)17.
- [39] R.B. Wehrspohn, J. Schilling, Mat. Res. Soc. Bulletin,  
26(2001)623.
- [40] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J.  
Choi, H. Hofmeister,, U. Gosele, J. Appl. Phys, 2(2002)3243.
- [41] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, and U. Gosele, Adv. Mats.,  
12(2000)582.
- [42] J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, and U. Gosele,

Chem., Mats, 15(2003)776.

[43] O. Jessensky, F. Müller, U. Gosele, Appl. Phys. Letts, 72(1998)1173.

[44] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Couling, Chem. Rev., 69(1969)365.

[45] H. Masuda, M. Yotsuya, Appl. Phys. Letts, 78(2001) 826.

[46] H. Masuda, H. Yamada, Appl. Phys. Letts, 71 (1997)2770.

[47] H. Masuda, United States Patent, Patent No. : 6139713 (2000).

[48] G. E. Thompson, G. C. Wood, Nature, Vol. 290(1981)230.

[49] G. Smith, Phase Diagram for Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 4 (1981).

[50] X. F. Wang, L. D. Zhang, J. Phys. D: APPL. Phys. 34(2001)418.

[51] H. Yu, P. C. Gibbons, J. mater. Chem., 34(2004)595.

[52] T. Y. Tan, N. Li., Appl. Phys. Lett., 83(2003)1119.

[53] M. Tian, J. Wang, Appl. Phys. Lett., 83(2003)1620.

[54] S. H. Jo, J. Y. Lao, Appl. Phys. Lett., 83(2003)4821.

- [55] C. Ji, P. C. Season, Appl. Phys. Lett. 81(2002)4437.
- [56] W. I. Park, D. H. Kim, Appl. Phys. Lett. 80(2002)4232.
- [57] B. D. Yao, Y. F. Chan, Appl. Phys. Lett. 81(2002)757.
- [58] J. Y. Lao, J. G. Wen, Nano Lett. 2(2002)1287.
- [59] D. Banerjee, J. Y. Lao, Appl. Phys. Lett. 83(2003)2061.
- [60] C. K. Xu, G. D. Xu, Solid State Commun. 122(2002)175.
- [61] A. Moroz, Phys. Rev. Lett. 83(1999)5274.
- [62] Z. Q. Liu, Z. W. Pan, J. phys. and Chem. of solids, 61(2000)1171.
- [63] Zhibo Z., Jachie Y. Y., J. Mater. Res., 13(1998)1745.
- [64] Z. Zhang, D. Gekhtman, Chem. Mater., 11(1999)1659.
- [65] D. N. McIlroy; D. Zhang; Y. Kranov; M. Grant Norton, Appl. Phys. Lett., 3 , (2001).
- [66] X. Zaho, Y. Ando, Y. Liu, M. jinno and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett., 90, 187401, (2003).
- [67] <http://www.nanotechweb.org/articles/news/4/1/2/1>
- [68] <http://www.nanotechweb.org/articles/news/4/2/11/1>

[69]Continuous Casting of Steel,I.M.D.Hallday the Iron and Steel  
Institute.

[70]New Casting Method for Improving Billet Casting,Light Metals  
1984.

[71]Centrifugal Casting,AFS,Nathan Janco.

[72]郭金國，朝春光等人，新穎離心法製作奈米球、奈米線及元件，  
中華民國發明專利，發明案號：發明第 243752 號。

[73]G.Rickayzen,Theory pf Superconductivity,Wiley,1964

[74]H. K. Onnes; Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 120b (1911);  
122b (1911); 133d (1913); 139f(1914).

[75]W. J. de Hass, J.Voogd; Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 208b  
(1930); 214b(1931).

[76]T. Goto, M. Hayashi; J. J. Appl. Phys. **24**(1986)44.

[77]Y. Tanaka; Physica C**335**(2000)69

[78]A. Prieto, M. S. Sander, M. S. Martin-Gonzalez, R. Gronsky, T.  
Sands, A. M. Stacy; J. Am. Chem. Soc. **123**(2001)7160.

- [79]M. S. Sander, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy; *Adv. Mater.* **14**(2002)665.
- [80]T.Goto, A. Mori; *J.Mater. Sci.*, **22**(1987)356
- [81]M. Martin-Gonzalez, G. J. Snyder, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy; *Nano. Lett.* **3**(2003)973.
- [82]H. Yu, P. C. Gibbons, W. E. Buhro; *J. mater Chem.* **14**(2004)595.
- [83]P. V. P. S. S. Sastry, J. V. Yakhmi, and R. M. Iyer, *Physica C*161,656-660(1989)
- [84]Z. Wang, B. W. Statt, M. J. G. Lee, S. Bagheri, and J. Rutter, *J. Mater. Res.* **6**, 1160-1164(1991)
- [85]J. B. Torrance, Y.Tokura, S. J. Laplaca, T. C. Huang, R. J.Savoyand A. I. Nazzal, *Solid Solid State Commun.* **66**, 703-706(1988)
- [86]J. L. Tallon, R. G. Buckley, M. R. Presland, P. W. Giberd, I. W. Brown, M.Bowden, and R. Goguel, *Phase Transitions* **19**,171-190(1989)
- [87]E. Agostinelli, J. Bohandy, W. J. Green, T. E. Phillips, B. F. Kim, F.

- J. Adrian, and K. Moorjani, *J. Mater. Res.* 4, 1103-1110(1989)
- [88] S. M. Green, C. Jiang, Y. Mei, H. L. Luo, and C. Politis, *Phys. Rev.* B38, 5016-5018(1988)
- [89] C. N. R. Rao, R. Nagarajan, and R. Vijayaraghavan, *Supercond. Sci. Technol.* 6, 1-22(1993)
- [90] 超導體簡介，呂台華、吳景森等編著，台灣書局出版，民 83，頁 87~117。
- [91] C.C. Chen, J. H. Chen, C.G. Chao, W. C. Say, *J Mater. Sci.*, 40(2005)4053.
- [92] C.C. Chen, C. G. Kuo, C.G. Chao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(2005)1524.
- [93] C.C. Chen, J. H. Chen, C.G. Chao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(2005)1529.
- [94] C.C. Chen, C. G. Kuo, J. H. Chen, C.G. Chao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(2004)8354.
- [95] L. Drenchev, J. Sobczak, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*,

11(2003)635.

[96] V. E. Vergara, N. V. Salazar, *J. Mater. Proces. Tech.*,  
63(1997)765.

[97] J. Zhanga, Z. Fana, *Mater. and Design*, 21(2000)149.

[98] K. Watanabe, O. Miyakawa, *Biomaterials*, 24(2003)1737.

[99] Y. Nishida, G. Ohira, *Acta mater.*, 47(1999)841.

