

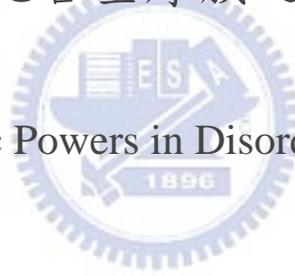
國立交通大學

物理研究所

碩士論文

無序金鈀合金厚膜之熱電勢研究

Thermoelectric Powers in Disordered Au₅₀Pd₅₀ Films



研究生：王詩雯

指導教授：林志忠 教授

中華民國九十七年七月

無序金鈹合金厚膜之熱電勢研究

Thermoelectric Powers in Disordered Au₅₀Pd₅₀ Films

研究生：王詩雯

Student : Shin-Wen Wang

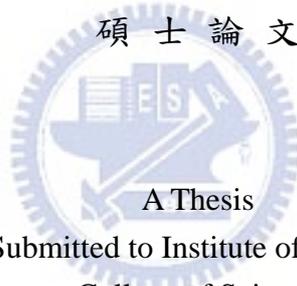
指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Physics
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Physics
July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

無序金鈮合金厚膜之熱電勢研究

學生：王詩雯

指導教授：林志忠 教授

國立交通大學物理所碩士班

摘 要

電子在固態裡的傳輸行為一直是重要且有趣的問題。在傳輸過程中電子會與聲子、雜質或無序散射，這些作用決定了電子的傳輸特性，而這些特性除了表現在電阻率上，也會反應於熱電勢。當無序程度增加，古典的波茲曼方程不再可以完全描述電子的傳輸，因此本文想要藉由實驗探討結構無序對電子-聲子作用所造成的影響。

我們使用濺鍍的方法製備了一系列不同無序程度的 $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ 厚膜(厚度約 1000~4000 埃)，利用低溫的 He^4 冷卻系統與自製的樣品座，測量低溫下電阻率對溫度、熱電勢對溫度的關係。發現隨著無序增加，熱電勢的量值變小，這可能與能帶尖峰結構的改變有關。隨著溫度降低，熱電勢對溫度關係逐漸偏離線性且漸漸變大，此增強效應反映了電子質量的增強。進一步對電阻率與熱電勢分別使用類似 Bloch-Gruneisen form 與兩種簡化模型的電子-聲子耦合函數(Eliashberg function)進行擬合，發現系統無序程度越大，電子-聲子作用強度越大，而德拜溫度會稍為變小。另外電子質量增強係數 $\lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^n}{\omega} d\omega$ ，其中 $n=1, 2$ ，也會隨無序增加而稍微變大，最後趨向飽和，這是因為係數 A 與 θ_D 對無序關係有某種程度的補償。

Thermoelectric Powers in Disordered Au₅₀Pd₅₀ Films

Student : Shih-Wen Wang

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The electrical transport behavior in condensed matter physics is an important and interesting problem. Electrons scatter with phonons, impurities and disorder in the solid, and electrical-transport properties are decided by the interactions (scattering processes) which affect not only on resistivities but also thermoelectric powers. With increasing the degree of disorder, the transport properties can not be well described by the Boltzmann equation. In this thesis, we would experimentally investigate the effect of structure disorder on the electron-phonon interactions.

We have fabricated a series of AuPd (atomic percentage is 50: 50) thick films (thickness : 1000~4000 angstrom) with different degree of disorder and measured the resistance versus temperature as well as the thermoelectric power versus temperature from 300K down to liquid-helium temperatures. The smaller magnitude of thermoelectric power with increasing disorder is observed, and this may be due to the disordered effect which makes the band structure become flatter and the Fermi level blurs gradually. Moreover, the thermoelectric power is not simply proportional to temperature below 200K and the result can be understood as a result of enhanced electron-phonon coupling or electron-phonon mass enhancement. In addition, we use Bloch-Gruneisen form to fit resistivity data as well as use two simple models of Eliashberg function to fit thermoelectric power enhancement data. The stronger electron-phonon interactions and smaller Debye temperature with larger degree of disorder are indicated. We found that, first the parameter of electron mass enhancement $\lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^n}{\omega} d\omega$ (n=1 or 2) increases and finally saturates with increasing disorder. This is due to some compensation of coefficient A and Debye temperature θ_D in relation to disorder.

誌 謝

很快地，兩年的研究生涯告一段落了。這邊首先感謝林志忠老師帶領我進入低溫固態物理這領域並且提供如此優質的研究環境，在老師嚴謹的指導之下，讓我能順利完成這份研究。

感謝葉勝玄學長，每次遇到問題時的討論，我總是獲益良多並且又有了信心；感謝洪舜治學長與江品頁學姊，教我低溫量測的實驗技術；感謝林永翰、邱劭斌、黃旭明學長，不管是學業或實驗等各方面給予我的幫助。

感謝夥伴林伯聰、王兆圻、孫羽澄，一起同甘共苦、互相幫忙；感謝王大衛、陳亦甫、連安劭、黃詠隆學弟，有你們的加入讓實驗室生活很開心。感謝阿鵬的陪伴，讓我有勇氣面對困境；感謝我的朋友、高師與電物的學妹們的鼓勵，讓我充滿元氣，因為你們讓我在交大的兩年過得很充實也很精采。

最後感謝我的家人，奶奶爸爸媽媽老哥老妹大嫂，讓我沒有後顧之憂可以全心在研究與學業上，感謝你們的支持。還有那些曾經給過我幫助的人，謝謝你們。



目 錄

	頁次	
中文摘要	i	
英文摘要	ii	
誌謝	iii	
目錄	iv	
圖目錄	vi	
表目錄	ix	
符號說明	x	
一、	緒論	1
1-1	熱電效應簡介	3
1-2	研究動機	5
二、	基本理論	7
2-1	熱電效應	7
2-1-1	Seebeck effect	8
2-1-1a	The absolute Seebeck coefficient	8
2-1-1b	The relative Seebeck coefficient	10
2-1-2	Peltier effect	11
2-1-3	Thomson effect	12
2-1-4	Thomson relation	13
2-1-5	熱電電路之物理圖	15
2-2	熱電勢在金屬中的行為	16
2-2-1	電子擴散項	16
2-2-2	聲子拖曳項	18
2-3	熱電勢增強效應	22
2-3-1	電子-聲子作用在費米面附近對物理量進行修正	22
2-3-2	電子-聲子作用(多體效應)反應在熱電勢	23
三、	實驗方法	27
3-1	樣品製備	27
3-1-1	樣品的物理特性	27

3-1-2	濺鍍機的使用	30
3-1-2a	濺鍍原理簡介	30
3-1-2b	濺鍍機構造與操作流程	32
3-1-2c	膜厚校正	35
3-2	量測系統	36
3-2-1	熱電勢量測概念架構	36
3-2-1a	熱電偶的使用與靈敏度概念	36
3-2-1b	溫差換算與熱電勢計算	40
3-2-1c	測量值校正	40
3-2-1d	量測步驟流程	44
3-2-2	低溫小訊號量測	44
3-2-2a	低溫系統 cryostat 樣品座設計	44
3-2-2b	低溫量測系統 He ⁴	46
3-2-2c	溫度計與溫控系統	51
3-2-2d	小訊號量測	54
四、	實驗結果與分析	59
4-1	電阻率的量測結果	59
4-1-1	電子-聲子作用反應在電阻率量測上	61
4-2	熱電勢的量測結果	65
4-2-1	電子-聲子作用反應在熱電勢量測上	67
4-2-2	無序程度對擬合參數的影響	80
五、	結論	84
參考文獻		86

圖 目 錄

		頁次
圖 1-1	有序至無序模型分類·····	2
圖 1-2	無序合金($\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{50}$)的熱電勢對溫度關係 [10]·	4
圖 1-3	電子質量增強係數對溫度的關係圖 [8,9]·····	5
圖 2-1	熱電效應示意簡圖·····	7
圖 2-2	最早發現之 Seebeck effect 示意圖·····	8
圖 2-3	具有溫度梯度的導體，淨電子擴散示意圖·····	9
圖 2-4	電子分佈函數圖·····	9
圖 2-5	Seebeck effect 示意簡圖·····	10
圖 2-6	Peltier effect 示意簡圖·····	11
圖 2-7	Thomson effect 示意簡圖·····	12
圖 2-8	熱力學機制示意圖·····	13
圖 2-9	兩相電路簡圖與熱電效應電路圖·····	15
圖 2-10	具有溫度梯度導體聲子流示意圖·····	18
圖 2-11	純金屬熱電勢溫度關係圖 [16]·····	20
圖 2-12	電子-聲子正常散射與倒逆散射示意圖·····	21
圖 2-13	考慮電子-聲子作用修正之電子低溫色散圖 [17]·····	23
圖 2-14	CuZr 合金歸一化的熱電勢增強因子對溫度關係圖 [9]·····	26
圖 3-1	金鈮合金相圖·····	28
圖 3-2	二極式濺鍍概念圖·····	31
圖 3-3	磁控式濺鍍概念圖·····	31
圖 3-4	濺鍍機構造圖·····	32
圖 3-5	靶材放上濺鍍源示意圖·····	33
圖 3-6	α -step 構造圖·····	35
圖 3-7a	熱電偶 Type E (康銅、鎳鉻)電壓-溫度關係圖[參考溫度為 0°C]···	38
圖 3-7b	熱電偶 Type E (康銅、鎳鉻)靈敏度-溫度關係圖·····	38
圖 3-8	熱電勢量測與熱電偶使用示意圖·····	39
圖 3-9a	通電流後冷熱兩端改變的溫度與電壓示意圖·····	41

圖 3-9b	樣品兩端電壓量測示意圖	41
圖 3-10	實驗所得 $\Delta V - (\Delta V_2 - \Delta V_1)$ 斜率	42
圖 3-11	本實驗所採用鉛線之 Seebeck 係數-溫度關係圖	42
圖 3-12a	Pd 線校正圖 [24]	43
圖 3-12b	Ni 線校正圖 [25]	43
圖 3-13a	樣品座設計側面圖	45
圖 3-13b	樣品座設計正面圖	45
圖 3-14a	液氦的相圖	47
圖 3-14b	He ⁴ 系統減壓降溫示意圖	47
圖 3-15a	He ⁴ 低溫系統(cryostat)結構示意圖	49
圖 3-15b	He ⁴ 低溫系統液氦流線示意圖	50
圖 3-16a	不同樣式的 Cernox 溫度計	51
圖 3-16b	Cernox 溫度計的電阻與溫度關係圖	52
圖 3-16c	Cernox 溫度計的靈敏度與溫度關係圖	52
圖 3-17	PID 溫控機制示意圖	53
圖 3-18a	兩點量測	54
圖 3-18b	四點量測	55
圖 3-19	磁場造成電壓偏移示意圖	57
圖 3-20	小訊號量測系統	58
圖 4-1a	不同樣品的電阻率 ρ 對溫度 T 的變化曲線	60
圖 4-1b	不同樣品的電阻率 $\rho - \rho_{200K}$ 對溫度 T 的變化曲線	60
圖 4-2a	樣品 1109 電阻率對溫度關係與理論 Bloch-Gruneisen form 擬合圖	63
圖 4-2b	樣品 1205 電阻率對溫度關係與理論 Bloch-Gruneisen form 擬合圖	63
圖 4-2c	歸一化的 Bloch-Gruneisen 係數 β_{BG} 對無序(殘餘電阻率)關係圖	64
圖 4-2d	擬合參數德拜溫度 θ_D 對無序(殘餘電阻率)關係圖	64
圖 4-3	不同樣品的熱電勢對溫度的變化曲線	65
圖 4-4a	過渡金屬能帶示意圖 [17]	66
圖 4-4b	銀鈹合金能帶圖 [31]	66
圖 4-5a	S/T 隨溫度變化關係圖	68
圖 4-5b	溫度在 20K 之上, S/T 隨溫度變化關係圖	68
圖 4-6	模擬聲子拖曳造成的熱電勢除以溫度對溫度的關係曲線圖	69

圖 4-7	樣品 1109，在溫度 $T=150\sim 300\text{K}$ 之間作線性 fitting，萃取出斜率 a	70
圖 4-8	樣品 1109， S_g 對 $1/T$ 作圖	70
圖 4-9	$G(y)$ 函數	72
圖 4-10	部分樣品的電子質量增強係數 λ 對溫度關係圖	72
圖 4-11	電子-聲子耦合函數 $\alpha^2 F(\omega)$ 不同理論模型近似示意	74
圖 4-12a	電子質量增強係數 λ 對溫度使用 $\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega^2$ 擬合圖	75
圖 4-12b	使用 model 1 擬合，參數 A 對無序程度作圖	76
圖 4-12c	使用 model 1 擬合，德拜溫度對無序程度作圖	76
圖 4-12d	使用 model 1 擬合， $\lambda(0)$ 對無序程度作圖	77
圖 4-13a	電子質量增強係數 λ 對溫度使用 $\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega$ 擬合圖	78
圖 4-13b	使用 model 0 擬合，參數 A 對無序程度作圖	79
圖 4-13c	使用 model 0 擬合，德拜溫度對無序程度作圖	79
圖 4-13d	使用 model 0 擬合， $\lambda(0)$ 對無序程度作圖	80
圖 4-14	原子鍵結示意圖	81
圖 4-15a	歸一化的 β_{BG} 、A 對無序關係圖	82
圖 4-15b	歸一化的 β_{BG} 、 $\lambda(0)$ 對無序關係圖	82
圖 4-15c	德拜溫度對無序關係圖	83

表 目 錄

		頁次
表 2-1	兩相電路與熱電電路物理量類比·····	15
表 3-1	樣品的基本物理量·····	29
表 3-2	康銅與鎳鉻組成之熱電偶電壓-溫度對應值(參考溫度為 0°C)·····	37
表 4-1	不同樣品電阻率量測結果對 Bloch-Gruneisen form 擬合之擬合參數·····	62
表 4-2	部分樣品的一些物理量估計·····	73
表 4-3	使用 model 1($\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega^2$)之各項擬合參數·····	75
表 4-4	使用 model 0($\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega$)之各項擬合參數·····	78
表 5-1	電子-聲子耦合之擬合參數與無序程度關係·····	85



符 號 說 明

S	: Seebeck coefficient ; thermoelectric power
Π	: Peltier coefficient
μ	: Thomson coefficient
σ	: Conductivity
γ	: Thermal conductivity
V	: Voltage
T	: Temperature
\dot{Q}	: Heat power
J_q	: Heat-current density
J	: Current density
e	: Carrier's charge
c_s	: Heat capacity per unit volume
S	: Entropy
E_F	: Fermi energy
\vec{k}	: Electron wave vector
\vec{q}	: Phonon wave vector
θ_D	: Debye temperature



一、緒論

在固態物理中，電子的傳輸行為一直是我們有興趣的問題。從古典理論(Drude model)，將電子想像是理想氣體，忽略電子晶格與電子電子之間的交互作用，而電子在系統中運動會受到散射，散射像是兩顆剛體球間的彈性碰撞，電阻率便可簡單用弛豫時間(relaxation time) τ 來描述

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (1.1)$$

後來將費米-狄拉克統計運用於自由電子氣體，考慮了電子的量子力學，並將完美晶格假設成週期性的位能，電子於是以延展態的 Bloch wave 來描述，其傳輸性質便可用波茲曼傳輸方程來表示。當溫度大於絕對零度時，在晶格處的離子因熱能會產生量子化的簡諧震盪，即“聲子”。波茲曼方程預測在高溫處，電阻率是電子與聲子非彈性散射造成 $\rho_{phonon}(T)$ ，與溫度有關；低溫處聲子幾乎消失，所以電阻率是電子與靜態的雜質等缺陷彈性散射 ρ_0 ，即殘餘電阻率(residual resistivity)與溫度無關。因此我們可簡單用 Matthiessen's law 表示電阻率與溫度關係

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{phonon}(T) \quad (1.2)$$

利用最低階變分近似引進 Bloch-Gruneisen 式表示電子-聲子散射項，可得到 $\rho_{phonon}(T) \sim T^5$ 。然而在一般的固體中，晶格常不是無窮大地整齊排列，缺陷或雜質會破壞週期性的位能，造成電子聲子多樣的交互作用。我們將這些定義為無序系統，因不同無序系統偏離原本週期性晶格結構的方式有所不同，可分成幾類：

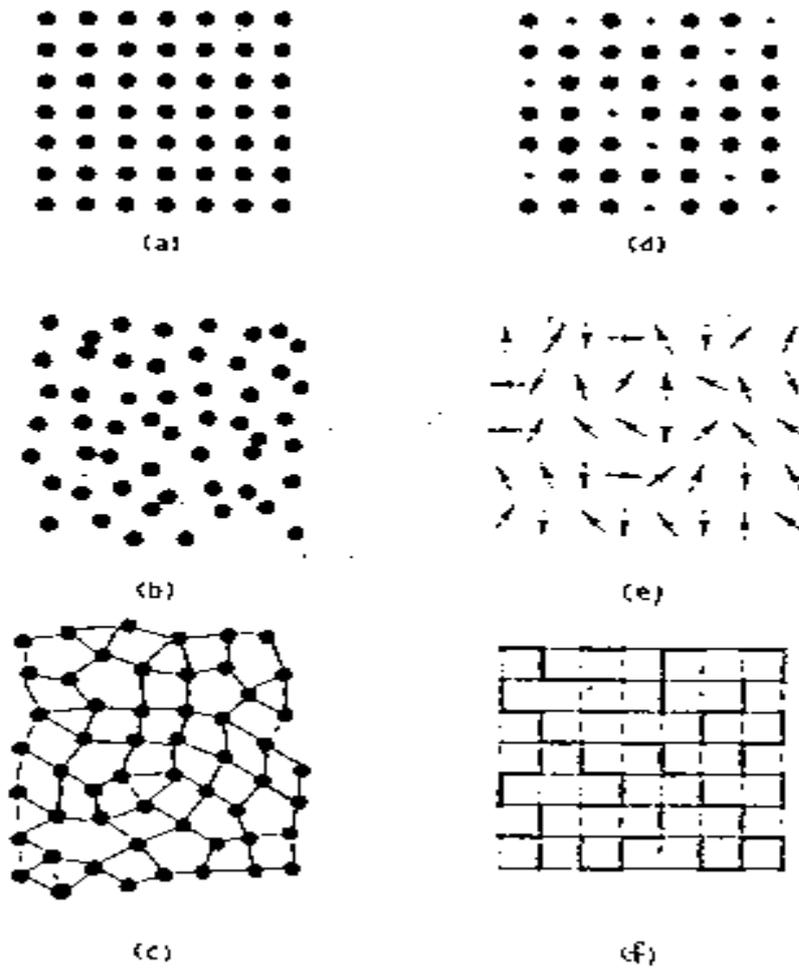


圖 1-1 有序至無序模型分類

- (a) 完美晶格之有序系統
- (b) 隨機置放之無序系統
- (c) 拓撲類型之無序系統
- (d) 兩種原子取代型之無序系統
- (e) 自旋方向隨機之無序系統
- (f) 相同原子含有隨機動能之無序系統

Alshuler[1]指出在無序金屬中的電子-聲子散射項可寫成類 Bloch-Gruneisen law[2,3] 的形式

$$\rho_{BG}(T) = \beta_{BG} T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (1.3)$$

β_{BG} 可表示電子-聲子耦合強度，因此我們可以從量測電阻率，了解電子-聲子作用與無序之間的關係[4]。(這部份參考 4-1-1)

1-1 熱電效應簡介

有別於一般外加電場造成的電子傳輸行為，熱電效應是在探討物質具有溫度梯度造成電子傳輸或因電子傳輸行為而造成熱量的吸收與釋放。西元 1823 年，Seebeck 發現當兩種不同材質的導體相接且兩接點處具有一溫差，兩端即產生一壓差；西元 1834 年，Peltier 發現當電流通過兩相異導體接點時，接點處會有吸熱或放熱的行為，就像是 Seebeck effect 的逆效應；西元 1854 年，Thomson 結合了 Seebeck effect 與 Peltier effect，寫出關係式 $\Pi = S \times T$ ，同時更完整描述有溫差之導體與環境的熱交換行為，為 Thomson effect，此效應具有方向性，有別於一般不可逆的焦耳熱。這三種效應為熱電理論之基礎，也是熱電產生器(thermoelectric generator)、熱電冷卻器(thermoelectric cooling)的工作原理。用來製作熱電產生器或熱電冷卻器的材料為熱電材料，這些材料熱能與電能之間的轉換效率即是熱電效率，我們定義熱電優值(thermoelectric figure of merit) ZT 作為效率高低依據： $ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa}$ ， S 為 thermoelectric power， σ 為導電率， κ 為導熱率；一般導體導電率越高導熱率也會較高， ZT 值因此無法提高，所以熱電材料的發展受到了限制。直到 1954 年，Goldsmid 與 Douglas [5] 使用半導體材料成功將熱電冷卻器降至 0°C 以下，這方面的研究才有所突破；1977 年，美國太空船升空，其中一部分電能是用放射性熱電產生器，但熱電轉換效率仍偏低。不過近幾年量子侷限研究有所進展，熱電材料結構簡單，用來製作發電機、冷卻機又具環保價值，實際運用將指日可待。在能源耗盡的今天，替代能源的找尋刻不容緩，熱電效應的基礎研究更趨於重要，而固態中的無序對電子傳輸所造成的影響是重要且有趣的議題，因此無序金屬的熱電效應研究是值得探討的。

1976 年，Opsal [6] 考慮了電子-聲子交互作用，假設所有電子的特性皆經過重整化，預測雜質主導散射之熱電勢在低溫會有增強效應： $S = S_d(1 + \lambda)$ ，反應在電子質量增強係數 λ 。1980 年，Jackle[7] 提出在簡單的無序金屬中，因聲子與電子散射相對於與本質

上的無序散射來弱的多($\frac{1}{\tau_{p-e}} / \frac{1}{\tau_{p-x}} \approx v/V_F$, v 為 Debye 聲速, V_F 為費米速度, x 是電子之外的粒子), 故忽略聲子拖曳對熱電勢的貢獻。他量測無序 Sn-Cu 合金在低溫的熱電勢比自由電子模型(Korn and Murer, 1977)所預測的理論值來的大很多, 這是熱電勢增強效應的一個證據。1981 年 Gallagher[8]從實驗(一些無序金屬)觀察到隨著溫度的下降, 熱電勢有偏離線性的趨勢, 且溫度越低偏離越明顯。1982 年, Kaiser[9]模型化了電子-聲子作用強度計算出低溫熱電勢的溫度相依關係, 並與 Gallagher 的實驗結果有很好的穩合。一些微觀計算指出有很多效應像是電子能量的重整化、電子速度及弛豫時間的重整化還有更高階的圖像都與熱電勢的增強有關。

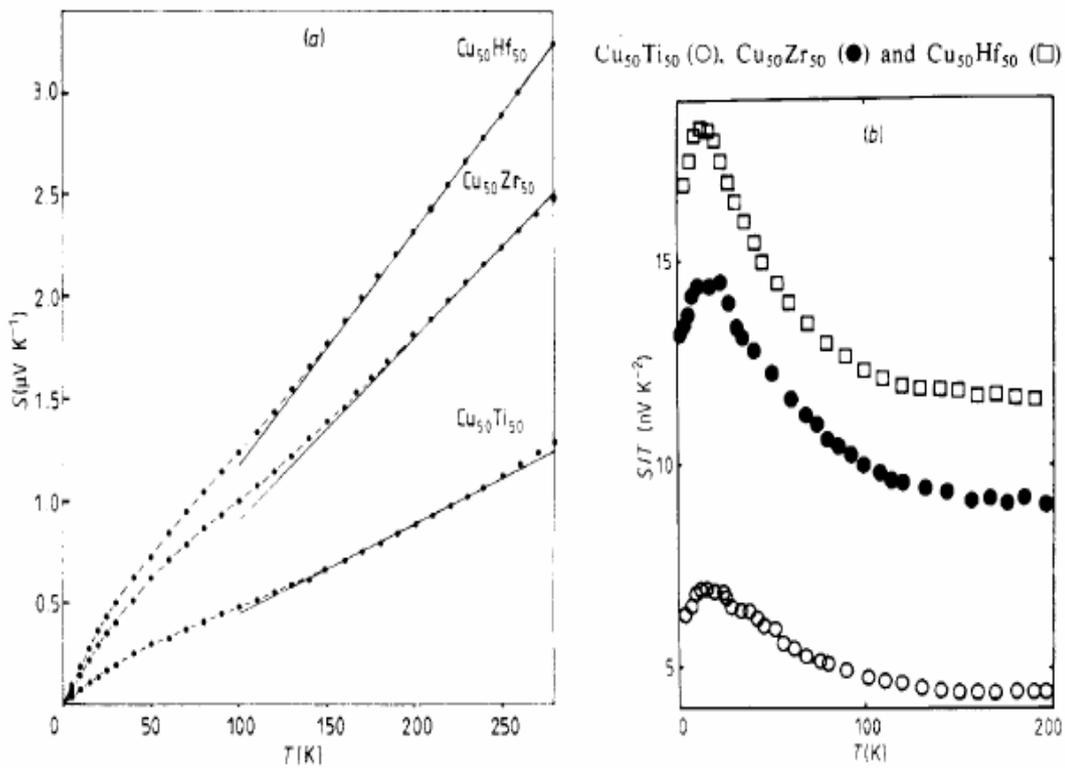


圖 1-2 一些無序合金($\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{50}$)的熱電勢對溫度關係圖。溫度大於 150 K 時, 呈線性關係, 當溫度降低時會偏離線性關係[10]

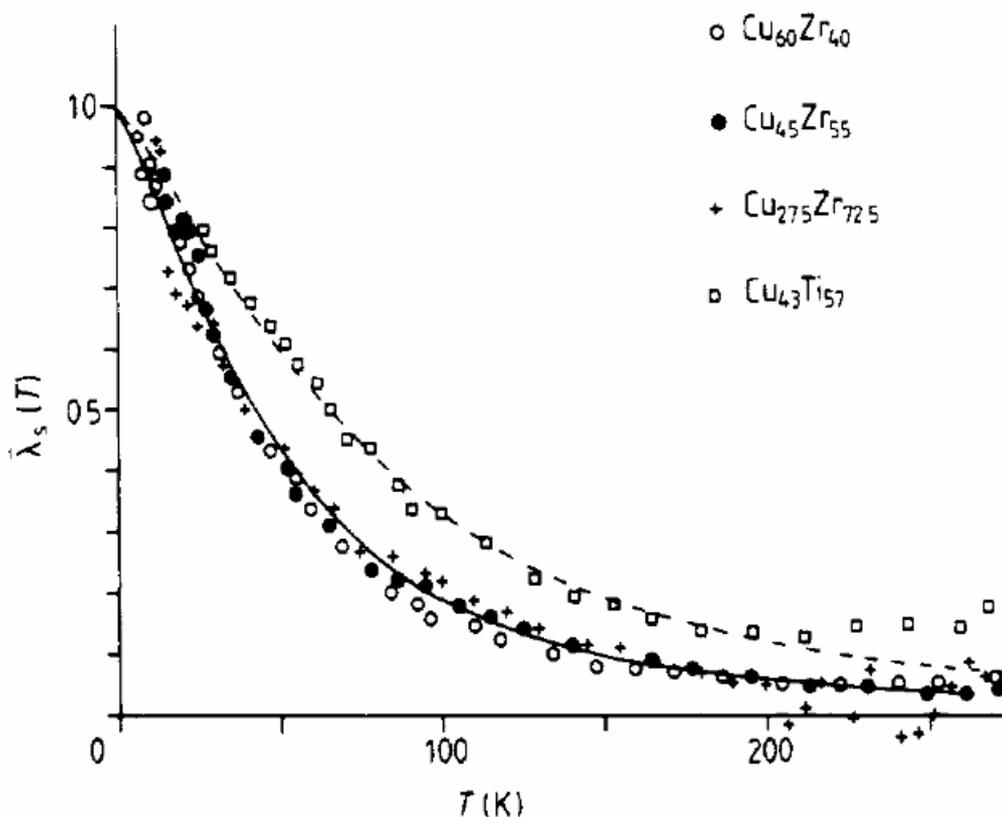


圖 1-3 電子質量增強係數對溫度的關係。電子質量增強係數是經由量測熱電勢而得[8]，曲線是理論模擬結果[9]。

1-2 研究動機

過去人們對貴重金屬與過渡金屬所製成的合金有廣泛的研究，大部分主要是透過改變合金的成分比例使費米面可由 d 帶過渡至 s 或 p 帶來研究電子能帶結構。金鈹是典型的取代型合金，具有很好的晶格結構，若再加入一些結構無序，將可得到好的無序系統。無序的金鈹合金過去已用來探討低溫下的弱局域效應與電子-電子相互作用[11,12]，然而仍缺乏無序對電阻率及熱電勢電子傳輸行為影響的研究，特別是理論告訴我們多體效應中所造成的重整化可在熱電勢呈現出來。

進一步在探討電子-聲子作用時，我們量測電阻率對溫度的關係，參考 Alshuler 所提的理論，找出係數 β_{BG} 與無序程度的關係；另一方面，我們想從量測熱電勢來探討電子-聲子作用(電子質量增強係數 λ)與無序程度的關係，並且比較兩者(電阻率與熱電勢所得結果)是否有某種程度的關係。

本文的架構如下：

第一章 緒論

簡單介紹固態中電子-聲子作用、熱電理論之相關歷史發展以及熱電勢增強效應與研究動機。

第二章 基本理論

簡述熱電效應的理論基礎(Seebeck effect、Peltier effect、Thomson effect，一般導體由電子擴散與聲子拖曳所造成的熱電勢)，並且討論熱電勢增強效應(多體效應之電子-聲子作用)。

第三章 實驗方法

包含樣品製作、樣品座設計概念與測量方式、低溫技術與小訊號量測。

第四章 實驗結果、分析

經由實驗結果(電阻率與熱電勢實對溫度的關係)，分別透過 Alshuler 所提出類似 Bloch-Gruneisen 理論與電子-聲子作用之 Eliashberg function 對能量不同簡化模型關係進行模擬，分析擬合參數與無序程度之間的關係。

第五章 結論

包含實驗裝置架設與校正的結果、不同無序程度的金鈮合金厚膜熱電勢對溫度的關係，更進一步探討無序對電子-聲子作用(electron-phonon coupling)的影響，最後會提一些未來可進行的工作。



二、基本理論

2-1 熱電效應

本章我們先討論熱電理論的三種基本效應：Seebeck effect、Peltier effect 與 Thomson effect。Thomson 提出了 Thomson relation 將前兩種效應做了有意義的連結並融合了古典理論(歐姆定律中的焦耳熱)，成功的解釋熱電現象(圖 2-1)，而此現象符合傳統的熱力學定律。接著我們會將重心放在純金屬的熱電勢，以理論推導出熱電勢約正比於絕對溫度；並且考慮聲子拖曳(Phonon drag)對熱電勢的修正，最後討論低溫的電子-聲子作用反應在熱電勢增強效應。

1972 年，Ziman[13] 整合了熱電效應理論與傳統固態電導、熱傳導概念，提出了一組方程來描述一同質等向材料內部的電子傳輸行為，將電流密度 \bar{J} 、熱流密度 \bar{J}_Q 、導電率 σ 、熱導率 κ 以及熱電勢 S 作連結。造成材料內部電流密度及熱流密度的產生只與外加電場產生之壓差 ∇V 和材料兩端溫度梯度 ∇T 兩種機制有關：

$$\begin{aligned}\bar{J} &= -\sigma \nabla V - \sigma S \nabla T \\ \bar{J}_Q &= -ST \sigma \nabla V - (\sigma S^2 T + \kappa) \nabla T = ST \bar{J} - \kappa \nabla T\end{aligned}\quad (2.1)$$

其中 σ 是沒有溫度梯度時($\nabla T=0$)的導電率， κ 是沒有電流時($\bar{J}=0$)的導熱率。當 $\nabla T=0$ 時， $\bar{J} = \sigma \bar{E}$ ，即導體中的電流是外加的場造成；當 $\bar{J}=0$ 時， $\nabla V = -S \nabla T$ ，即是 Seebeck effect，之後我們會詳述。

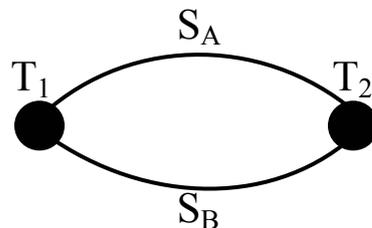


圖 2-1 熱電效應示意簡圖

2-1-1 Seebeck effect

西元 1823 年，Seebeck 發現當兩種不同材質的導體相接且兩接點處有一溫差，兩端即產生一壓差。

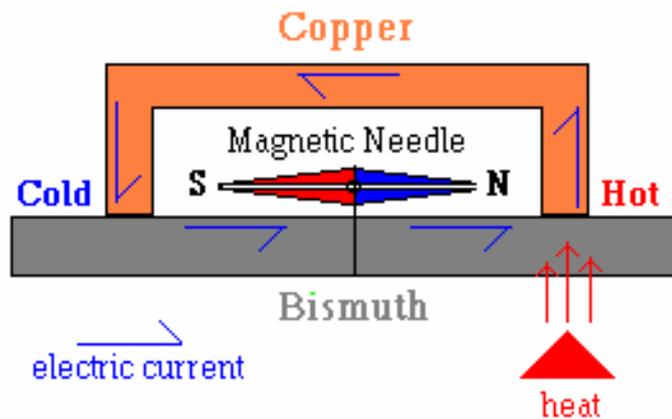


圖 2-2 最早發現之 Seebeck effect 示意圖。兩導體分別是鈹與銅，當加熱於右端時，Seebeck 發現此裝置上的指南針會偏轉。

接著說明 Seebeck effect 的成因(絕對熱電勢係數 absolute Seebeck coefficient)及量測此物理量的方法(相對熱電勢係 relative Seebeck coefficient)，而 thermocouple 更是此原理的應用，因每種導體都有其獨特的熱電勢，運用不同導體的組合，可以製作適用不同溫度區間的溫度計。

2-1-1a The absolute Seebeck coefficient (ASC)

Seebeck 效應主要與帶電載子的擴散有關。當導體兩端溫度不同時，其內部自由電子將會發生擴散現象。因為溫度不同使得在費米能量以上的電子濃度不同，進而造成擴散速率不同而形成一淨電子流由熱端流向冷端。這種”不對稱擴散”過程使金屬導體終端電荷累積產生電位差，而此電位差會抵制原本因擴散速率不同造成的電子流動，最後達到靜態平衡而淨電流為零。當然，這些載子同時也藉由與聲子或雜質碰撞將熱能從熱端帶至冷端，造成導體中的熱流。

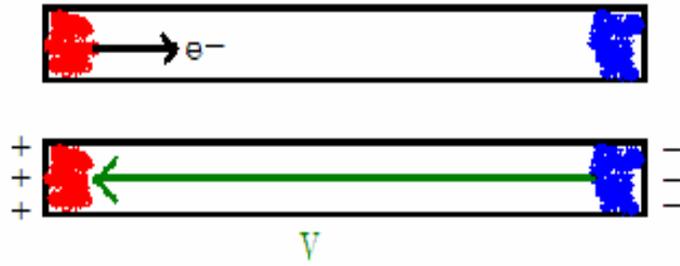


圖 2-3 具有溫度梯度的導體，淨電子擴散示意圖。淨電子由熱端擴散至冷端，造成壓差使電子擴散量減少，最後達電流靜態平衡。

由(2.1)，靜態平衡時

$$\vec{J}_E = -\sigma \nabla V - \sigma S \nabla T = 0$$

(2.2)

$$S = -\frac{dV}{dT}$$

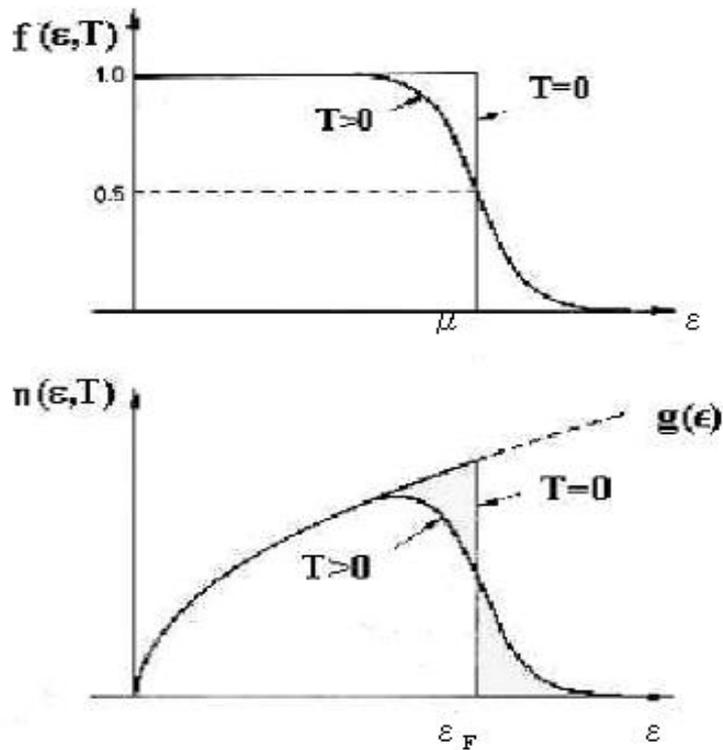


圖 2-4 上圖是電子分佈函數，Fermi-Dirac distribution；下圖為三維電子數密度分佈函數，即電子分佈函數乘上狀態數函數。

2-1-1b The relative Seebeck coefficient (RSC)

一般對於熱電勢的測量，是量相對 Seebeck 係數($S_{AB}=S_A-S_B$)。通常是採取兩相異導體且兩接點溫度不同所構成的迴路(若兩導體相同或兩接點沒有溫差則熱電勢會抵消)，若導體 B 為超導體($S=0$)或已知熱電勢之導體，則我們可由 S_{AB} 得到未知導體之熱電勢。因我們是進行電壓量測，所以此迴路為一開路，參考圖 2-5，且假設 $T_1=T_2$ ，量到的壓差可表示成

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_2 - V_1 = V_4 - V_1 + V_3 - V_4 + V_2 - V_3 \\ &= -\left(\int_1^4 S_B(T)dT + \int_4^3 S_A(T)dT + \int_3^2 S_B(T)dT\right) \\ &= -\int_4^3 (S_A(T) - S_B(T))dT\end{aligned}\quad (2.3)$$

其中 Seebeck 係數是溫度的函數，若只考慮某一小段溫度區間，此積分可簡化成

$$\begin{aligned}\Delta V &= -(S_A - S_B)(T_3 - T_4) = -S_{AB}\Delta T \\ S_{AB} &= -\frac{\Delta V}{\Delta T}\end{aligned}\quad (2.4)$$

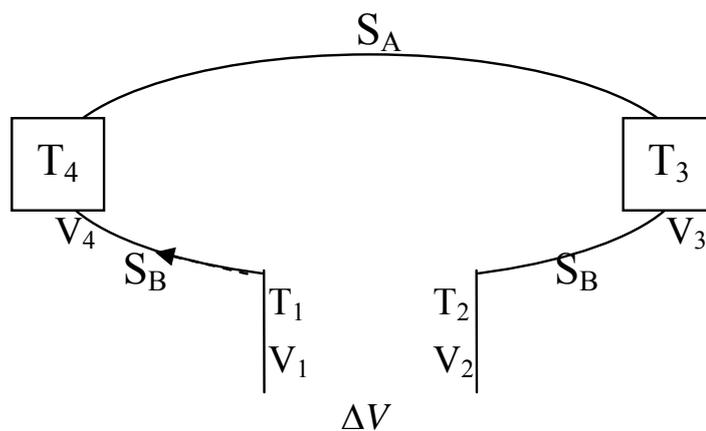


圖 2-5 Seebeck effect 示意簡圖

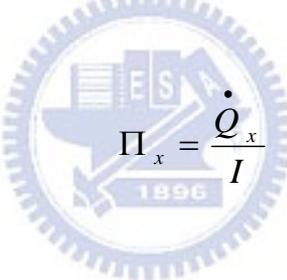
2-1-2 Peltier effect

西元 1834 年，Peltier 發現當電流通過兩相異導體接點時，接點處會有吸熱或放熱的行為。通入一電流 I ，在導體 A、B 中分別有熱流 $\Pi_A I$ 、 $\Pi_B I$ ，而接面處則分別會吸熱或放熱 $(\Pi_A - \Pi_B)I$ 通量 (其中 $\Pi_A - \Pi_B > 0$ 為放熱)，因此會造成此處升溫或降溫現象。此效應的成因是在接面處電流守恆但熱流不守恆(載子在不同導體的熵值不同)；有別於焦耳熱($I^2 R$)，Peltier heat 是一可逆效應，隨著電流方向相反，在接面處的吸熱放熱狀況會剛好相反，其量值正比於電流大小，這種伴隨電流而產生的熱效應，稱為 Peltier effect。

參考圖 2-6，單位時間通過截面之熱量為

$$\dot{Q}_P = I \times \Pi_{AB} \quad (2.5)$$

係數 $\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B$ 指接面處單位電流通過所釋放或吸收的熱量，與導體材料有關。因此我們可簡單寫下任何導體 x 之 Peltier 係數

$$\Pi_x = \frac{\dot{Q}_x}{I} \quad (2.6)$$


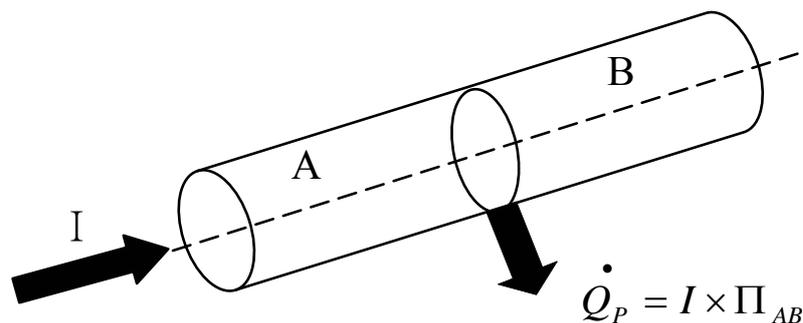


圖 2-6 Peltier effect 示意簡圖

2-1-3 Thomson effect

當 Thomson 嘗試解釋 Seebeck effect 的熱電現象時，發現如果只考慮傳統的 Joule heat 與 Peltier heat 無法完全描述，因此引進 Thomson heat：當導體兩端置於不同的環境溫度下，導體內部有一電流通過時會與環境周圍發生能量轉換。參考圖 2-7，我們在導體的中間處加一熱源使其溫度為 $T+\Delta T$ ，而讓導體以此處為中心分別與兩端有一穩定溫度梯度。當有一載子流由 A 至 B 時，載子在導體左半邊時因為必須克服溫度梯度造成的能量障礙，所以會吸熱以提高自己的位能；相反的，在導體的右半邊，載子會釋放熱來降低位能。這種取決於溫度梯度方向與載子流動方向來和環境進行的熱交換，稱為 Thomson effect。其交換熱量功率為

$$\dot{Q}_T = I \times \mu \times \Delta T \quad (2.7)$$

僅與電流大小、溫度梯度有關，是一可逆反應。其中係數 μ 定義為單位電流、單位溫度梯度之導體熱功率變化量梯度：

$$\mu \equiv \frac{d \dot{Q}_T}{I \frac{dT}{dx}} \quad (2.8)$$

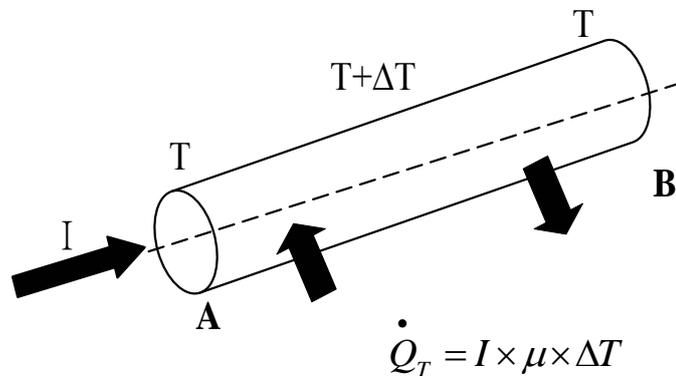


圖 2-7 Thomson effect 示意簡圖

2-1-4 Thomson relation

Thomson 將 Seebeck effect 與 Peltier effect 作連結，成就熱電理論之基石。當導體兩端具有溫差，由 Seebeck effect 知道會產生一壓差而造成電流；而 Peltier effect 知道流動的載子會攜帶熱量，這些流動伴隨著導體與環境作熱交換。然而這一複雜現象可由熱力學的角度來解釋。

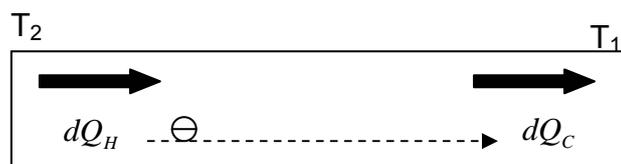


圖 2-8 熱力學機制示意圖。導體兩端溫度不同， $T_2 > T_1$

參考圖 2-8，由熱力學第一定律

$$dQ = dU + dW \quad (2.9)$$

當我們從系統外吸收了能量 dQ ，會改變系統內能 dU ，多餘的能量則會對外作功 dW 。再由熱力學第二定律

$$ds \geq \frac{dQ}{T} \quad (2.10)$$

其中定義 s 為熵

$$s(T_1) - s(T_2) = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_v}{T} dT \quad (2.11)$$

其中 C_v 為定容熱容量。因 Peltier effect 為可逆反應，故(2.10)等號成立。而從熱端流向冷端之淨電子造成導體的熱量變化為

$$dQ = \int_{T_2}^{T_1} T ds(T) = T \times s(T) \Big|_{T_2}^{T_1} - \int_{T_2}^{T_1} s(T) dT = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} s(T) dT \quad (2.12)$$

流動的電子也會造成冷熱兩端的內能發生改變

$$dU = dQ_C + dQ_H = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) \quad (2.13)$$

前者是電子流向冷端改變了冷端的內能，後者是電子流出熱端改變了熱端的內能，兩者相加即是系統的總內能變化。另外流動的電子也必須克服 Seebeck effect 造成的電壓差，電子對外作功

$$dW = -(-e)\Delta V = e \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT \quad (2.14)$$

負號是對電子而言， e 為電量。將(2.12)、(2.13)與(2.14)帶入(2.9)，我們發現 Seebeck coefficient 即是移動載子單位電荷之熵

$$S(T) = \frac{s(T)}{e} \quad (2.15)$$

而 Thomson relations 其中之一就是 Seebeck coefficient 與 Peltier coefficient 之間的連結：就 Peltier effect 而言，在兩相異導體界面處的吸放熱情形是因為電子在兩導體中傳輸所攜帶的熵值不同，參考(2.6)與(2.15)

$$\begin{aligned} \Pi_{AB} &= \frac{Q_A - Q_B}{e} = \frac{dQ_{AB}}{e} = \frac{T ds_{AB}}{e} = T(S_A - S_B) \\ \Pi_X &= TS_X \end{aligned} \quad (2.16)$$

另一個關係式則來自 Thomson effect，這效應是指在有溫度梯度的導體中通入電流，導體會與環境作熱交換是因為在不同溫度下電子熵值不同，參考(2.8)與(2.15)

$$\mu \equiv \frac{\frac{d\dot{Q}_T}{dx}}{I \frac{dT}{dx}} = \frac{T ds}{e dT} = T \frac{dS}{dT} \quad (2.17)$$

(2.16)與(2.17)為熱電理論中 Thomson 所提出的兩個關係式

2-1-5 熱電電路之物理圖像

我們用熱力學中的一階相變來做比較：左圖是一物質兩相(液態與氣態)的熱力學系統，兩相接面處即液氣共存的地方。我們假設系統壓力固定下，右端是熱端溫度較高，因此液體蒸發速率較快；左端相較之下蒸發速率較慢，若兩端持續保持相同溫差則勢必有一質量從右端流至左端(mass flow)。對應至右圖，由熱電效應知兩材質相接，當兩端接點有一溫差時迴路內會產生電荷流動(charge flow)。熱電電路與兩相電路有很好的對應關係，如表 2-1。

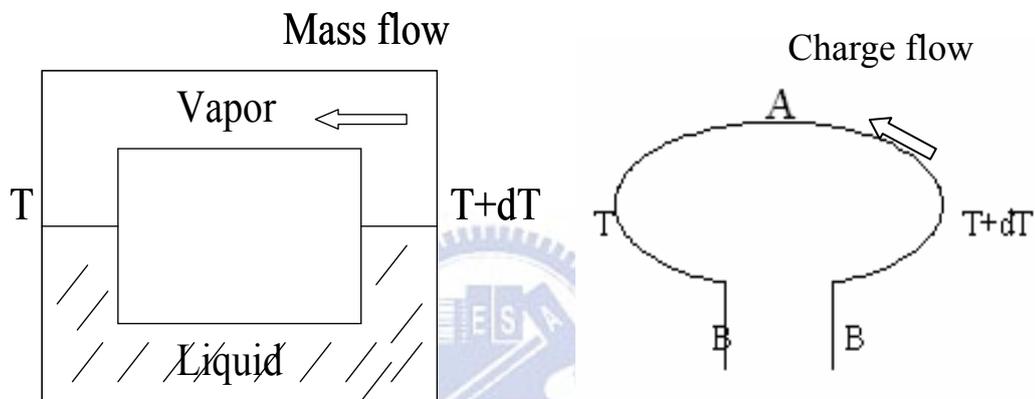


圖 2-9 兩相電路簡圖與熱電效應電路圖

表 2-1 兩相電路與熱電電路物理量類比

兩相電路	熱電電路
兩相接面潛熱(latent heat) L_{vl} \equiv 單位質量通過接面的熱量 $L_{vl} = T(s_{vapor} - s_{liquid})$	Peltier coefficient Π_{AB} \equiv 單位電量通過接面的熱量 $\Pi_{AB} = T(S_A - S_B)$
單位質量之熵 s_{vapor}, s_{liquid} $s_{vapor} = \int_0^T \frac{C_{vapor}}{T} dT; s_{liquid} = \int_0^T \frac{C_{liquid}}{T} dT$	單位電量之熵 S_A, S_B $S_A = \int_0^T \frac{\mu_A}{T} dT; S_B = \int_0^T \frac{\mu_B}{T} dT$
比熱(Specific heat) c $Q = Tds = T(ms_v - ms_l) = mcdT$ $c = \frac{Tds}{mdT}$	Thomson coefficient μ $\mu = \frac{TdS}{dT} = \frac{Tds}{edT}$

2-2 熱電勢在金屬中的行為

2-2-1 電子擴散項

我們由 Peltier effect 與 Thomson relation 來推導純金屬內的熱電勢。從(2.6)與(2.16)可寫下

$$\Pi = TS = \frac{J_Q}{J} = \frac{\sum_i h v_i(x)}{e \sum_i v_i(x)} \quad (2.18)$$

其中我們先考慮 x 方向的電流密度 J_x 與熱流密度 J_Q

$$J_x = \sum_i e v_i(x) = \int j_x(E) dE \quad (2.19)$$

v_i 為第 i 個載子之速度，並用積分取代離散表示式。我們假設金屬中的熱流皆是在費米能量之上的載子所攜帶。此假設是有意義的，因為當兩相異金屬相接時，它們即具有相同化學勢(即費米能量)，且在某溫度下，只有在費米面附近的載子才能自由移動，因此

$$J_Q = \sum_i h_i v_i(x) \quad (2.20)$$

其中 $h_i = E_i - E_F$ 為電子負載熱能， E_i 是電子具有的能量，故熱電勢可表示成

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\sum_i (E_i - E_F) v_i(x)}{\sum_i v_i(x)} = \frac{1}{eT} \frac{\int (E - E_F) j_x(E) dE}{\int j_x(E) dE} \quad (2.21)$$

再由 Boltzman equation[14]得到

$$j_x(E) = -\frac{e^2 E_x}{4\pi^3 \hbar} \iint \tau \frac{v_x^2}{v} dS \frac{df_0}{dE} dE$$
$$\sigma_x(E) = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \tau v_x^2 \frac{dS}{v}$$

故(2.21)中

$$j_x(E) = -E_x \int \sigma_x(E) \frac{df_0}{dE} dE \quad (2.22)$$

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} \sigma_x(E)(E - E_F) \frac{df_0}{dE} dE}{\int_0^{\infty} \sigma_x(E) \frac{df_0}{dE} dE} \quad (2.23)$$

其中 f_0 為平衡之費米-狄拉克分布函數，因此 $\frac{df_0}{dE}$ 只在 $E = E_F \pm k_B T$ 作積分，故使用 Sommerfeld Expansion[15]

$$-\int_{-\infty}^{\infty} G(E) \left(-\frac{df_0}{dE}\right) dE = G(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 G''(E_F) + \dots \quad (2.24)$$

代入(2.23)

$$\int_0^{\infty} \sigma(E)(E - E_F) \frac{df_0}{dE} = -\frac{\pi^2}{3} (KT)^2 \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \quad (2.25)$$

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) \frac{df_0}{dE} = -\sigma(E) \quad (2.26)$$

故

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{(kT)^2}{eT} \frac{1}{\sigma(E)} \left(\frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \xi \quad (2.27)$$

其中 thermoelectric parameter $\xi = \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial \ln E} \right) \Big|_{E=E_F}$

若導體內部的導電率是由彈性散射造成的，則 $\sigma(E) \propto \tau(E) \int v(E) dA(E)$ ，其中

$\tau(E)$ 是弛豫時間； $v(E)$ 是電子速度； $A(E)$ 是費米面

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \left(\frac{\partial \ln \langle \tau(E) \rangle}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln \langle v(E) \rangle}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln A(E)}{\partial \ln E} \right) \Big|_{E=E_F} \quad (2.28)$$

對於自由電子而言，在低溫($T \ll \theta_D$)時， $V(E) \propto E^{1/2}$; $A(E) \propto E$; $\frac{1}{\tau(E)} \propto N(E)$ ，其中對

三維樣品來說，態密度 $N(E) \propto \sqrt{E}$ ，故

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \quad (2.29a)$$

若在高溫 $T > \theta_D$ ， $V(E) \propto E^{1/2}$; $A(E) \propto E$; $\tau(E) \propto E^{3/2}$ [16]，故

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{eE_F} \quad (2.29b)$$

2-2-2 聲子拖曳項

除了上述假設導體為自由電子氣模型時，冷熱端電子擴散速率不同所產生的能量流動；當電子聲子作用明顯時，特別是在溫度小於導體的德拜溫度，電子與聲子主導散射，因此某些金屬裡，熱電勢的聲子拖曳修正項不可忽略。

在具有溫度梯度的導體中，晶格振動所造成量子化的聲子也會形成熱流，參考圖 2-10，在導體中任一處的電子較有機會吸收向右流動的聲子(向右流動的聲子數目較多)，因此電子與聲子散射後會吸收聲子的動量(就像是被聲子拖曳著)往右移動，這會造成兩端電荷累積改變(更多電子累積在右端)，熱電勢需進行修正： $S = S_d + S_g$ ，其中 S_g 表示聲子拖曳的貢獻。

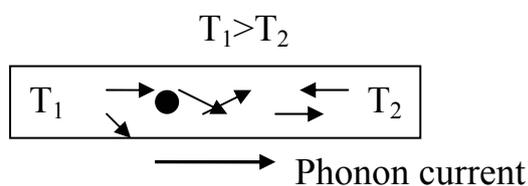


圖 2-10 具有溫度梯度導體聲子流示意圖。箭頭指聲子，圓球指電子，當 $T_1 > T_2$ ，聲子會拖曳著電子累積在右端。

我們將聲子想像成一群均勻等向分佈的準粒子，且設其能量密度函數為 $U(T)$ 。當這些聲子被其他粒子碰撞時便會施加一作用力(或壓力 P)於其他粒子上

$$P = -\frac{U(T)}{3} \quad (2.30)$$

假設與聲子碰撞的皆是電子，因溫度梯度造成的壓力梯度會導致每單位體積有淨力 F_x 作用於導電電子上，產生電流流動

$$F_x = \frac{dP_x}{dx} = -\frac{1}{3} \frac{dU(T)}{dT} \times \frac{dT}{dx} \quad (2.31)$$

若想達到穩態電流為零，勢必有一感應電場 E_x 作用於導電電子上來抵制此淨力 F_x 。假設每單位體積有 N 個導電電子，則靜態平衡時

$$NeE_x + F_x = 0 \quad (2.32)$$

又 $\frac{dU}{dT} = C_g$ ， C_g 為每單位體積的晶格比熱，因此

$$S_g = \frac{E_x}{\nabla_x T} = \frac{C_g}{3Ne} \quad (2.33)$$

考慮 Debye 模型下，在低溫($T \leq \theta_D$)， $C_g \propto T^3$ ，故低溫時與電子散射之聲子貢獻的熱電勢也會正比於溫度的三次方。因此

$$S = S_d + S_g \propto AT + BT^3 \quad (2.34)$$

在高溫 $T \gg \theta_D$ 滿足弟龍-伯度定律，熱容量會趨近古典定值， $C_g = 3Nk_B$ ，又隨溫度上升，聲子聲子碰撞機率增大，我們可粗略的說電子聲子碰撞機率約與溫度成反比，因此高溫時聲子貢獻的熱電勢 $S_g \propto 1/T$ 。故熱電勢可近似為

$$S = S_d + S_g \propto AT + B/T \sim AT \quad (2.35)$$

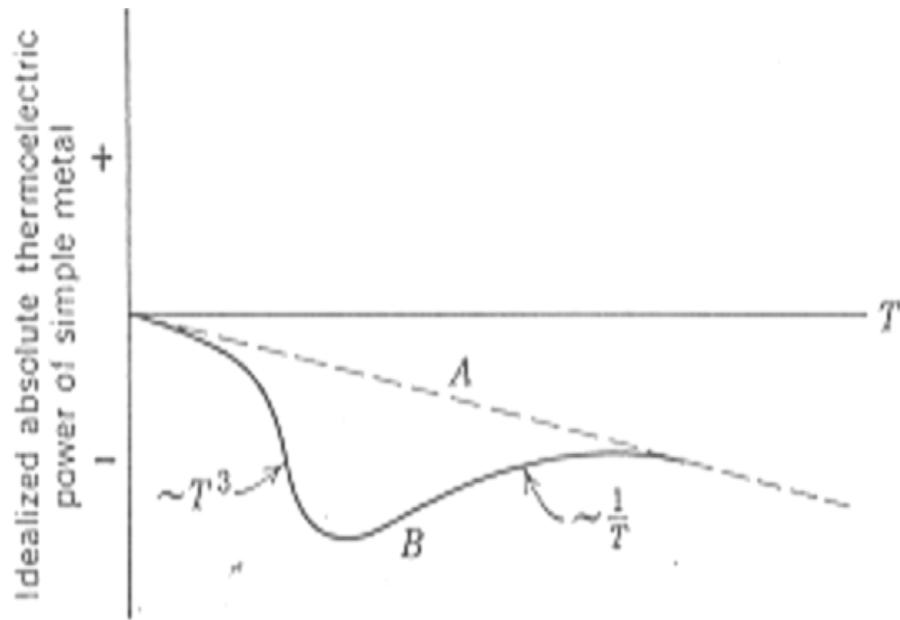


圖 2-11 純金屬熱電勢溫度關係圖[16] 其中 A：電子擴散造成熱電勢， $S_d \propto T$
 B：聲子拖曳造成熱電勢，高溫($T \gg \theta_D$)， $S_g \propto 1/T$ ；低溫($T \ll \theta_D$)， $S_g \propto T^3$ ，約在
 $T \sim 0.2\theta_D$ 時有一個極大值。

電子聲子除了上述的正常散射機制外，還有倒逆散射。參考圖 2-12，正常散射過程，一電子初始速度 \bar{v}_1 吸收動量 $\hbar\bar{q}$ 的聲子後速度變為 \bar{v}_2 ，電子動量改變等於聲子動量 $m\Delta\bar{v}_N = m(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) = \hbar\bar{q}$ ，此散射過程如前述會讓電子累積在冷端；倒逆散射過程，電子動量改變方向 $m\Delta\bar{v}_U = m(\bar{v}_4 - \bar{v}_3)$ 幾乎與聲子動量 $\hbar\bar{q}$ 及 $\Delta\bar{v}_N$ 方向相反，因此此散射過程會造成電子累積在熱端。這兩種散射過程造成的聲子拖曳對熱電勢的貢獻幾乎相反，因此會抵消部份 S_g ，至於會抵消多大部分與系統的電子能帶結構與聲子頻譜分佈有很大的關係。

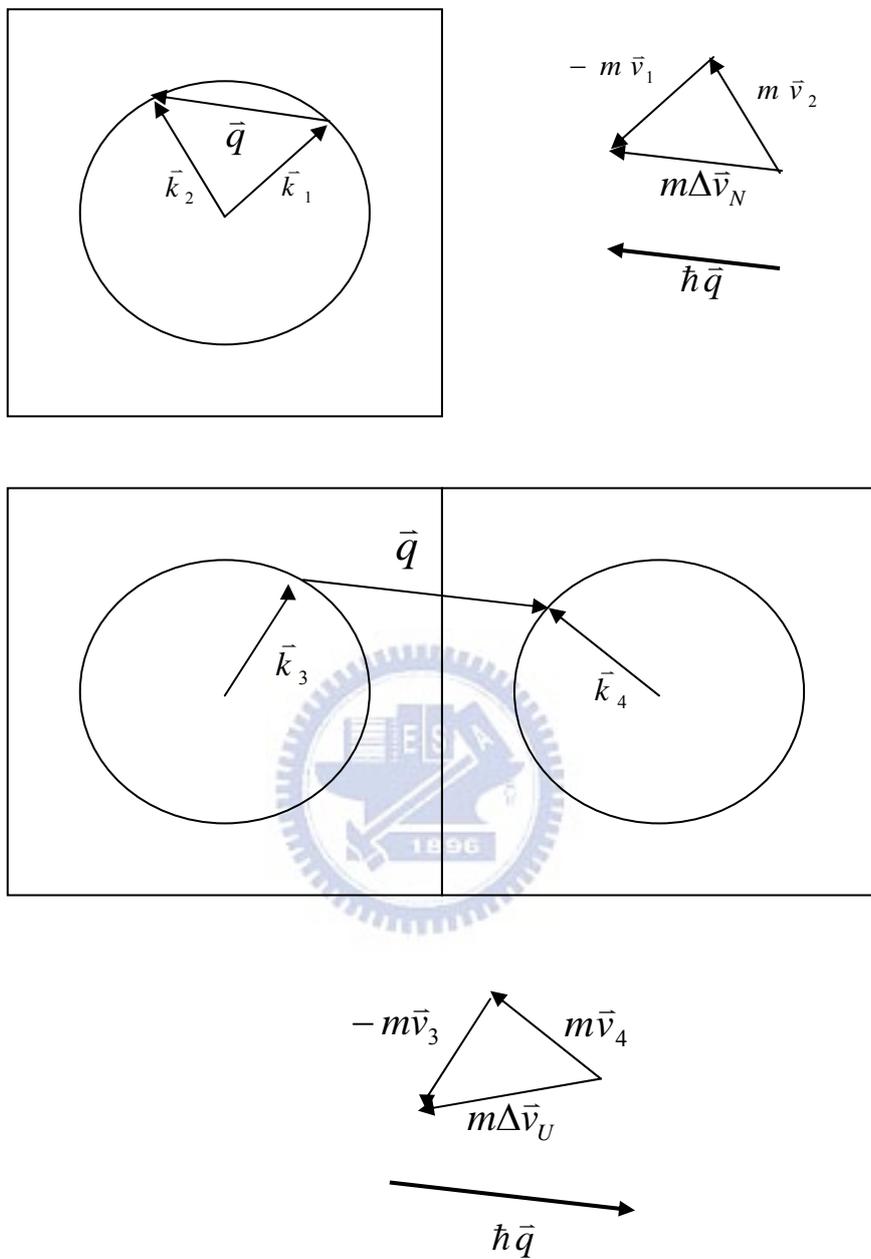


圖 2-12 電子-聲子正常散射與倒逆散射示意圖

2-3 熱電勢增強效應

當聲子與運動中的電子散射而離開平衡分佈狀態後，會有其他機制使聲子回到平衡狀態，這些機制可能是聲子與其他聲子或雜質、缺陷散射。在晶態金屬中且低溫下($T \ll \theta_D$)，這些機制通常很小，因此聲子拖曳對熱電勢的貢獻不可忽略；但若在無序的系統中或雜質主導散射的區域裡，會抑制聲子拖曳導致熱電勢的聲子拖曳修正項可忽略。在一些無序系統中，我們觀察到熱電勢在低溫與溫度的關係會偏離線性而有增強現象，這是多體效應中考慮電子-聲子作用重整化的結果，以 $S = (1 + \lambda)S_d$ 表示， λ 是一增強係數與溫度有關。

2-3-1 電子-聲子作用在費米面附近對物理量進行修正

從古典的圖像來看，當電子運動經過正離子時，因庫倫引力會造成正離子震盪，此震盪造成的場會影響其他剛好經過的電子，讓這兩顆電子以聲子為媒介間接有了交互作用。利用 Debye model 並假設 ω_{\max} 是離子震盪最大的頻率，只有在費米能階 $\pm \hbar\omega_{\max}$ 的能量範圍內之電子才會與離子進行交互作用， $\hbar\omega_{\max} = k_B\theta_D$ ，此交互作用改變了費米能階 $\pm k_B\theta_D$ 內的態密度。參考圖 2-13，考慮電子-聲子作用，在費米面附近的斜率變小，態密度因此會變大。而態密度又可表示成 $N(E) = \frac{dn(E)}{dE} = V \left[\frac{(2m/\hbar^2)^{3/2} \sqrt{E}}{2\pi^2} \right]$ ， n 是態數目，故可等效看成電子質量增強，另外因為 $V_F = \frac{\hbar k}{m}$ ，電子的運動速度會降低。低溫下，這些費米電子因與離子們的交互作用而增加了熵與熱容量，我們又知熱電勢可看成單位電荷之熵，因此熱電勢也會增強。當溫度上升時，熱擾動讓電子激發會使此增強效應示弱，直到高溫完全被破壞消失，這也是為何熱電勢在高溫與溫度的關係會趨近線性關係。

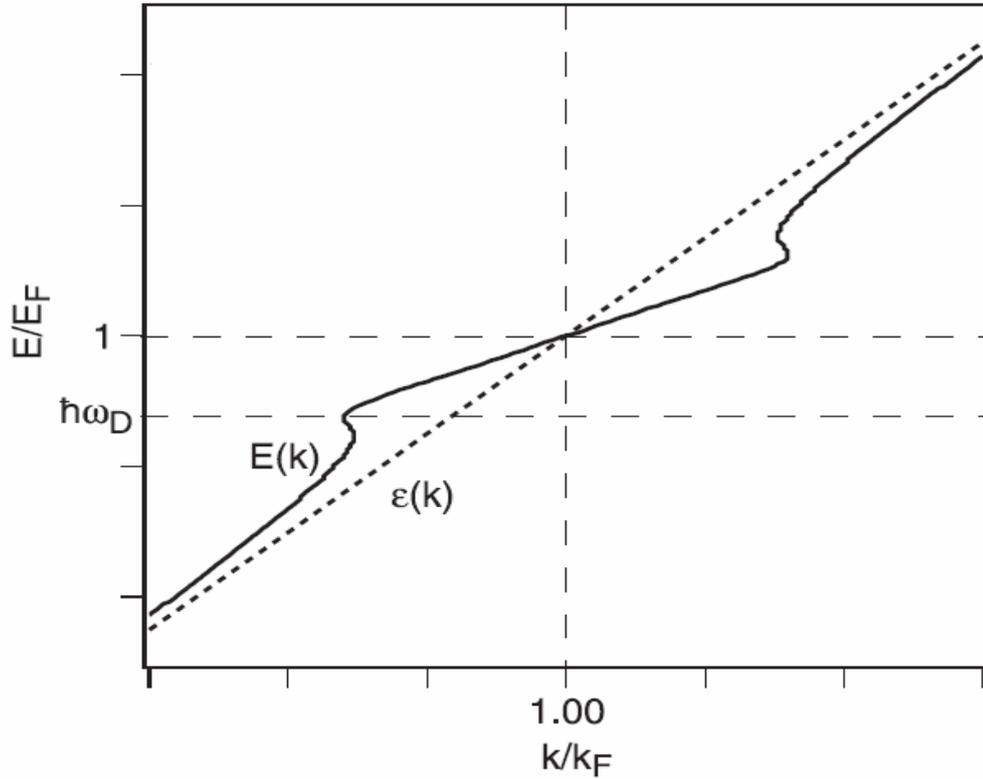


圖 2-13 考慮電子-聲子作用修正之電子低溫色散圖[17]

2-3-2 電子-聲子作用(多體效應)反應在熱電勢

1976 年，Opsal et al[6] 考慮了電子-聲子作用，假設所有電子的特性皆經過重整化，預測雜質主導散射之熱電勢在低溫會有增強效應：

$$S(T) = S_d(1 + \lambda) \quad (2.36)$$

其中 $\lambda(T)$ 是與溫度有關的熱電勢增強因子(enhancement factor of thermopower)；

S_d 來自 Mott formula 計算結果(2.27)，表示沒有重整化的熱電勢(bare thermopower)

利用多體效應中準粒子的近似：將實際粒子間的交互作用轉換成彼此沒有交互作用的準粒子

$$\text{bare particles} + \text{clothing}(\text{interaction}) = \text{dress particles} \quad (2.37)$$

其中準粒子沒有真實質量並且有生命期

$$E_{\text{quasi particles}} - E_{\text{bare particles}} = E_{\text{self}} \quad (2.38)$$

E_{self} 為準粒子的自能(self energy)，來自粒子間的交互作用

我們可將電子重整化能量 E 與未重整化能量 ε 以電子自能做連結

$$E = \varepsilon + M(E) \quad (2.39)$$

$M(E)$ 表示電子-聲子作用能量，是電子自能 E_{self} 的實部。而 $\lambda(T)$ 是 $M(E)$ 的函數，1981年 Grimvall [18]將 $M(E)$ 用 Eliashberg function 來表示

$$\lambda(T) = 2 \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} G\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) d\omega \quad (2.40)$$

其中 universal function $G(y)$ 定義為

$$G(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(t)}{\partial t} \frac{y^2}{t^2 - y^2} dt = \frac{y^2}{8} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cosh^2 x} \frac{1}{(y/2)^2 - x^2} dx \quad (2.41)$$

f 為 fermi function， $t \equiv T/\theta_D$ ； G 是溫度的函數，它有一些性質：

$$G(y) \sim 1 + \frac{\pi^2}{y^2}, y \gg 1 \quad (2.42)$$

$$G(y) \sim \frac{7\zeta(3)}{2\pi^2} y^2, y \ll 1 \quad (2.43)$$

其中 $\zeta(z)$ 為 Riemann's zeta function， $\zeta(3)=1.202$

由(2.42)，當 $T \rightarrow 0$ 時， $G \rightarrow 1$ 帶入(2.40)

$$\lambda(0) = 2 \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.44)$$

$\lambda(0)$ 通常用來描述比熱實驗或超導體的電子-聲子偶合理論之電子質量增強效應。其中

$\alpha^2 F(\omega)$ 是 Eliashberg function, 指電子與聲子散射後由初始態能量 E_k 至末態能量 $E_k \pm \hbar\omega$ 的耦合機率, α^2 是平均電子-聲子耦合參數, $F(\omega)$ 是聲子態密度, ω 是聲子頻率, 可以經由積分電子-聲子作用的元素矩陣來得到此函數。我們使用兩種簡單模型於 Eliashberg function 來計算 $\lambda_{ph}(T)$:

(1) 在純金屬中 ($ql \gg 1$) 中 [15], 因散射過程遵守動量、能量守恆

$$\alpha^2 F(\omega) \sim \omega^2 \quad (2.45)$$

(2) 1971 年 Bergmann [19] 在晶態金屬中引進高斯分佈無序假設 (Gaussian-disordered crystalline metal) 計算電子-聲子耦合行為。系統中的雜質參與晶格震盪進而改變了電子-聲子作用, 這些額外受無序影響的電子-聲子作用項, 動量不守恆且降低了正常與倒逆過程。此行為通常發生在低溫, 有小能量轉換, 因此在低能量範圍 ($T \ll \theta_D$) 下、無序系統 ($ql \ll 1$) 中



$$\alpha^2 F(\omega) \sim \omega/l \quad (2.46)$$

在低能量極限下 $F(\omega) \rightarrow 3\omega^2 / (qc)^3$, c 是聲速, 在一般無序系統中的 c 較小, 故聲子態密度 $F(\omega)$ 會比晶態金屬中來的大; 電子-聲子耦合參數 $\alpha^2 \sim 1/\omega$, 隨著能量降低 α^2 會增強; 而 l 是電子的平均自由路徑, 越無序 l 越小, 電子-聲子作用越大。

另外對一些無序的超導系統, Meisel and Cote [20] 在 1981 年針對短的平均自由路徑, 提出 Pippard-Ziman condition 修正, 當聲子波長大於電子的平均自由路徑, 則電子-聲子作用會降低, 通常高電阻率 ($\rho > 100 \mu\Omega \text{ cm}$) 的金屬在低能量 $\alpha^2 F(\omega) \sim \omega^2$; 而 1980 年 Poon [21] 利用 Barisic-Labbe-Friedel rigid-ion approximation 指出在電子的局域性越顯重要時 (聲子波長遠大於電子的平均自由路徑), 電子-聲子作用在低溫時會降低更多, 即 $\alpha^2 F(\omega) \sim \omega^3$, 用來處理某些含有過渡金屬的系統。

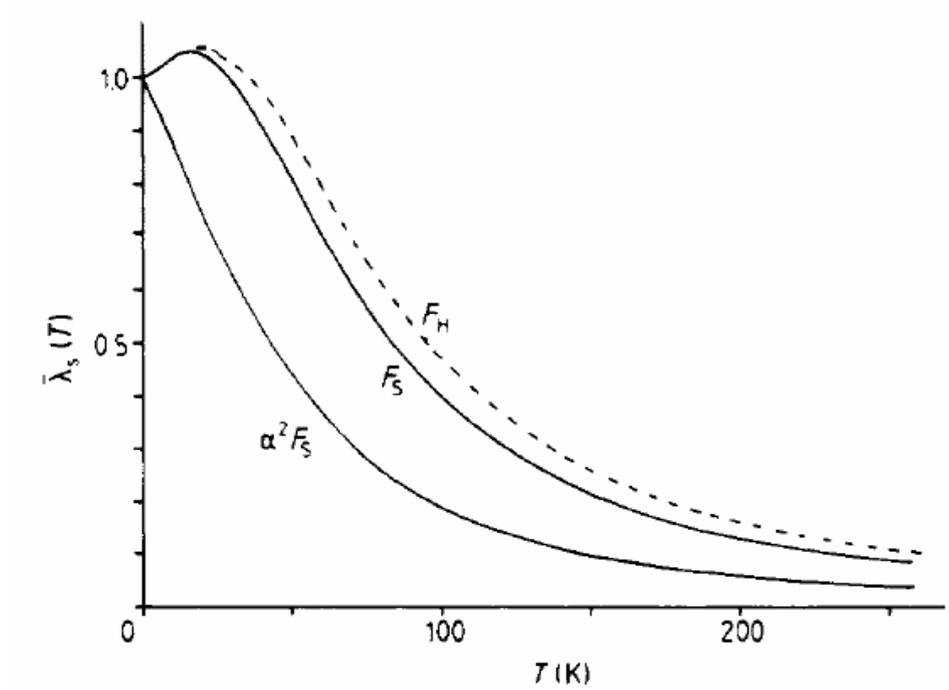


圖 2-14 CuZr 合金歸一化($\lambda(0)=1$)的熱電勢增強因子對溫度關係圖 [9]。聲子態密度 $F(\omega)$ 經由中子散射得到，其中 F_s 與 F_H 假設 $\alpha^2 \sim 1$ ； $\alpha^2 F_s$ 則是假設 $\alpha^2 \sim 1/\omega$

三、實驗方法

本章主要分成兩部份。第一，討論如何製作不同無序程度的樣品，包含樣品的選取與濺鍍機的使用等；第二，討論如何在低溫量測電阻率與熱電勢這些物理量，包含熱電效應量測系統的設計概念、低溫量測技術與一些實驗相關細節等。

3-1 樣品製備

利用濺鍍的方法製作了一系列不同無序程度的 $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ 厚膜(厚度約 1000 ~ 4000 埃)，以下將逐次說明為何選擇此種樣品作為物理系統及樣品製備過程。

3-1-1 樣品的物理特性

我們所感興趣的材料是金鈀合金，它不易氧化，且在不同合金比例下有相同的相圖，不需考慮相變問題。其中金是一般貴重金屬(normal metal)，有填滿的 d 軌域與半填滿的 s 軌域；鈀雖是過渡金屬，但因具有填滿的 d 軌域所以電子能帶結構較簡單。

金與鈀皆屬於面心(fcc)結構，且因金的克分子體積為 10.2 立方公分，鈀的克分子體積為 8.868 立方公分，這兩種金屬的晶格常數(lattice parameter)相差不遠，所以金鈀合金各佔百分之 50 的系統是屬於取代型的無序結構。

因為我們想研究不同無序系統中的熱電勢及電子聲子耦合關係，所以利用濺鍍的方法來調變樣品的無序程度，此系列樣品室溫電阻率 $\rho = 25 \sim 103 \mu \Omega \text{ cm}$ 。其中室溫電阻率對殘餘電阻率比值 $\rho(300)/\rho(10) = 1.07 \sim 1.12$ ，表示樣品的無序造成電阻率是由雜質或缺陷所主導，聲子貢獻較少。

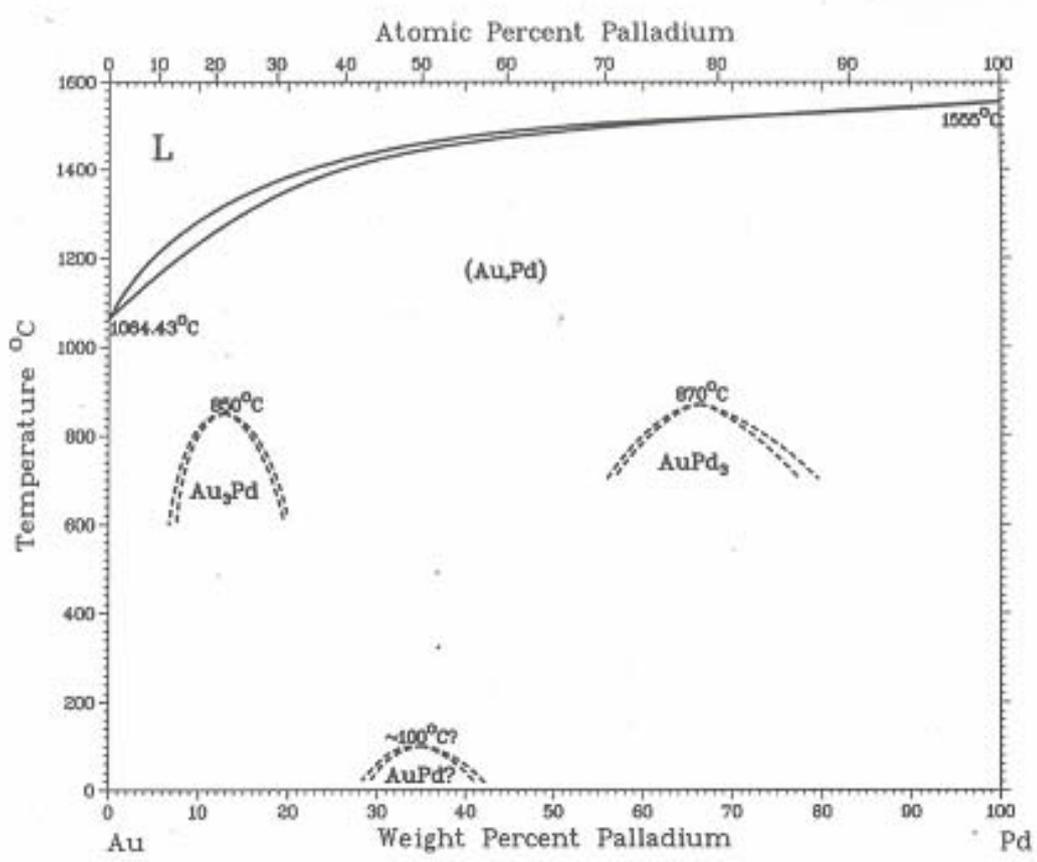
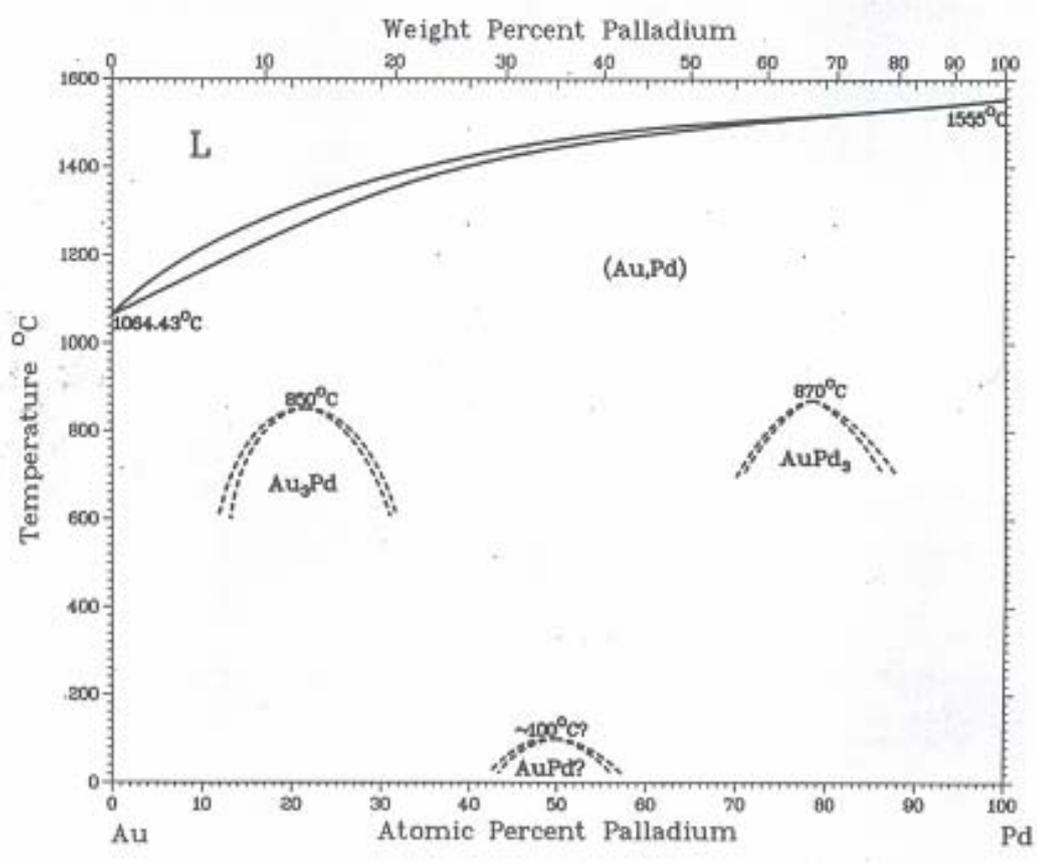


圖 3-1 金鈀合金相圖

另外還有一個物理量可以來看樣品無序程度，即擴散常數 D 。利用愛因斯坦關係式

$$D = \frac{1}{\rho e^2 N} \quad (3.1)$$

其中 N 為費米能階之態密度。由比熱實驗可得到係數

$$\gamma' = \frac{C}{T} = \frac{\pi^2 k^2 N'}{3} \quad (3.2)$$

其中 $N' = (1 + \lambda)N$ ，態密度會增強是考慮電聲子作用多體效應的結果。實驗所得

$\gamma' = 63.1 \text{ J/m}^3 \text{ K}^2$ [22]， $\lambda = 0.57$ [23]，經過計算 $D \sim \frac{6 \cdot 10^{-2}}{\rho (\mu\Omega - \text{cm})} (\text{m}^2 / \text{s})$ 。此外我們的樣品

是在弱無序範圍，即 $k_F l \geq 1$ ，與擴散常數的關係式為

$$k_F l = \frac{3m_e}{\hbar} D \quad (3.3)$$

m_e 為電子質量。

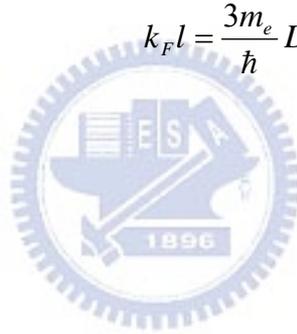


表 3-1 樣品的基本物理量

Sample	Thickness (A)	$\rho(300)$ ($\mu\Omega \text{ cm}$)	$\rho(10)$ ($\mu\Omega \text{ cm}$)	$\frac{\rho(300)}{\rho(10)}$	D (cm^2/s)	$k_F l$
1113	4000	95.5	88.5	1.08	6.38E+00	1.66E+01
1113_B	4000	110.9	103.3	1.07	5.49E+00	1.43E+01
1109	4000	27.2	24.2	1.12	2.24E+01	5.81E+01
1204	2000	32.8	30.1	1.09	1.86E+01	4.83E+01
1204 anneal	2000	25.8	23.5	1.1	2.36E+01	6.13E+01
1204_B	2000	31.8	29.1	1.09	1.91E+01	4.98E+01
1205	1000	41.8	38.9	1.08	1.46E+01	3.79E+01

3-1-2 濺鍍機的使用

一般我們常見用來製作量測系統的樣品可分為物理性沉積與化學性沉積，其中物理性沉積又可分熱蒸鍍(Thermal evaporation)、電子束蒸鍍(Electron beam evaporation)、濺鍍(Sputter)等。濺鍍並不需一高真空狀態，一般約在 1~100 mtorr，利用具有動能的粒子加速去撞擊靶材表面，將靶材表面的原子打出來，撞擊過程我們可視為一彈性碰撞，能量交換可使欲鍍物質落至玻璃基板並附著於上形成薄膜。濺鍍因電源不同可分為直流濺鍍(DC sputter)與射頻濺鍍(RF sputter)。其中直流濺鍍法有些限制：靶材需是導電材料才可構成電流迴路，若靶材為絕緣體將無法在濺鍍過程造成迴路；另外還有一個缺點就是當越來越多正電荷累積在靶材(負電位)處，因正負壓差相差越來越少，降低電流迴路效率。射頻是提供交流電壓(震盪頻率約為 13.56MHz，落在無線電波頻率段)，此方法電荷將不會累積在靶材上。

3-1-2a 濺鍍原理簡介

(1) 二極式



在一高真空(10^{-6} ~ 10^{-7} torr)腔體中通入某定量的惰性氣體(氬氣)，並且在濺鍍源(靶材)與腔壁或玻璃基板間(電壓為零)加入一負偏壓(數百伏特)，靶材中原子團的電子受到這一偏壓穿隧出靶材表面且被加速去撞擊氬原子，使得某些氬原子的電子躍至激發態，當此電子降至基態會發出光來(plasma);另外部分氬原子被撞擊後失去電子變成氬離子，這時又因為這個負偏壓使氬離子加速衝向靶材撞擊出我們欲鍍的原子，而氬原子失去的電子也會再去撞擊其他氬原子，這一連鎖反應使得靶材原子可以沉積於玻璃基板上。此方法的成本較低廉、靶材使用較完整不浪費，缺點是濺鍍的效率無法提升。

(2) 磁控式

磁控式與二極式最大不同的地方在於磁控式有一磁鐵構造，利用磁場來控制帶電粒子的運動($\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$)。當我們加入偏壓後，電子會在靶材處呈現如鐘擺效應的運動軌跡，在磁鐵 S 與 N 極的中間有最大速度，此部分的電漿(plasma)密度將提高，即靶材的此相對位置上(環狀區域)有較大的濺鍍強度；另外被撞擊出的材質為電中性不受磁場影響，得以沉積於玻璃基板上。此方式最大的缺點是磁鐵的成本較高且靶材使用較不完整，當

被轟擊較多的環狀區域快被打穿時，整塊靶材即被淘汰。

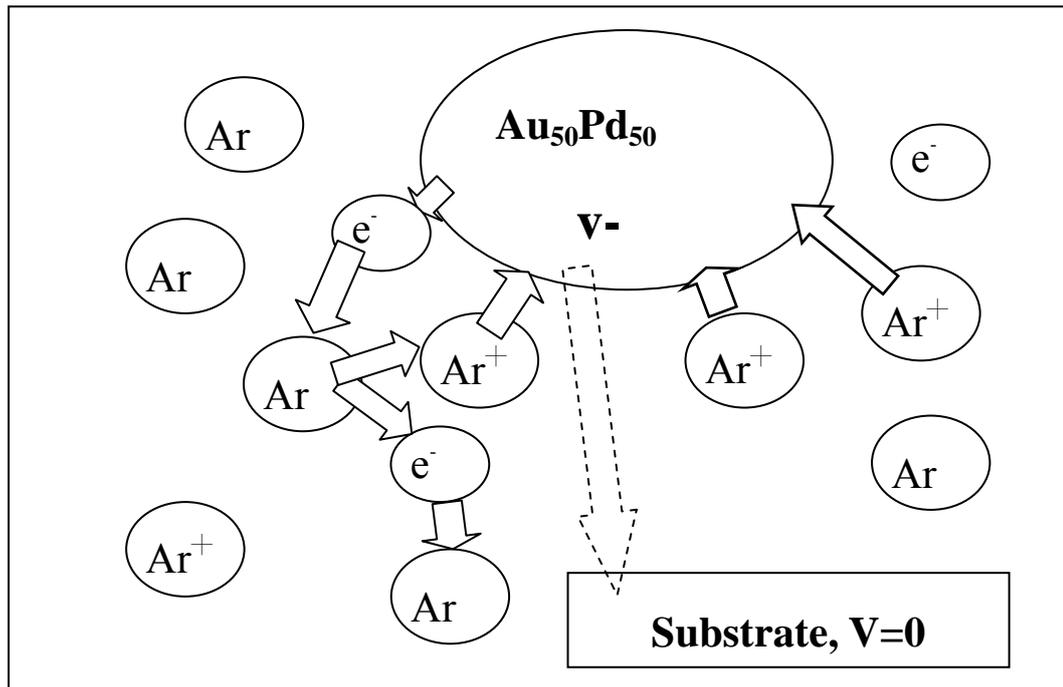


圖 3-2 二極式濺鍍概念圖

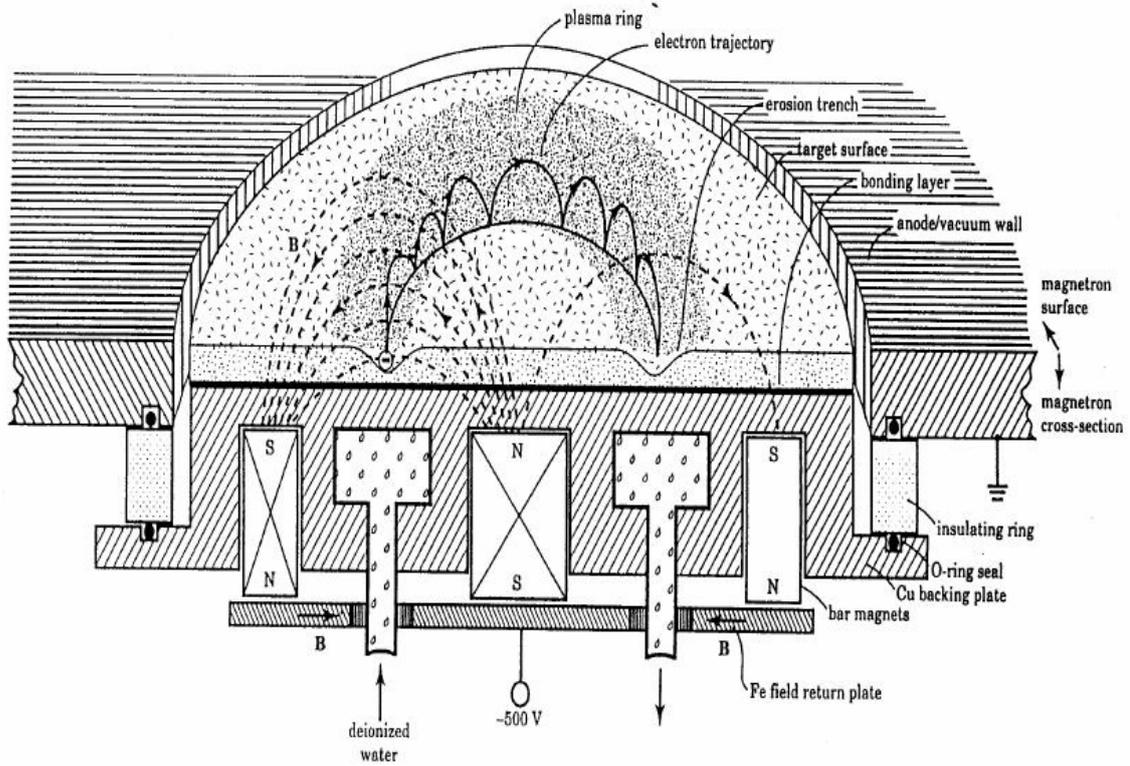


圖 3-3 磁控式濺鍍概念圖

3-1-2b 濺鍍機構造與操作流程

濺鍍機構造如圖 3-4，其中的構造與濺鍍過程我們主要分成七個部分來說明：(1)濺鍍源與靶材安裝；(2)抽真空系統；(3)惰性氣體供給；(4)開始濺鍍；(5)結束濺鍍；(6)膜厚計與 tooling factor；(7)其他注意事項。

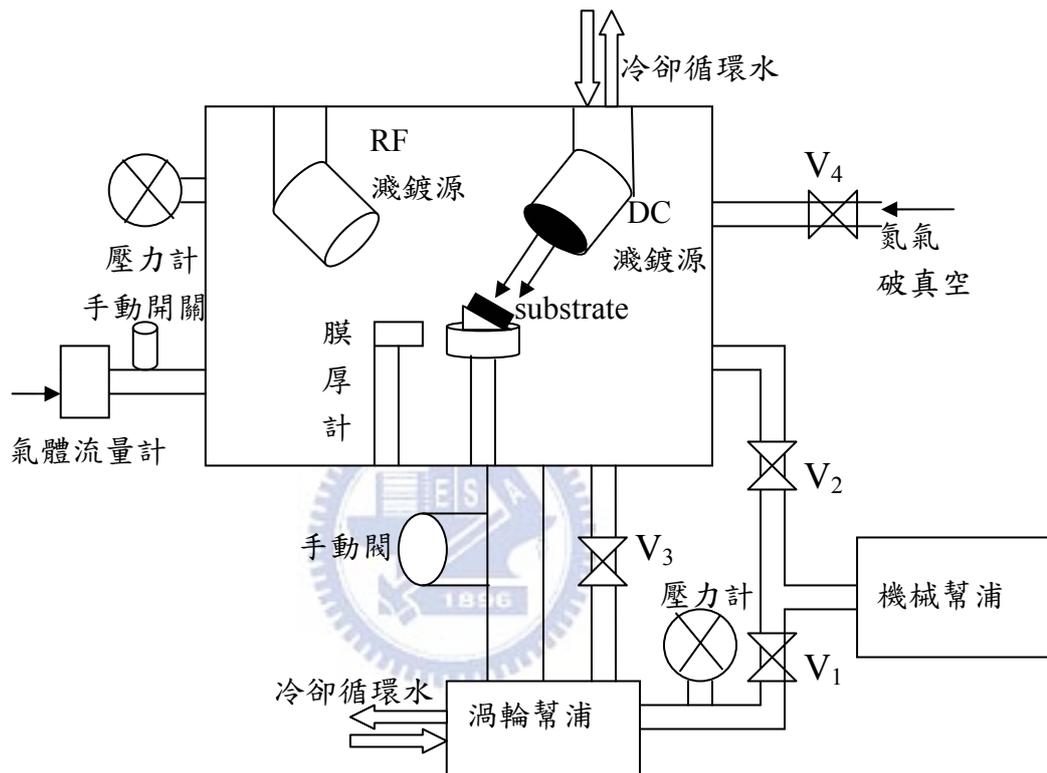


圖 3-4 濺鍍機構造圖

1. 濺鍍源與靶材安裝

我們濺鍍機有兩個直徑兩吋的磁控式濺鍍源，磁鐵的成分是 NdFeB。一隻是型號 MDX-1K 的直流濺鍍源，輸出功率 0~1000W、電壓 0~1000V、電流 0~1A；另一隻是型號 RFX-600 的射頻濺鍍源，最大輸出功率為 600W。因為是磁控式濺鍍源，所以我們只要在靶材後方鎖上一鐵片，利用磁性即可將靶材吸附於濺鍍源上。設計上鐵片並沒有直接接觸到濺鍍源的磁鐵，否則會很難拔起，真正靶材接觸的地方為陰極，在這邊我們塗上一圈導熱銀膠(灰色部分)，讓濺鍍源產生的熱容易被冷卻循環水帶走。另外我們換上新靶材後會先空鍍幾百埃將靶材表面髒東西去除，確保樣品純度。

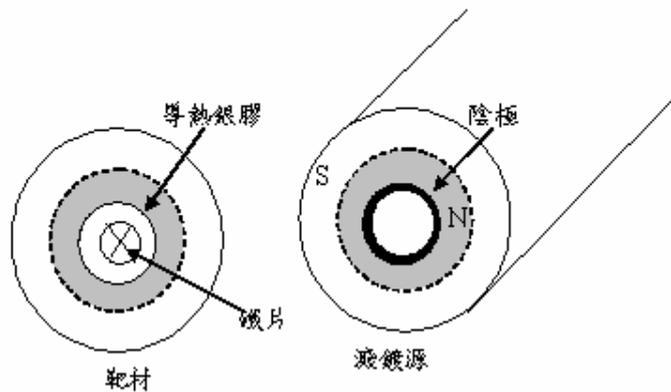


圖 3-5 靶材放上濺鍍源示意圖

2. 抽真空系統

放好靶材與玻璃基板後，在濺鍍沉積之前，為了確保我們的樣品的純度需將腔體抽真空($10^{-6}\sim 10^{-7}$ torr)。先用機械幫浦粗抽[V2 閥門打開]至 $5*10^{-2}$ torr 以下[V2 閥門關、V1 閥門打開]，再利用渦輪幫浦抽至高真空[V3 閥門打開、手動閥旋轉至中間螺絲與平台對齊]。渦輪幫浦是高轉速之機器，需注意葉片運轉高轉速聲音、冷卻循環水流動正常；而關閉渦輪幫浦後也需冷機約一小時，如果腔體有可能回復到大氣壓力狀態，需先把手動閥關緊確保渦輪幫浦不會損壞。

3. 惰性氣體供給

約兩個小時後，壓力可達 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ torr，我們需通入少許惰性氣體當作濺鍍媒介[V3 閥門關且轉緊手動閥至小通量]。通入的氬氣不能太多或太少，太少電漿打不出來；太多則會降低濺鍍效率，我們通入 7sccm 之氬氣[開啟氣體流量計內部氣動閥並且打開氬氣手動閥]，等待 15 分鐘讓惰性氣體於腔體內分佈均勻，壓力約為 10^{-3} torr。接下來我們打開 MDX-1K(DC gun)並設定一小電流，確定 plasma 可打出(有紫白色的光)。

4. 開始濺鍍工作

設定濺鍍條件(電流/電壓/功率)至想要的濺鍍速率。打開膜厚計設定好不同樣品之 density、impedence 與 tooling factor；接著打開擋板後 MDX-1K 隨即輸出功率開始濺鍍達到預計厚度。

5. 結束濺鍍

關閉濺鍍源 MDX-1K、檔板、膜厚計、氬氣手動閥與氣體流量計。之後我們必須將殘餘的氬氣抽掉[V3 閥門打開、手動閥旋轉至中間螺絲與平台對齊]，等待 30 分鐘讓腔體冷卻再取出樣品[通入氮氣、V4 閥門打開]。接下來讓渦輪幫浦停止運轉[V3 閥門、手動閥關閉]，冷機一小時後，關閉機械幫浦[V1 閥門關閉]。最後關閉濺鍍機電源、冷卻循環水、變電箱等。

6. 膜厚計與 tooling factor

膜厚計用來監控濺度速率與沉積的厚度。它是一片石英震盪片，全新的震盪片震盪頻率為 6MHz，100%。百分比可由顯示器讀得，它是作為震盪片是否良好之依據。當負載重量越來越大，震盪頻率隨之越來越小，我們由頻率對應到重量的關係，還需配合輸入膜厚顯示器中每種材質特有的 material density 與 acoustic impedance 兩個參數，即可得到膜厚。經歷過一段時間使用後，石英震盪片上有過多的沉積物，當百分比小於 60% 時，我們會將震盪片拿出來刮去上面的薄膜或者換上新的。因為膜厚計與我們放置玻璃基板的位置相對於靶材距離並不一樣，因此真正的膜厚必須考慮一修正項，即為 tooling factor。

樣品真實厚度=膜厚計厚度* tooling factor

$$\text{tooling factor} = (\text{靶材至膜厚計距離})^2 / (\text{靶材至樣品距離})^2$$

而此參數需要經過多次校正，因此我們會將樣品拿去膜厚校正，於下節介紹。

7. 實驗注意事項

濺鍍使用之玻璃基板需先分別使用丙酮酒精放在超音波震盪器上震動，再用氮氣鎗吹乾，確保玻璃基板乾淨。

3-1-2c 膜厚校正

我們使用 α -step 機台來探測樣品膜厚，作為調變 tooling factor 之參考，使膜厚計讀出的厚度有一定程度的可信度。 α -step 的工作原理是使用一極細探針劃過一具有高低差厚度之薄膜，而此高原狀圖形取平均後即是厚度。開機後我們需先設置一些參數：像是探針掃描距離，基本上要大於薄膜寬度；探針力道，力道太大容易刮到薄膜而力道太小卻會不精準；探針掃描速率，快者易不精準但慢者需要花較多時間，這些都是需要衡量的。

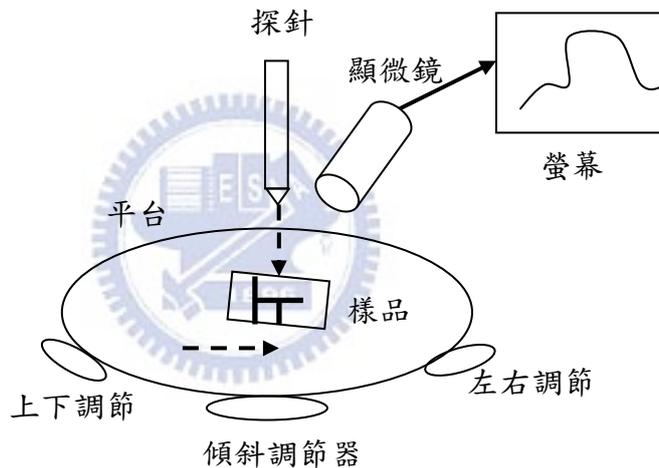


圖 3-6 α -step 構造圖。將樣品放在旋轉平台上，調整上下左右調節器讓樣品置於顯微放大鏡下，而上方有一隻極細探針，下針後可由電視螢幕觀察，並且旋轉傾斜調節器確認平台的水平度。

3-2 量測系統

這個部分包含了熱電勢量測架構與低溫小訊號量測。熱電勢量測主要介紹熱電偶的使用與靈敏度概念，並且說明樣品兩端溫差取法與熱電勢的計算；低溫量測則分成幾部分：低溫系統樣品座的製作、He⁴ 系統(包含溫控系統)與小訊號量測(電阻與電壓量測、電表使用、雜訊來源以及討論降低雜訊影響等)。

3-2-1 熱電勢量測概念架構

由(2.2)可知 $S_{sample} = -\Delta V_{sample} / \Delta T$ ， ΔV_{sample} 為兩端電壓差； ΔT 為兩端之溫差。這部分我們著重在熱電偶的使用與靈敏度概念、溫差之換算與熱電勢計算方面。

3-2-1a 熱電偶的使用與靈敏度概念

我們使用兩對熱電偶量壓差換算成溫差。之所以使用熱電偶是因為它們直接黏置在樣品上比用兩顆溫度計緊靠在樣品兩端熱接觸來的好，且若知道參考溫度 T (通常設為 0°C)，測量到熱端電壓 V_{hot} 與冷端電壓 V_{cold} ，即可由表 3-2 之 reference table 得到待測處之溫度。我們選用康銅與鎳鉻線當作熱電偶的材質，因為此熱電偶在實驗量測的溫度區間範圍內(1.5K~300K)有很好的靈敏度。

然而我們在進行降低溫量測的時候，參考溫度其實一直在變化，所以很難經由查表得到冷熱端確切的溫度。將電壓對溫度作圖，隨著參考點溫度改變，圖形上會有些小偏移；但若將電壓對靈敏度(dV/dT)作圖，發現與參考溫度無關只與電壓對溫度圖之形狀有關。

雖然參考溫度隨降溫過程一直在改變，但其實我們計算熱電勢只需要兩端溫差並不需要兩端各自確切之溫度，因此引進靈敏度的概念。靈敏度是溫度的函數，只與熱電偶的材質有關。

表 3-2 康銅與鎳鉻組成之熱電偶電壓-溫度對應值(參考溫度為 0°C)

Table B.13: Standard reference data for type S thermocouples. Data are values of thermocouple emf, in μV , for various tip temperatures, assuming a cold junction at 0°C.

°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	0	55	113	173	235	299	365	433	502	573	646
100	646	720	795	872	950	1029	1110	1191	1273	1357	1441
200	1441	1526	1612	1698	1786	1874	1962	2052	2141	2232	2323
300	2323	2415	2507	2599	2692	2786	2880	2974	3069	3164	3259
400	3259	3355	3451	3548	3645	3742	3840	3938	4036	4134	4233
500	4233	4332	4432	4532	4632	4732	4833	4934	5035	5137	5239
600	5239	5341	5443	5546	5649	5753	5857	5961	6065	6170	6275
700	6275	6381	6486	6593	6699	6806	6913	7020	7128	7236	7345
800	7345	7454	7563	7673	7783	7893	8003	8114	8226	8337	8449
900	8449	8562	8674	8787	8900	9014	9128	9242	9357	9472	9587
1000	9587	9703	9819	9935	10051	10168	10285	10403	10520	10638	10757
1100	10757	10875	10994	11113	11232	11351	11471	11590	11710	11830	11951
1200	11951	12071	12191	12312	12433	12554	12675	12796	12917	13038	13159
1300	13159	13280	13402	13523	13644	13766	13887	14009	14130	14251	14373
1400	14373	14494	14615	14736	14857	14978	15099	15220	15341	15461	15582
1500	15582	15702	15822	15942	16062	16182	16301	16420	16539	16658	16777
1600	16777	16895	17013	17131	17249	17366	17483	17600	17717	17832	17947
1700	17947	18061	18174	18285	18395	18503	18609				

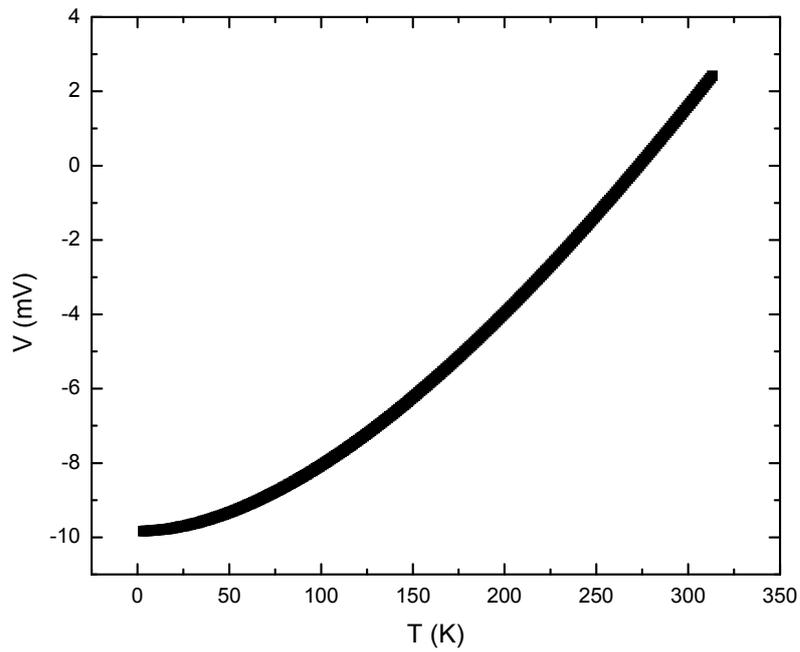


圖 3-7a 熱電偶 Type E (康銅、鎳鉻)電壓-溫度關係圖。[參考溫度為 0°C]

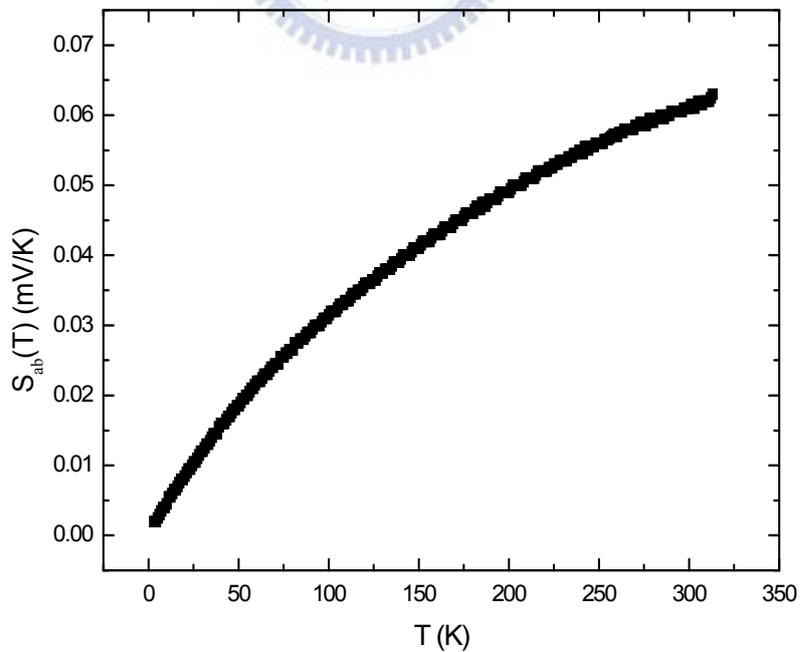


圖3-7b 熱電偶Type E (康銅、鎳鉻)靈敏度-溫度關係圖，與參考溫度無關。

其中 $S_{ab}(T) = \frac{dV}{dT}(T)$

參考圖 3-8，我們由 Seebeck effect 知道

$$\begin{aligned}
 V_1 - V_2 &= -\int_{T_2}^{T_1} S_a(T) dT & V_2 - V_3 &= -\int_{T_1}^{T_2} S_b(T) dT \\
 V_{hot} = V_1 - V_3 &= \int_{T_1}^{T_2} (S_a(T) - S_b(T)) dT = \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

同理

$$\begin{aligned}
 V_{cold} &= \int_{T_2}^{T_1} S_{ab}(T) dT \\
 V_{hot} - V_{cold} &= \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

當 $T_1 \sim T_2$ 時

$$S_{ab}(T) = (V_{hot} - V_{cold}) / (T_2 - T_1) = \frac{dV}{dT}(T)
 \tag{3.6}$$

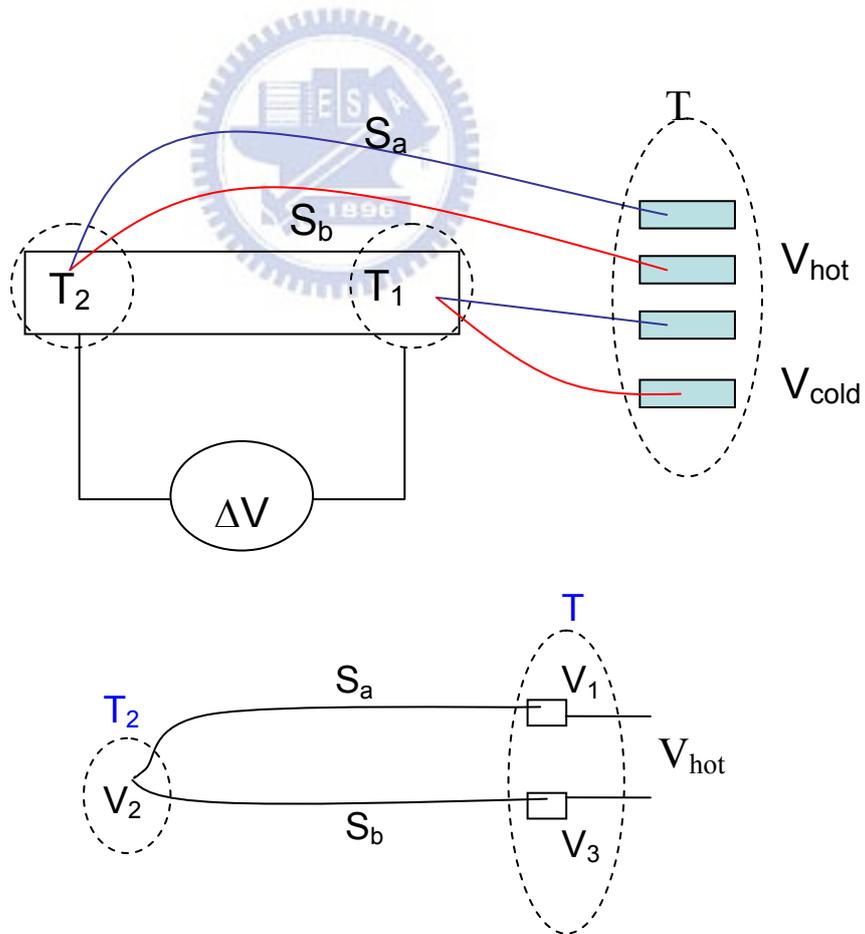


圖 3-8 熱電勢量測與熱電偶使用示意圖

3-2-1b 溫差換算與熱電勢計算

因為 $S_{sample} = -\Delta V_{sample} / \Delta T$ ，我們必須得到樣品兩端溫差 ΔT 與壓差 ΔV_{sample} 。假設樣品本身溫度 T ，我們輸入一穩定電流於熱端處(圖 3-9a 左處)的電阻上，冷、熱端溫度分別升為 T_1' 、 T_2' ；電壓量改變量分別為 ΔV_1 、 ΔV_2 。其中冷熱兩端上升的溫度為 $\Delta T_1 = T_1' - T$ 與 $\Delta T_2 = T_2' - T$ ， ΔT_1 、 ΔT_2 以及兩端溫差分別可表示成

$$\Delta T_1 = \frac{\Delta V_1}{\frac{dV}{dT}(T)} \quad ; \quad \Delta T_2 = \frac{\Delta V_2}{\frac{dV}{dT}(T)} \quad ; \quad \Delta T = \Delta T_2 - \Delta T_1 = \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{\frac{dV}{dT}(T)} \quad (3.7)$$

而樣品兩端電壓的量測是使用鉛線當作接線，這是因為鉛線不敏感於磁性雜質或無序程度，參考圖 3-9b 我們量到的熱電勢還包含量測電壓之鉛線的貢獻

$$S_{sample} = -\frac{\Delta V_{sample, exp}}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)} + S_{pb} = -\frac{\Delta V_{sample, exp}}{\Delta V_2 - \Delta V_1} \times \frac{dV}{dT}(T) + S_{pb} \quad (3.8)$$

exp 表示實驗量得，第一項為實驗數據所得斜率乘以靈敏度，第二項是鉛的熱電勢。

3-2-1c 測量值校正

使用熱電效應量測系統，測量 Pd、Ni 線材所得到熱電勢與文獻的值作比較。參考圖 3-12，除了 Ni 在低溫處($T=20\sim 60K$)因聲子拖曳修正，這與樣品的晶格結構有關而造成實驗與文獻值的偏移量較大($2\sim 4 \mu V/K$)，其他部分我們的量測系統與文獻值偏移量較小($0.5\sim 1 \mu V/K$)，和我們的量測系統的精準度($\Delta S\sim 0.05 \mu V/K$)相比大一個數量級以上，故此系統的量測數據是可信的，實驗值與文獻值之差也在可接受的範圍內。

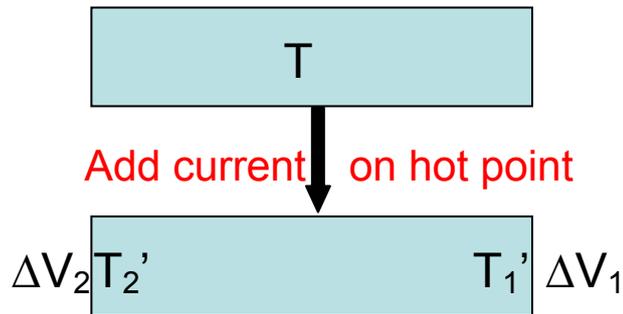


圖 3-9a 通電流後冷熱兩端改變的溫度與電壓示意圖

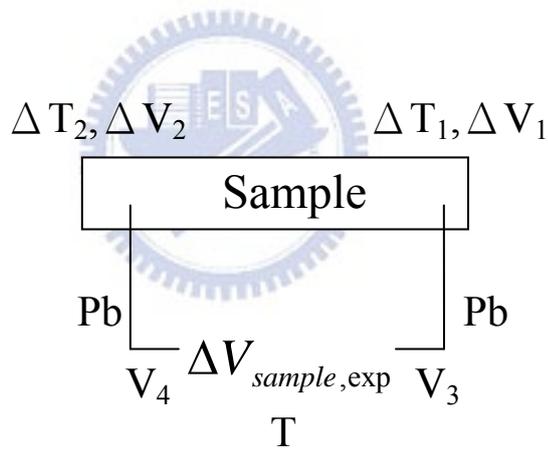


圖 3-9b 通電流後樣品兩端電壓示意圖。量到的熱電勢包含鉛線的熱電勢

$$\begin{aligned}
 \Delta V_{sample,exp} &= V_4 - V_3 = (\Delta V_1 - V_3) + (\Delta V_2 - \Delta V_1) + (V_4 - \Delta V_2) \\
 &= -S_{pb}(\Delta T_1 - T) - S_{sample}(\Delta T_2 - \Delta T_1) - S_{pb}(T - \Delta T_2) \\
 &= (S_{pb} - S_{sample})(\Delta T_2 - \Delta T_1)
 \end{aligned}$$

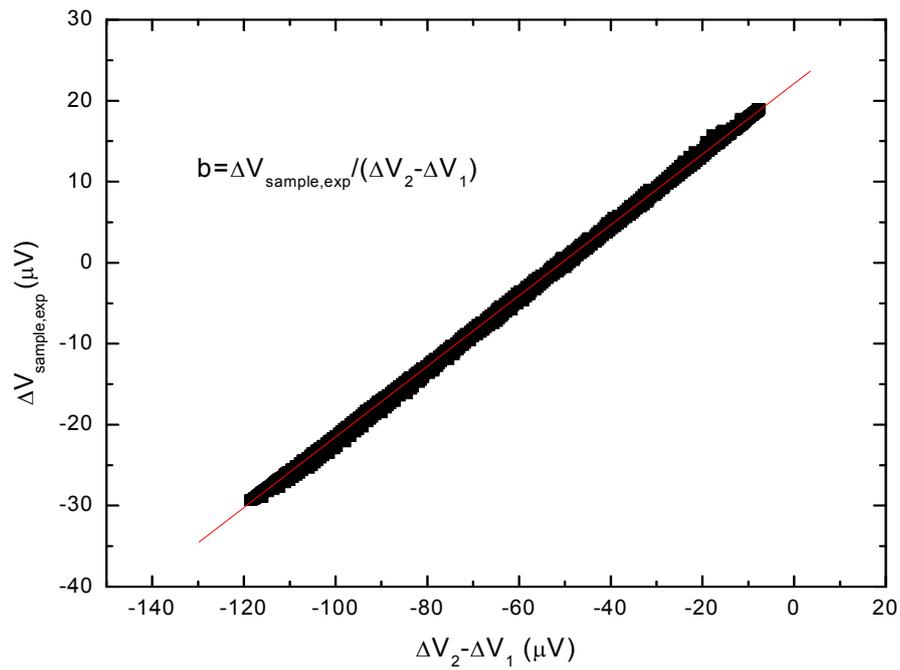


圖 3-10 實驗所得 $\Delta V_{\text{sample,exp}}$ - $(\Delta V_2 - \Delta V_1)$ 斜率

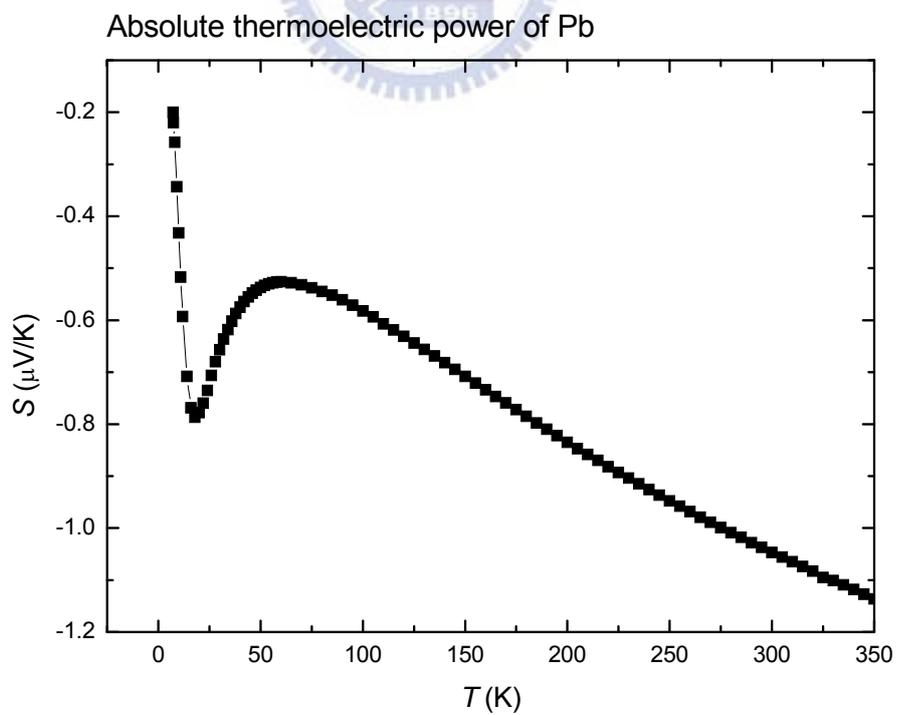


圖3-11 本實驗所採用鉛線之Seebeck係數-溫度的數據(B.B. Reberets, 1977),這份數據精確到 $0.01 \mu\text{V/K}$

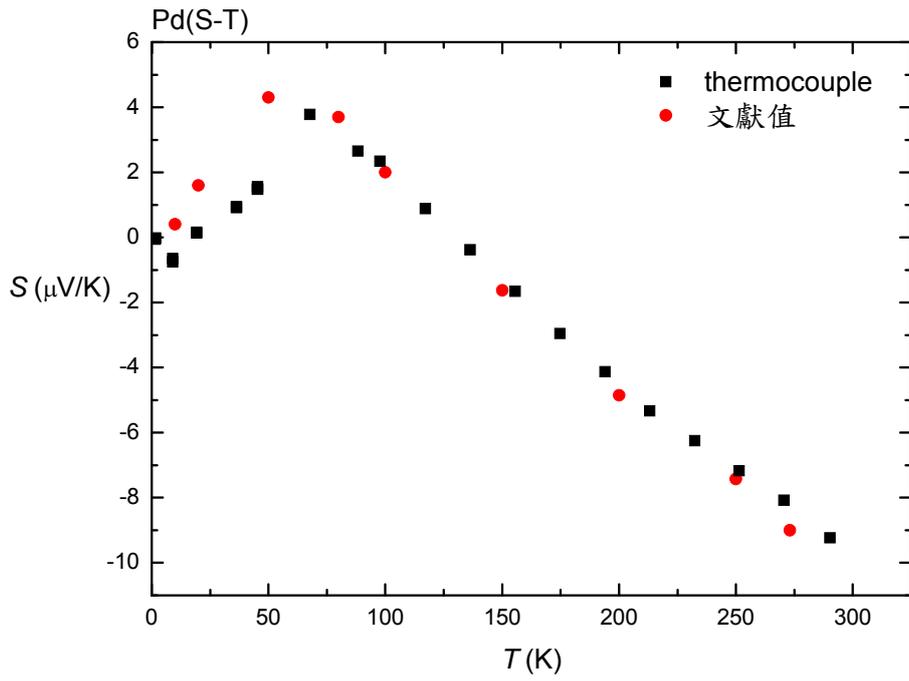


圖 3-12a Pd 線校正圖[24]

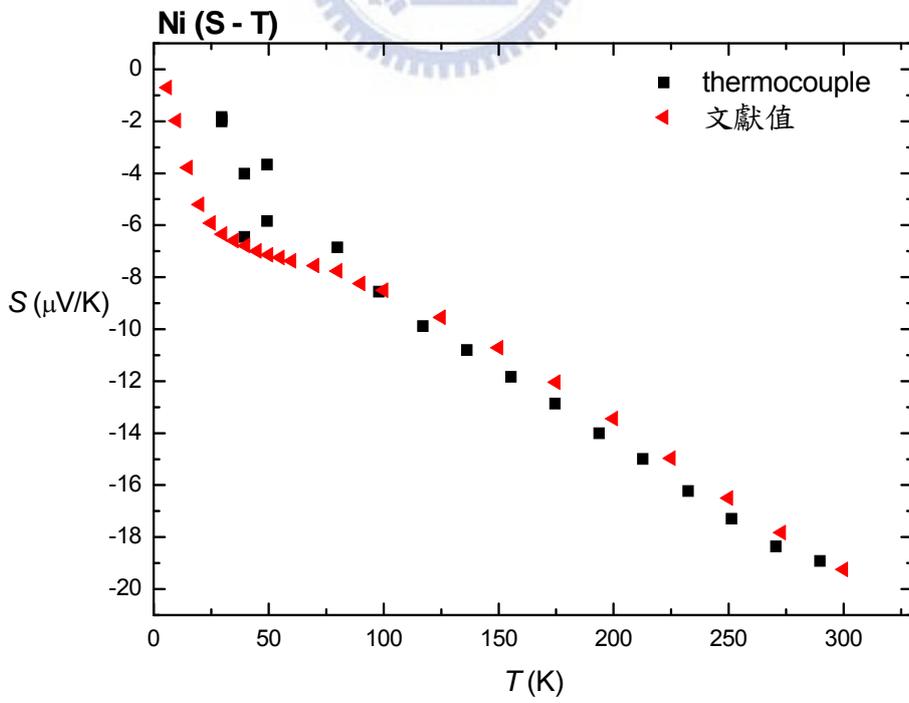
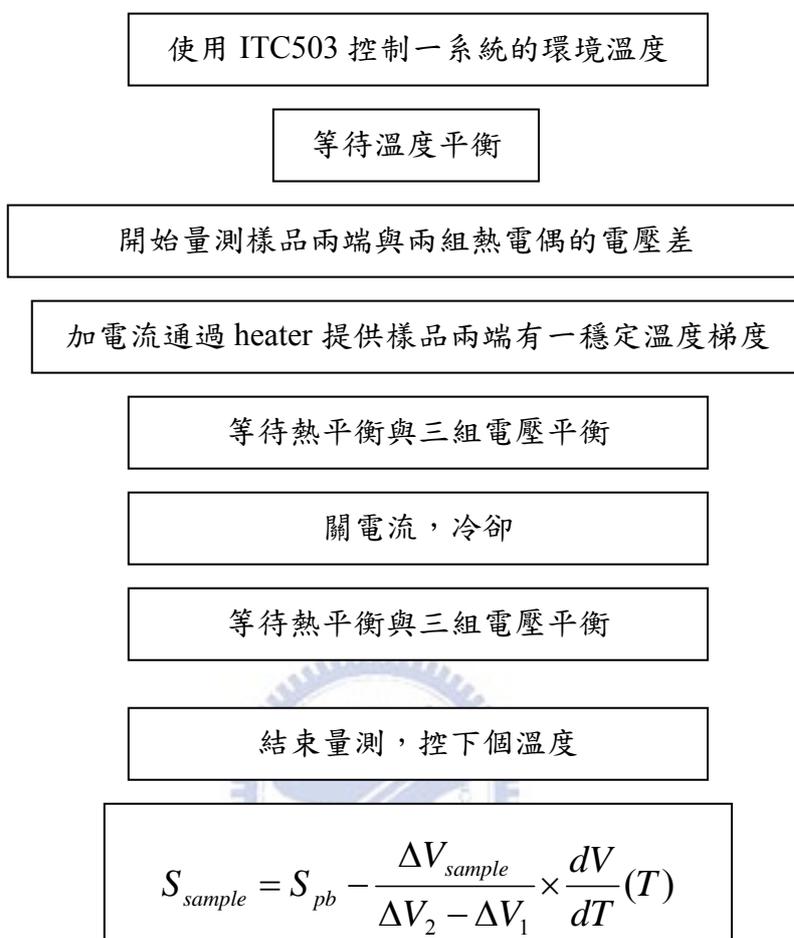


圖 3-12b Ni 線校正圖[25]

3-2-1d 量測步驟流程



3-2-2 低溫小訊號量測

3-2-2a 低溫系統 cryostat 樣品座設計

樣品底座本身是由無氧銅製成，因其導熱良好熱阻小，可以讓樣品放置處迅速達到熱平衡而有穩定的環境溫度。我們進行熱電勢量測，樣品兩端需有一穩定溫度梯度；即一端提供穩定熱庫使其升溫，而另一端盡量要保持原來溫度。熱庫是指我們放一顆電阻於一端的小銅塊中，施加入一固定電流使電阻發熱。小銅塊與樣品底座之間以 Teflon 隔開，防止熱從樣品座傳導至冷端，使兩端溫差穩定。樣品冷端的小銅塊與樣品座一體成形，緊靠一 Cernox 溫度計，用來監控施加電流前後的冷端溫度。根據經驗加電流後會使冷端溫度上升約 1% 環境溫度，因熱庫產生的熱量也會從樣品本身達到冷端。所有無氧銅都包覆上一層捲煙紙，並用酒精稀釋之 G-Varnish 將捲煙紙黏好於樣品座上，確保樣品與樣品座絕緣且熱導良好。

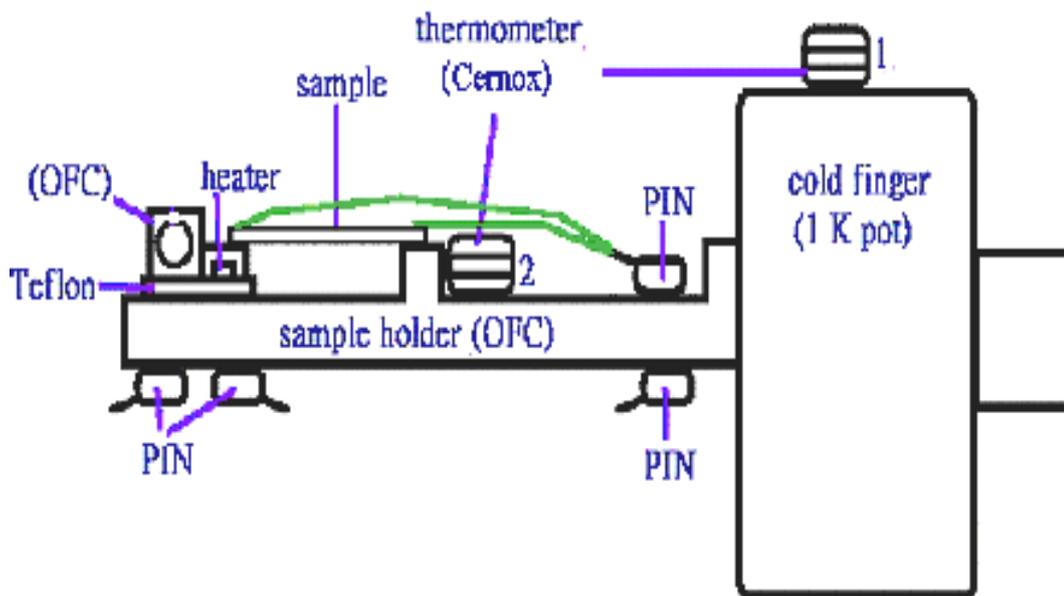


圖 3-13a 樣品座設計側面圖

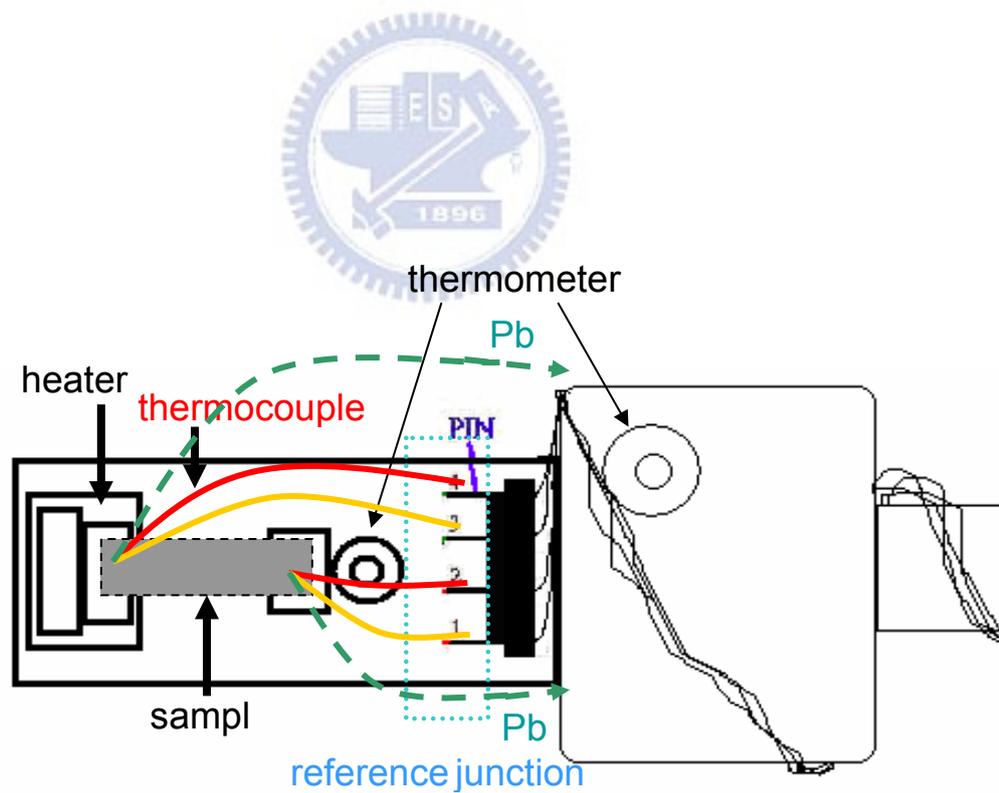


圖 3-13b 樣品座設計正面圖

3-2-2b 低溫量測系統 He⁴

西元 1908 年，荷蘭物理學家 Kamerlingh Onnes 首先液化氦氣，利用減壓降溫的方法來使溫度達到~1K。西元 1950 年，利用液化氦氣的同位素 ³He 將溫度降至 240mK。隔年，H. London 利用 ³He-⁴He 混合致冷，到 1962 年，使用 ³He-⁴He 稀釋致冷機來達到幾個 mK。在不同的溫度區間，我們考量了降溫效率與經濟因素，採用不同機制來達到降溫目標。

(1) 300K→80K

將 cryostat 放進液氮杜瓦瓶後，cryostat 內部少許的殘餘氣體當作熱交換媒介，來均勻冷卻整個 sample holder。在此溫度區間是利用高溫低溫物質兩者接觸來達到熱平衡，可說是自然降溫法。須注意的是我們要將 cryostat 內部封真空，若殘餘氣體過多，降溫會過快且不均勻。先放入液氮也算是放入液氮桶前的預冷動作，因為液氮的氣化潛熱很小，約比液氦小 62 倍。



(2) 80K→4.2K

這部分是將 cryostat 放入液氮桶，使用機械幫浦，將氦氣抽入 cold finger，利用氦氣低溫(4.2K)與高溫(>4.2K)的 entropy 相差很多來帶走熱(冷氦氣由沸點至 300K 可帶走 193KJ 的熱量，比在液氮沸點的氣化潛熱大 74 倍)達到降溫目的。在這溫度區間還不需要抽到液氮即可順利降溫，這很符合經濟效益。

(3) 4.2K→1.5K

參考圖 3-14，利用減壓降溫的方法。當由液氦變成氦氣時(蒸發)需要從環境吸收熱(能量)，而在某一壓力下降低溫度，氦氣便會凝結；當蒸發速率=凝結速率，此時壓力即為飽和蒸氣壓。從氦的相圖可以知道，若我們使用幫浦抽氣讓蒸氣壓力減小，沸點就會越低，便可使系統降到更低溫。當溫度降低至 2.2K，我們發現液氦變成了超流態。

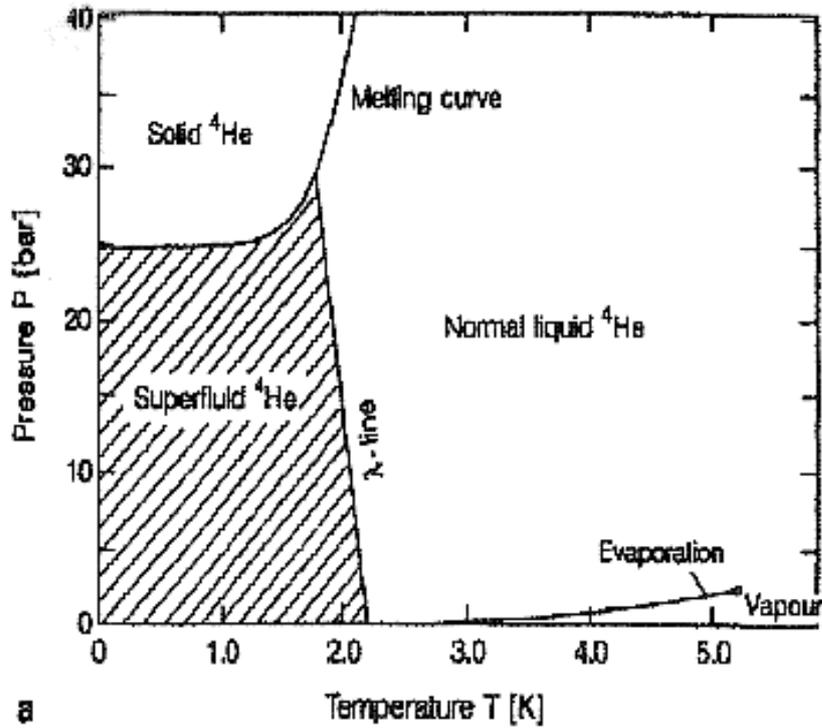


圖 3-14a 液氦的相圖

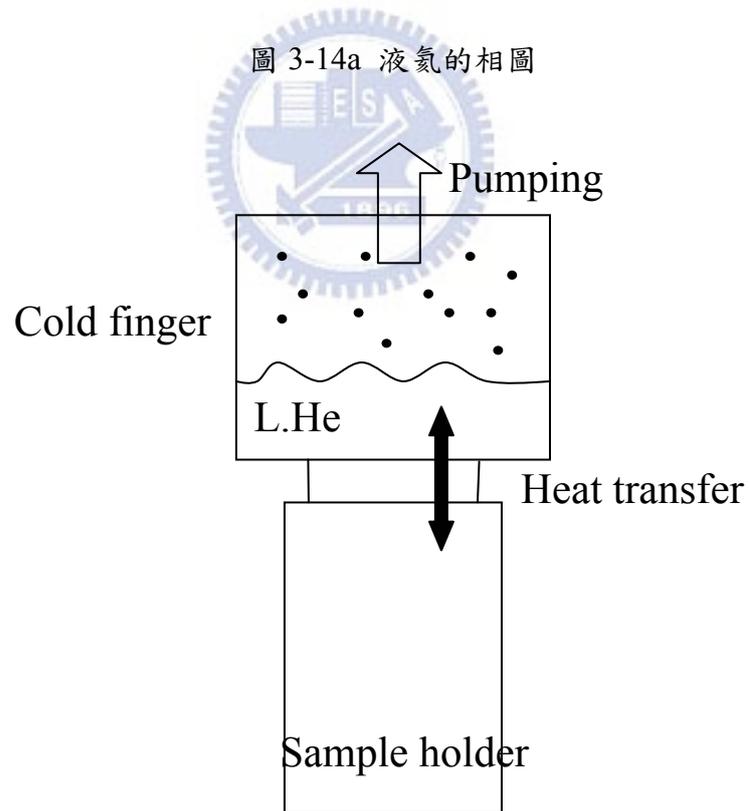


圖 3-14b He⁴系統減壓降溫示意圖。樣品座銜接一儲放液氦的小空間(cold finger)，藉由不斷抽取氦氣降低此空間的壓力，使液氦的沸點降低，即液氦表面的冷原子在更低溫揮發時會帶走熱能使樣品座附近達到降溫目的。

接下來參考圖 3-15 並說明我們降溫流程：

1. 放樣品並測試抽取液氮的管路是否暢通

將樣品用 G-Varnish 黏放在樣品座的兩塊小銅塊上，並將鉛線與熱電偶焊接於 pin 上測試線路訊號良好。在 F₁ 接物理量測訊號線，F₂ 接溫度計訊號線。在 H 處接上氮氣鋼瓶或掛上氮氣球 Purge，使用裝滿酒精的杯子靠在細管(C)與大管(D)處，若管路暢通，會發現酒精杯中冒許多氣泡。

2. 封真空並掛氮氣球

將銅製外殼與 B 處分別均勻塗上高真空膠，並把抽氣幫浦管路接上 G。將銅製外殼置於 B 處並且旋轉 1/4 圈使真空膠更均勻分布，打開抽氣幫浦將系統內部封真空，這麼做的目的除了可以讓系統緩慢降溫也能避免將 cryostat 抽離杜瓦瓶後水氣凝結在樣品上。另外為了避免空氣中的水氣或者降低溫後會凝固的氣體殘留在管內，我們會掛上氮氣球(氮氣的沸點極低)施與一正壓於 H 處，確保抽取液氮的管路不會堵住。在抽氣一小時後(壓力~7mtorr)，用鋁箔膠帶將管路 C、D 貼緊銅製外殼。

3. 放入液氮桶

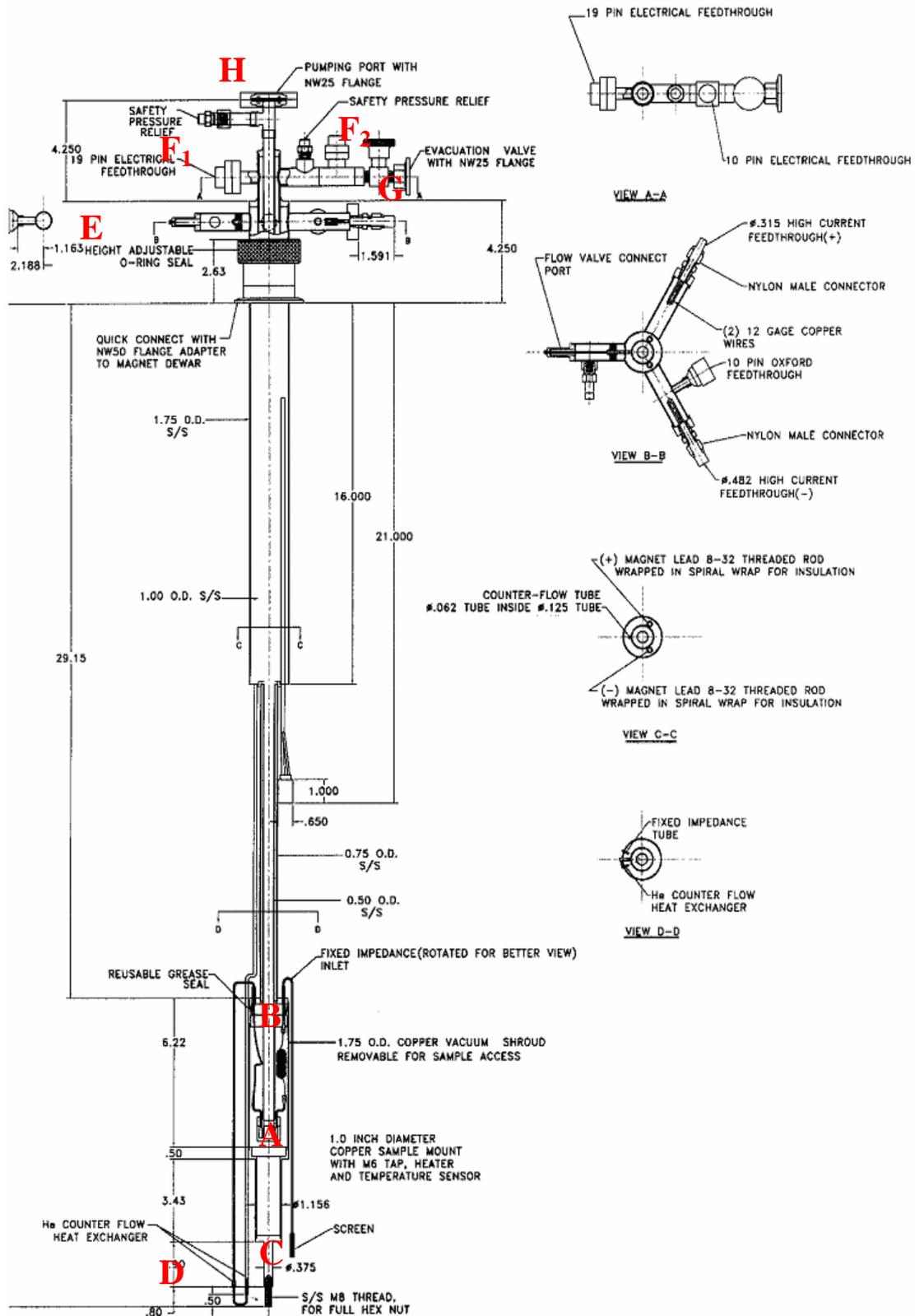
確認好真空環境後，我們將 cryostat 慢慢插入液氮杜瓦瓶中，利用上節敘述的降溫原理達到降溫目的進行量測。

4. 放入液氮桶

當溫度降至約 90K 時，在液氮桶內的冷卻效率變差很多，於是我們改用液氮當作冷源。液氮的沸點是 4.2K，理論上也可以進行自然降溫，但實際上因為我們樣品是放在 7mtorr 的真空中，少量的殘餘氣體在溫度較低的液氮中會凝結在腔壁上，因此若只靠熱傳導進行降溫效率有限。實驗上我們將氣球取下換成抽氣幫浦的管路經由大管小管 D 與細管 C 將氮氣(冷源)抽入 cold finger A 來降溫。

5. 降到 4.2K

參考圖 3-15b，這時我們將閥門 E 關閉，液氮只由細管被抽入 cold finger 來進行減壓降溫。因為大管的管路連接至室溫處，如此可避免室溫的熱量被導入 cold finger 而可以降至更低溫。我們在步驟 4 不這麼做是因為細管 C 是一過濾網狀結構，抽取液氮的效率不高。



CRYO Industries of America, Inc.	DWG. NO. JOB3571
TITLE: VTI He4 MAGNET INSERT	REV. DATE BY

圖 3-15a He⁴ 低溫系統(cryostat)結構示意圖

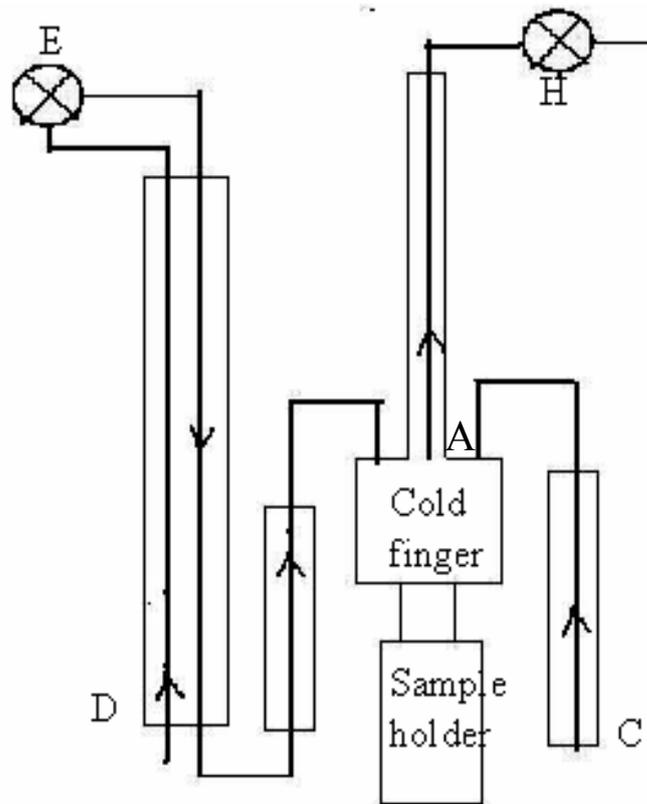


圖 3-15b He^4 低溫系統液氮流線示意圖。打開 H 處抽氣閥門，液氮會由 C、D 兩處流入 Cold finger(A 處)進行減壓降溫來冷卻樣品。其中 C 處是一網狀結構，會控制一定流量的液氮流入系統；D 處的流量較大且液氮會流經系統上方的導線。

3-2-2c 溫度計與溫控系統

I. 溫度計

我們在進行電阻對溫度或定溫下作熱電勢量測時，精準量取溫度是重要的。因此在低溫進行實驗時，選擇合適溫度區間的溫度計也需仔細考量，一般來說溫度計是量測電性對溫度的行為而製備出來的（像是電阻式溫度計），它送固定電流 I 量電壓 V 得到電阻並由電阻對溫度關係來換算出溫度。好的溫度計最重要的條件之一是要有高的靈敏度，即在小的溫度區間內量測的物理量有很大變化。我們在 holder 上是使用兩顆原廠公司校正好的 cernox 電阻式溫度計，由電阻對溫度與靈敏度對溫度關係圖，在 1.4K~300K 溫度區間，靈敏度大約介於 $10^4 \Omega/K$ 至 $10^{-1} \Omega/K$ 。



圖 3-16a 不同樣式的 Cernox 溫度計。我們所使用的兩顆 Cernox 溫度計是 CU 的包裝樣式，編號皆是 CX-1050-CU-1.4L，CX-1050 是型號，1.4L 代表適用範圍(室溫至 1.4 K)。

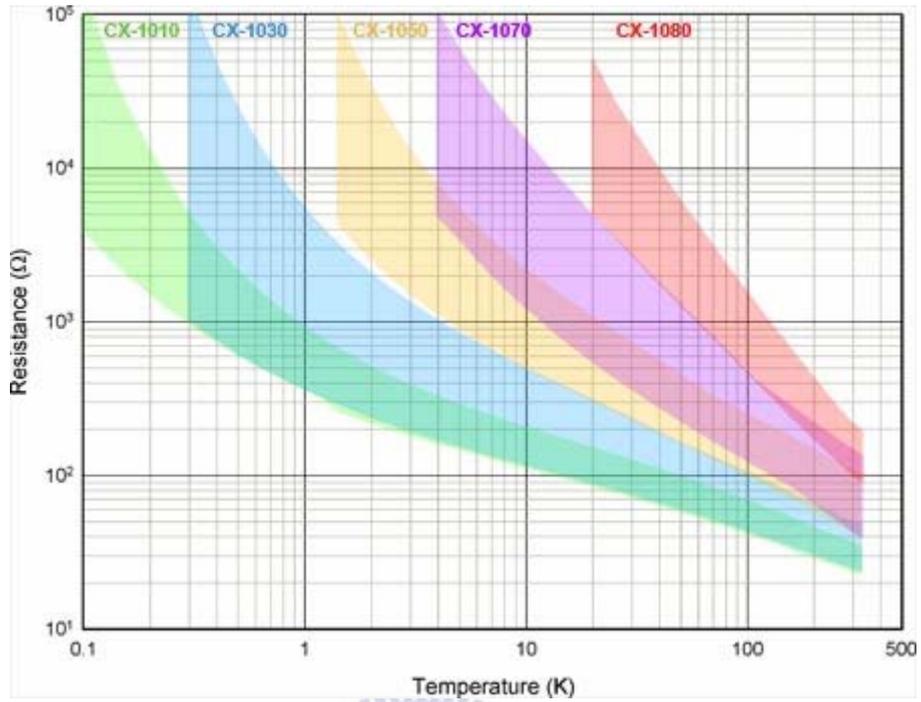


圖 3-16b Cernox 溫度計的電阻與溫度關係圖

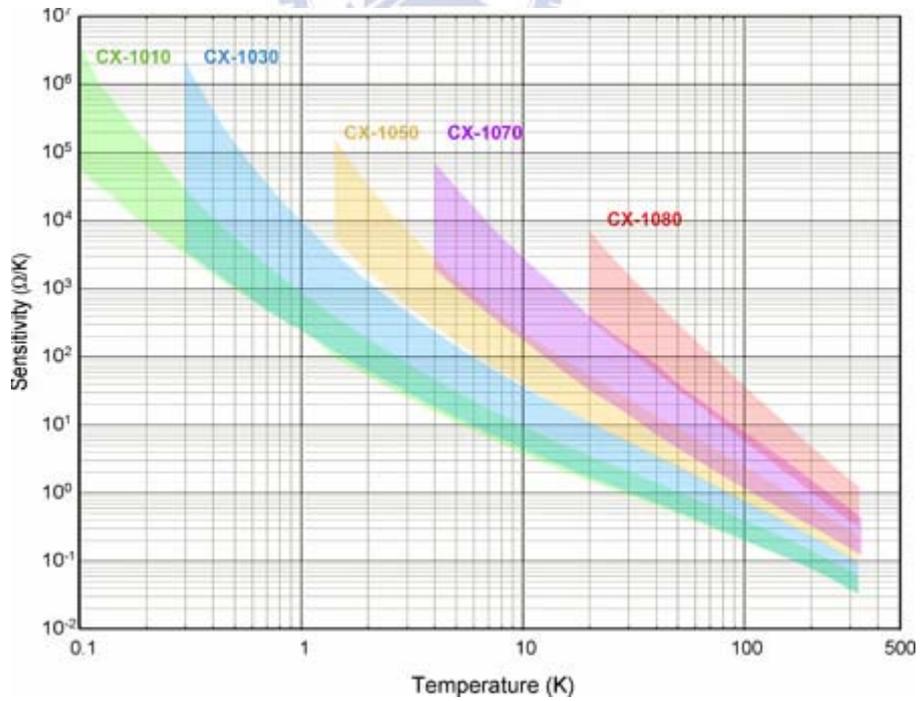


圖 3-16c Cernox 溫度計的靈敏度與溫度關係圖

II. 溫控系統：

我們是使用由 Oxford 公司所出產之 ITC503 溫控器，此溫控器有三個頻道。兩顆溫度計分別在 cold finger 附上一電阻 50Ω 作為加熱器，為 Channel1；另一顆緊靠在冷端旁，為 Channel2。這種溫控器是使用電加熱來控溫。而我們控溫的方式有兩種：

(1) 自動控溫系統(AUTO mode)

這是使用 PID 電路來控溫，當目前的溫度與我們所設定的目標溫度有所偏離時，電熱器就會自動加熱來達到設定溫度。所謂 PID 是指電路中的三個參數，P(proportional band)是比例帶，即進入控溫區間，P 值越小代表越快達到設定值，但在設定值上下波動較大；越大表示越慢達到設定值，但較穩定。I(integral)積分、D(deviation)微分，分別是數學運算來降低目標溫度處的擾動量。在不同的溫度下調變這些參數可以讓溫度控的更精準，然而這也與 PID 電路設計有關。我們在 300K~10K 是使用此方式控溫。基本上我們要让時間常數小，且熱容量小，並與待測物熱接觸良好。

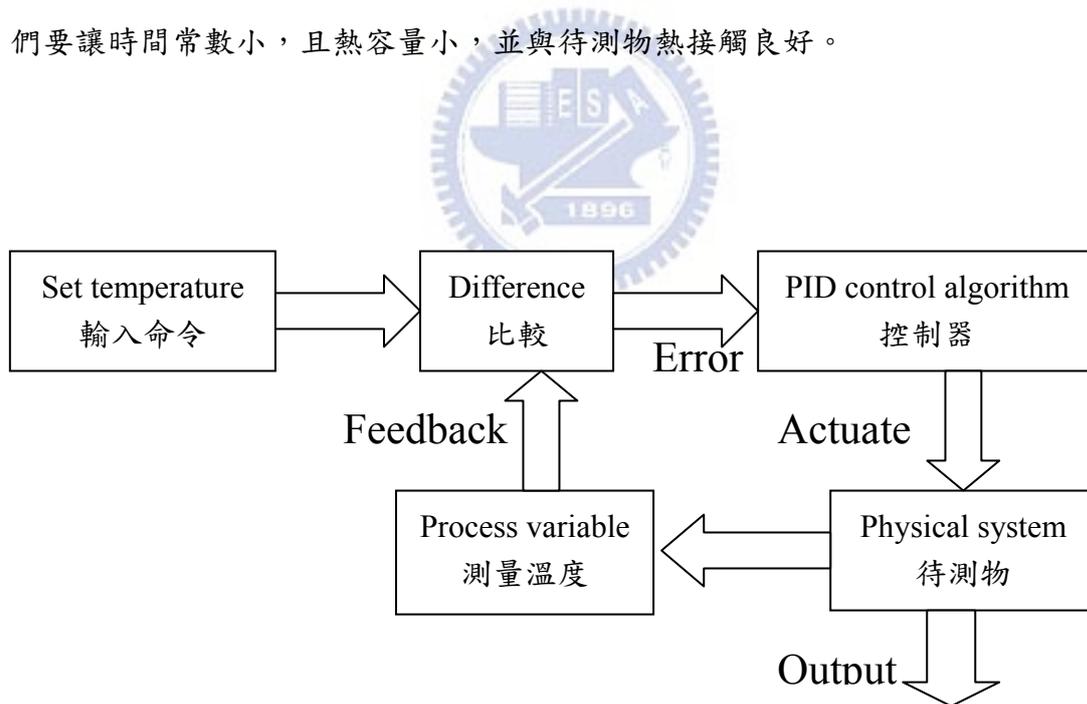


圖 3-17 PID 溫控機制示意圖

(2) 手動控溫系統(Man mode)

這是用人工的方式來加熱，而基準是由加熱器所造成的 heating power 須與由抽氣幫浦(我們也可以調整大閥來改變抽氣量或調整 cryostat 在液氮桶中的高度)所造成的 cooling power 達成平衡。用此種方法在低溫時較易達到溫度平衡。我們在 10K 以下是採用此方式控溫。

3-2-2d 小訊號量測

在低溫進行小訊號物理量量測，一些雜訊常常足已干擾我們的小訊號，因此雜訊的來源與有效的降低在實驗技術中佔了重要的腳色。而我們小電阻與熱電勢的小電壓量測靈敏度必須達到 $10^{-3} \Omega$ 與 $0.1 \mu V$ 的數量級，因此本節將討論實驗中所遇到的雜訊(像是外界環境或是內部電路所產生的干擾)並且如何去降低。

I. 電阻量測-兩點量測與四點量測

使用兩點量測所得到的電阻，除了樣品電阻 R_{sample} 外還有接點電阻 R_c 與導線電阻 R_r ；而使用四點量測可真正得到樣品電阻，所以我們是用四點來量測電阻。

1 兩點量測：

$$R = \frac{V}{I} = \frac{IR_{\text{sample}} + 2IR_c + 2IR_r}{I} = R_{\text{sample}} + 2(R_c + R_r) \quad (3.9)$$

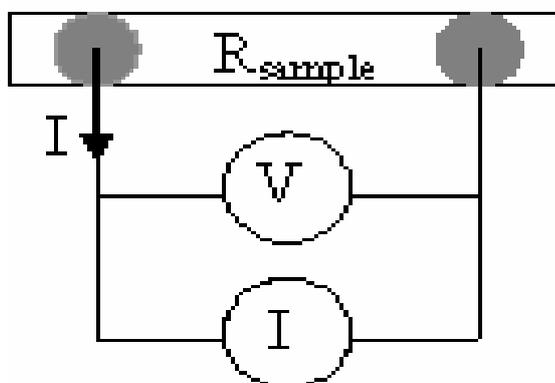


圖 3-18a 兩點量測示意圖

2 四點量測：

因為伏特計內電阻很大， $I \gg i$

$$R = \frac{V}{I} = \frac{(I-i)R_{sample} + 2iR_c + 2iR_r}{I} = R_{sample} \quad (3.10)$$

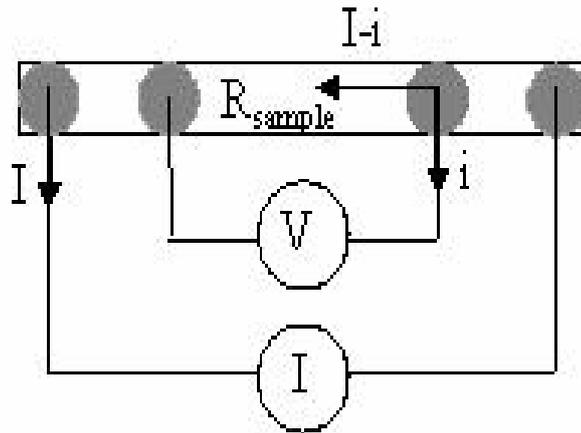


圖 3-18b 四點量測示意圖

II. 電壓量測

在進行熱電勢實驗部分，我們量測的電壓值約只有數個到數十個 μV ，而當環境溫度降更低時，電壓值會更小(比如 $T \sim 10\text{K}$, $S \sim 0.1\mu\text{V/K}$ ；且若我們要將熱電勢看成定值，冷熱端溫差大約在環境溫度的百分之 1~5 內，溫差約為 0.5K)，因此小電壓的量測與雜訊的隔離是重要的問題。

III. 電表的使用

1. LR700，它是頻率為 15.9Hz 的交流電阻橋，可量測樣品電阻範圍 $\text{m}\Omega \sim \text{M}\Omega$ 。精準度 $\pm 0.02\%$ ，filter time constant 為 0.2 秒~ 30 分鐘。電表內建每 0.2 秒得到一個值，所以若假設過濾時間常數設為 10 秒，即可得到 50 組數值作平均後的結果。
2. Keithley182 高靈敏度的直流電壓計：用來量測樣品兩端的壓差，它低雜訊且可解析至 1nV 因此適用小電壓量測。Keithley2001 多功能電表：我們只進行熱電偶的電壓量測，靈敏度可至 10nV ，精準度是 0.0018% 。Keithley2182 直流電壓計：也是進行

熱電偶的電壓量測，有兩個頻道，分別可量測電壓範圍 1nV~120V 與 10nV~12V。

3. Keithley224 直流電流供應器：施加適當電流於電阻上，使熱端底下的 heater 發熱。

IV. 降低雜訊影響

1. 儀器 filter 的設定

電表的讀值是類比訊號，而電腦內是數位訊號。Digital filter 會取多個數值作平均；Analog filter 是類比訊號在轉換成數位訊號前會經過一些電路設計過濾掉高頻訊號，因此我們的直流電壓計在量測前都會將 Analog filter 打開。

2. 樣品與 cryostat 內的導線

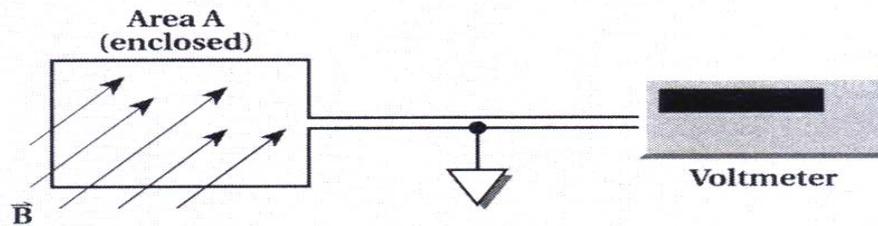
樣品使用慢乾銀膠將鉛線與熱電偶緊黏於樣品上，必要時可在樣品上接觸點塗上錒 (Indium) 或鍍上金幫助導電。而導線需牢固地焊接在 holder 的 pin 上確保訊號傳輸良好。

3. Isolator 488 雜訊隔離器與不斷電系統(UPS)

前者連接於儀表與電腦間，利用光學訊號取代數位電子訊號來進行儀表與電腦間的訊號傳輸，避免電腦內的電子雜訊影響到儀表內的電路，並且可以濾掉高頻的雜訊。後者當電源供應不穩定時會適時放電保護儀表，並且可濾波提供穩定電源。平時我們將它打開讓系統蓄電，而在進行實驗時，必須關閉以免高頻電磁波雜訊影響訊號量測。

4. 接地及導線屏蔽與對絞

將儀表接地這個動作可隔離外界電磁雜訊，也可避免漏電流；導線對絞可降低外界磁場造成的偏壓。假設外磁場造成的偏壓 $V_B = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d(\vec{B}A)}{dt} = \vec{B} \frac{dA}{dt} + A \frac{d\vec{B}}{dt}$ ，與封閉導線迴路所圍面積有關，因此我們將導線對絞可有效降低此偏壓。



The voltage developed due to a field passing through a circuit enclosing a prescribed area is:

$$V_B = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d(\vec{B}A)}{dt} = \vec{B} \frac{dA}{dt} + A \frac{d\vec{B}}{dt}$$

圖 3-19 磁場造成電壓偏移示意圖[26]

5. Johnson noise[26]

在電性量測中，只要量測時的溫度在絕對零度以上，必定會有熱擾動造成的雜訊，稱為 thermal noise 或 Johnson noise，也因此我們的訊號解析會有個極限。

我們量測到的電阻

$$R = \frac{V}{I} = \frac{V_0 + \Delta V}{I} = R_0 + \Delta R \quad (3.11)$$

V_0 是本徵值， ΔV 為 Johnson noise 造成的偏壓

$$\Delta V = \sqrt{4kTBR_0} \quad (3.12)$$

其中 k 是 Boltzman constant， T 是絕對溫度， B 是雜訊頻寬與儀器有關， R_0 是樣品電阻。我們使用的儀表， B 遠小於 1Hz，對一個 100Ω 的樣品而言，在室溫 $\Delta V \sim 10^{-9}V$ ，若通入一固定電流 $1\mu A$ ， $\Delta R \sim 10^{-3}\Omega$ ，可知因熱擾動造成電表的跳動約在小數點之下第三位，由此可判定訊號的好壞、是否還有其他雜訊等。

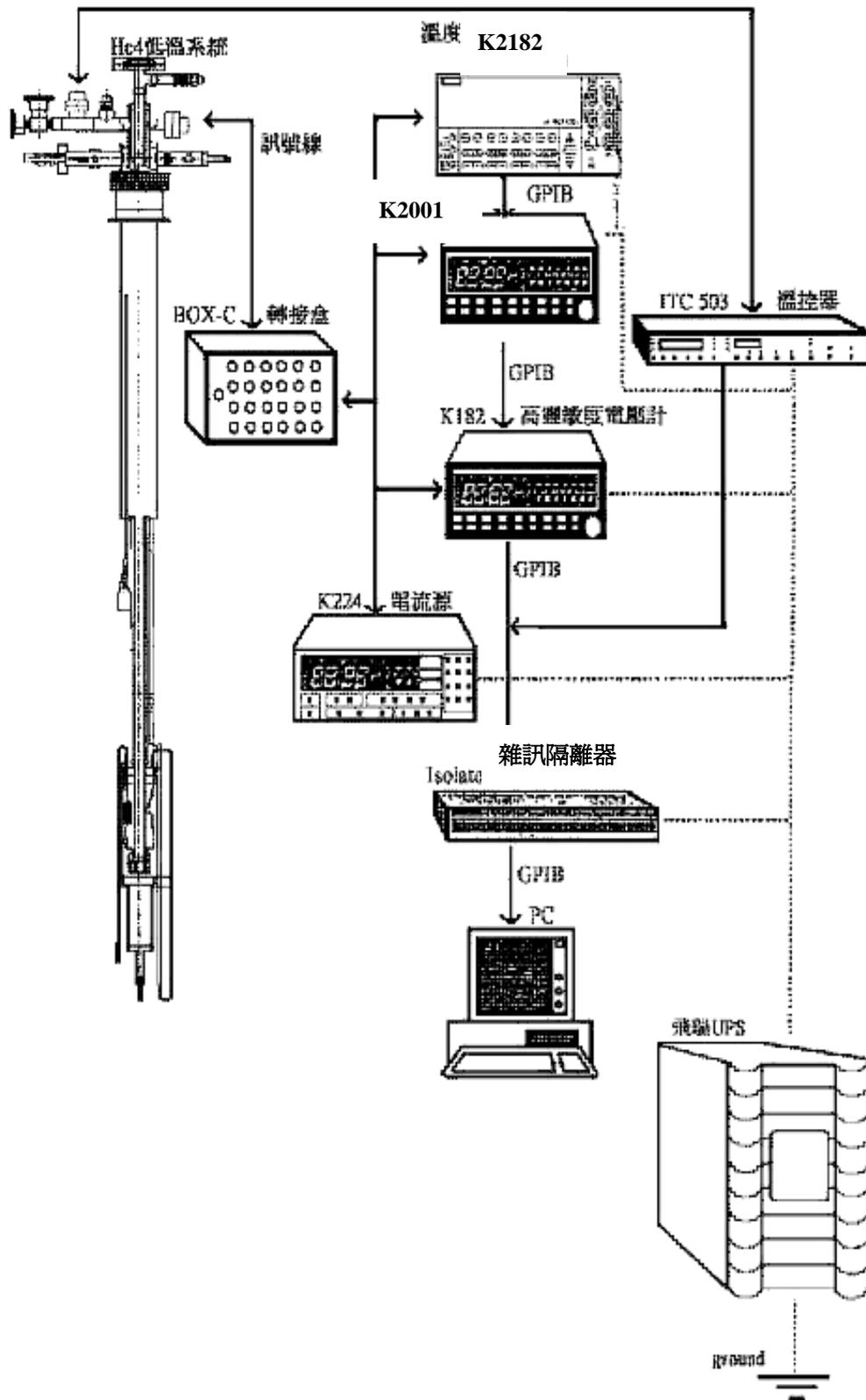


圖 3-20 小訊號量測系統

四、實驗結果與分析

本章藉由量測 Au₅₀Pd₅₀ 厚膜的電阻率與熱電勢的結果，分析電阻率與熱電勢對溫度的關係曲線並且透過 Bloch-Gruneisen 理論與低溫熱電勢增強效應中電子-聲子作用之 Eliashberg function 對能量不同簡化模型關係進行模擬，探討無序程度對電子傳輸行為的影響。

4-1 電阻率的量測結果

由樣品的電阻率與溫度關係圖看出，當溫度降低，電阻率會逐漸飽和甚至稍微變大，這部分可用弱局域效應與電子-聲子相互作用理論來解釋；而當溫度升高，電阻率與溫度的關係呈現正的溫度係數，而此範圍是由電子-聲子散射主導。根據[27]，當溫度大於 θ_D 時，在多晶系統下電阻率對溫度變化可表示成

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{3}{N(0)e^2 v_F^2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\tau_i} \right) = \frac{6\pi k_B \lambda}{N(0)e^2 v_F^2 \hbar} \left(1 - \frac{\hbar^2 \langle \omega^2 \rangle}{12k_B T} \right) \quad (4.1)$$

其中 $N(0)$ 是費米面上的能態密度、 τ_i 是電子-聲子散射時間、 λ 是電子-聲子耦合係數、 $\langle \omega^2 \rangle$ 是聲子的平均震盪頻率。當溫度大於 200K 時，所有的樣品電阻率對溫度幾乎是線性關係且殘餘電阻率越大的樣品，斜率越大，這表示在高溫範圍上式 $\langle \omega^2 \rangle$ 項修正並不重要且電阻率對溫度的斜率隨無序程度有正向關係。這些樣品的殘餘電阻率約在 23~103 $\mu\Omega$ cm 之間，與晶態合金的殘餘電阻率 (~20 $\mu\Omega$ cm) 相比顯示了無序度。

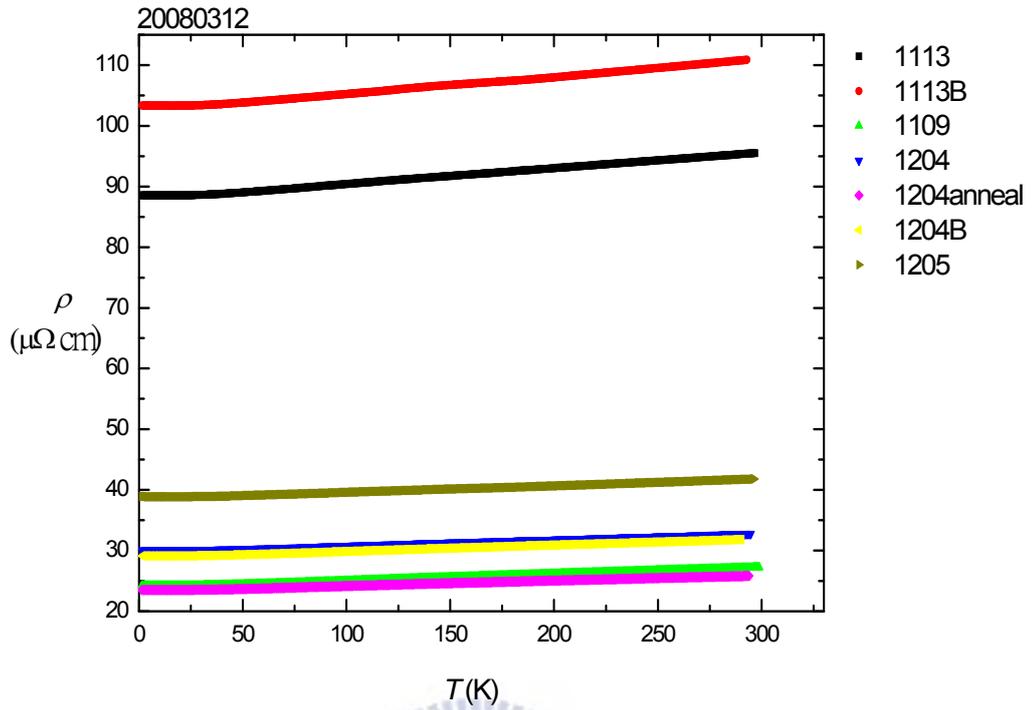


圖 4-1a 不同樣品的電阻率 ρ 對溫度 T 的變化曲線

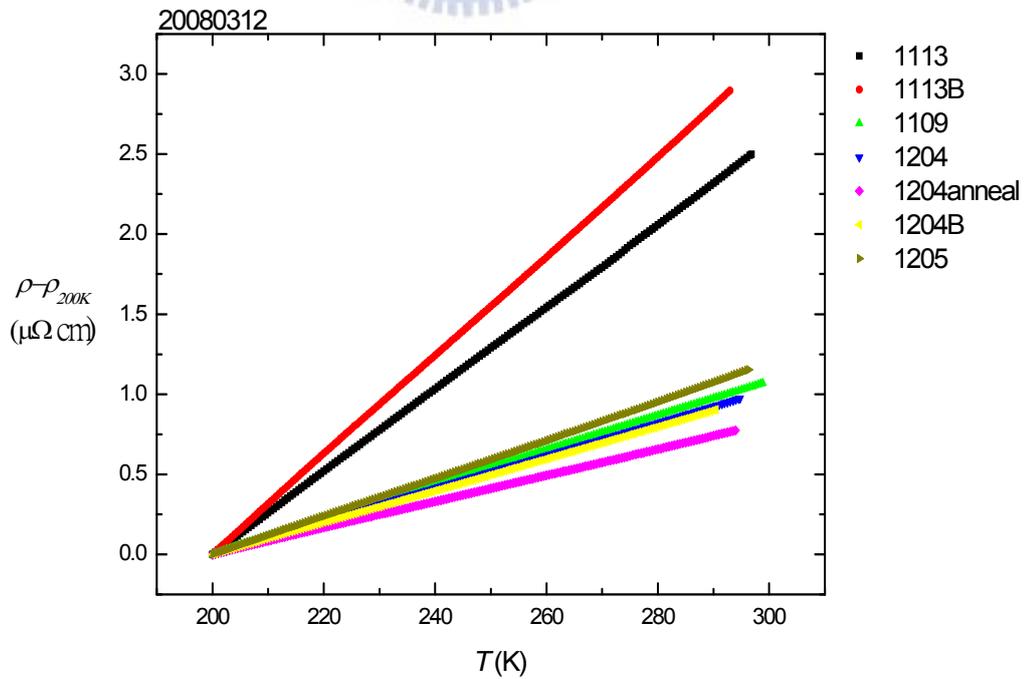


圖 4-1b 不同樣品的電阻率 $\rho - \rho_{200K}$ 對溫度 T 的變化曲線

4-1-1 電子-聲子作用反應在電阻率量測上

Bloch(1928,1930)對於純金屬假設原子的類位能(pseudopotential)是一常數、晶格震盪遵循 Debye model 且忽略聲子的倒逆散射，因此只考慮電子與縱向聲子的耦合，利用變分法的最低階近似，電阻率對溫度關係可表示成 Bloch-Gruneisen formula

$$\rho_{BG}(T) = \frac{c}{\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (4.2)$$

其中 $x = \hbar v q / k_B T$ ， v 是 Debye 聲速， q 是聲子波向量， c 是一常數。在高溫($T \gg \theta_D$)與低溫($T \ll \theta_D$)近似下分別可得到

$$\rho_{BG}(T) = \frac{c}{4} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \quad (4.3a)$$

$$\rho_{BG}(T) = \frac{124.4c}{\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \quad (4.3b)$$

而 Altshuler[2,3]計算了在無序系統中，除了低溫處雜質散射主導的區域外，當 $T > (a/l)\theta_D$ (a 是晶格常數)，電子-聲子散射所貢獻之電阻率可表示成類似(4.2)

$$\rho_{BG}(T) = \beta_{BG} T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (4.4)$$

$$\beta_{BG} = \frac{\pi \beta_l \tau k_B^5}{2 \hbar p_F^4 u_l^4} \rho_0 \theta_D^4 \quad (4.5)$$

其中 β_l 與 u_l 分別是電子與縱向聲子的耦合常數及縱向聲子的聲速， ρ_0 為殘餘電阻率， θ_D 是德拜溫度， p_F 是費米面電子的動量。參考文獻[28,29] $\beta_l / \beta_t = (u_l / u_t)^2$ ， β_t 與 u_t 分別是指電子與橫向聲子的耦合常數及橫向聲子的聲速，對於一般金屬而言 $u_l / u_t \approx 2-3$ ，因此 β_l 與 β_t 之間有一倍數關係，故(4.5)中電子-聲子耦合常數 β_{BG} 可化成 β_t 的函數。

我們將實驗結果對(4.4)作擬合，分別可找出 β_{BG} 與 θ_D 這兩個參數與樣品無序程度的關係。

由圖 4-2c 發現，因係數 β_{BG} 包含電子與縱向聲子的耦合常數 β_l ，與系統的無序程度有一個正向關係，暗示著無序程度越大，電子-聲子作用越強。而在圖 4-2d 上，若略去擬合較差的樣品(圖 4-2b)， θ_D (Au₅₀Pd₅₀) 約在 220±10K 左右，與文獻上 [29] θ_D (Au)~160K， θ_D (Pd)~274K 相比合理。另外，隨著無序增大，德拜溫度稍微變小但沒有非常明顯的趨勢，若要探討這部分可能還需量測更多不同無序度的樣品。

表 4-1 不同樣品電阻率量測結果對 Bloch-Gruneisen form 作擬合之擬合參數

sample	ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)	β_{BG} ($\mu\Omega$ cm/K)	$\frac{\beta_{BG}}{\beta_{BG_min}}$	θ_D (K)
1113	88.5	9.6E-2	2.54	218
1113B	103.3	1.0E-1	2.75	238
1109	24.2	4.2E-2	1.11	225
1204B	29.1	3.8E-2	1.01	229
1205	38.9	4.0E-2	1.05	265

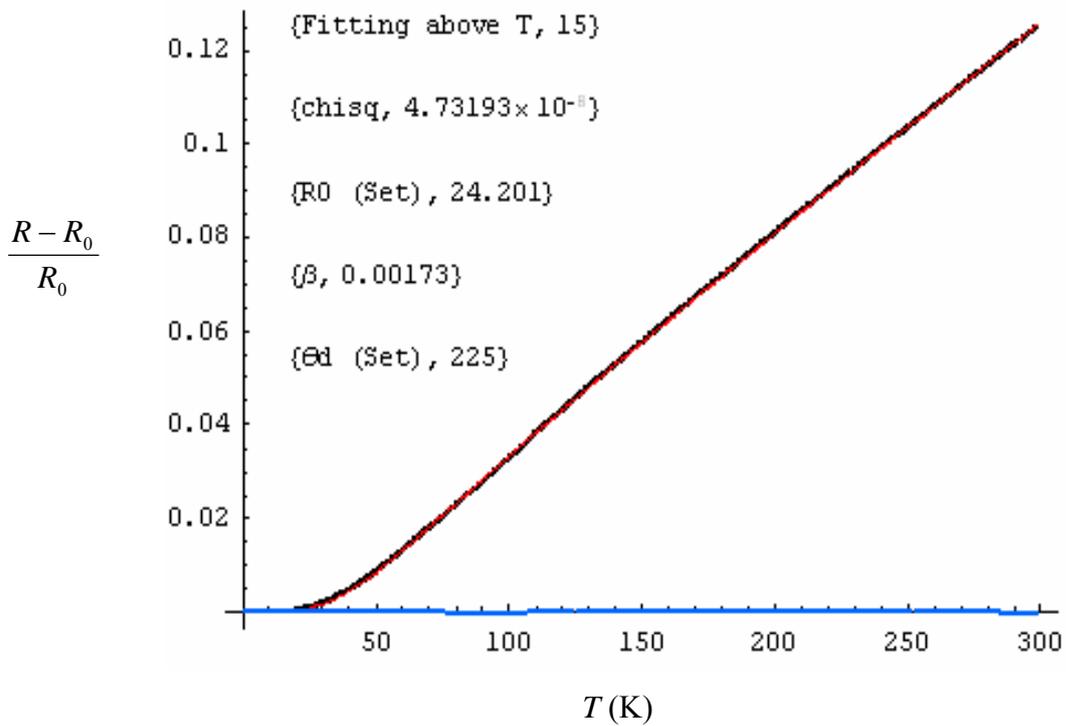


圖 4-2a 樣品 1109 電阻率對溫度關係與理論(4.2)擬合，黑色是實驗值，紅色是理論值，藍色是兩者相差。發現兩者擬合相當好

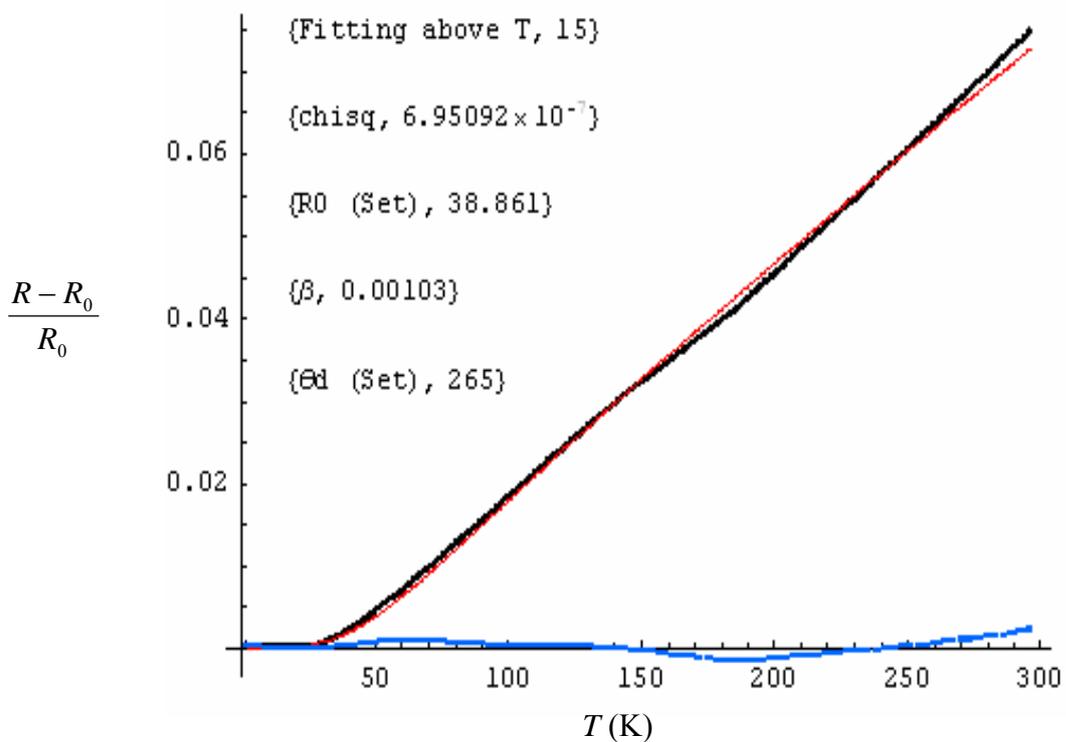


圖 4-2b 樣品 1205 電阻率對溫度關係與理論(4.2)擬合，黑色是實驗值，紅色是理論值，藍色是兩者相差。發現兩者擬合與其他樣品相比較差。

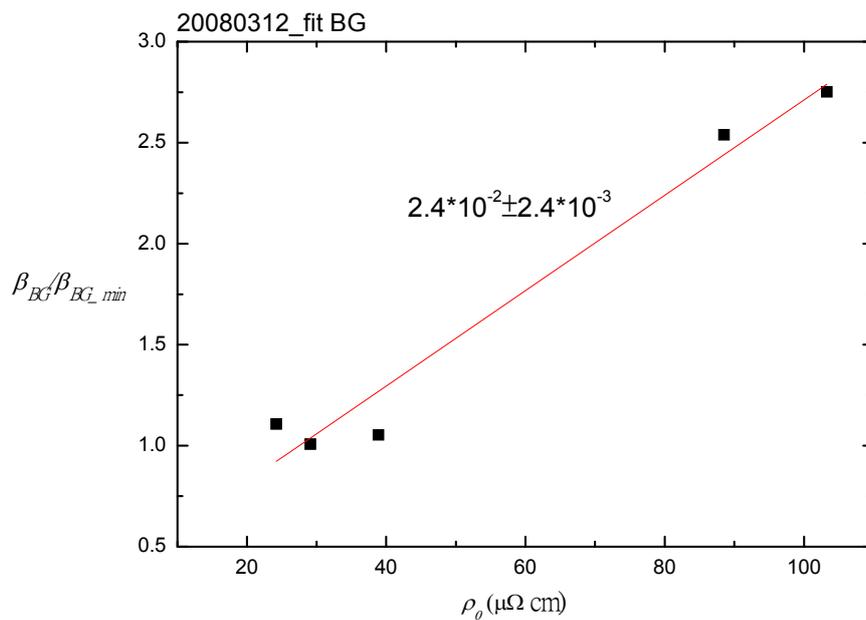


圖 4-2c 歸一化的 Bloch-Grüneisen 係數 β_{BG} 對無序(殘餘電阻率)關係圖

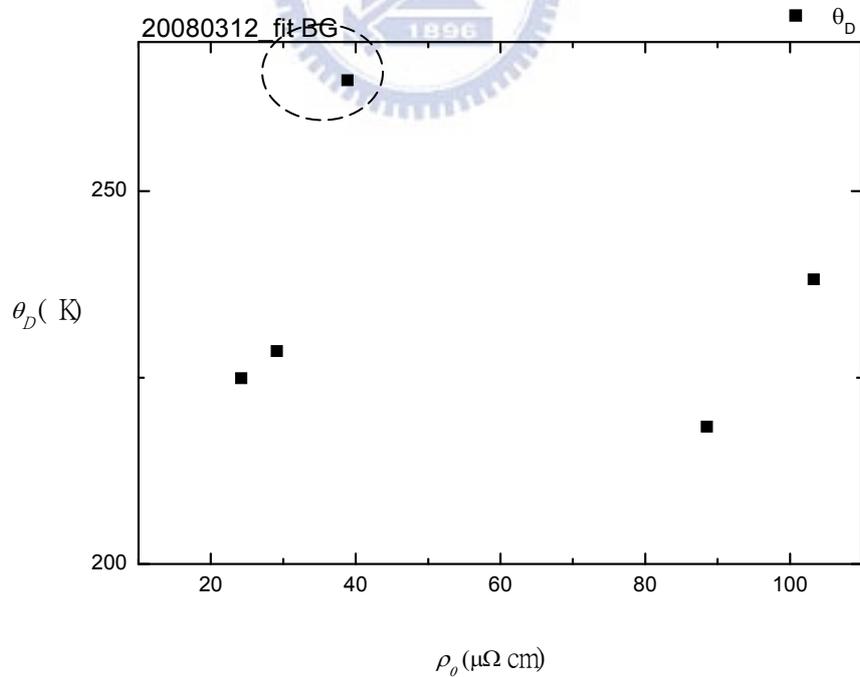


圖 4-2d 擬合參數德拜溫度 θ_D 對無序(殘餘電阻率)關係圖，圈選處擬合較差

4-2 熱電勢的量測結果

由熱電勢與溫度的關係圖知道，樣品熱電勢之量值隨著無序增加而減小(唯獨 1113 製備的那批樣品表面黑黑的不像金屬有光澤呈現，不確定這是否會影響熱電勢的大小，因此暫且不討論這兩片樣品)；在大範圍的溫度區間，合金的熱電勢與溫度成簡單的線性關係，隨著溫度下降，熱電勢會趨近零。與塊材的合金相比，無序厚膜的熱電勢量值明顯小了許多。

從(2.27)推導知道，晶態導體的熱電勢與導電率在費米面上對能量的微分有關，其中導電率是能態密度的函數，所以熱電勢值的大小與能態密度對能量之微分有密切關係。過渡金屬的費米面往往落在能態密度變化陡峭的地方(d 帶等)，因此這些能帶的尖峰結構將造成含有過渡金屬合金的熱電勢值較大(參考圖 4-4)。在無序系統下($k_F l$ 不是很大時)， $\sigma(E) \sim |N|^2$ [30]， l 是平均自由路徑， N 是能態密度。若假設無序系統電子的散射只與雜質或缺陷有關， l 對能量的微分將可被忽略($d l / d E \sim 0$)，因此熱電勢的大小只與能態密度有關，我們可以解釋熱電勢變小可能是因為無序程度增加，造成能帶的費米面模糊、尖峰結構(d 帶等)逐漸被拉平。

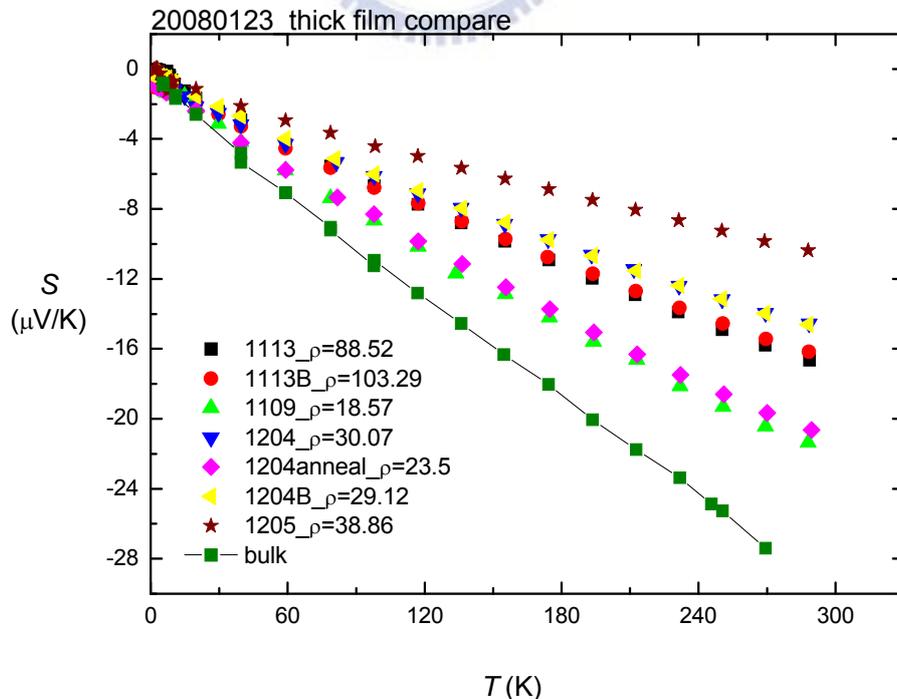


圖 4-3 不同樣品的熱電勢對溫度的變化曲線

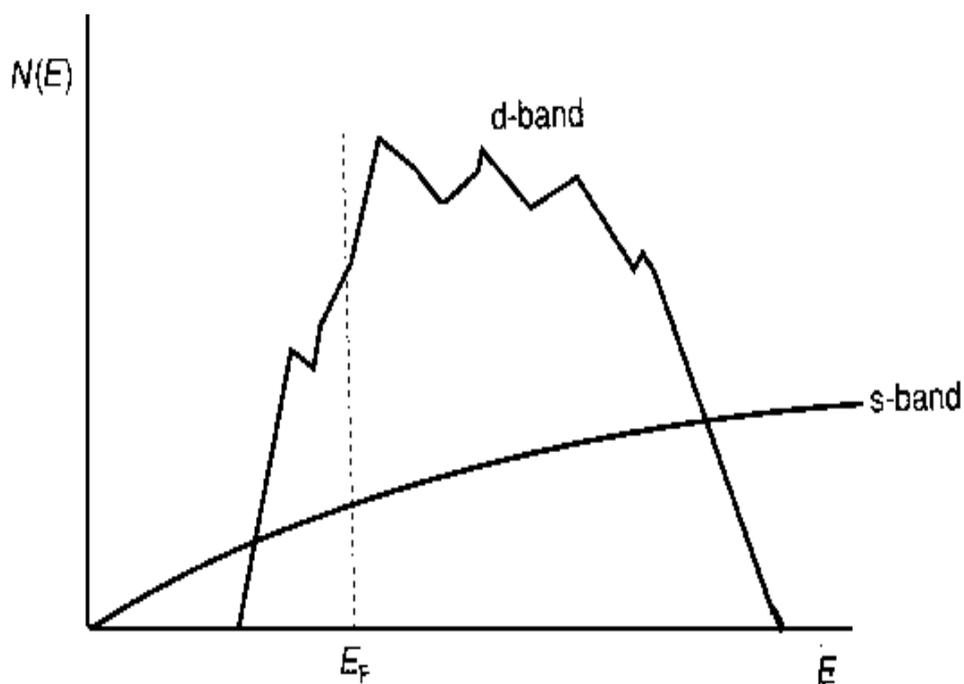


圖 4-4a 過渡金屬能帶示意圖，費米面往往落在能態密度變化大的地方[17]

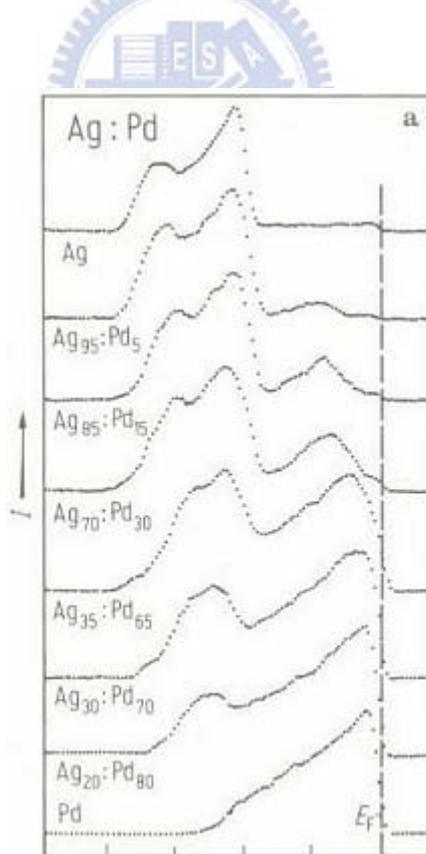


圖 4-4b 銀鈀合金能帶圖[31]，當兩者成份比例接近或者 Pd 佔較大部份時，費米面落在能態密度變化大的地方

4-2-1 電子-聲子作用反應在熱電勢量測上

為了更仔細研究熱電勢隨溫度的變化關係與電子-聲子作用，我們將熱電勢除以溫度對溫度作圖。在低溫下($T < 10\text{K}$)，溫度與熱電勢都趨近零，量測訊號很小 ($S(10\text{K}) \sim 0.1\mu\text{V/K}$ ，即建立一個 Kelvin 的溫度梯度僅能量到 $0.1\mu\text{V}$ 的壓差，另外我們樣品的溫度梯度要控制在環境溫度的百分之五左右或以內，熱電勢才可近似成一定值， $\Delta T \sim 1\text{K}$ 以下，因此在極低溫下樣品兩端只有幾十個 nv)， S/T 不準度會被放大，於是這邊先將分析放在 $T > 20\text{K}$ 的數據上。

我們發現隨著溫度降低，熱電勢與溫度的關係越來越偏離線性，推測可能是聲子拖曳造成或考慮多體效應之下的熱電勢增強效應。

I. 首先提出兩個證據說明聲子拖曳於我們系統下可忽略

(1) 沒有極值出現

由(2.33)式，我們更進一步可將聲子拖曳項表示成 $S_g = \frac{\alpha}{3Ne} C_v$ ，其中 α 為電子-聲子碰撞機率和聲子與所有粒子碰撞機率之比。室溫時， $\alpha \sim$ 幾個%；足夠低溫時， $\alpha \sim 1$ ，這是因為低溫聲子波長大，涵蓋了雜質或點缺陷，使得聲子只與電子散射，因此在德拜模型的近似之下且低溫時

$$S_g = 3\left(\frac{k}{e}\right)\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} dx \quad (4.4)$$

若 $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ 合金 $\theta_D \sim 220\text{K}$ ，我們模擬的結果 S_g/T 對溫度的關係圖(圖 4-6)在 $50\sim 60\text{K}$ 附近會有個極值出現，但我們實驗的情況到 20K 都沒有極值出現(圖 4-5b)，代表聲子拖曳項對我們的系統而言並不重要。

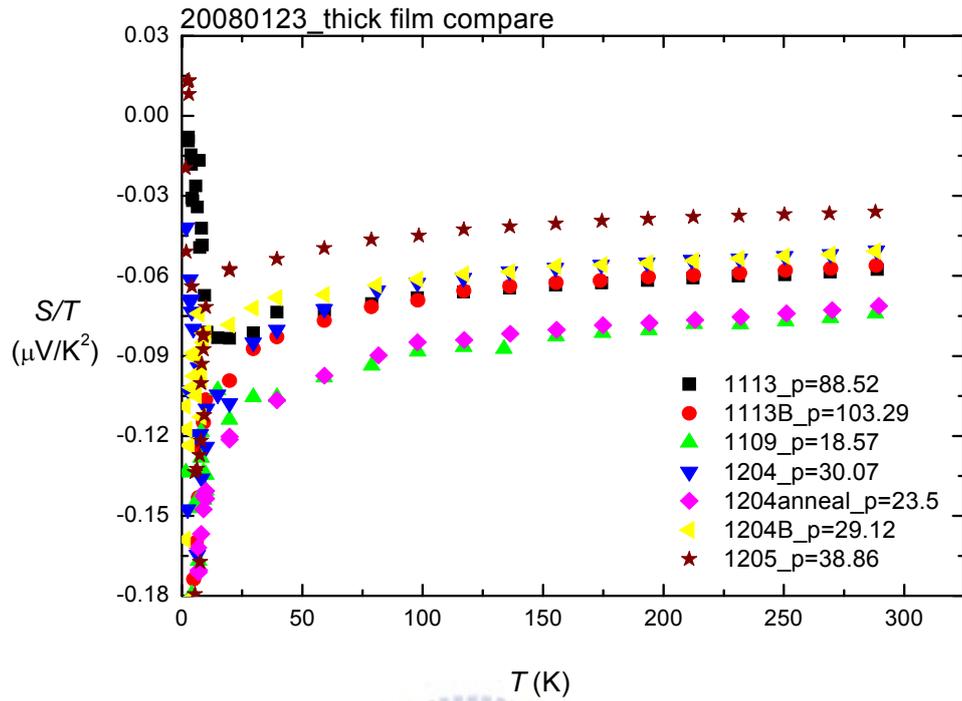


圖 4-5a S/T 隨溫度變化關係圖

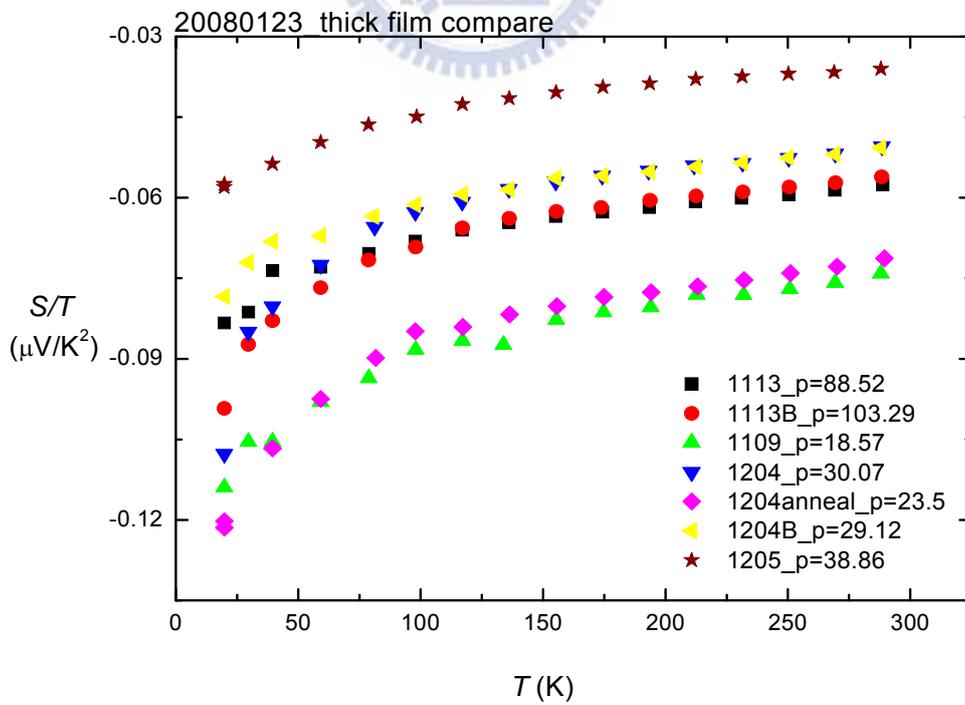


圖 4-5b 溫度在 20K 之上，S/T 隨溫度變化關係圖

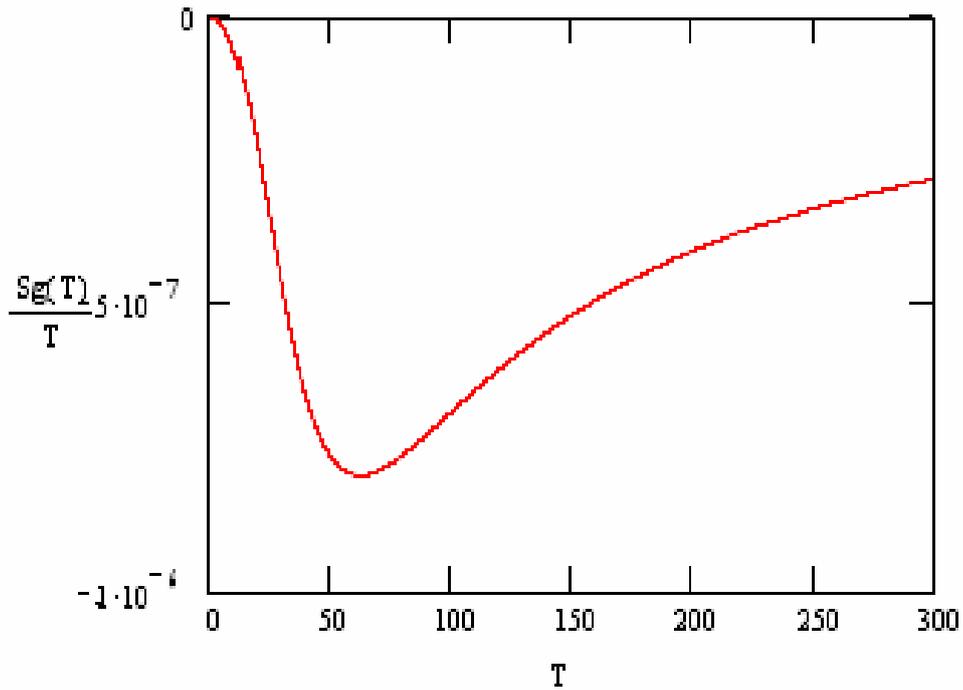


圖 4-6 模擬聲子拖曳造成的熱電勢除以溫度對溫度的關係曲線圖

(2) S_g 在高溫沒有正比於 $1/T$

若系統熱電勢只由電子不對稱擴散與聲子拖曳造成， $S=S_d+S_g$ 。因電子擴散項與溫度有線性關係，可假設 $S_d=aT+b$ ，則聲子拖曳項以 $S_g=S-aT$ 表示。一般在傳統金屬的實驗上， $T < 0.1\theta_D$ 時， $S_g \propto T^3$ ；溫度上升至 $T \sim 0.3\theta_D$ 以上時， $S_g \propto 1/T$ 。若我們的系統 $\theta_D=220\text{K}$ ，則在溫度大於 $60\sim 70\text{K}$ 後， S_g 應會正比於 $1/T$ 。實驗結果發現，溫度在 $60\sim 70$ 度之上的聲子拖曳造成的熱電勢並沒有正比於溫度的倒數。上述兩個理由，推測熱電勢對溫度的關係在低溫會偏離線性並不是因為聲子托曳造成，而是其他機制的影響。

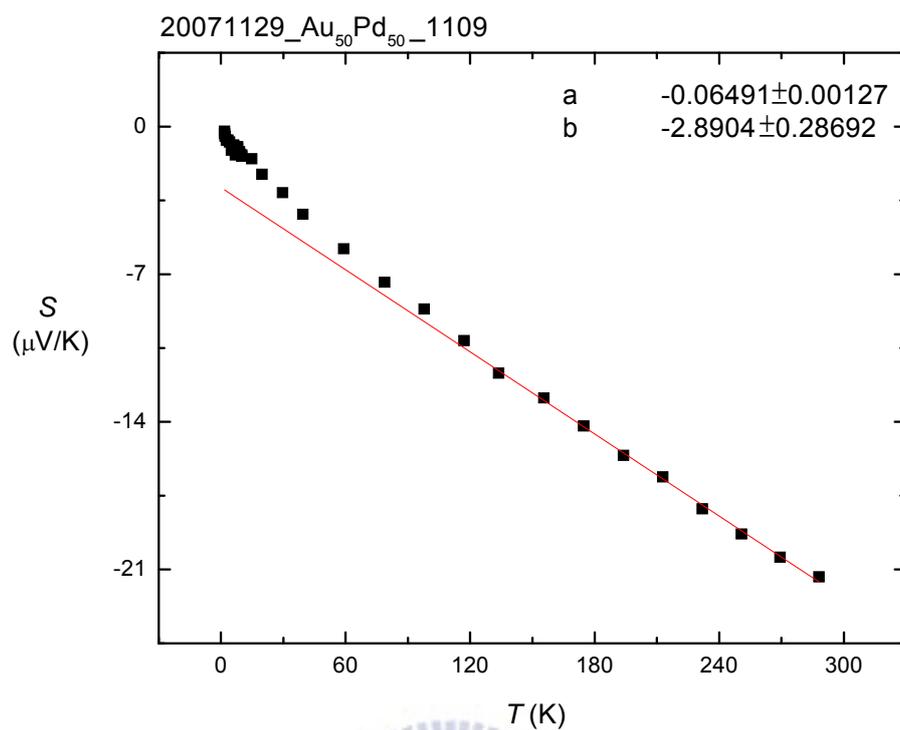


圖 4-7 樣品 1109，在溫度 $T=150\sim 300\text{K}$ 之間作線性 fitting，萃取出斜率 a

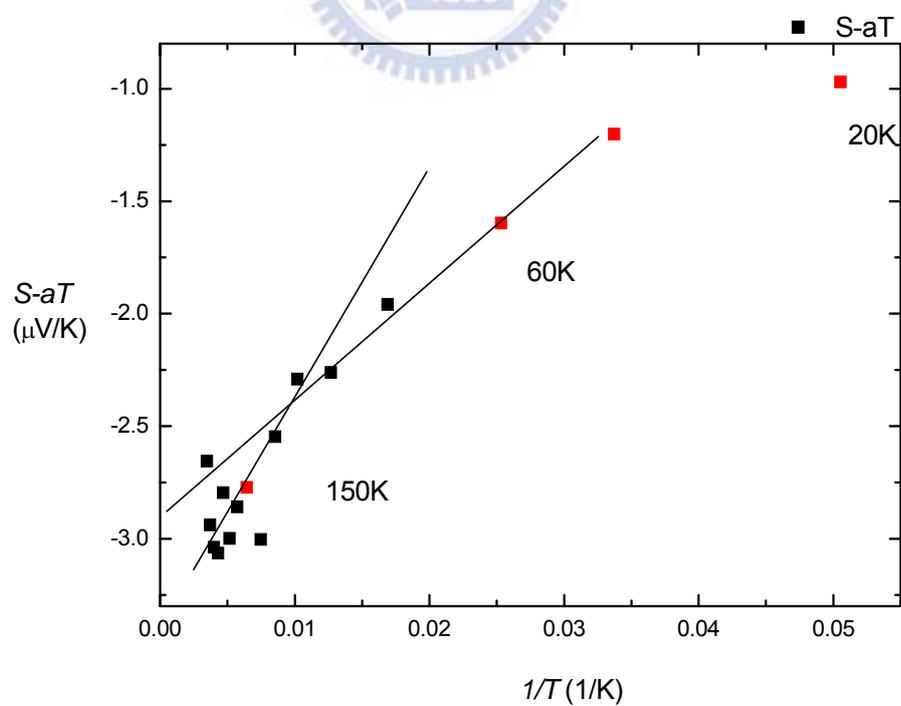


圖 4-8 樣品 1109， S_g 對 $1/T$ 作圖

II. 考慮熱電勢增強效應

由第二章理論部分，我們知道在多體效應而能量重整化下，熱電勢會有增強效應，其中電子質量增強係數可表示成

$$\lambda(T) = 2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} G\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) d\omega \quad (4.5)$$

可用來表示電子-聲子耦合強度，而 universal function $G(y)$ 是溫度的函數

$$G(y) = \frac{y^2}{8} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cosh^2 x} \frac{1}{(y/2)^2 - x^2} dx \quad (4.6)$$

我們用兩種理論模型來近似 Eliashberg function $\alpha^2 F(\omega)$ 與實驗數據進行擬合：

參考(2.45)與(2.46)，在低溫($T \ll \theta_D$)的晶態金屬($ql \gg 1$)與無序系統($ql \ll 1$)中，電子-聲子耦合函數 Eliashberg function 可分別假設成 $\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega^2$ 與 $\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega$ (分別為 model 1 與 model 0)，其中 A 是表現無序程度的函數，理論上 λ 可分別表示成

$$\lambda(T) = A \int_0^{\omega_{\max}} \omega^* G_s\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) d\omega \quad (4.7a)$$

$$\lambda(T) = A \int_0^{\omega_{\max}} G_s\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) d\omega \quad (4.7b)$$

A 與 ω_{\max} 是擬合參數，進而我們可以得到電子質量增強係數 $\lambda(0)$ 與德拜溫度 θ_D

$$\lambda = \lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} \omega d\omega \quad (4.8a)$$

$$\lambda = \lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \quad (4.8b)$$

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B} \quad (4.9)$$

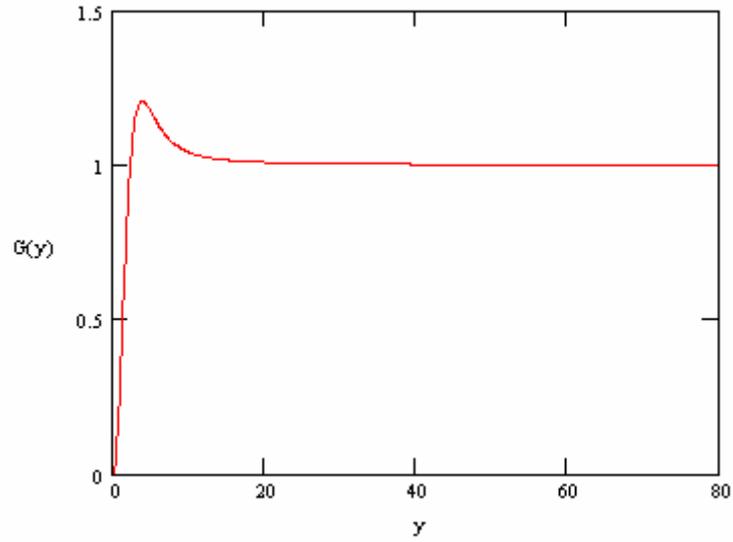


圖 4-9 G(y)函數圖，當 $T \rightarrow 0 (y \rightarrow \infty)$ 時， $G(y) \rightarrow 1$

實驗上定義， $\lambda(T) = \frac{S(T)/T - S_{\infty}/T}{S_{\infty}/T}$ ，其中 ∞ 指實驗的最高溫 $T \sim 288\text{K}$ [32]

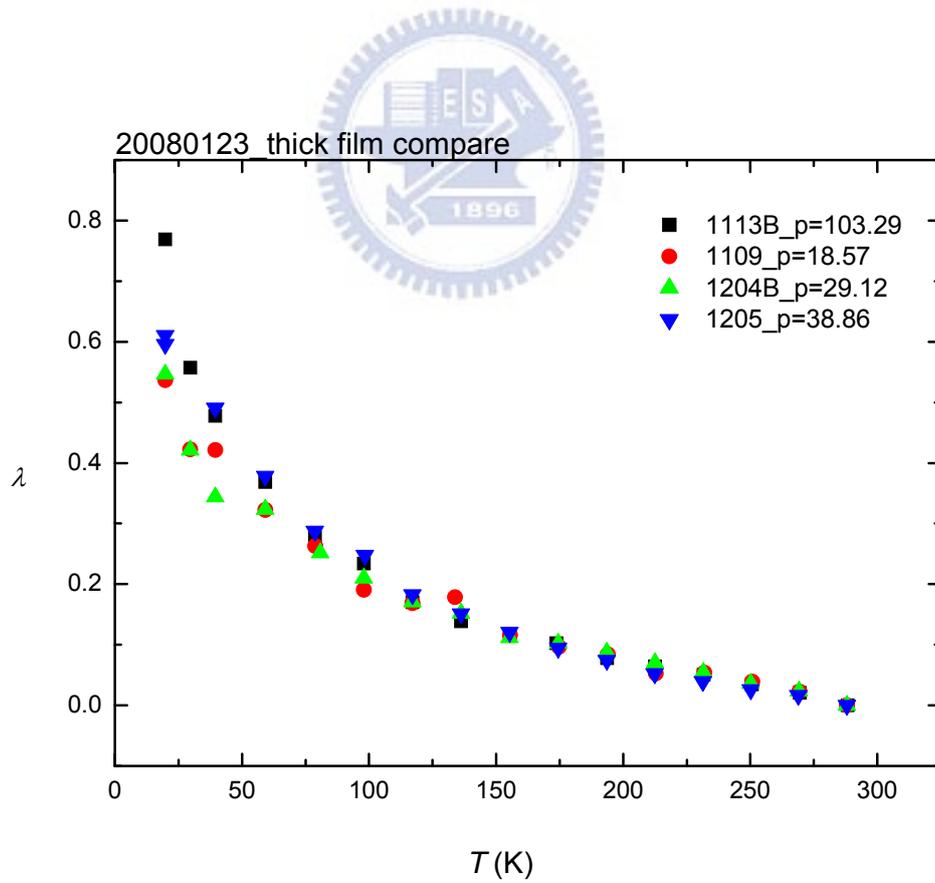


圖 4-10 部分樣品的電子質量增強係數 λ 對溫度關係圖

III. 粗估系統的屬性並且與理論進行擬合

參考[33]， $E_F(\text{Au})=5.51(\text{ev})$ ， $E_F(\text{Pd})=4.37(\text{ev})$ ，因此 $E_F(\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50})=4.94(\text{ev})$ ；再由 E_F 可

得載子濃度 $n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_f}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ 與費米速度 $V_F = \sqrt{\frac{2E_f}{m}}$ ；Drude model 可估計電子弛豫時

間 $\tau = \frac{m}{\rho n e^2}$ ，因此電子平均自由路徑 $l = v_f \tau$ 。而聲子的波向量 $q = \frac{\omega_{\max}}{v} = \frac{k_B \theta}{\hbar v}$ ，其中假

設 $\theta=220\text{K}$ ， v 是聲子在固態金屬中的聲速($v \sim 2000\text{m/s}$)，故 $q \sim 14.5(1/\text{nm})$ 。參考表 4-2，我們系統的 $ql \sim 13$ 至 72，落在純晶態與無序系統之間，因此我們對於上述的兩種理論皆進行擬合分析。

表 4-2 部分樣品的一些物理量估計

	ρ_0 ($\mu \Omega \text{ cm}$)	n (個/ m^3)	V_F (m/s)	τ (s)	l (nm)	ql
1113B	103.3	5.05E+28	1.32E+06	6.85E-16	9.02E-01	1.30E+01
1109	18.6	5.05E+28	1.32E+06	3.80E-15	5.00E+00	7.23E+01
1204B	29.1	5.05E+28	1.32E+06	2.42E-15	3.19E+00	4.61E+01
1205	38.9	5.05E+28	1.32E+06	1.82E-15	2.39E+00	3.46E+01

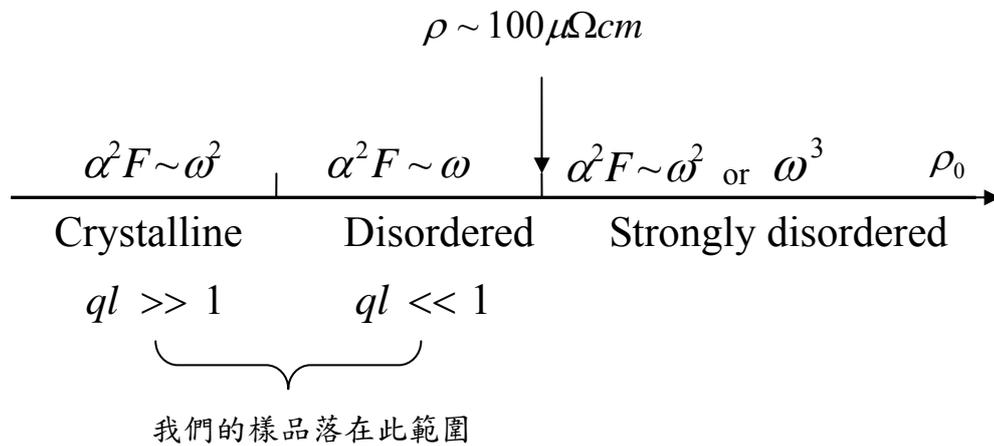


圖 4-11 電子-聲子耦合函數 $\alpha^2 F(\omega)$ 不同理論模型近似示意[15, 19, 20,21]。Bergmann 指出系統中的雜質參與晶格震盪改變電子-聲子作用， $\alpha^2 F(\omega) \sim \omega$ ，用來處理一般金屬。Meisel and Cote 針對短的平均自由路徑(一般在高電阻率 $\rho > 100 \mu\Omega cm$ 金屬)，考慮 Pippard-Ziman condition，當聲子波長大於電子的平均自由路徑，電子-聲子作用會降低， $\alpha^2 F(\omega) \sim \omega^2$ ；而 Poon 指出在電子的局域性越顯重要時，即聲子波長遠大於電子的平均自由路徑，電子-聲子作用在低溫時會降低更多， $\alpha^2 F(\omega) \sim \omega^3$ ，用來處理某些含有過渡金屬的系統。

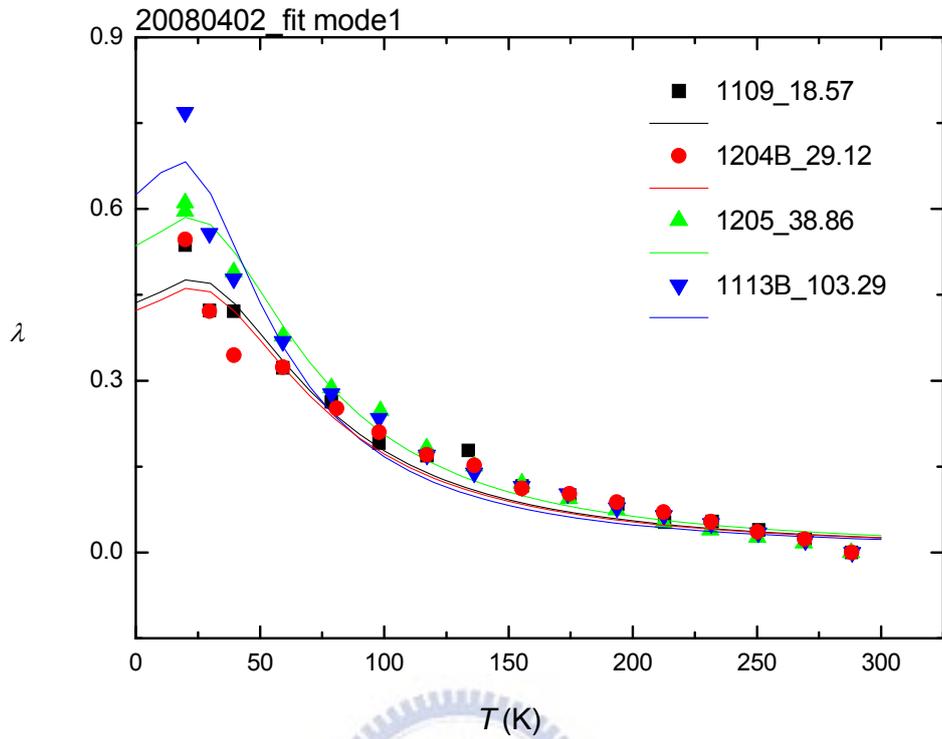


圖 4-12a 電子質量增強係數 λ 對溫度使用 $\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega^2$ 擬合結果；不同形狀的點表不同無序樣品實驗的數據，曲線為理論值。

表 4-3 使用 model 1 ($\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega^2$) 之各項擬合參數

	ρ_0 ($\mu \Omega \text{ cm}$)	A (s^2)	θ_D (K)	$\lambda(0)$	標準差
1109	18.6	1.99E-27	160	0.43	0.00668
1204B	29.1	1.92E-27	160	0.42	0.01608
1205	38.9	2.63E-27	154	0.53	0.00374
1113B	103.3	4.83E-27	123	0.62	0.02106

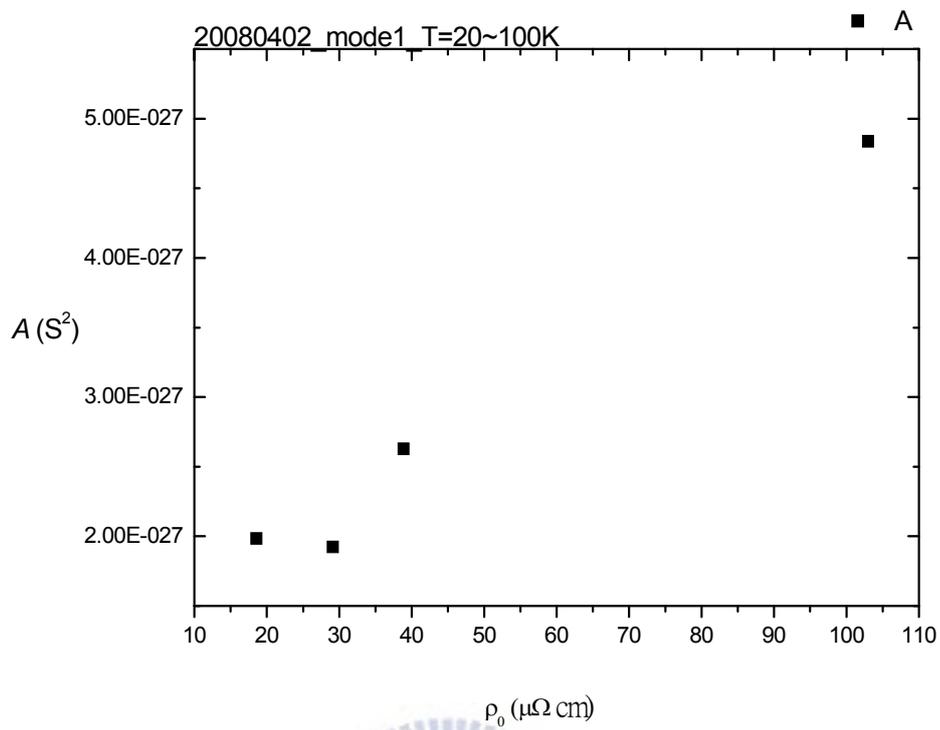


圖 4-12b 使用 model 1 擬合，參數 A 對無序程度作圖

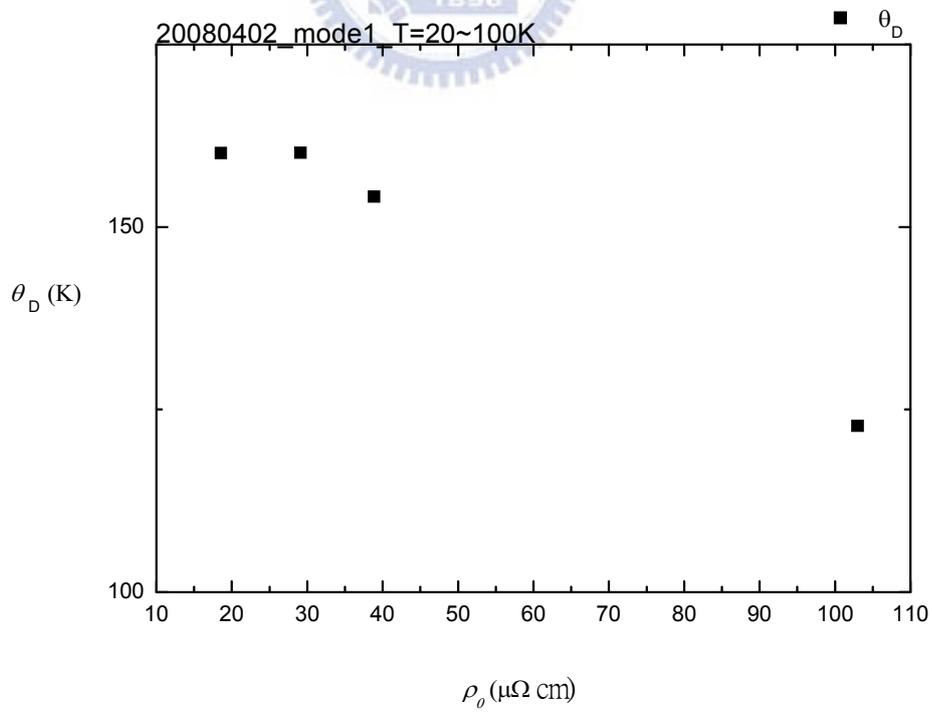


圖 4-12c 使用 model 1 擬合，德拜溫度對無序程度作圖

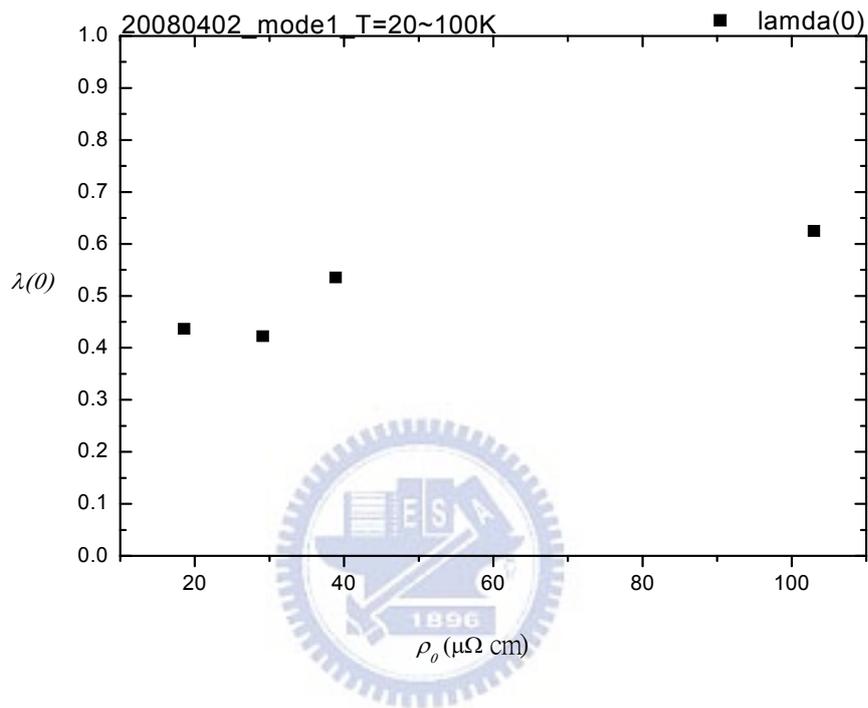


圖 4-12d 使用 model 1 擬合， $\lambda(0)$ 對無序程度作圖。 $\lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} \omega d\omega$

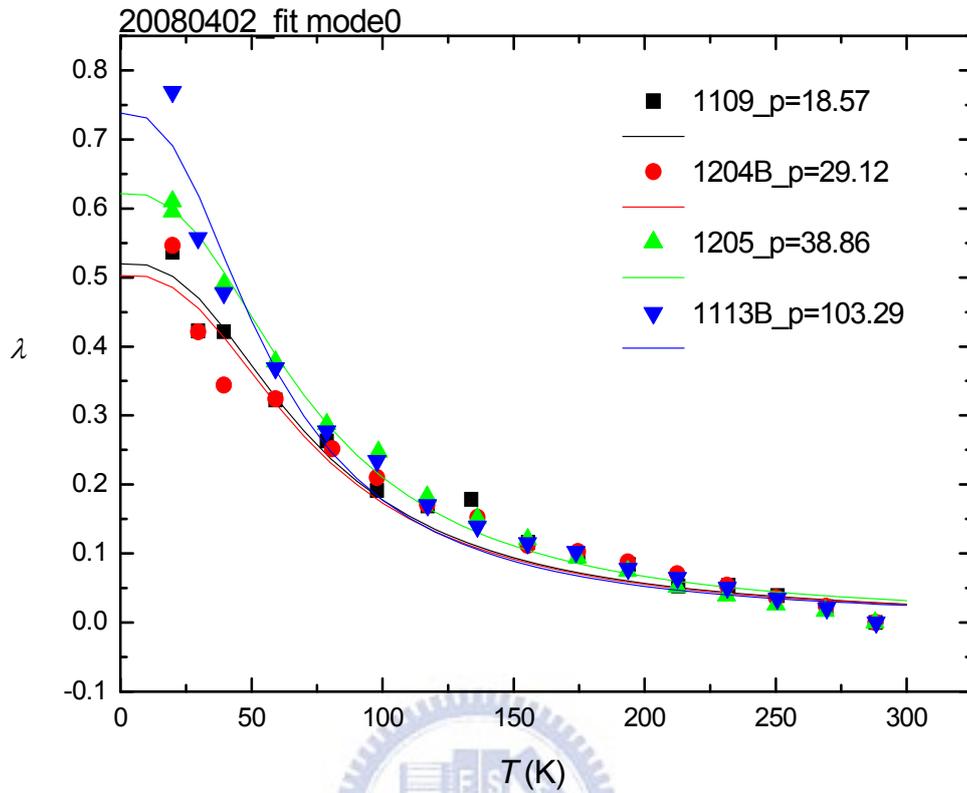


圖 4-13a 電子質量增強係數 λ 對溫度使用 $\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega$ 擬合結果；不同形狀的點表示不同無序樣品實驗的數據，曲線為理論值。

表 4-4 使用 model 0 ($\alpha^2(\omega)F(\omega) = A\omega$) 之各項擬合參數

	ρ_0 ($\mu \Omega \text{ cm}$)	A (s)	θ_D (K)	$\lambda(0)$	標準差
1109	18.6	2.19E-14	183	0.52	0.00402
1204B	29.1	2.1E-14	184	0.51	0.01123
1205	38.9	2.63E-14	181	0.63	0.00161
1113B	103.3	3.92E-14	145	0.74	0.01568

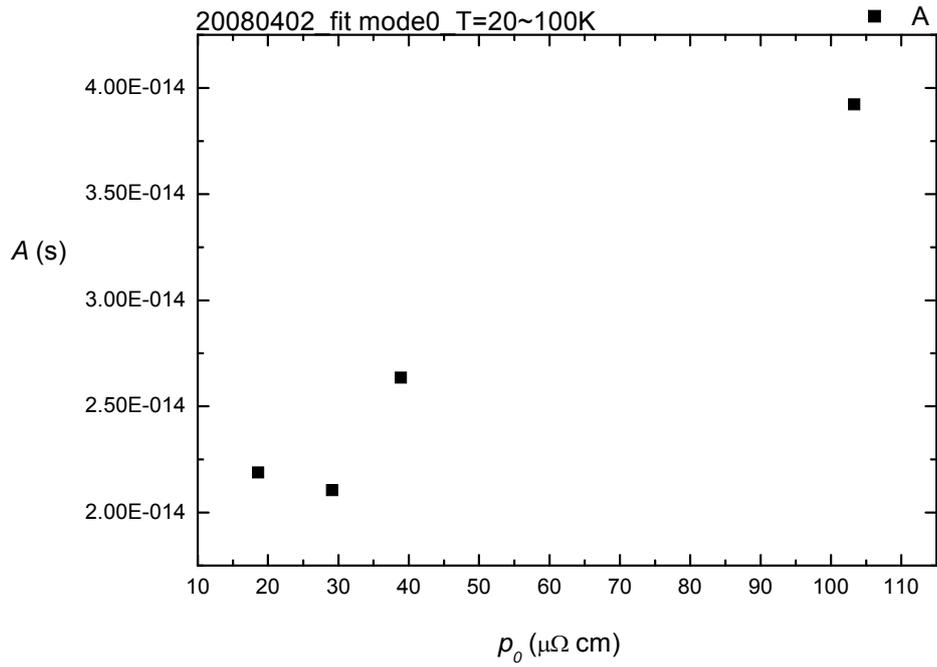


圖 4-13b 使用 model 0 擬合，參數 A 對無序程度作圖

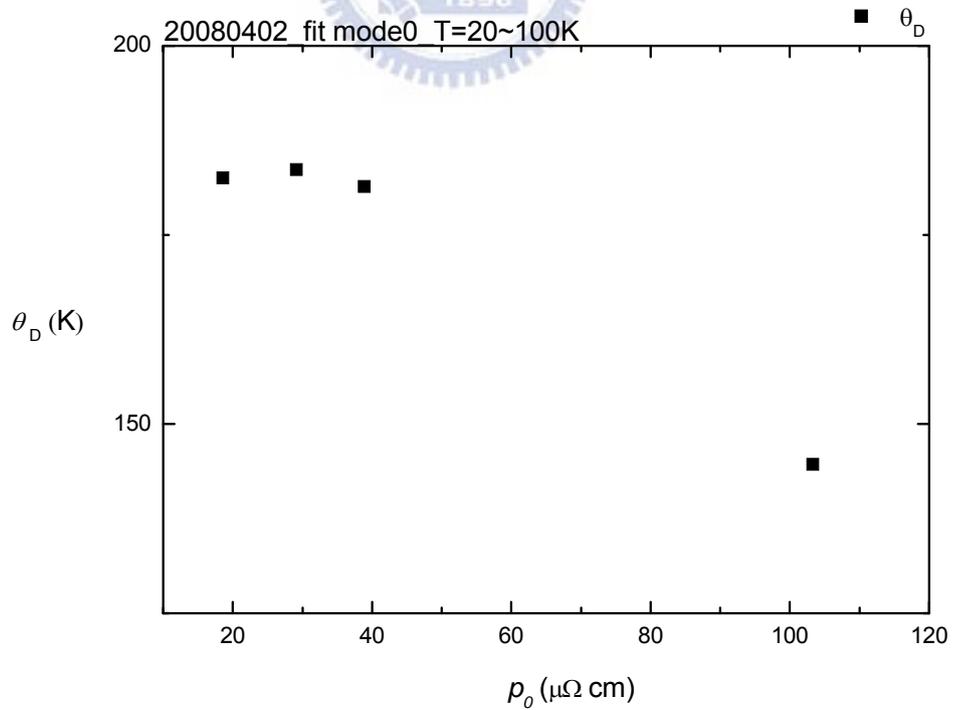


圖 4-13c 使用 model 0 擬合，德拜溫度對無序程度作圖

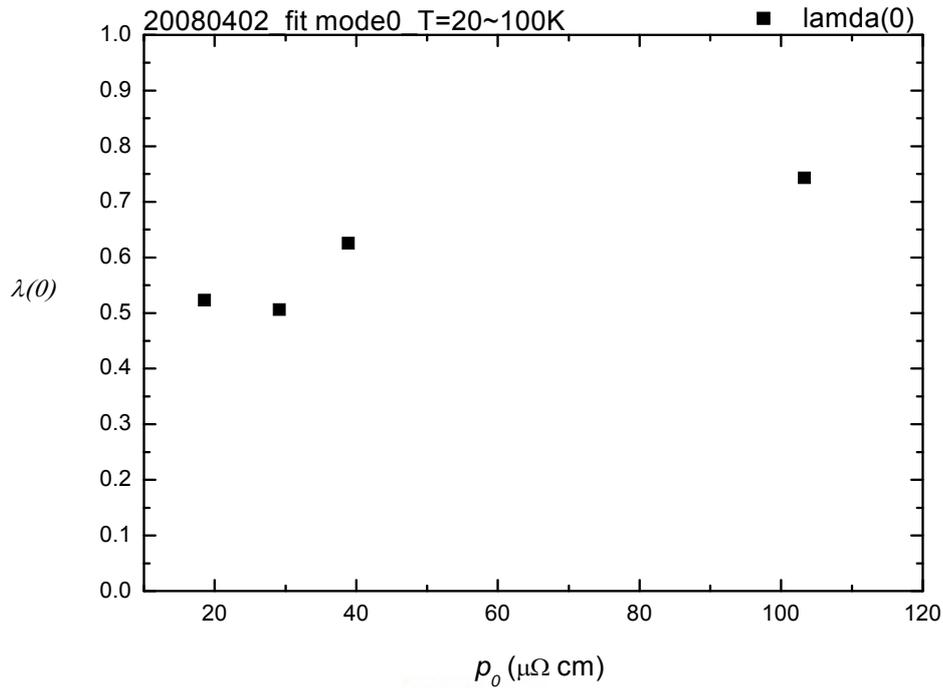


圖 4-13d 使用 model 0 擬合， $\lambda(0)$ 對無序程度作圖。 $\lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} d\omega$

由圖 4-12a 與 4-13a，我們很難分辨何種理論對數據分析較合適，理論差別只在低溫 ($T < 20\text{K}$) 時顯現出來，純金屬的模型在 λ - T 關係圖中，隨著溫度下降會有個極值出現，相對地在無序模型裡， λ 隨溫度下降呈現單調上升。

4-2-2 無序程度對擬合參數的影響

不論是何種理論對 $\alpha^2 F$ 作近似，擬合參數與無序程度有一些關係：

- (1) 係數 A 與無序有正向關係，代表隨著無序增大，電子-聲子耦合越強。從 Bergmann 所提出的理論 $\alpha^2(\omega)F(\omega) = \omega/l$ 來解釋此行為是相符合的，無序程度越大電子平均自由路徑越小，也就是 A 會變大。
- (2) 擬合參數 θ_D 隨無序增加有稍微變小。因 θ_D 與晶格震盪有關，由最簡單的聲子震動模型 $\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$ ，原子的振動頻率只與原子的質量 M 及原子間的鍵結強度 k 有關；參考

圖 4-14，原子的質量皆為 M 且彼此之間的鍵結常數都是 k ，若添入一些質量較大的雜質使得平均 M 變大或是因為界面處的原子少了一些鍵結使得平均的鍵結常數 k 變小都會讓震盪頻率 ω 變小，而我們的樣品屬於多晶的無序系統，結構無序越大的樣品代表著界面越多，這可能是震盪頻率變小、德拜溫度降低的原因。

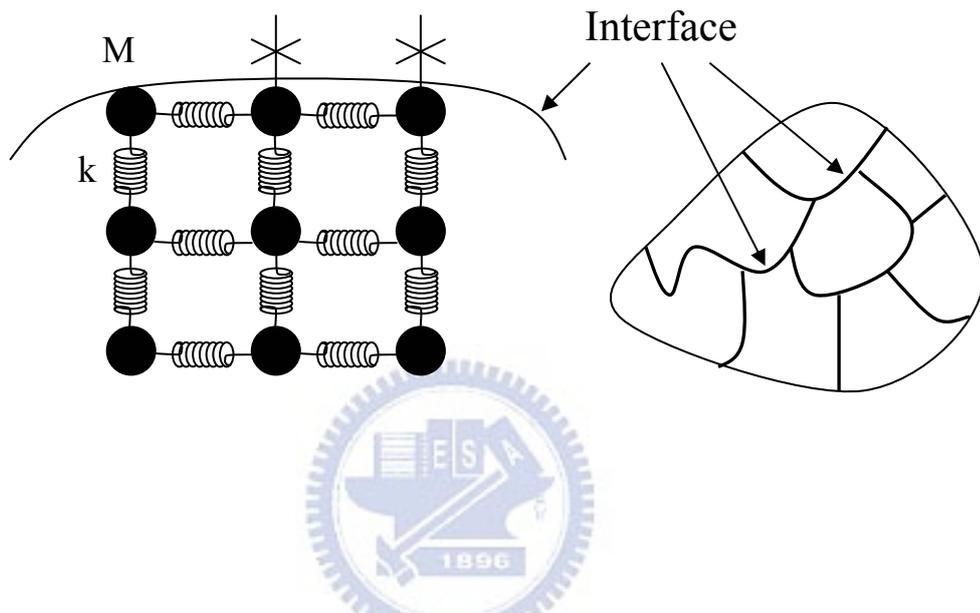


圖 4-14 原子鍵結示意圖

- (3) 電子質量增強係數 $\lambda(0)$ 也會隨無序增加而稍微變大但最後趨向飽和。這是因為這兩種模型，分別可表示成 $\lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} \omega d\omega$ 與 $\lambda(0) = A \int_0^{\omega_{\max}} d\omega$ ，電子質量增強係數除了與電子-聲子耦合的位能有關也與聲子的振動頻率分佈相關，其中 A 隨無序變大而變大，但 $\theta_D(\omega_{\max})$ 隨無序變大而變小，這兩個參數對 $\lambda(0)$ 有相互補償的效果，因此電子質量係數會隨無序增大而稍微變大最後趨向某定值。

進一步我們比較電阻率與熱電勢兩種理論擬合之結果來了解電子-聲子耦合係數與無序程度的關係：

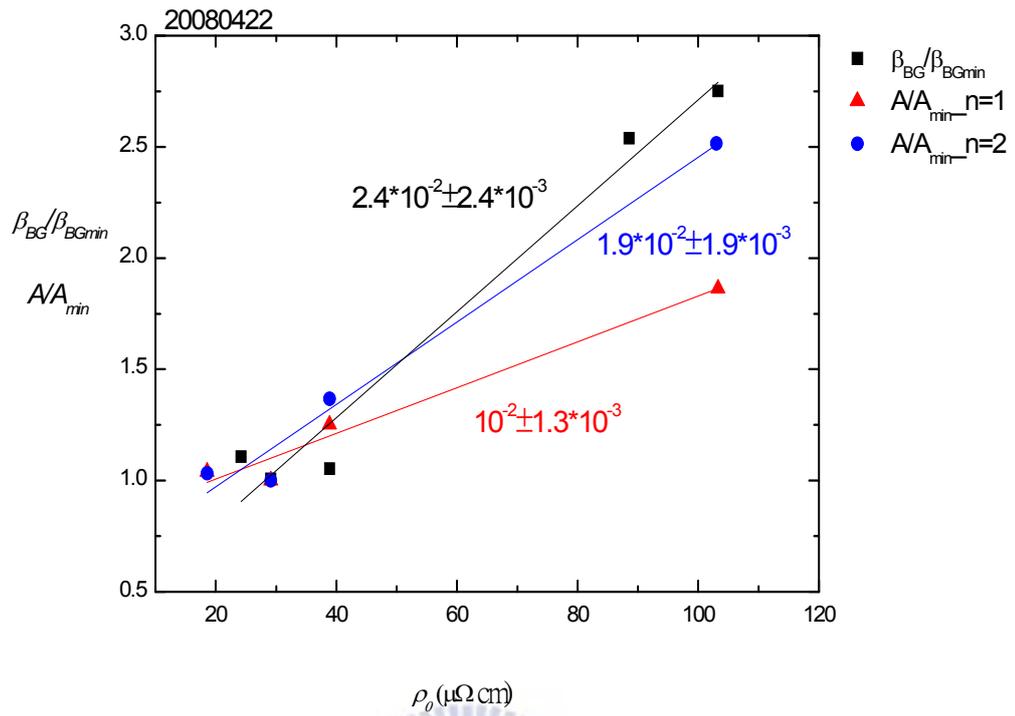


圖 4-15a 歸一化的 β_{BG} 、 A 對無序的關係圖

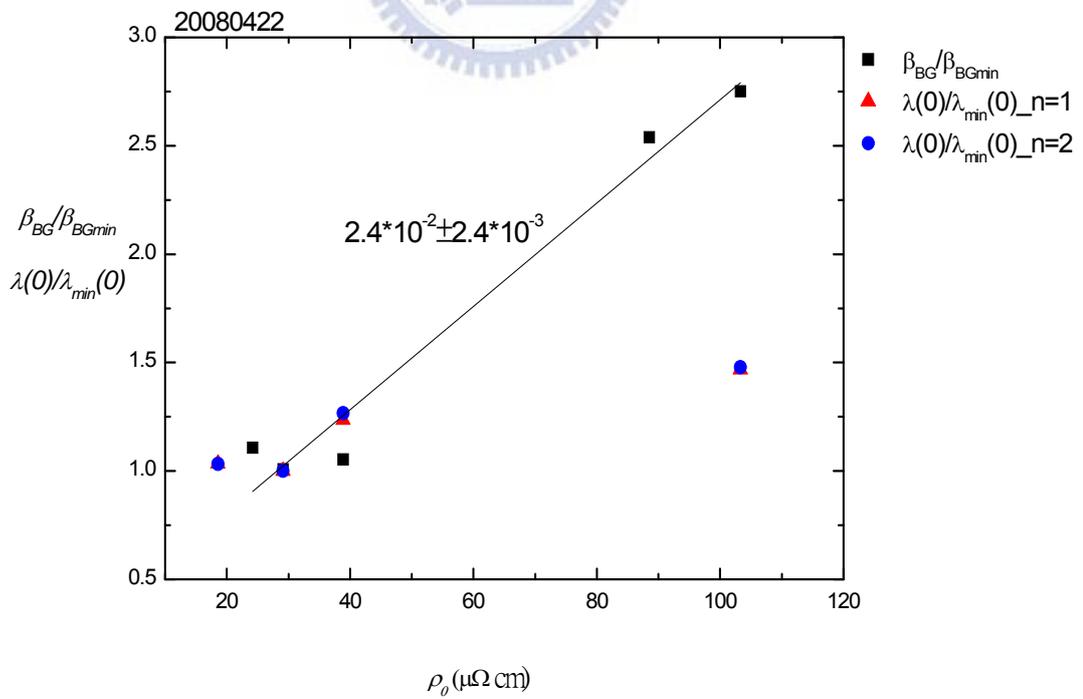


圖 4-15b 歸一化的 β_{BG} 、 $\lambda(0)$ 對無序的關係圖

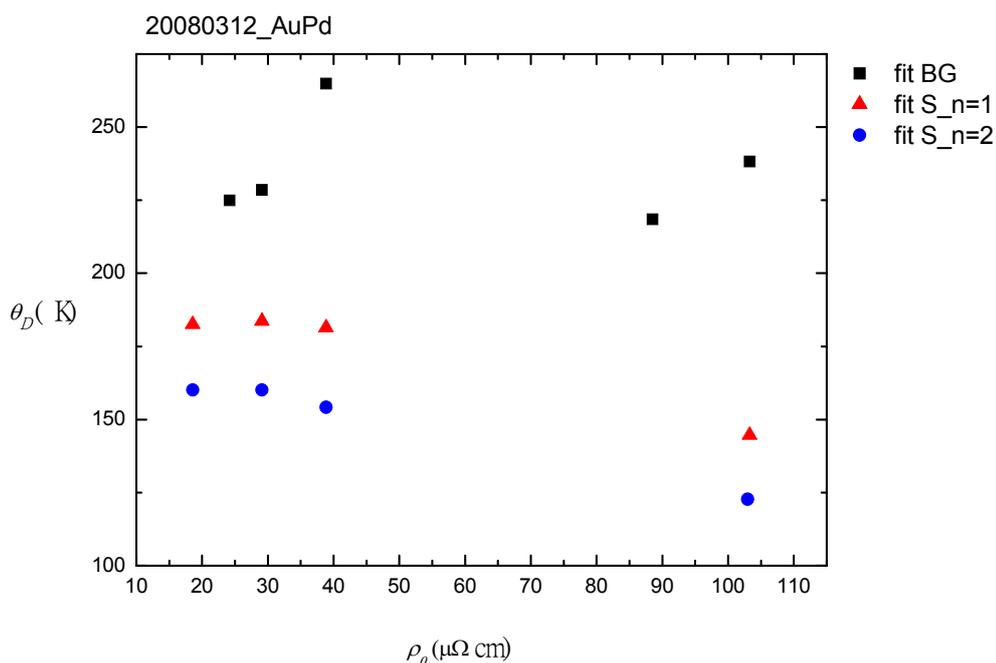


圖 4-15c 德拜溫度對無序的關係圖，黑色方形的數據是由電阻率對 Bloch-Gruneisen 理論作擬合的結果；紅色三角形與藍色圓形分別是對 Bergmann 理論描述的無序系統與晶態金屬理論擬合的結果

由圖 4-15a,b 發現 β_{BG} 對無序有最大的正向關係(斜率約為 2.4×10^{-2})；而分別由無序理論與晶態金屬理論得到的係數 A 對無序也有正向關係(斜率分別約為 1×10^{-2} 與 1.9×10^{-2})，代表著隨著無序增加，電子-聲子作用變大。另外兩種理論擬合而得的電子質量增強係數 $\lambda(0)$ 對無序的關係幾乎一樣。由圖 4-15c，德拜溫度隨無序增加略有降低的趨勢；而電阻率擬合得到的值約 220~240K，熱電勢擬合分別得到~180K 與 160K，由無序理論(model0)擬合得到德拜溫度參數較接近電阻率擬合的結果與文獻值，至於兩者結果會有此差異是因為熱電勢在低溫的數據還不夠完整。

五、結論

本章分成四個部分，第一部分是實驗裝置架設與校正的結果；第二部分是不同無序程度的金鈹合金厚膜熱電勢對溫度的關係；第三部分是經由量測電阻率與熱電勢探討無序對電子-聲子作用(electron-phonon coupling)的影響；第四部份是未來工作。

5-1 熱電勢量測系統的架設與校正結果

量測熱電勢的系統架設上，最重要的事之一是樣品兩端溫差可以準確量取。我們使用熱電偶式溫度計，它是由兩種不同材質導體組成，不僅構造簡單不易受樣品尺寸限制而且直接連接在樣品上更可精準量到訊號。為了確認系統的正確性，我們量測塊材 Ni 與 Pd 的熱電勢與文獻相比進行校正動作，結果與文獻值大致相符(參考圖 3-12，熱電勢的偏差量約在 $1\mu\text{V/K}$)。

5-2 不同無序程度的金鈹合金厚膜熱電勢對溫度的關係

隨著樣品無序度增加，熱電勢的量值會變小，這是因為熱電勢的大小與導電率在費米面附近對能量的微分有密切關係，而含有過渡金屬合金的費米面往往在能態密度變化劇烈的地方，因此系統無序增加，能帶尖峰結構(d 帶)會逐漸被拉平。隨著溫度降低，熱電勢與溫度的關係會漸偏離線性並且越來越大，這是考慮多體效應後電子質量增強的結果，而因為 $S/T-T$ 關係圖在 50~60K 附近並沒有出現極值，故聲子拖曳對熱電勢的貢獻於我們的系統可以被忽略。

5-3 無序對電子-聲子作用(electron-phonon coupling)的影響

量測電阻率，與 Altshuler 提出的類似 Bloch-Gruneisen 理論作擬合，電子-聲子作用參數 β_{BG} 與無序有正向關係；量測熱電勢而得 $\lambda-T$ 圖，與理論
$$\lambda(T) = 2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} G\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) d\omega, \quad \alpha^2 F(\omega) = A\omega^n$$
 其中 $n=1$ 與 2 進行擬合(無序系統理論與晶態金屬理論)。 $\lambda-T$ 圖中的峰高可表示電子-聲子耦合強度，用參數 A 來調變，另外用參數 ω_{\max} 來調整理論擬合的形狀(峰值的位置等)。結果參數 A 與無序有正向關係，

這可用 Bergmann 所提的理論 $\alpha^2(\omega)F(\omega) \sim \omega/l$ 來解釋：即 l 越小 A 會越大，因此系統無序程度越大，電子-聲子作用強度越大；參數 θ_D 隨無序增加稍微變小，這可能是由於我們所研究的是多晶的無序系統，無序越大的樣品代表著界面越多，因此原子平均鍵結係數會變小(即震盪頻率變小)。而電子質量增強係數 $\lambda(0)$ 則會隨無序增加而稍微變大但最後趨向飽和，這是因為係數 A 與 θ_D 有某種程度上的補償。得拜溫度擬合的結果發現利用無序系統理論($\alpha^2 F(\omega) = A\omega$)來分析較適合。

表 5-1 電子-聲子偶合之擬合參數與無序程度關係

	Model 0(n=1)	Model 1(n=2)	Bloch-Gruneisen
A/β_{BG} 對 ρ_0 之斜率	1E-2±1.3E-3 (小)	1.9E-2±1.9E-3 (大)	2.4E-2±2.4E-3
Θ_D	~180K (大)	~160K (小)	~225K
$\lambda(0)$	0.5~0.7	0.45~0.6	

5-4 未來的工作

因為金鈮合金熱電勢增強效應在不同模型分析下，最大的差別是在更低溫處 ($T < 20K$)，所以需要提高低溫的解析度。目前我們在量測熱電勢，是利用通入直流電流於熱端的小電阻上製造樣品的溫度梯度(所謂直流量法)，熱電勢的精準度 $\sim 0.05\mu v/K$ ，當熱電勢的值因更低溫而變得更小時，有些文獻是採用交流量法可提高精準度，這可作為接下來改良實驗技術的參考。另外若想從熱電勢增強效應研究無序度對電子-聲子作用的影響，可增加一些更無序的樣品(例如殘餘電阻率 ~ 200 或 $300\mu\Omega\text{ cm}$)，讓分析更具完整性。

參考文獻

- [1] B. L. Altshuler, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **75**, 1330 (1978) [*Sov. Phys. JETP* **48**, 670 (1978)]
- [2] N.G. Ptitsina, G. M. Ghulkova, K. S. K.S. Il'in, A. V. Sergeev, F. S. Pochinkov, E. M. Gershenson, and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. B* **56**, 10089 (1997)
- [3] F. J. Blatt, Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [4] S. S. Yeh and J. J. Lin, *Phys. Rev. B* **72**, 024204 (2005)
- [5] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, *Br. J. Appl. Phys.* **5**, 386 (1954)
- [6] J. L. Opsal, B. J. Thaler, and J. Bass, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1211 (1976)
- [7] J. Jackle, *J. Phys. F* **10**, L43 (1980)
- [8] B. L. Gallagher, *J. Phys. F* **11**, L207 (1981)
- [9] A. B. Kaiser, *J. Phys. F* **12**, L223 (1982)
- [10] B. L. Gallagher and B. J. Hickey, *J. Phys. F* **15**, 911 (1985)
- [11] J. J. Lin and Giordano, *Phys. Rev. B* **35**, 545 (1987)
- [12] Y. L. Zhong and J. J. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 588 (1998)
- [13] J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford, New York, 2001.
- [14] J. S. Dugdale, The electrical properties of metals and alloys, Edward Arnold, London, 1977.
- [15] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Orlando, 1976.
- [16] D. K. C. MacDonald, Thermoelectricity : an introduction to the principles, John Wiley & Sons, New York, 1962.
- [17] J. S. Dugdale, The electrical properties of disordered metals, Cambridge University Press, New York, 1995.
- [18] G. Grimvall, The electron phonon interaction in metals, North-Holland, New York, 1980.
- [19] G. Bergmann, *Phys. Rev. B* **3**, 3797 (1971)
- [20] L. V. Meisel and P. J. Cote, *Phys. Rev. B* **23**, 5834 (1980)
- [21] S. J. Poon, *Solid State Commun.* **8**, 1085 (1970)
- [22] P. M. Laufer and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **35**, 9019 (1987)

- [23] P. B. Allen, *Phys. Rev. B* **36**, 2920 (1987)
- [24] F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig Thermoelectric Power of Metals, Plenum, New York, 1976.
- [25] F. J. Blatt, D. J. Food, V. Rowe, P. A. Schroeder, and J. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 395 (1976)
- [26] Keithley, Low Level Measurements Handbook, 6th edition, Keithley Instruments, 2004.
- [27] P. B. Allen, T. P. Beaulac, F. S. Khan, W. H. Butler, F. J. Pinski and J. C. Swihart, *Phys. Rev. B* **34**, 4331 (1986)
- [28] M. Yu. Reizer and A. V. Sergeev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **92**, 2291 (1987) [*Sov. Phys. JETP* **65**, 1291 (1987)]
- [29] D. Bohm and T. Staver, *Phys. Rev.* **84**, 836 (1951)
- [30] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline materials, Clarendon Press, 1979.
- [31] K. H. Hellwege and J. L. Olsen, Metals : Phonon and Electron States. Fermi surfaces, Springer-Verlag Berlin, 1984.
- [32] A. B. Kaiser, *Phys. Rev. B.* **29**, 7088 (1984)
- [33] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition, Wiley, New York, 2005.
- [34] 景秀年、李山林、呂力、張殿林、林志忠, *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **24**, 125 (2002)
- [35] 鐘元良「金鈹合金厚膜之電子-聲子散射時間與電子-電子交互作用之研究」, 國立台灣大學, 碩士論文, 民國八十六年
- [36] 韓顏吉「 $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ 之熱電勢的展透行為研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國九十五年
- [37] 陳劭其「鋅-氧化矽複合物之熱電勢的展透行為研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國九十五年