

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

透明 ITO 導體與 ZnO 半導體薄膜之熱電勢研究

Thermoelectric Powers in  
Transparent Conducting ITO and Semiconducting ZnO Thin Films



研究生：陳奕甫

指導教授：林志忠 教授

中華民國九十八年七月

透明 ITO 導體與 ZnO 半導體薄膜之熱電勢研究  
Thermoelectric Powers in  
Transparent Conducting ITO and Semiconducting ZnO Thin Films

研究生：陳奕甫

Student：Yi-Fu Chen

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 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 透明 ITO 導體與 ZnO 半導體薄膜之熱電勢研究

學生：陳奕甫

指導教授：林志忠

國立交通大學物理所

## 摘 要



在今日透明導電薄膜已廣為被應用於生活中，其中 ITO 是常見的材料，因為 ITO 具有高導電率及高透光率的特性，從液晶螢幕面板、觸控式螢幕、太陽能電池電極、、、等，皆能看見其身影。但由於地表上銻含量短缺、價格昂貴，導致人們開始研究其他材料。

ZnO 為另一種透明薄膜，由於有許多良好的光電特性：直接能隙、高激子束縛能，且鋅在地球上含量豐富，ZnO 價格上當然比 ITO 便宜；然而想要取代 ITO 之前，必然要先知道兩者傳輸特性。

本論文透過量測不同退火條件與未退火 ITO 樣品的熱電勢，觀察其室溫到低溫的變化行為；從實驗結果中發現，經過熱處理的樣品，載子濃度明顯地變小，造成電阻率上升，而未退火的樣品，則是受到本身無序程度，影響碰撞時間的大小。

藉由改變製程中氧氣通量，得到一系列氧缺陷不同的 ZnO 樣品，量測 ZnO 的熱電勢，依照熱電勢對溫度圖的趨勢可分為兩類：一種是氧通量較少的樣品，熱電勢在量測區間平滑地往零收斂，低溫區發覺傳輸機制慢慢從導帶電子傳輸轉變成 Mott variable-range hopping；另一類則是屬於氧通量較大的樣品，從其熱電勢對溫度圖可發現有劇烈的變化，根據行為趨勢判斷傳輸機制的轉變為：nearest-neighbor hopping 到 Mott variable-range hopping 最後為 Efros- Shklovskii variable-range hopping。

# Thermoelectric Powers in Transparent Conducting ITO and Semiconducting ZnO Thin Films

Student : Yi-Fu Chen

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

The transparent conductive oxide thin films have been applied extensively in our life. ITO is the most common material especially, since it possesses high electrical conductivity and high optical transparency. LCD panels, touch panels and electrodes on solar cell are all made of ITO. But there is lack of Indium and it is very expensive, people is looking for other materials.

ZnO is one of the other TCOs. It is with well optoelectronic properties: direct band gap and high exciton binding energy. Zinc is abundant, so ZnO is cheaper than ITO. We have to know the transport mechanism in both of them, before we would like to use ZnO to replace ITO.

We measured the thermoelectric powers (TP) of ITO thin films which were annealed or non-annealed from room temperature to low temperature. From the results, the samples after annealing have lower carrier concentrations and higher resistivities. In the non-annealed samples, the collision times are mainly affected by the degrees of disorderness.

We had a series of samples with different oxygen vacancies through changing oxygen flux during RF sputtering. Measuring the TP, we classified the ZnO samples into two groups. In one group, we found the TP were smoothly toward zero between 300 K and 10 K, and them changed to Mott VRH type in low-T regime. In the other group, the dramatic changes in TP were observed in low-T. According to the tendency of the TP, we supposed the transport mechanism were from nearest-neighbor hopping to Mott VRH and ES VRH in very low temperature.

## 誌 謝

在此我得先感謝林志忠老師，老師讓我有機會接觸許多低溫量測技術，也學到很多低溫物理知識，同時也提供完整的量測儀器，讓我能順利完成這兩年的研究；對於一個從工學院畢業的學生，老師做研究的態度，確實讓我對碩士班轉念物理的決定，更覺得是正確地。

感謝葉勝玄、黃旭明、林永翰及邱劭斌學長，在我實驗遇到問題時，總能放下手邊的工作，教我如何找到問題的所在；當我對於書上的理論有不懂的地方，也會熱心地跟我討論。謝謝林伯聰、王兆圻學長及孫羽澄學姐，教我許多做實驗的觀念與技巧；特別感謝王詩雯學姐，不厭其煩地教導我量測熱電勢的實驗，讓我能很快上軌道，也教導我許多熱電效應的觀念，讓我對實驗更有感覺。

感謝王大衛、連安劭和黃詠隆同學，在這兩年的碩士生涯互相打氣，互相幫忙；即使是需要熬夜做實驗的夜晚，看到其他同學也努力再做實驗，心中也不會那麼孤單。也謝謝蔡林宗、許耀文學弟，實驗室有你們加入之後，許多瑣碎的雜事就有人幫忙解決，讓我可以專心在實驗上面。

最後感謝爸爸、媽媽在求學的路上對我的支持，讓我能完成碩士兩年的學業；謝謝小寶貝、叔叔與阿姨，在新竹受到你們許多的照顧，讓我在異鄉也能感受到家庭的感覺。感謝其它幫助過我的人，讓我能有今天的成果。

# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
表目錄	.....	vi
圖目錄	.....	vii
一、	緒論.....	1
二、	基本理論.....	2
2-1	熱電效應.....	2
2-1-1	Seebeck Effect.....	2
2-1-2	Peltier Effect.....	3
2-1-3	Thomson Effect.....	4
2-1-4	Thomson Relations .....	6
2-1-5	巨觀傳輸係數.....	9
2-2	熱電勢在理想導體中的行為.....	10
2-3	熱電勢在半導體中的行為.....	12
2-4	熱電勢在跳躍傳輸下的修正.....	14
三、	實驗方法與原理.....	17
3-1	樣品資訊與製作.....	17
3-1-1	ITO .....	17
3-1-2	ZnO .....	18
3-2	量測系統.....	19
3-2-1	設計概念.....	19
3-2-2	熱電偶的使用與溫差換算.....	20
3-2-3	數據量測.....	23
3-3	低溫量測.....	24
3-3-1	樣品座設計.....	24
3-3-2	降溫原理與步驟.....	26
3-3-3	小訊號量測.....	30
3-4	實驗操作流程.....	32
四、	實驗結果與分析.....	33
4-1	ITO 實驗結果與分析.....	33
4-1-1	ITO 電阻量測結果.....	33
4-1-2	ITO 熱電勢量測結果.....	35
4-1-3	ITO 實驗結果分析.....	36
4-2	ZnO 實驗結果與分析.....	38
4-2-1	氧通量小 ZnO.....	38

4-2-2	氧通量小 ZnO 實驗結果與分析·····	39
4-2-3	氧通量大 ZnO·····	43
4-2-4	氧通量大 ZnO 實驗結果與分析·····	45
五、	結論·····	49
參考文獻	·····	50



## 表 目 錄

表 2-1	兩相質量迴路與熱電迴路物理量類比·····	8
表 3-1	退火參數設定·····	18
表 3-2	各樣品的退火參數設定與基本資訊·····	18
表 3-3	樣品濺鍍時的氧氣通量與濺鍍後的厚度·····	19
表 4-1	擬合 Bloch-Grüneisen model 參數·····	35
表 4-2	ITO 樣品資訊表·····	37
表 4-3	1~4 的樣品資訊表 ·····	40





## 圖 目 錄

圖 2-1	Seebeck effect 示意圖	2
圖 2-2	熱電效應示意圖	3
圖 2-3	Peltier effect 示意圖	4
圖 2-4	熱電效應封閉迴路圖	5
圖 2-5	Thomson effect 示意圖	5
圖 2-6	熱力學機制示意圖	6
圖 2-7	兩相(液體與氣體)質量迴路與熱電迴路	8
圖 2-8	Fermi-Dirac distribution 的圖及三維空間的自由電子氣的濃度對能量分佈圖	11
圖 3-1	鉛線的熱電勢對溫度的關係圖	20
圖 3-2	各種熱電偶熱電勢(靈敏度)對溫度的關係圖	21
圖 3-3	熱電偶工作原理示意圖	21
圖 3-4	E-type 熱電偶之熱電勢對溫度圖	22
圖 3-5	樣品接線示意圖	23
圖 3-6	$\Delta V$ 與 $\Delta V_1 - \Delta V_2$ 關係圖	24
圖 3-7	樣品座側面圖	25
圖 3-8	樣品座正面圖	26
圖 3-9	液氦的相圖	27
圖 3-10	He <sup>4</sup> 低溫系統液氮流線圖	28
圖 3-11	Cryostate 結構示意圖	29
圖 3-12	小訊號量測系統	31
圖 4-1	ITO 樣品電阻率對溫度的關係圖	34
圖 4-2	樣品 n_1、n_2 和 n_6 高溫區實驗數據與 Bloch-Grüneisen model 擬合	34
圖 4-3	樣品 2_3 與 5_1 高溫區實驗數據與 Bloch-Grüneisen model 擬合	35
圖 4-4	ITO 熱電勢對溫度關係圖	36
圖 4-5	樣品 1~4 熱電勢對溫度關係圖	39
圖 4-6	樣品編號 1 實驗數據對(4.6)式的擬合	40
圖 4-7	樣品編號 4 實驗數據對(4.6)式的擬合	41
圖 4-8	樣品編號 1、3 電阻率對溫度關係圖	42
圖 4-9	樣品編號 1、3 實驗數據 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 的關係圖	42
圖 4-10	樣品編號 5 熱電勢對溫度關係圖	44
圖 4-11	樣品編號 6 熱電勢對溫度圖	44
圖 4-12	樣品編號 5 $\ln \rho$ 對溫度 $T^{-1/4}$ 關係圖	46

圖 4-13	樣品編號 6 電阻率 $\rho$ 對溫度 $T^{-1/4}$ 關係圖 .....	46
圖 4-14	樣品 5、6 線性區域圖 .....	47
圖 4-15	樣品 5、6 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 的關係圖 .....	47



## 一、緒論

在二十世紀初，從第一次發現氧化鎘(CdO)的透明導電薄膜開始，人類對透明導電膜產生很濃的興趣。從物理的角度來看，透明意指對可見光(波長約在 380~780nm)的光透射率高，也代表材料的能隙大( $E_g > 3\text{eV}$ )，所以自由電子少；而導電是指電阻率低( $\rho < 10^{-3} \Omega\text{cm}$ )—自由電子多，自由電子多的材料類似金屬—不透明，透明導電薄膜可說結合兩種看似矛盾的結果。

今日，人們對透明導電薄膜的研究與應用已經有相當大的發展，而目前已為工業界廣泛應用的透明導電膜—ITO(氧化銦參雜錫)，舉凡：薄膜電晶體(TFT)的製造、平面液晶顯示(LCD)、太陽能電池的透明電極、、、等，都能看見 ITO 的身影。ITO 有著優異的光電性質，並且可以藉由參雜其他金屬或不同的製程方式來改變其光電特性，所以才廣為大家所使用；然而雖然 ITO 的優點很多，但生產過程中使用到的金屬銦價格相當昂貴，也使得科學家開始尋找替代的材料。

氧化鋅(ZnO)是另一種透明導電薄膜材料，由於它的光電特性相當特殊，除了可能取代 ITO 之外，它也被期待能取代 GaN 成為另一種 LED 的材料，此外氧化鋅的原料取得容易且相當便宜，所以近年來一直是熱門的研究材料。無參雜的氧化鋅電阻率相當大，為 II-VI 族半導體，而目前有兩種方法來降低其電阻率：一、參雜其他金屬，例如鋁、銻；二、產生氧空缺，藉由氧缺陷使得多餘的鋅原子的價電子能夠當傳輸的載子。

要獲得一種材料的基本性質以至於加以應用，無非就是去了解其載子的傳輸現象。一般來說，我們可以施加電壓量測電阻；或者，施加溫度梯度量測熱導。我們從固態物理得知，傳輸性質是由費米面附近的載子所決定，熱電勢是一種對費米面變化相當敏感的物理量，所以我們相信藉由量測熱電勢，有助於我們去了解材料的傳輸特性。因此本實驗分別量測 ITO 和 ZnO 的熱電勢從室溫到低溫的變化，想要了解兩種材料的傳輸現象。

## 二、基本理論

### 2-1 熱電效應

本章節我們先由：Seebeck effect、Peltier effect 和 Thomson effect 這三種基本熱電理論開始介紹熱電效應，藉由 Thomson relation 將三種理論連結在一起，並且成功解釋熱電現象。在這些基礎理論底下，我們分別推導出熱電勢在理想導體(自由電子氣模型)和半導體中的行為，以及在低溫下電子以 Hopping 形式傳導時，熱電勢的修正。

#### 2-1-1 Seebeck effect

在 1821 年，德國物理學家 Thomas Johann Seebeck 發現，一個由兩種不同導體所組成的封閉迴路，在迴路中放置一個指南針，當兩端接點處有個溫度差時，會使得指南針出現偏轉的現象，造成指針偏轉是因為有電流在迴路中流動，根據安培定律(Ampere's law)，會產生磁場影響指針，如圖 2-1 所示。

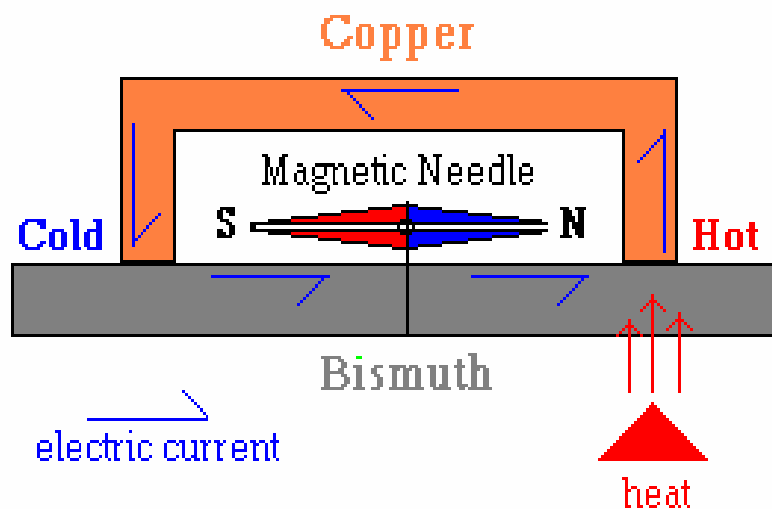


圖 2-1 Seebeck effect 示意圖

所以我們可以得知，兩種不同材料(或者同種材料但在不同的狀態，例如：一邊被拉扯，另一邊沒有)形成的迴路，兩端接點處存在溫度差，會產生一壓差，形式如下：

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad (2.1)$$

其中  $S_A$ 、 $S_B$  分別為 A、B 兩種材質的 Seebeck 係數， $T_1$ 、 $T_2$  為兩端接點溫度， $T_2 > T_1$ 。Seebeck 係數是一溫度的函數，但當兩端溫度差在一個合理的小範圍之內，我們可以將 Seebeck 係數當成一個定值，則(2.1)可近似為：

$$\Delta V = (S_A - S_B)(T_2 - T_1) \quad (2.2)$$

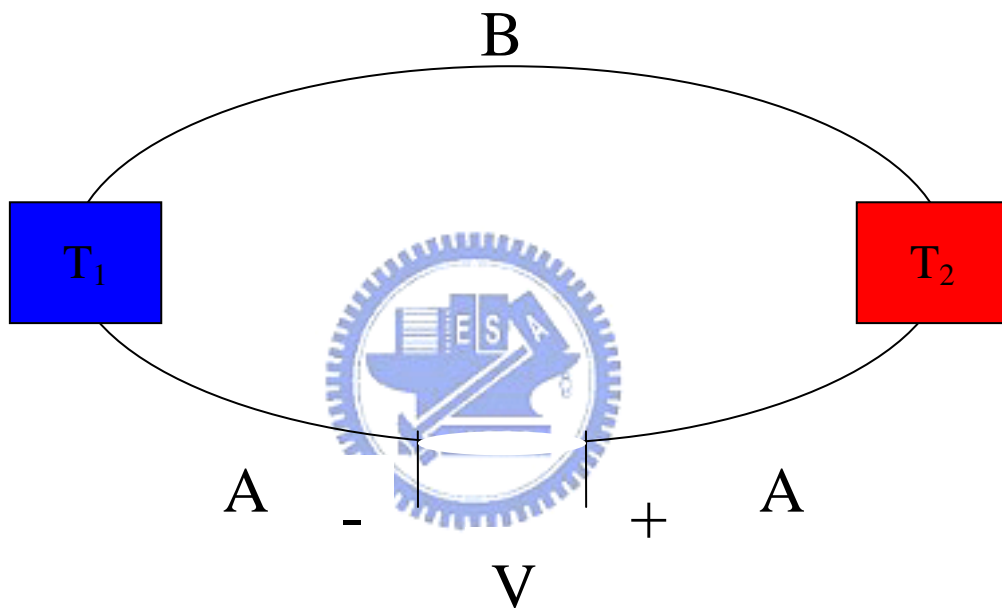


圖 2-2 熱電效應示意圖

### 2-1-2 Peltier effect

西元 1834 年，法國物理學家 J. Peltier 發現，當電流通過兩個不同材料的接面時，接面處會有吸熱或放熱的情形發生，完全取決於電流流過的方向；而這種吸熱或放熱的現象，我們把它稱為 Peltier heating，關係式為：

$$\dot{Q}_P = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned}
 (\Pi_A - \Pi_B) &= \frac{\dot{Q}_P}{I} = \frac{\dot{Q}_A - \dot{Q}_B}{I} \\
 \Pi_A &= \frac{\dot{Q}_A}{I} ; \Pi_B = \frac{\dot{Q}_B}{I}
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

上式中  $\Pi_A$ 、 $\Pi_B$  分別為兩種材質的 Peltier 係數， $\dot{Q}_P$  為單位時間通過截面的熱量， $I$  是電流大小。

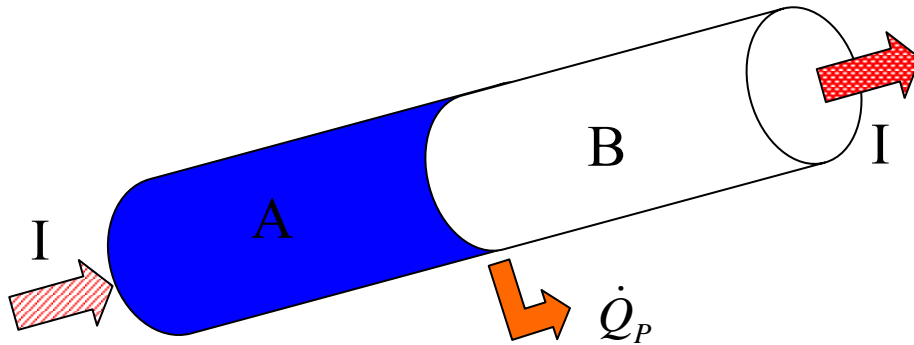


圖 2-3 Peltier effect 示意圖

在這邊我們得區分一下 Peltier heat 與 Joule heat 的不同：

1. Peltier heat 與  $I$  成一次方正比；Joule heat 與  $I^2$  成正比 ( $P=I^2R$ )。
2. Peltier heat 與電流方向有關；Joule heat 與電流方向無關。
3. Peltier heat 為可逆反應；Joule heat 為不可逆反應。

造成界面處會有吸熱或放熱現象產生，我們認為是在等溫時，電流通過均質導體，界面處的電流守恆，但熱流不守恆(載子在不同導體熵值不同)，因此在界面處才会有能量吸收或放出的行為。

### 2-1-3 Thomson effect

由實驗的結果發現，單純以焦耳定律與 Peltier effect 並不能完全解釋圖 2-4 的實驗，所以在 1854 年 William Thomson 提出假設：如果有一電流(電流密度)流過一導體，導體中也存在著一溫度梯度，則導體產生的單位時間單位體積的熱量應該為：

$$\dot{Q}_1 = \frac{J_x^2}{\sigma} - \mu J_x \frac{dT}{dx} \quad (2.5)$$

$\mu$  是 Thomson heat，第一項與電流平方有關，與溫度梯度無關，所以是焦耳熱；第二項與電流、溫度梯度相關，故為熱電效應產生的熱。若把(2.5)以電荷  $q$ 、時間  $t$ 、電阻  $R$  和溫度差  $\Delta T$  重新表示：

$$Q = \frac{q^2 R}{t} - \mu q \Delta T \quad (2.6)$$

我們可以很清楚的知道熱量的吸收或放出，決定於載子被傳輸的速率；如果傳輸所需的時間相當長，也就是載子傳輸速率相當慢，則式子可以改寫成：

$$Q = -\mu q \Delta T \quad (2.7)$$

則熱量與 Thomson heat 有了最直接的關係。

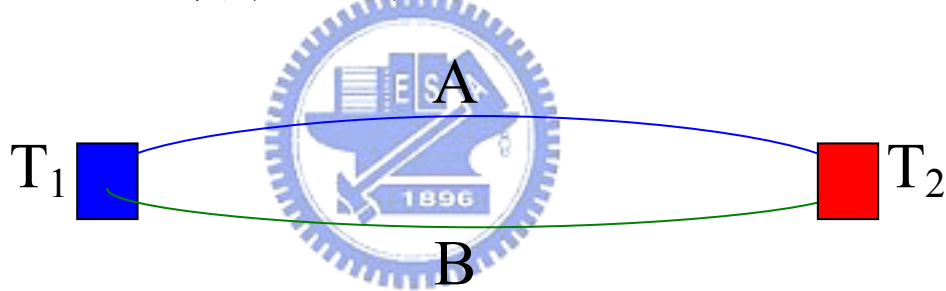


圖 2-4 熱電效應封閉迴路圖

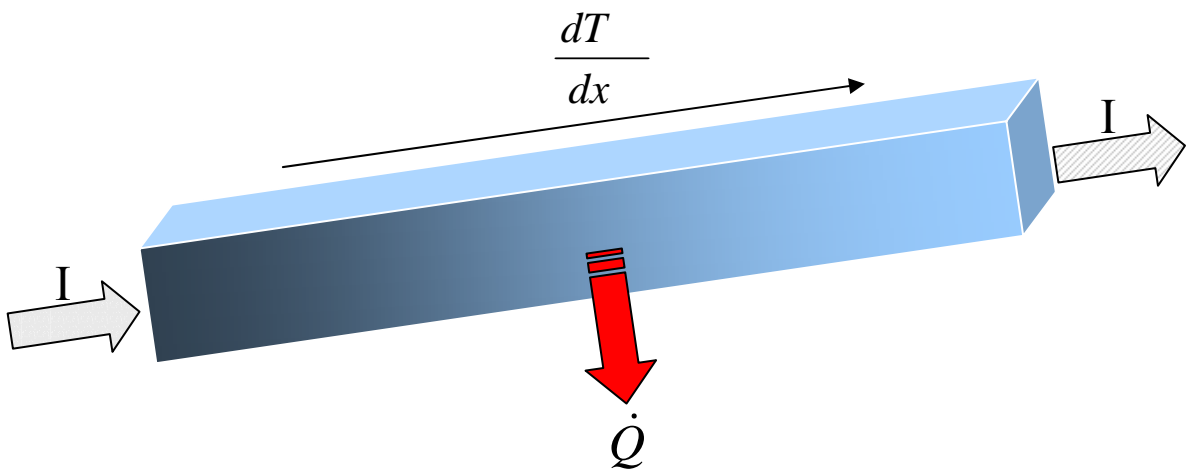


圖 2-5 Thomson effect 示意圖

## 2-1-4 Thomson relations

Thomson 提出 Thomson relations 把三種熱電效應間的關係做了連結，接下來我們將由熱力學第一定律出發，重新闡述這三種熱電效應，說明其成因並推導出 Thomson relations 的數學關係式。

考慮一導體內載子為電子，兩端溫度分別為  $T_1$ 、 $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )，且為一可逆過程，當系統達到平衡時：

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (2.8)$$

上式  $\Delta Q$  為流進系統的熱能， $\Delta U$  為內能變化， $\Delta W$  為系統對外做功。若為一可逆反應，則熵(entropy)  $s(T)$  則滿足熱力學第二定律：

$$s = \int \frac{dQ'}{T} \quad (2.9)$$

$$\Delta Q = \int dQ'$$

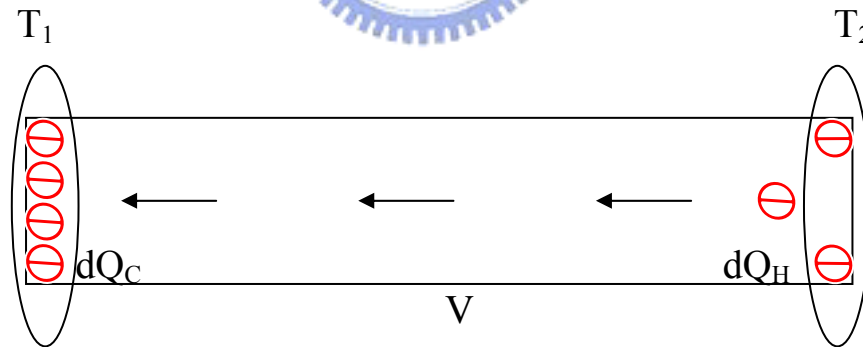



圖 2-6 熱力學機制示意圖

因此當電子由高溫流向低溫，在冷端堆積而形成一電位差  $\Delta V$ 。首先，我們先考慮一顆電子達到平衡態時的系統能量變化，熱量變化：

$$\Delta Q = \int_{T_2}^{T_1} T ds = T \times s(T) \Big|_{T_2}^{T_1} - \int_{T_2}^{T_1} s(T) dT = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} s(T) dT \quad (2.10)$$



內能變化為：

$$\Delta U = \Delta Q_C + \Delta Q_H = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) \quad (2.11)$$

前項是電子流到冷端造成冷端內能的變化量，後項為電子從熱端流出而造成熱端內能的變化量，所以冷熱兩端內能變化量的總和即為整個系統的內能變化。此外，電子移動時得克服累積在冷端電子所形成的電壓差，故對外界做功為：

$$\Delta W = -(-e)\Delta V = e \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT \quad (2.12)$$

$e$  是電子電量，將(2.10)、(2.11)、(2.12)代入(2.9)，我們可以得知 Seebeck 係數就是移動電子單位電荷的熵。

$$S(T) = \frac{s(T)}{e} \quad (2.13)$$

在討論 Peltier effect 時，我們認為造成電流通過兩種相異材料接面有吸放熱的情形，主要是因為在不同物質中電子的熵也不同，由(2.4)與(2.13)可推得：

$$\begin{aligned} (\Pi_A - \Pi_B) &= \frac{Q_A - Q_B}{e} = \frac{T \cdot s_A - T \cdot s_B}{e} = T(S_A - S_B) \\ \Pi_x &= TS_x \end{aligned} \quad (2.14)$$

由上式，我們將 Seebeck 係數與 Peltier 係數連結在一起。就 Thomson effect 而言，當一導體兩端有溫度梯度時，通過一電流，將造成導體與周圍環境有能量的交換，原因是由於在相同導體中，若溫度不同，則傳輸的電子所擁有的熵也不同。由(2.7)和(2.13)：

$$Q = -\mu q \Delta T \Rightarrow \mu = -\frac{Q}{(-e)\Delta T} = \frac{T \Delta s}{e \Delta T} = T \frac{dS}{dT} \quad (2.15)$$

得到 Thomson heat 與 Seebeck 係數的關係式，而(2.14)和(2.15)即為 Thomson relations 的數學式，將三種熱電效應做了有意義的連結。

另外 Thomson 指出，熱電電路類似一個兩相(液體與氣體)質量迴路，如圖 2-7 所示，

兩相界面處為液氣共存的地方。假設系統壓力固定下，右端是熱端溫度較高，因此液體表面蒸發速度較快；左端相對來說蒸發速度較慢，所以就會發生質量從右端往左端流動。對應至熱電效應迴路，兩相異材料左右兩端接點有溫度差，迴路中也會產生電荷流動。表 2-1 為兩種迴路的對應關係：

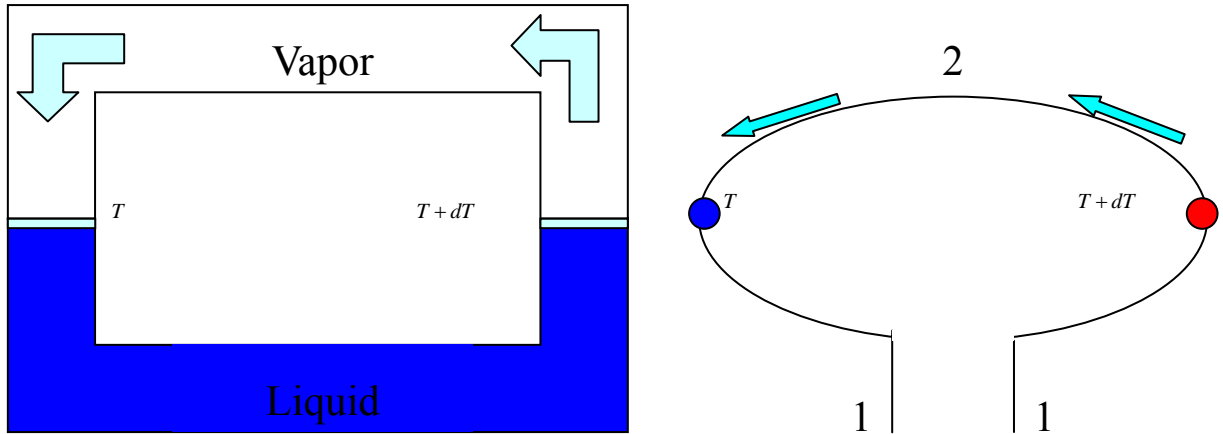


圖 2-7 兩相(液體與氣體)質量迴路與熱電迴路

表 2-1 兩相質量迴路與熱電迴路物理量類比

兩相質量迴路	熱電迴路
兩相界面潛熱(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 $\Pi_{AB}$ $\equiv$ 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 $\mu$ $\mu = \frac{TdS}{dT} = \frac{Tds}{edT}$

## 2-1-5 巨觀傳輸係數

根據先前討論過的熱電效應，加上已知的歐姆定律及熱傳導的概念，我們可以得出固體的巨觀傳輸性質。Ziman [1]在 1972 年提出一組方程式來描述一個同質等向材料內部電子傳輸行為：

$$\begin{aligned}\vec{J}_E &= L_{EE}\vec{E} + L_{ET}\nabla T \\ \vec{J}_Q &= L_{TE}\vec{E} + L_{TT}\nabla T\end{aligned}\quad (2.16)$$

其中  $L_{EE}$ 、 $L_{ET}$ 、 $L_{TE}$  及  $L_{TT}$  為巨觀傳輸係數，可由底下幾個已知的物理條件推得，而  $\vec{J}_E$  為電流密度， $\vec{J}_Q$  為熱流密度。

1. 若材料的  $\nabla T = 0$ ，則  $\vec{J}_E = \sigma\vec{E}$ ，所以  $L_{EE} = \sigma$ 。
2. 由 Seebeck effect 得知  $\vec{J}_E = 0$  時， $\vec{E} = S\nabla T$ ，所以  $S = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}}$ 。
3. 由 Peltier effect 得知  $\nabla T = 0$  時， $\vec{J}_Q = \Pi \cdot \vec{J}_E$ ，所以  $\Pi = \frac{L_{TE}}{L_{EE}}$ 。
4. 若為一絕緣材料且沒有電流通過，則  $\vec{J}_E = 0 = L_{EE}\vec{E} + L_{ET}\nabla T$ ，而且我們又已知

$$\vec{J}_Q = -\kappa\nabla T = L_{TE}\vec{E} + L_{TT}\nabla T \quad , \text{ 所以 } \kappa = -\left(L_{TT} - \frac{L_{TE} \cdot L_{ET}}{L_{EE}}\right)。$$

由以上四個條件代入(2.16)，可改寫成：

$$\begin{aligned}\vec{J}_E &= \sigma \cdot \vec{E} - \sigma S \cdot \nabla T \\ \vec{J}_Q &= \sigma \Pi \cdot \vec{E} - (\sigma \Pi S + \kappa) \cdot \nabla T = \Pi \vec{J}_E - \kappa \nabla T\end{aligned}\quad (2.17)$$

## 2-2 熱電勢在理想導體中的行為

當材料的兩端有不同溫度時，內部自由電子會有擴散的情形發生，熱電子由熱端擴散到冷端，冷電子由冷端擴散到熱端。根據 Fermi-Dirac distribution 可知，冷熱兩邊在 Fermi level 以上的電子濃度不同，也造成擴散速率也不同，將形成一淨電子流由熱端流向冷端；而因為冷熱電子所具有的热量不同，熱也將從熱端傳遞到冷端，形成熱流。這一擴散行為，會因為電子在冷端累積，產生一電場來抵制電子流，直到電子流為零達到靜態平衡，而電場為定值。

由以上的概念，我們從 Peltier 係數和 Thomson relations 出發，推導出理想導體中的熱電勢(Seebeck 係數)。根據(2.4)和(2.14)可寫下：

$$\Pi = \frac{\dot{Q}}{I} = \frac{J_Q}{J_E} = \frac{\sum_i h_i v_i}{e \sum_i v_i} = TS \quad (2.18)$$

$v$  為電子漂移速度，下標  $i$  代表第  $i$  個電子， $h_i = (E_i - E_F)$  代表電子所攜帶的熱能，也就是高出 Fermi level 的額外能量，故熱電勢為：

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\sum_i (E_i - E_F) v_i}{\sum_i v_i} = \frac{1}{eT} \frac{\int (E - E_F) j_x(E) dE}{\int j_x(x) dE} \quad (2.19)$$

由 Boltzmann equation[2]給出：

$$\begin{aligned} j_x(E) &= -\frac{e^2 \varepsilon_x}{4\pi^3 \hbar} \iint \tau \frac{v_x^2}{v} dA \frac{df_0}{dE} dE = -\varepsilon_x \int \sigma(E) \frac{df_0}{dE} dE \\ \sigma(E) &= \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \tau \frac{v_x^2}{v} dA \end{aligned} \quad (2.20)$$

$\varepsilon_x$  為在  $x$  方向的電場， $f_0$  為平衡之 Fermi-Dirac distribution 函數， $\tau$  為 relaxation time， $E$  是電子能量。(2.20)的雙重積分，是先對整個等能量的 Fermi surface 積分，然後再對所有能量積分。將(2.20)代入(2.19)

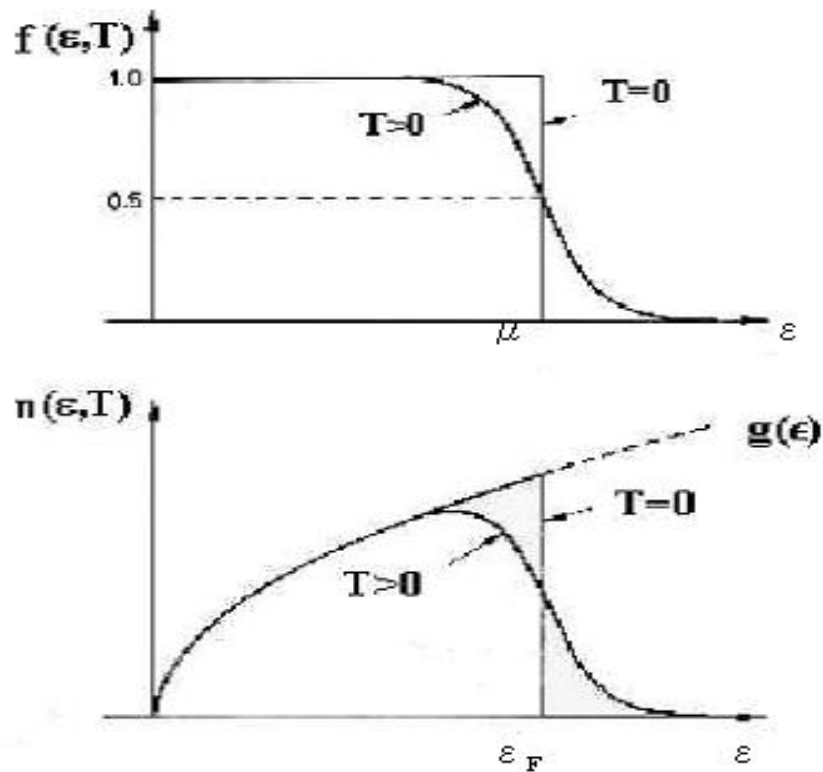


圖 2-8 Fermi-Dirac distribution 的圖及三維空間的自由電子氣的濃度對能量分佈圖

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} \sigma(E)(E - E_F) \frac{df_0}{dE} dE}{\int_0^{\infty} \sigma(E) \frac{df_0}{dE} dE} \quad (2.21)$$

我們考慮  $E \approx E_F$  的範圍， $E - E_F$  約為  $k_B T$ ，並且使用 Sommerfeld Expansion[3]：

$$-\int_{-\infty}^{\infty} G(E) \left( -\frac{df_0}{dE} \right) dE = G(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(E_F) + \dots \quad (2.22)$$

代入(2.21)

$$\int_0^{\infty} \sigma(E)(E - E_F) \frac{df_0}{dE} dE = -\frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (2.23)$$

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) \frac{df_0}{dE} dE = -\sigma(E_F) \quad (2.24)$$

所以

$$S = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} \frac{1}{eT} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \xi \quad (2.25)$$

$\xi = \left( \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial \ln E} \right) \Big|_{E=E_F}$  為 thermoelectric parameter，S 的正負值取決於載子為電洞或電子及

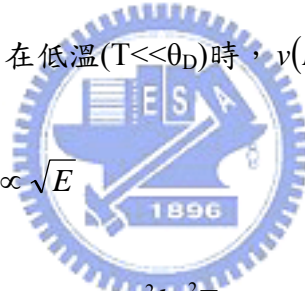
thermoelectric parameter。

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

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \left( \frac{\partial \ln \langle \tau(E) \rangle}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln \langle v(E) \rangle}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln A(E)}{\partial \ln E} \right) \Big|_{E=E_F} \quad (2.26)$$

對自由電子(理想導體)而言，在低溫( $T \ll \theta_D$ )時， $v(E) \propto E^{1/2}$ ； $A(E) \propto E$ ； $\frac{1}{\tau(E)} \propto N(E)$

三維的材料其能態密度  $N(E) \propto \sqrt{E}$



$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \quad (2.27a)$$

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

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{eE_F} \quad (2.27b)$$

### 2-3 熱電勢在半導體中的行為

有別於一般導體傳輸是由 Fermi level 以上的自由電子，半導體材料傳輸主要是靠在導帶中的電子和價帶中的電洞，所以我們要對上個小節推導的式子做些修正，才能得到半導體中的熱電勢。一開始，先考慮導帶中電子的貢獻，假設導帶在 k-space 是一個拋

物線：

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = E \quad (2.28)$$

$m^*$  是有效質量，又根據 de Broglie 關係式：

$$m^* v = \hbar k \quad (2.29)$$

所以

$$E = \frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{1}{2} m^* (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{2} m^* v_x^2 = \frac{E}{3}$$

導帶中電子狀態數目為：

$$D_e(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} dE \quad (2.31)$$

將(2.30)和(2.31)帶入(2.20)中改寫成：

$$j_x = -\frac{2e^2 \varepsilon_x}{3m^*} \int \tau(E) \frac{df_0}{dE} E D_e(E) dE \quad (2.32)$$

代入(2.19)

$$S = \left( \frac{k_B}{e} \right) \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\int_0^\infty \tau(E) \frac{df_0}{dE} E^2 D(E) dE}{\int_0^\infty \tau(E) \frac{df_0}{dE} E D(E) dE} - E_F \right) \quad (2.33)$$

上式中我們令  $E_c=0$ ，則

$$S = \left( \frac{k_B}{e} \right) \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\int_0^\infty \tau E^{\frac{5}{2}} \exp[(E_F - E)/k_B T] dE}{\int_0^\infty \tau E^{\frac{3}{2}} \exp[(E_F - E)/k_B T] dE} - E_F \right) \quad (2.34)$$

設  $x=E/k_B T$ ，(2.34)為

$$S = \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{\int_0^\infty \tau x^{\frac{5}{2}} e^{-x} dx}{\int_0^\infty \tau x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx} - \frac{E_F}{k_B T} \right) \quad (2.35)$$

$$S = \left( \frac{k_B}{e} \right) \frac{E_C - E_F}{k_B T}$$

所以(2.35)為半導體的熱電勢，當我們只考慮導帶電子為主要傳輸載子，且  $k_B T \ll E_g$ 。

## 2-4 熱電勢在跳躍傳輸下的修正

對於 n 型半導體材料，當溫度夠低時，載子傳輸不再是靠導帶中的電子，反而是由電子在雜質能隙間跳躍所取代，這種機制被稱為跳躍傳輸。

在低溫區，電子若為局域狀態，則其波函數：

$$\psi \propto e^{-r/a_L} \quad (2.36)$$

上式  $a_L$  為定域化長度，由於局域態的關係，電子傳輸並不能自由移動，只能靠著吸收聲子能量跳到未被佔據的空態。假設初態能量為  $E_i$ ，跳躍到末態能量為  $E_j$ ，兩狀態能量差  $\Delta E = E_j - E_i$ ，且兩態的定域化長度幾乎相同，藉由波函數的交疊可以決定出初態穿隧到末態的機率：

$$P \propto e^{-\frac{2r}{a_L}} \quad (2.37)$$



電子吸收能量為  $\Delta E$  的聲子而進行跳躍傳輸的機率

$$P \propto e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.38)$$

所以躍遷機率為(2.37)與(2.38)乘積

$$P \propto \exp\left(-\frac{2r}{a_L} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

若  $\frac{\Delta E}{k_B T} < \frac{2r}{a_L}$ ，則跳躍機制為 nearest-neighbor hopping(NNH)，且  $\Delta E = \varepsilon$  為一定值， $\varepsilon$  稱

為 activation energy[4]；若  $\frac{\Delta E}{k_B T} > \frac{2r}{a_L}$ ，則跳躍機制為 variable-range hopping(VRH)。在

Mott[5]的理論中，Fermi level 附近的態密度函數是個常數，計算出來

$\Delta E = \frac{1}{4} k_B (T_M T^3)^{1/4}$ ，其中  $T_M$  為特徵溫度；Shklovskii 跟 Efros[6]提出庫倫交互作用使得

Fermi level 附近的狀態函數與能量為拋物線形式的關係，經過修正得到

$\Delta E = \frac{1}{2} k_B (T_{ES} T)^{1/2}$ ， $T_{ES}$  為修正後的特徵溫度。

根據(2.19)來計算在跳越傳輸下，熱電勢的修正[7]

$$dj(E) = ev_{dr} N(E) p(E) \frac{df_0}{dE} dE \quad (2.40)$$

$\int_0^\infty dj(E)$  為電流密度， $v_{dr}$  為電子飄移速度，而  $N(E)$ 、 $p(E)$  分別為態密度和擁有  $\Delta E$  能

進行跳躍傳輸的電子機率； $p(E)$  是一個高斯函數，其歸一常數：

$$\int_0^\infty E^2 p(E) dE = \Delta E^2$$

(2.41)

所以(2.19)可以改寫成：

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} (E - E_F) dj(E)}{\int_0^{\infty} dj(E)} = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} (E - E_F) N(E) \exp\left[-\frac{(E - E_F)^2}{2\Delta E^2}\right] \frac{df_0}{dE} dE}{\int_0^{\infty} N(E) \exp\left[-\frac{(E - E_F)^2}{2\Delta E^2}\right] \frac{df_0}{dE} dE} \quad (2.42)$$

由(2.22)可將上式化簡成

$$S = \frac{2\Delta E^2}{eT} \left( \frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (2.43)$$

所以把不同跳躍傳輸機制的  $\Delta E$  代入可得：

$$(1) \text{Nearest-neighbor hopping : } S = \frac{2\varepsilon_a^2}{eT} \left( \frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (2.44a)$$

$$(2) \text{Mott variable-range hopping : } S = \frac{k_B^2}{8e} (T_M T)^{1/2} \left( \frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (2.44b)$$

$$(3) \text{Efros-Shklovskii variable-range hopping : } S = \frac{k_B^2}{2e} T_{ES} \left( \frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=E_F} = \text{const.} \quad (2.44c)$$

### 三、實驗方法與原理

本章將介紹我們兩種樣品：ITO 薄膜和 ZnO 薄膜的製作，實驗量測系統的設計概念，以及低溫量測系統的簡介與實驗流程。

#### 3-1 樣品資訊與製作

實驗中的 ITO 薄膜是由鍊德科技公司所提供，這一系列樣品退火處理是由林伯聰學長所完成；而另一批 ZnO 薄膜是由天津大學李志青教授實驗室提供。接下來的小節分別介紹這兩種樣品的製作過程和基本資訊。

##### 3-1-1 ITO

ITO( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ )為錫參雜於氧化銦，是一種重參雜且高簡併的 n 型半導體，能隙約為 3.7~4eV 為直接能隙，由於電阻率在高溫時對溫度的行為與金屬導體相當類似，所以我們把它當成一種導體。實驗所使用的 ITO 樣品，是使用 RF Sputter 在玻璃基板上渡上一層 15nm 厚的 ITO，其  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  重量百分比為 9:1，所以我們的 ITO 為  $\text{In}_{(2-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ， $x=0.195$ ；因此原子數比  $\text{In}:\text{Sn}=90.25\%:9.75\%$ 。ITO 晶格結構為立方結構，密度  $7.19\text{g}/\text{cm}^3$ ，等效質量  $m^*=0.4m_e$ [8]。

我們使用高溫爐將 ITO 樣品做一系列的退火處理，改變退火時的參數，觀察其對於載子傳輸有何影響。退火是將材料加熱至高溫一段時間，然後再慢慢冷卻的熱處理方式，主要是想利用高溫時，原子擁有較高的能量，慢慢降溫時原子可以重新排列，降低無序程度。

我們將 ITO 樣品放入可耐高溫的石英管中，在退火的過程通入一定流量的氬氣，主要是希望在高溫時，藉由氬氣來撞擊 ITO 樣品和讓溫度下降變快一些，並且縮短維持高溫的時間。使用氬氣的原因為：氬氣是惰性氣體，以確保氣體分子不會與 ITO 樣品有化學反應產生新物質；此外這一系列退火處理，最高溫為  $550^\circ\text{C}$ ，與 ITO 的熔點  $1910^\circ\text{C}$  差

很多，所以並不會把樣品熔化掉。

表 3-1 退火參數設定

R <sub>1</sub> (°C/min)	L <sub>1</sub> ( )	D <sub>1</sub> (min)	R <sub>2</sub> (°C/min)	L <sub>2</sub> ( )	D <sub>2</sub> (min)	Hb( )
10	控制變因	60	5	0	5	10

R<sub>1,2</sub> : Ramp 1,2. 為變溫速率。

L<sub>1,2</sub> : Target level 1,2. 為目標溫度。

D<sub>1,2</sub> : Dwell time 1,2. 為維持在目標溫度的時間。

Hb : Holdback band. 允許目標溫度與實際溫度的差異。只要在此允許溫差內，高溫爐的溫控程式會繼續執行。

表 3-2 各樣品的退火參數設定與基本資訊

Sample name	#n_1	#n_2	#n_6
L <sub>1</sub> ( )	Non-anneal	Non-anneal	Non-anneal
$\rho_{300K}(\mu \Omega \text{cm})$	838.2	684.7	712.7
Sample name	#2_3	#5_1	
L <sub>1</sub> ( )	500	550	
$\rho_{300K}(\mu \Omega \text{cm})$	1035	1185	

### 3-1-2 ZnO

氧化鋅是一種寬能隙的 n 型半導體，它的能隙約為 3.4eV 且為直接能隙，激子束縛能量為 60meV，電子有效質量為  $0.26m_e$ ，其晶格結構為閃鋅結構，六角最密堆積。我們的 ZnO 樣品是用 RF Sputter 濺鍍 99.99% 的 ZnO 在玻璃基板上，濺鍍真空度為  $8.8 \times 10^{-5} \text{Pa} \sim 9.2 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ，濺射壓力則是 0.55Pa，基底溫度為 550°C，降溫速率為 100K/h，氧氣流量加氬氣流量共為 50sccm。這一系列的樣品，我們透過改變不同的氧氣流量，來改變樣品中氧分子缺陷的多寡，藉此改變樣品的電阻率。

表 3-3 樣品濺鍍時的氧氣通量與濺鍍後的厚度

樣品編號	氧氣流量(sccm)	薄膜厚度(nm)
1	0	1012
2	0.01	1078
3	0.02	1063
4	0.04	1025
5	0.1	1047
6	0.15	1090

## 3-2 量測系統

這部分將介紹熱電勢量測方法，熱電偶的使用，說明如何換算溫差，最後介紹如何量測數據。

### 3-2-1 設計概念

由(2.17)出發，當樣品中兩端的感應電場達到一穩定值，在此情況下  $\vec{j}_E = 0$  可以得到：



$$S = -\frac{\nabla V}{\nabla T} \quad (3.1)$$

因此只要讓樣品有溫度梯度，同時量測兩端的電壓差與溫度差，便可得到當時溫度下的熱電勢  $S$ ，所以如何量測到準確的  $\Delta T$  與  $\Delta V$  是相當重要。

實驗中所使用的熱電勢測量是屬於靜態直流法[9]；靜態是指利用儀器將量測系統精準地控制在量測的溫度，等待訊號也達到平衡之後，對樣品施加一溫度梯度；直流是指輸入一直流電源給 heater，讓 heater 穩定地加熱樣品一端，建立溫度梯度。

各種材料中，我們選擇鉛線當做樣品的接線，在樣品的兩端各放上一條鉛線，並使用銀膠讓它與樣品表面緊密黏貼。使用鉛線的原因在於，鉛線對於磁性雜質還有無序不敏感，此外，鉛線的熱電勢也比常用的銅線熱電勢小，這些優點讓量測電壓差可以比較準確。

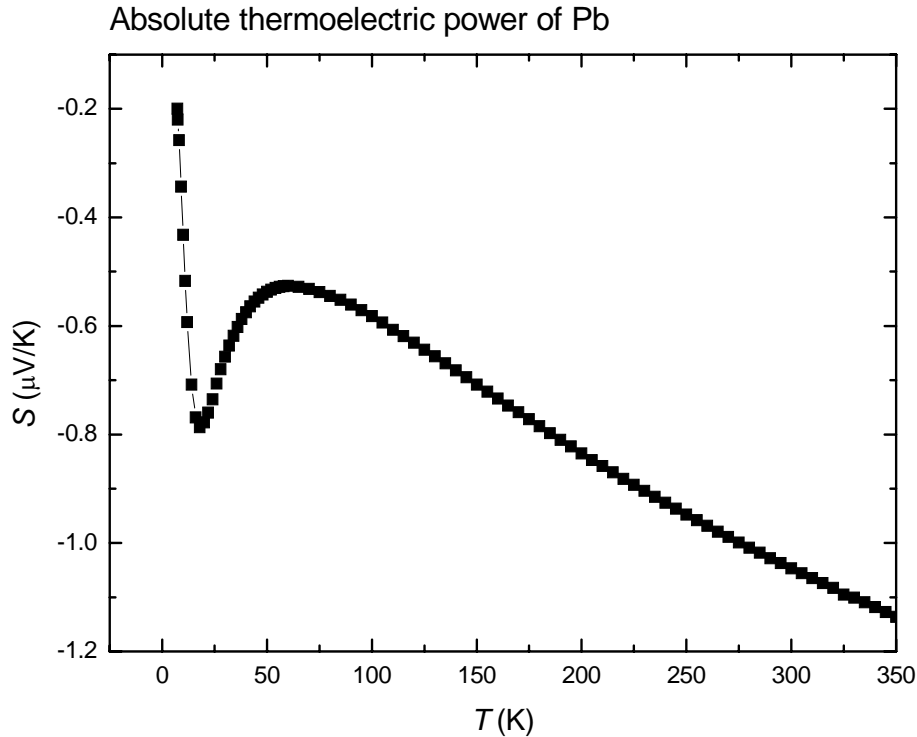


圖 3-1 鉛線的熱電勢對溫度的關係圖，數據精準度為  $0.01 \mu\text{V/K}$  (Data taken from B. B. Roberts, Phils. Mag. 86, 91 (1997))

### 3-2-2 熱電偶的使用與溫差換算

本實驗是利用量熱電偶的壓差來換算成溫差，使用熱電偶的優勢在於它們可以被黏置在樣品上，準確得到樣品兩端的真正溫度差。實驗中使用的是 E-type 的熱電偶，由康銅(55%銅，45%鎳)及鎳鉻(90%鎳，10%銅)兩種合金線所組成的熱電偶，E-type 的熱電偶的優勢在於，可量測範圍很寬，由圖 3-2 可知，E-type 熱電偶的熱電勢(靈敏度)隨著溫度而上升的幅度遠比其他材料還大，而且這兩種電偶線的熱導相當的差，不用擔心因為熱傳導造成量測溫度差的不準確性。

熱電偶的工作原理，如圖 3-3 所示：

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} (S_a(T) - S_b(T)) dT = \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT \quad (3.2)$$

$T_1$  若為參考點，則可由查表知道電壓差  $\Delta V$  所對應到的溫度  $T_2$ ， $T_2$  為接點上的溫度。實驗中量測系統的參考溫度一直在變化，沒辦法固定參考溫度，也就得不到接點溫度。

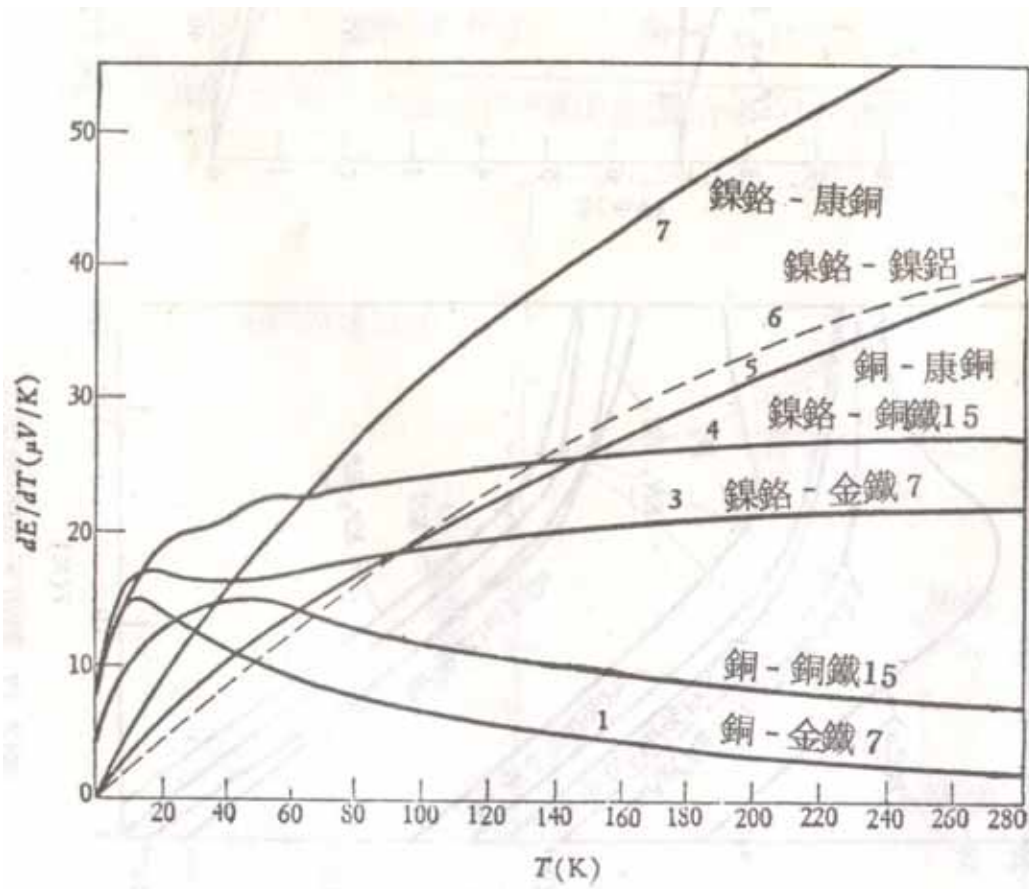


圖 3-2 各種熱電偶熱電勢(靈敏度)對溫度的關係圖[10]

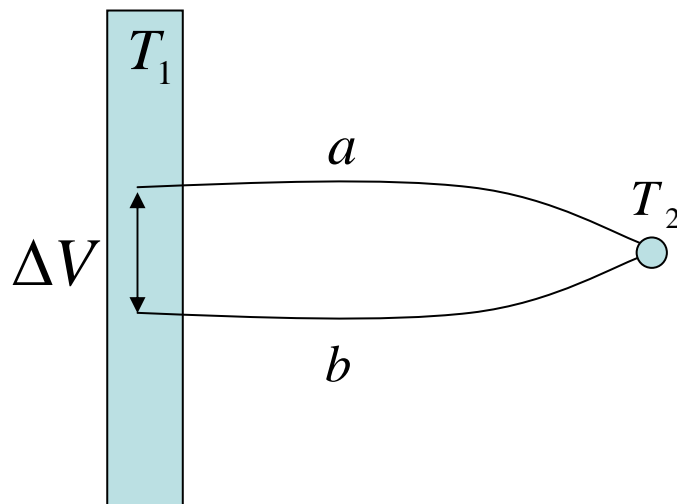


圖 3-3 熱電偶工作原理示意圖

但量測熱電勢比較著重於冷熱兩端溫差，並非一定要得到兩端的真時溫度，藉著冷熱端各有一對熱電偶可得到關係式：

$$\Delta V_1 = \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT \quad \Delta V_2 = \int_{T_1}^{T_3} S_{ab}(T) dT \quad (3.2) (3.3)$$

上式  $T_1$  為已知的參考溫度， $T_2$ 、 $T_3$  分別為熱端與冷端溫度。兩式相減

$$\Delta V_1 - \Delta V_2 = \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT - \int_{T_1}^{T_3} S_{ab}(T) dT = \int_{T_3}^{T_2} S_{ab}(T) dT \quad (3.4)$$

若  $T_1 \approx T_2 \approx T_3$ ， $S_{ab}$  可視為定值，則(3.4)變成

$$\Delta V_1 - \Delta V_2 = S_{ab}(T_2 - T_3) \Rightarrow \frac{\Delta V_{12}}{\Delta T} = S_{ab} \quad (3.5)$$

由已知的環境溫度(參考溫度)，查出熱電偶在當下的熱電勢  $S_{ab}$ ，再由量測到的電壓差  $\Delta V$ ，便可知道冷熱兩端的溫度差  $\Delta T$ 。

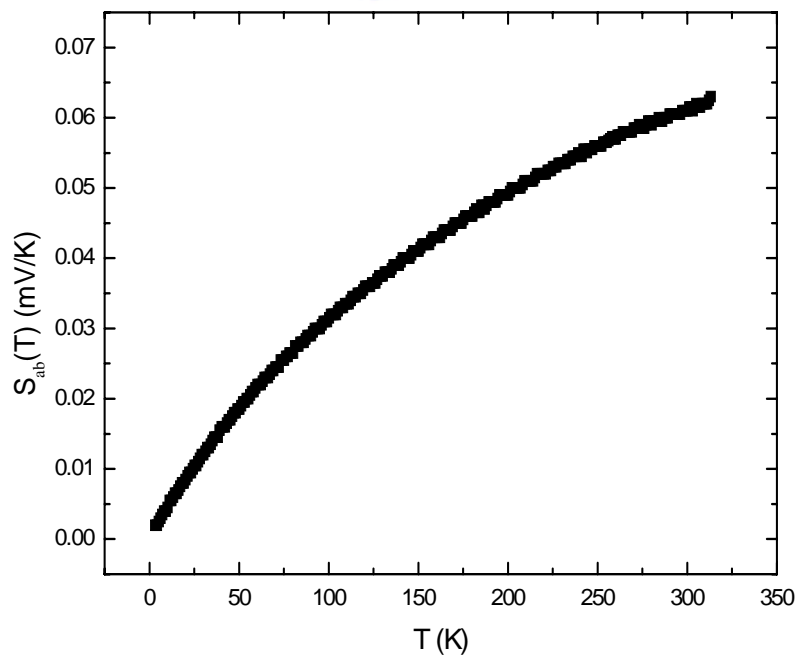


圖 3-4 E-type 熱電偶之熱電勢對溫度圖



### 3-2-3 數據量測

了解如何使用熱電偶來量測溫差之後，最後介紹實驗中是如何量測熱電勢的數據。

圖 3-5 是樣品接線的示意圖，在樣品兩端各放上一組熱電偶和一條鉛線，鉛線與樣品形成一個熱電迴路，當在樣品上施加一穩定溫度梯度，量測到一電壓差  $\Delta V$ ：

$$\begin{aligned} \Delta V &= \int_{T_1}^{T_2} S_{Pb}(T)dT + \int_{T_2}^{T_3} S_{sample}(T)dT + \int_{T_3}^{T_1} S_{Pb}(T)dT \\ &= \int_{T_3}^{T_2} S_{Pb}(T)dT + \int_{T_2}^{T_3} S_{sample}(T)dT = \int_{T_3}^{T_2} [S_{Pb}(T) - S_{sample}(T)]dT \end{aligned} \quad (3.6)$$

若  $T_2 \approx T_3$ ， $S_{Pb}$  及  $S_{sample}$  為定值，則

$$S_{measure} = \frac{\Delta V}{\Delta T} = S_{Pb} - S_{sample} \quad (3.7)$$

上式中的  $\Delta T$  是由兩對熱電偶所量測出，將(3.5)代入

$$S_{measure} = \frac{\Delta V}{\Delta V_1 - \Delta V_2} \cdot S_{ab} = S_{Pb} - S_{sample} \quad (3.8)$$

將量測到的  $\Delta V$ 、 $\Delta V_1$  和  $\Delta V_2$  作  $\Delta V$  對  $\Delta V_1 - \Delta V_2$  的關係圖，求其斜率，所以樣品的熱電勢：

$$S_{sample} = S_{measure} - S_{Pb} \quad (3.9)$$

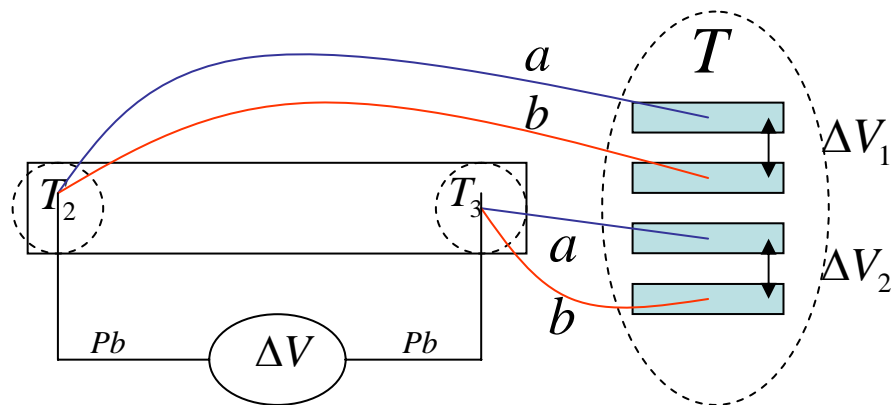


圖 3-5 樣品接線示意圖

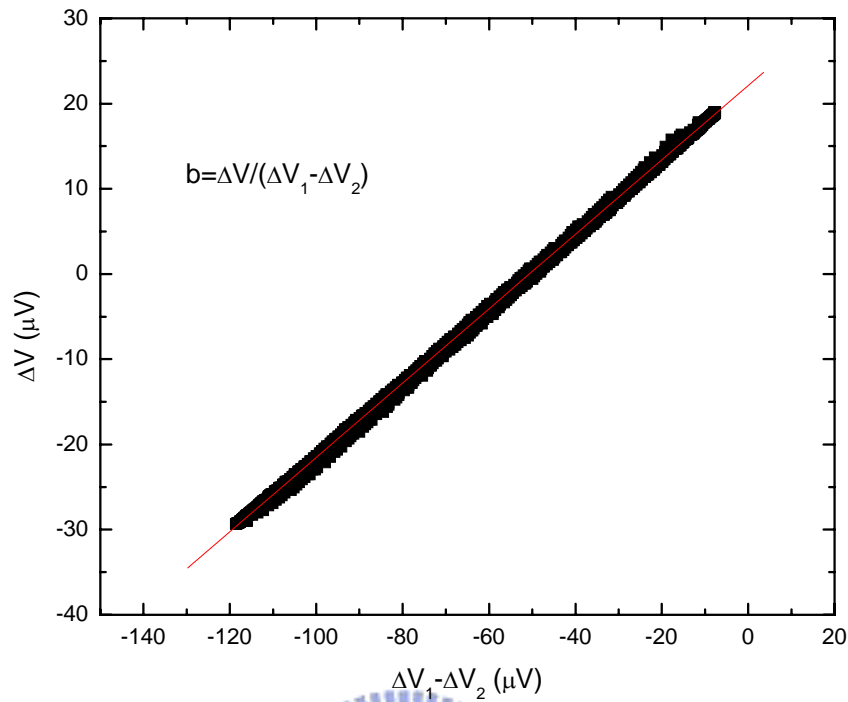


圖 3-6  $\Delta V$  與  $\Delta V_1 - \Delta V_2$  關係圖

### 3-3 低溫量測

本節將介紹量測使用的低溫儀，從樣品座的設計到降溫原理；此外，實驗中低溫小訊號的量測都將一併說明。

#### 3-3-1 樣品座設計

實驗中的樣品座是由無氧銅所製作而成的，無氧銅也就是純度在 7N 以上的純銅，它的特點就是熱傳導率高，導熱性佳，使得樣品能夠快速達到熱平衡。在量測熱電勢時，一端需要提供一穩定的熱源，另一端則需要保持在一恆定溫度，在兩端形成穩定的溫度梯度。我們在樣品座上放置一塊小的無氧銅塊，在底部黏上一 SMD 的電阻作為熱源 (heater)，這是熱端；這電阻約  $1\text{K}\Omega$ ，藉由外加電流源來提供熱量，另外在熱端與無氧銅座之間，放置了 Teflon 片來隔絕 heater 與樣品座接觸，如此一來便不用擔心 heater 產生的熱量會經由樣品座影響到冷端。

冷端基座與樣品座是一體成形，在其上方有一顆 Cernox 溫度計(薄膜溫度計)緊靠著，用來監測樣品在實驗過程中溫度變化，並且視其值為樣品周圍的環境溫度。樣品座上有 16 個針腳，使用康銅線與外界訊號連接，避免外界熱量透過導線傳遞到樣品座上；把樣品放置到樣品座上，是用少許 G.E. varnish 塗在樣品背面兩端，使其黏至在樣品座上，或許會影響到樣品與基座間的热傳導，但考慮到量測樣品本身主要是使用玻璃基板，且使用 G.E. varnish 也較為牢固。至於在樣品接線與針腳連接上，實驗上是使用 Wood's metal，熔點是  $77^{\circ}\text{C}$ ，相對於一般焊錫熔點低很多，主要是考慮到鉛線材質軟且容易受熱而斷裂。

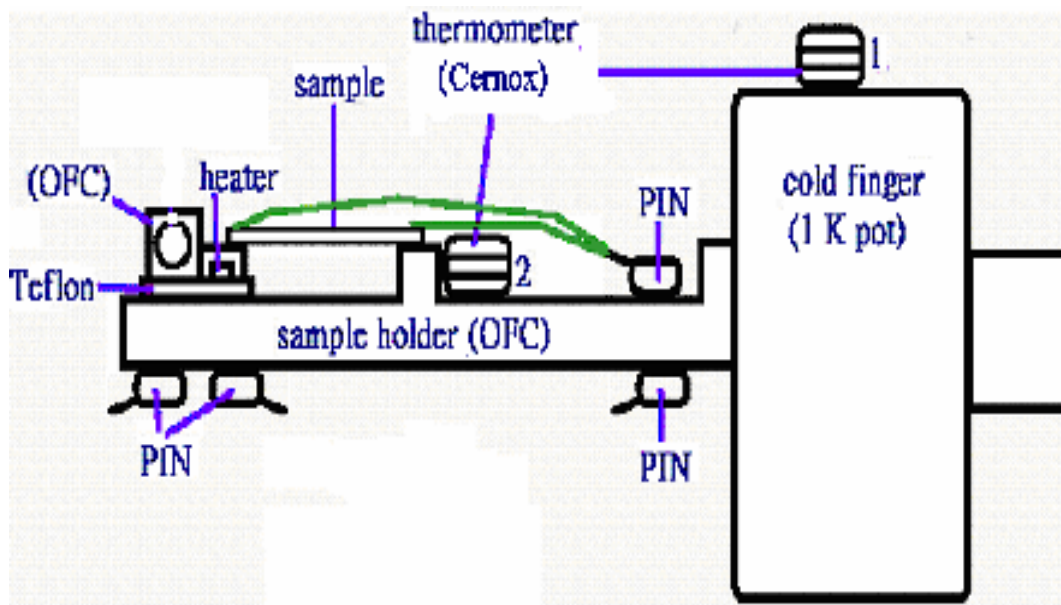


圖 3-7 樣品座側面圖

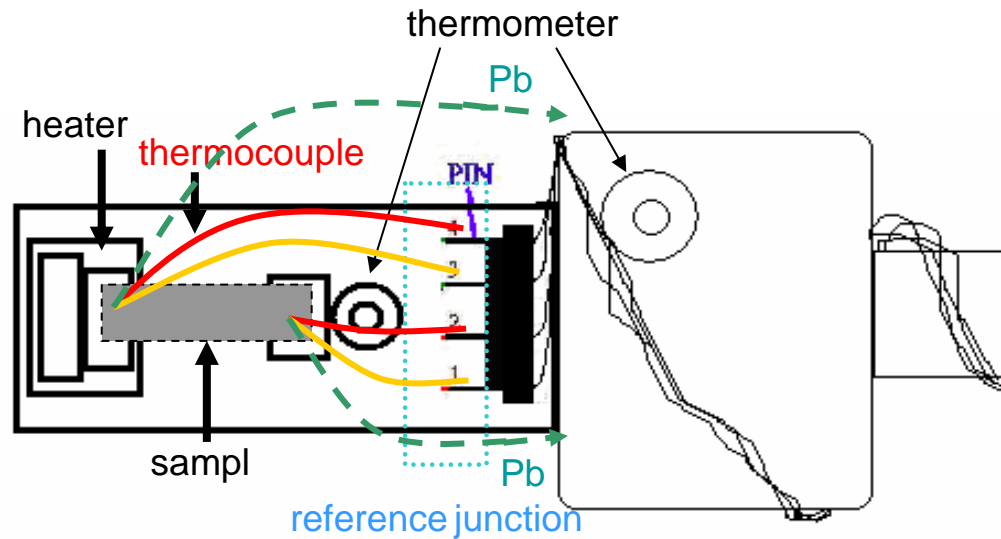


圖 3-8 樣品座正面圖

### 3-3-2 降溫原理與步驟

實驗中所使用的低溫儀(cryostat)可降溫到 1.5 K，在考量降溫效率及經濟效應之下，降溫過程可分成三個階段：

#### (1) 300 K → 77 K

將封真空後的 cryostat 插入到存裝液態氮的杜爾瓶中，cryostat 中殘存的氣體當作熱交換的媒介，冷卻整個 sample holder；若殘餘氣體過多，將會造成溫度下降過快且不平均。放到液態氮中降溫，主要是做放到液態氮前的預冷動作，液態氮價格貴且氣化潛熱比液態氮小 62 倍。

#### (2) 77 K → 4.2 K

在這階段，把 cryostat 放入液氮桶中，使用機械幫浦將氮氣抽入 cold finger 中，利用氮氣在低溫(4.2 K)與高溫(>4.2 K)差很多來帶走熱，4.2 K 的氮氣升溫到 300 K 可帶走 193KJ 的熱量，比液態氮氣化潛熱大 74 倍；在這區間，由於大部分的氣體都冷凝在腔壁上，所以無法使用熱傳導方式來降溫。

(3) 4.2 K → 1.5 K

利用減壓降溫的方式，降低液氦的沸點，進而達到降溫目的。機械幫浦不斷地抽氣，造成液氦表面壓力降低，沸點也降低，藉此方法來降溫。

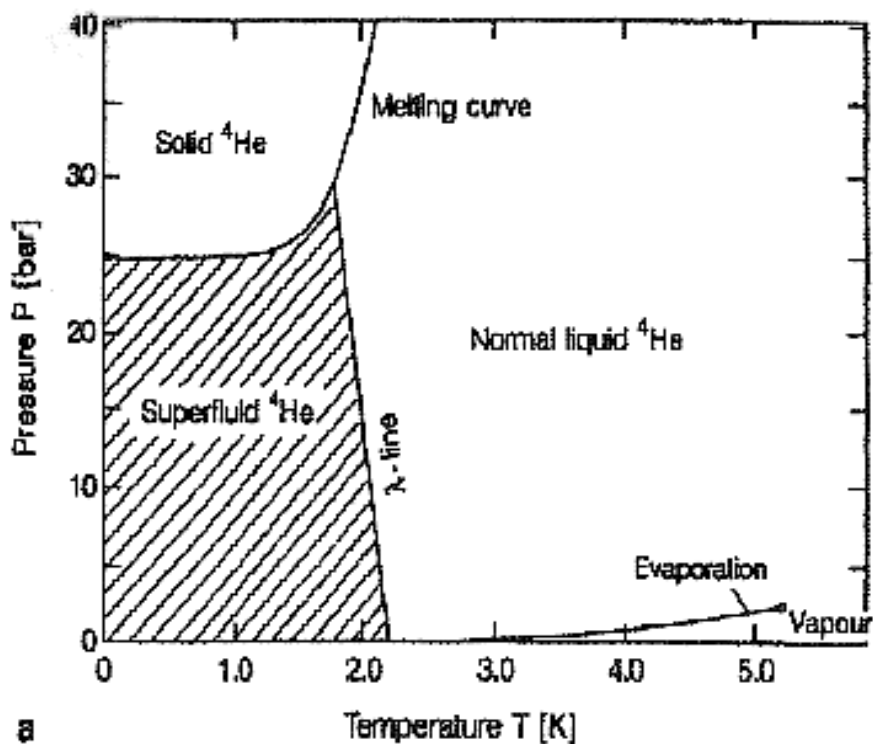


圖 3-9 液氦的相圖

了解原理之後，接下來說明實驗流程：

### (1) 測試管路

在把樣品放到樣品座並且測試之後，使用氦氣球或氦氣鋼瓶在 H 處通入氦氣，利用裝滿酒精的燒杯放在 C、D 處，若管路通順，則可看到氣泡冒出。

### (2) 抽真空並掛氦氣球

在銅製外殼與 B 處均勻塗上真空膠，把幫浦管路接上 G 處，小心地將銅製外殼置於 B 處，旋轉 1/4 圈使真空膠更為均勻，打開幫浦抽真空，一個半小時後真空度可到  $5 \times 10^{-3}$  torr，最後使用導熱膠帶，將 C 和 D 的管路緊貼在銅製外殼上；在抽真空的過程中，H 處要掛上氦氣球確保管路都充滿氦氣。

(3) 放入液氮桶

當確認為良好真空度之後，關閉 G 處，把 cryostate 放入液氮桶中，開始控溫量測。

(4) 放入液氮桶

溫度降到 90 K 左右，降溫速率變得相當緩慢，所以將 cryostate 放入液氮桶。放入之後，把 H 處的氦氣球換成抽氣幫浦來抽氦氣，而氦氣會從 C 與 D 處被抽到 A 處，然後再抽到回收管路中。

(5) 4.2 K 以下

降到 4.2 K 之後，將 E 處閥門關閉，只利用 C 處細管來抽氣。因為 D 處大管的管路連結到室溫處，所以藉由這個管路抽到 cold finger 的氦氣溫度會比較高；若是一開始在放入液氮桶就這麼做，則會因為細管抽氣速率較差，而降溫較慢。

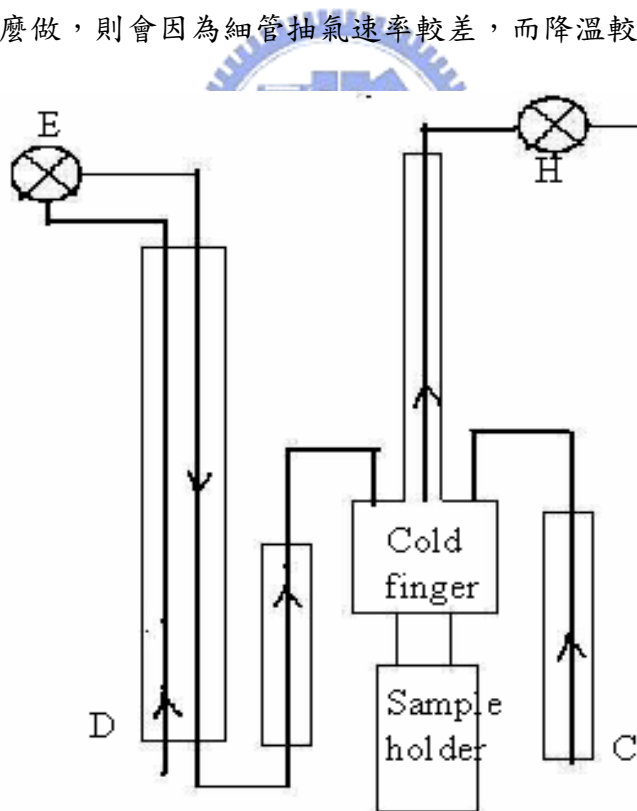


圖 3-10 He<sup>4</sup> 低溫系統液氮流線圖

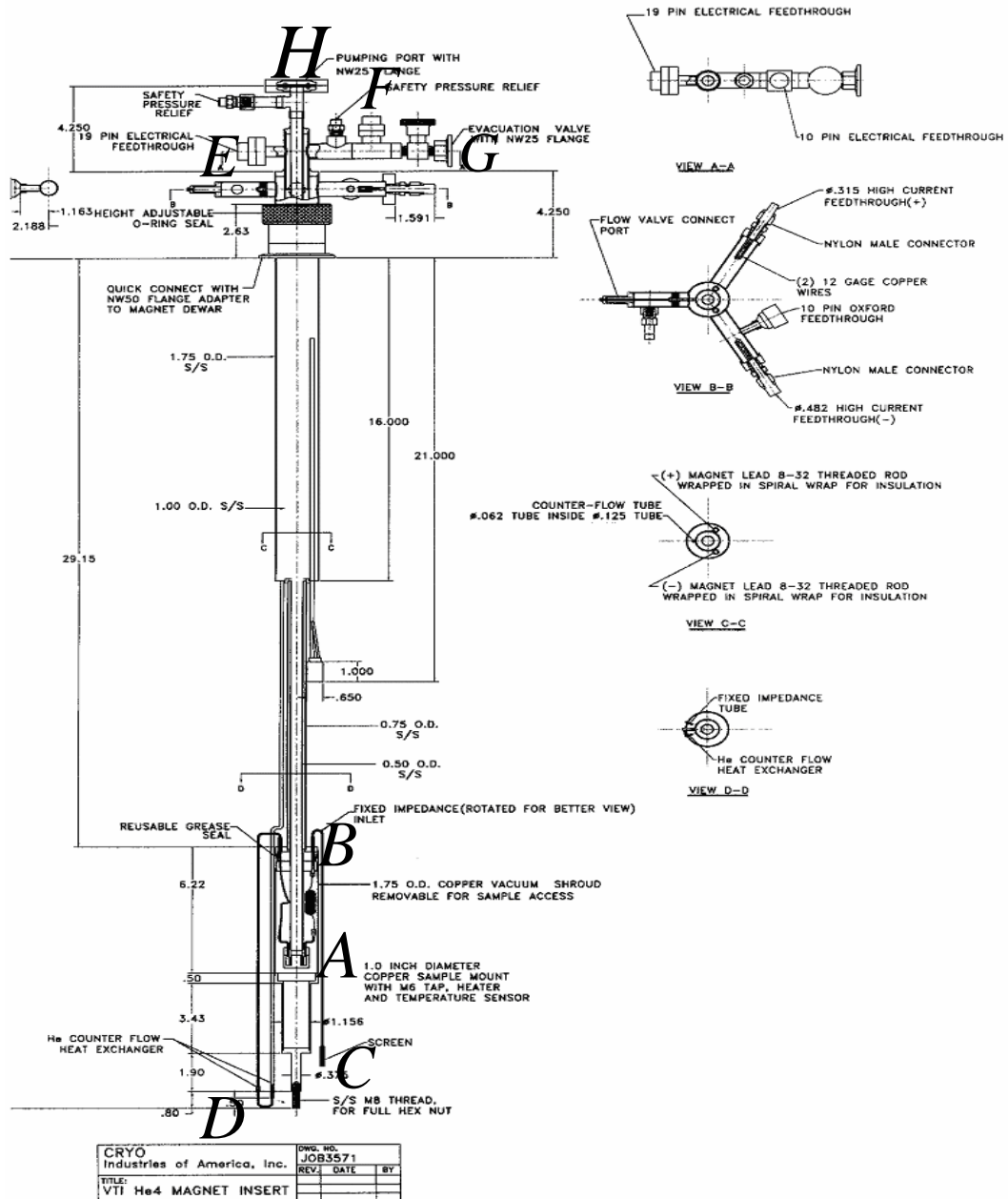


圖 3-11 Cryostat 結構示意圖

### 3-3-3 小訊號量測

在量測小訊號物理量變化，必須要注意到如何防止各種雜訊干擾，以獲得較高解析度的訊號。雜訊的種類可分為外界干擾，如電磁波干擾、振動，及內部電路干擾，如電源不穩、熱雜訊。本實驗主要量測樣品的電壓變化，小電壓量測是非常重要的。

#### (1) 電壓偏移

- i. 熱電勢：保持所有接點在同溫度，使用同一種材質接線，可減少熱電動勢產生。
- ii. 無線電頻率干擾及電磁干擾：可藉由金屬屏蔽及儀器接地來消除。

#### (2) 雜訊

- i. Johnson noise：在任何物質中，熱能會引起電荷的運動形成干擾。 $V = \sqrt{4kTRB}$ ， $V$  為雜訊電壓， $k$  為波茲曼常數， $R$  為電阻， $B$  是雜訊頻寬。
- ii. 磁場：磁場會造成電壓雜訊，可將量測用的訊號線用雙絞線連結來排除。
- iii. 接地迴路：如果儀器間接地點不同，會產生接地迴路，使得量測有誤差，而不穩定的接地點也會造成同樣的影響。另外，控制儀器的電腦皆先通過雜訊隔離器讀取訊號或控制儀器，避免電腦雜訊干擾讀值。

實驗所使用的是直流電壓源，所以在量測中必須把量測電錶的類比濾波器開啟，可以降低實驗上雜訊值。



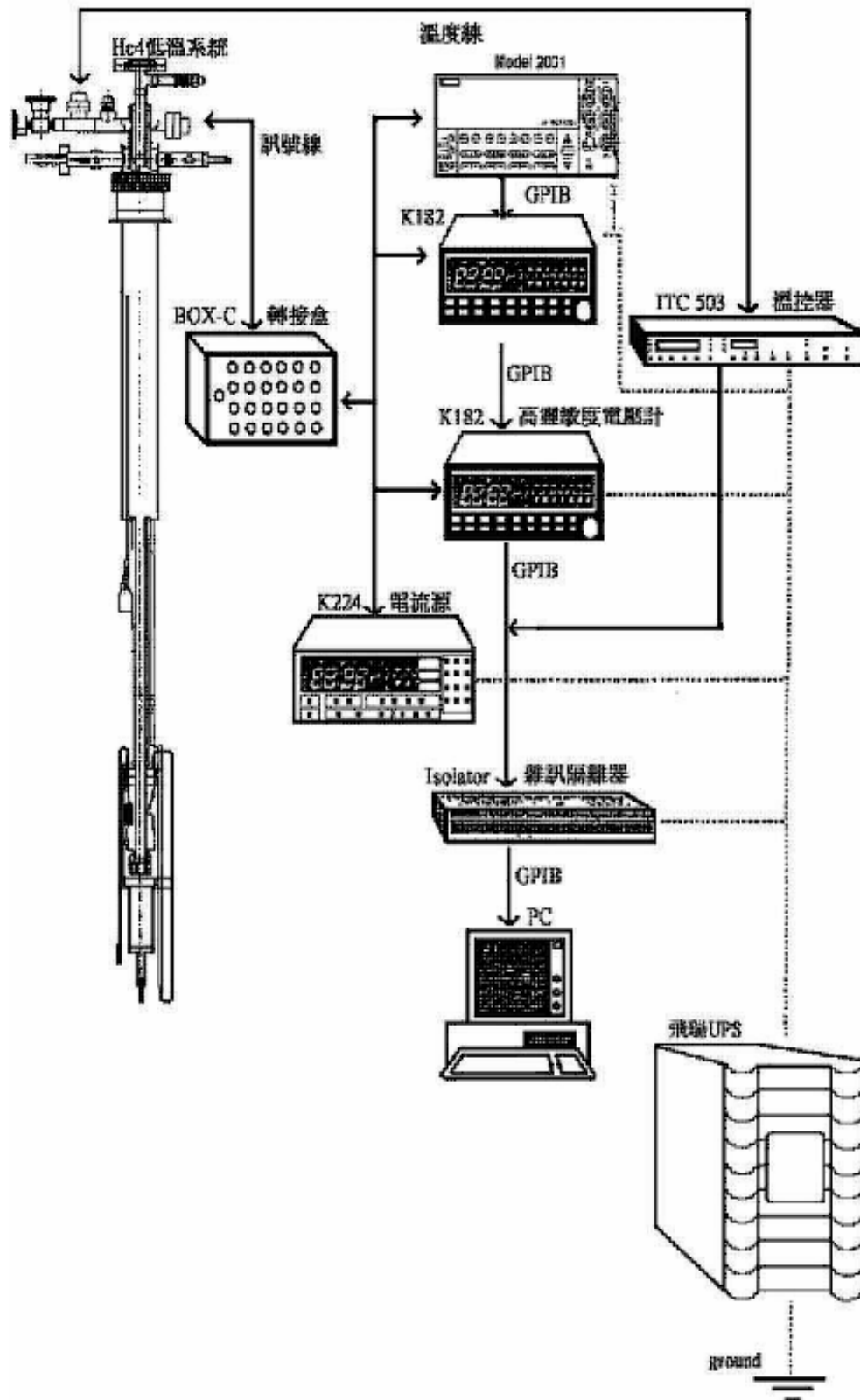


圖 3-12 小訊號量測系統

### 3-4 實驗操作流程

使用 ITC503 控制一系統的環境溫度

等待溫度平衡

開始量測樣品兩端的電位與兩組熱電偶的壓差

加電流通過 heater 提供樣品兩端有一穩定溫度梯度

等待熱平衡與三組電壓平衡

關電流，冷卻

等待熱平衡與三組電壓平衡

結束量測，控下個溫度

$$S_{sample} = S_{pb} + \frac{\Delta V_{sample}}{\Delta V_1 - \Delta V_2} \times S_{ab}$$

## 四、實驗結果與分析

本章節分成兩部份討論 ITO 與 ZnO 的實驗結果。在 ITO 樣品中，透過退火改變樣品結構上的無序程度之後，經由量測結果來討論退火樣品與未做熱處理樣品的差異；在 ZnO 樣品中，改變製程時的氧氣通量，樣品內氧缺陷多寡也因此受到影響，量測這一系列的樣品的熱電勢，嘗試去找出載子傳輸機制。

### 4-1 ITO 實驗結果與分析

根據我們所量測到的樣品電阻率和熱電勢對溫度的關係，來討論載子傳輸的機制。

#### 4-1-1 ITO 電阻量測結果

圖 4-1 是一系列 ITO 電阻率對溫度的關係圖，溫度範圍是從 300 K 到 0.25 K，是由實驗室學長林伯聰[11]所完成。我們從圖可看出在 150 K 以上，電阻率隨著溫度降低也跟著變小，行為與一般金屬導體的電阻率類似；而 150 K 以下，電阻率隨著溫度下降卻慢慢變大，在低溫區時，電阻率甚至比室溫時還高，同時我們也發覺，經過熱處理的兩個樣品 2\_3 及 5\_1，其電阻率在低溫區變化比另外三個未經過熱處理樣品還要明顯。

由於這些 ITO 樣品在高溫(150K~300K)時，電阻率與金屬類似，所以我們使用 Bloch-Grüneisen model[12]來與此段區間的實驗數據擬合，從下面兩張圖知道，在高溫區的實驗數據確實與 Bloch-Grüneisen model 十分吻合。在 Bloch-Grüneisen model 下電阻率與溫度關係式為：

$$\rho = \rho_r + \rho_{BG} \quad (4.1)$$

$$\rho_{BG} = \beta T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (4.2)$$

上式中  $\rho_r$  為殘餘電阻率， $\beta$  為一常數， $\theta_D$  為 Debye 溫度。

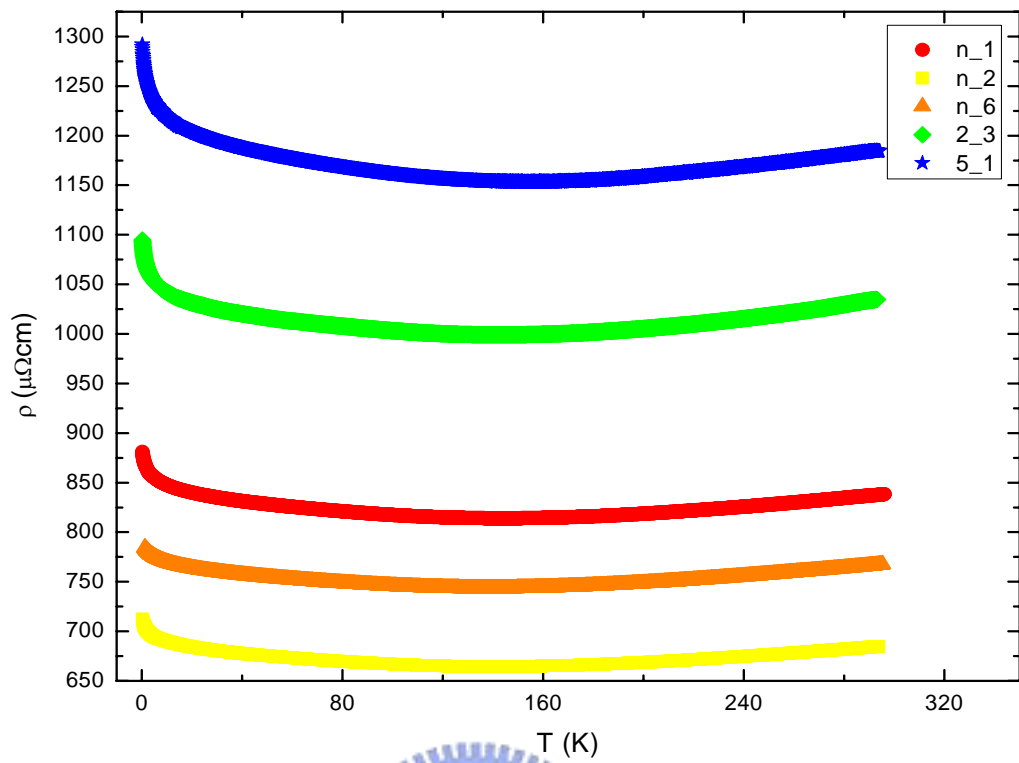


圖 4-1 ITO 樣品電阻率對溫度的關係圖

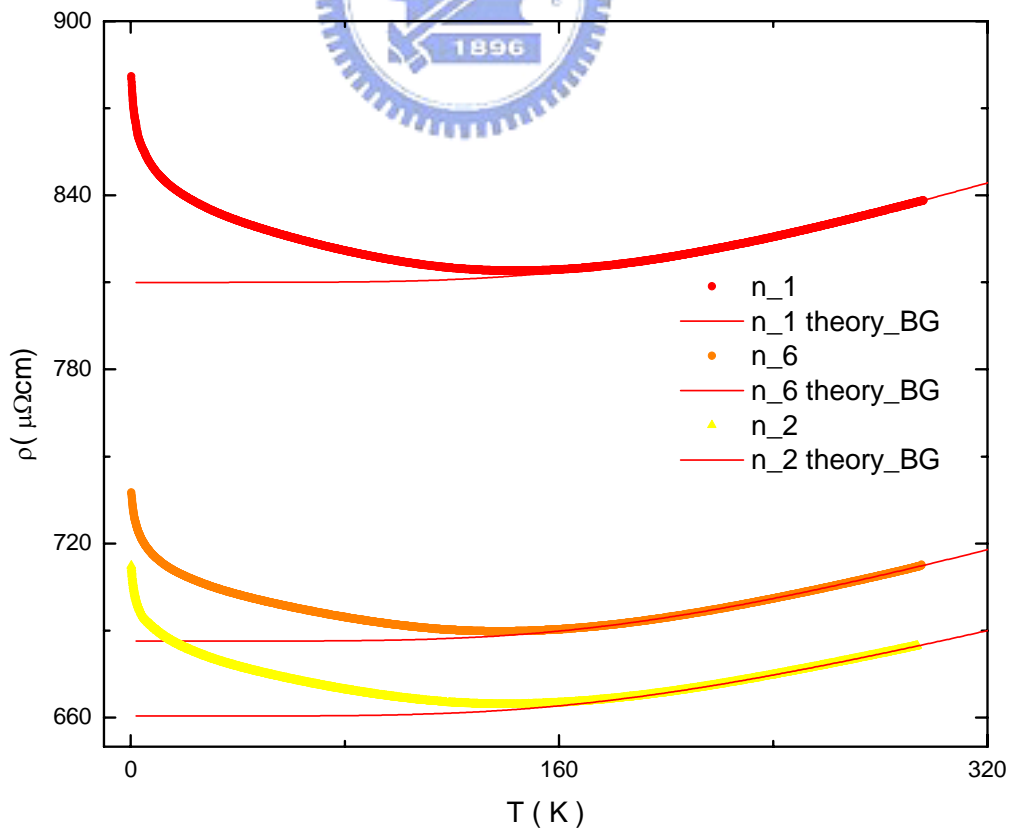


圖 4-2 樣品 n\_1、n\_2 和 n\_6 高溫區實驗數據與 Bloch-Grüneisen model 擬合

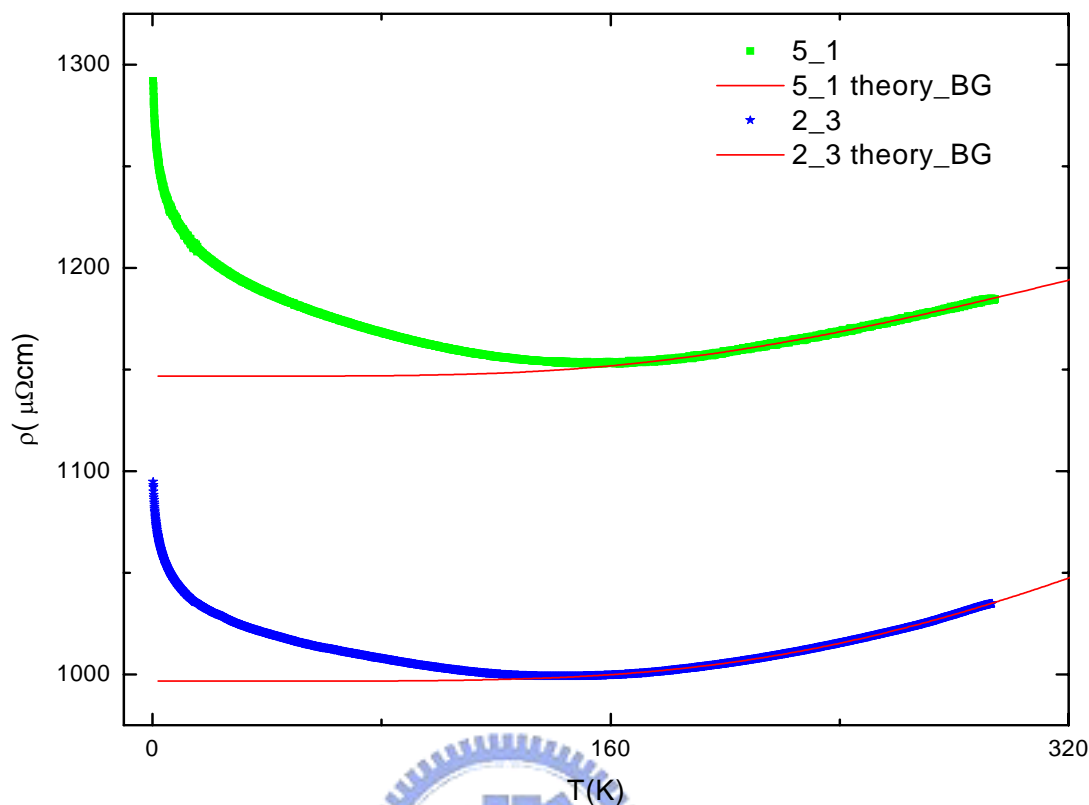


圖 4-3 樣品 2\_3 與 5\_1 高溫區實驗數據與 Bloch-Grüneisen model 擬合

表 4-1 擬合 Bloch-Grüneisen model 參數

Sample name	$\rho_r (\mu\Omega cm)$	$\beta (\mu\Omega cm / K)$	$\theta_D (K)$
n_1	809.98	0.95	1296.11
n_2	660.56	0.74	1205.85
n_6	686.35	0.84	1260.21
2_3	996.63	2.32	1736.98
5_1	1146.69	1.29	1283.29

由(4.1)(4.2)式來擬合高溫區數據，我們可以得到  $\rho_r$ 、 $\beta$  及  $\theta_D$  這些物理參數。

#### 4-1-2 ITO 熱電勢量測結果

由於熱電勢是反映電子傳輸性質的另一重要物理量，所以換個角度從熱電勢來分析這一批 ITO 樣品。圖 4-4 是 ITO 熱電勢對溫度的關係圖，溫度區間是由室溫到 40 K；樣品 n\_2 與 5\_1 則是量測到 10 K 左右。由圖 4-4 我們可以發現這些樣品的熱電勢是負值，這代表在 ITO 樣品中傳輸載子主要是電子，事實上 ITO 為氧化銦參雜錫，銦帶電

量為 3 價，錫為 4 價，是 n 型半導體，導電載子確實主要為電子；而且熱電勢與溫度為一次方線性關係，隨著溫度降低，熱電勢值也往零趨近，行為如同使用自由電子氣模型預測出的熱電勢一樣，在我們的實驗數據中，沒有觀察到聲子拖曳對熱電勢的影響，在其他的文獻中也發現到相同的現象[8]。但在 150 K 左右，並沒有發現熱電勢如電阻率一樣發生變化。

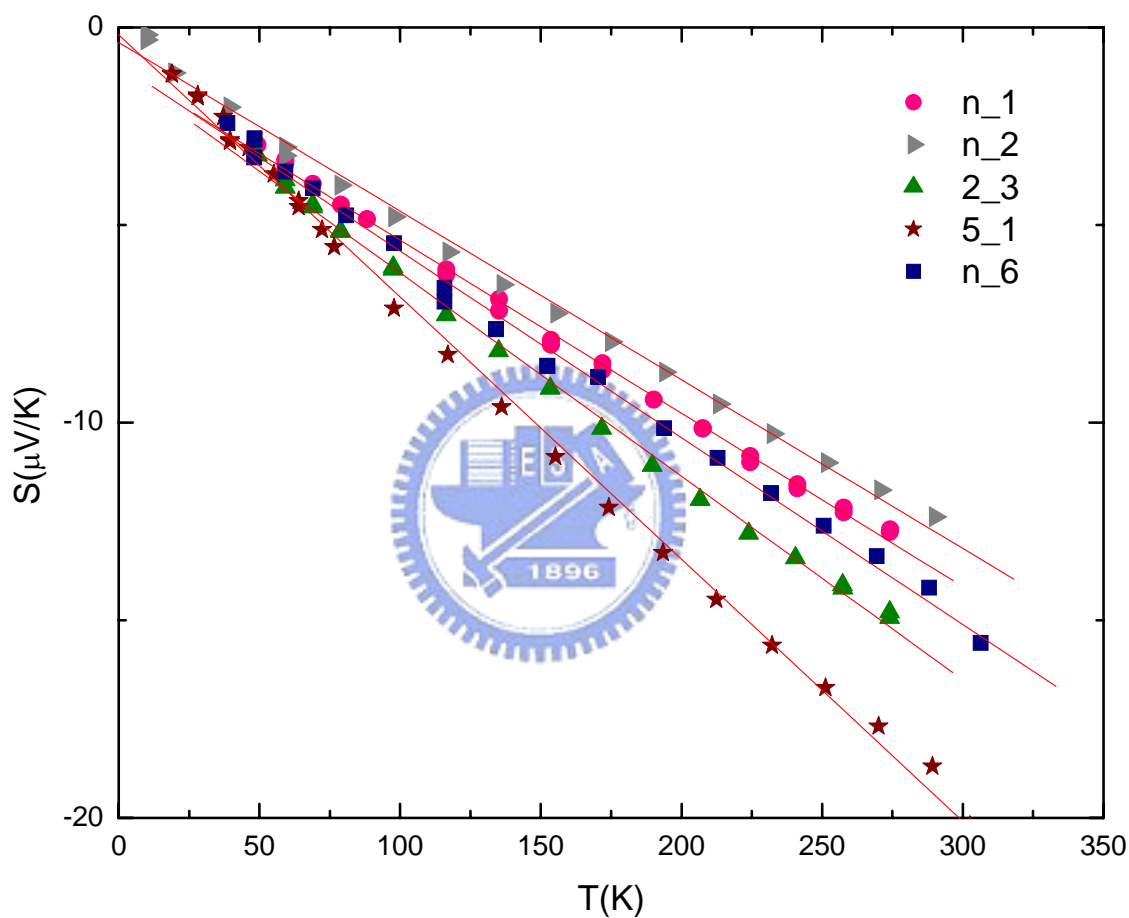


圖 4-4 ITO 熱電勢對溫度關係圖

### 4-1-3 ITO 實驗結果分析

根據表 4-1 中的  $\theta_D$  可知，我們熱電勢量測的區間是屬於  $T \ll \theta_D$ ，作熱電勢對溫度一次方的擬合得到的斜率，代入(2.27a)式中，可以得知樣品的  $E_F$  值，再由自由電子氣模型中，電子濃度對  $E_F$  關係式：

$$E_F = \frac{\eta^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (4.3)$$

得到樣品中的電子濃度  $n$ ，最後從歐姆定律  $\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau}$  的式子，我們獲得碰撞時間  $\tau$ ，換算出平均自由路徑  $l$ 。

$$l = v_F \tau \quad (4.4)$$

上式中， $v_F$  為費米速度， $v_F^3$  跟載子濃度成正比。

表 4-2 ITO 樣品資訊表

Sample name	$\rho_{300K} (\mu\Omega cm)$	$\frac{S}{T} \left( \frac{\mu V}{K^2} \right)$	$E_F (eV)$	$n \left( \frac{1}{m^3} \right)$	$\tau (s)$	$l (nm)$	$k_F l$
n_1	838.2	-0.044	0.56	$4.79 \times 10^{26}$	$3.54 \times 10^{-15}$	2.48	6
n_2	684.7	-0.043	0.57	$4.91 \times 10^{26}$	$4.23 \times 10^{-15}$	2.99	7.30
n_6	712.7	-0.047	0.52	$4.27 \times 10^{26}$	$4.67 \times 10^{-15}$	3.15	7.34
2_3	1034.7	-0.051	0.48	$3.80 \times 10^{26}$	$3.61 \times 10^{-15}$	2.34	5.24
5_1	1184.6	-0.066	0.37	$2.58 \times 10^{26}$	$4.65 \times 10^{-15}$	2.66	5.24

在文獻中[13]發現到，ITO 的能帶結構為拋物線的形狀，與自由電子氣模型所推導出的能帶圖類似，這能解釋實驗中量測出的熱電勢對溫度為何為線性關係。由上表可知，ITO 的載子濃度約小一般金屬 100 倍，而費米能量約小 10 倍，平均自由路徑小於樣品厚度，所以實驗中的 ITO 為三維樣品；比較 n\_2、2\_3 與 5\_1 的  $k_F l$  的值，來判斷是否樣品無序增加，確實經過退火的樣品  $k_F l$  變小，證明樣品變得較無序。在一般金屬中，若晶格排列較為無序，使得電阻率升高，主要是碰撞時間  $\tau$  改變，但載子濃度不變；而 ITO 雖然有類似金屬導體的特性，但實驗發現經過熱處理改變樣品無序程度， $\tau$  的大小與電阻率大小並沒有直接地關係，受影響最大，進而改變電阻率大小的是電子濃度，而且似乎退火溫度越高，電子濃度就越小。回過頭來討論這三個沒有經過熱處理的樣品：n\_1、n\_2 及 n\_6，比較電子濃度大小，三個樣品差不多都很接近，但 n\_1 樣品的  $k_F l$  值與  $\tau$  值明顯比較小，造成電阻率明顯比其他兩個樣品還要高；n\_2 與 n\_6 之間電阻率大小相當，電子濃度  $n$  與碰撞時間  $\tau$  也相當接近，所以沒辦法斷定是受到哪個物理量影響。

在 ITO 樣品中，若想要去判斷其傳輸機制主要是靠何種物理量所決定，似乎並不是那麼簡單。在本實驗中發現，退火增加了樣品的無序度，但卻沒有明顯地改變  $\tau$  值，反倒是減少了電子濃度；而在未做熱處理樣品裡，樣品彼此之間的無序程度差異，造成  $\tau$  的改變，影響了載子傳輸機制。

## 4-2 ZnO 實驗結果與分析

以實驗上所測量到的熱電勢來定性判斷 ZnO 的傳輸現象，在這個小節中，我們將因為熱電勢行為不同而分成兩部份個別討論。以下小節所出現的 ZnO 電阻率對溫度關係圖是由黃詠隆同學所量測。

### 4-2-1 氧通量小 ZnO

圖 4-5 是樣品編號 1~4 的熱電勢對溫度關係圖，量測區間為室溫到 10 K。從圖上可以知道，這四個樣品的熱電勢對溫度的關係在高溫區為線性關係，在低溫區開始往零趨近，收斂到零。這些樣品的熱電勢均為負值，這表示在樣品中傳輸的載子，主要為電子；而樣品的熱電勢絕對值大小，與樣品製造時的氧氣通量有關，氧氣通量越多，熱電勢絕對值越大，其中樣品 2 與樣品 3 熱電勢值幾乎一模一樣。



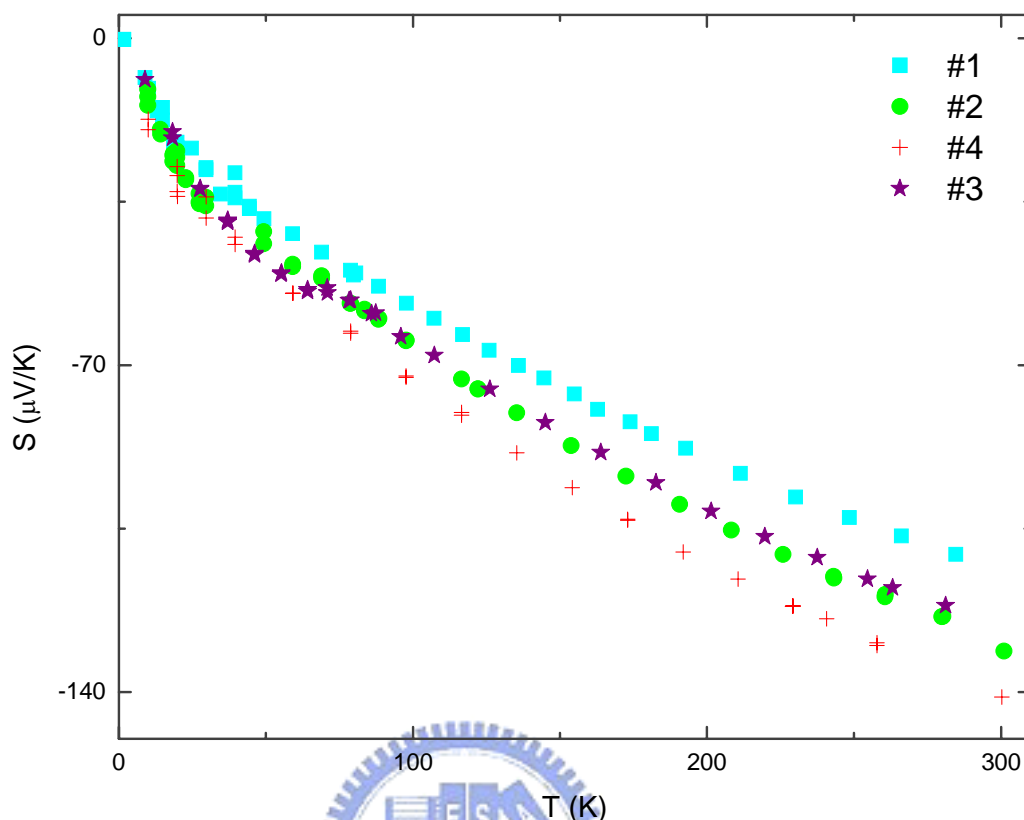


圖 4-5 樣品 1~4 熱電勢對溫度關係圖

#### 4-2-2 氧通量小 ZnO 實驗結果分析

樣品編號 1~4 的熱電勢在高溫區對溫度為線性相關，所以可以知道這些樣品在高溫區的熱電勢，主要貢獻為電子擴散項。對高溫區的熱電勢對溫度作一次方擬合，得到的斜率代入(2.27a)，就可粗略估算出各樣品的費米能量，其值大小與聲子在高溫所擁有的能量( $k_B T$ )差不多。從載子濃度來看，我們可以更確定氧氣通量的大小，造成樣品中的氧缺陷多寡，影響樣品中載子的濃度，因為對於 ZnO 材料而言，樣品中多一個氧空缺，相對來說，就像多參雜一個鋅原子可以提供兩價的電子。

在低溫區，熱電勢與溫度脫離線性關係往零收斂，且熱電勢的行為與 Mott variable-rang hopping 所推導出的熱電勢非常類似， $S \propto T^{1/2}$ 。電阻率越大的樣品，其開始脫離線性關係的溫度似乎就越高，我們推測對於電阻率大的樣品，其在溫度較高時，

傳導機制已經開始由導帶電子傳輸慢慢轉變成 hopping 傳輸，所以利用這個式子：

$$S = AT + BT^{1/2} \quad (4.5)$$

來擬合實驗數據，藉由係數 A、B 來驗證我們的假設。如果推測是對的，那我們可以預期在一系列樣品中，B 值應該會越來越大，因為電子以 hopping 方式傳輸越來越明顯。從表 4-3 的結果看來，擬合的結果確實和我們的推測一致，且在其它人的文獻中也有相同的現象[14]。

表 4-3 1~4 的樣品資訊表

樣品編號	$\rho_{300K} (\Omega cm)$	$\frac{S}{T} \left( \frac{\mu V}{K^2} \right)$	$E_F (eV)$	$n \left( \frac{\#}{m^3} \right)$	$A \left( \frac{\mu V}{K^2} \right)$	$B \left( \frac{\mu V}{K^{3/2}} \right)$
1	0.073	-0.29	0.084	$1.46 \times 10^{25}$	-0.15	-4.25
2	0.34	-0.32	0.076	$1.26 \times 10^{25}$	-0.13	-5.26
3	0.48	-0.31	0.079	$1.33 \times 10^{25}$	-0.11	-5.57
4	1.76	-0.37	0.066	$1.02 \times 10^{25}$	-0.12	-6.15

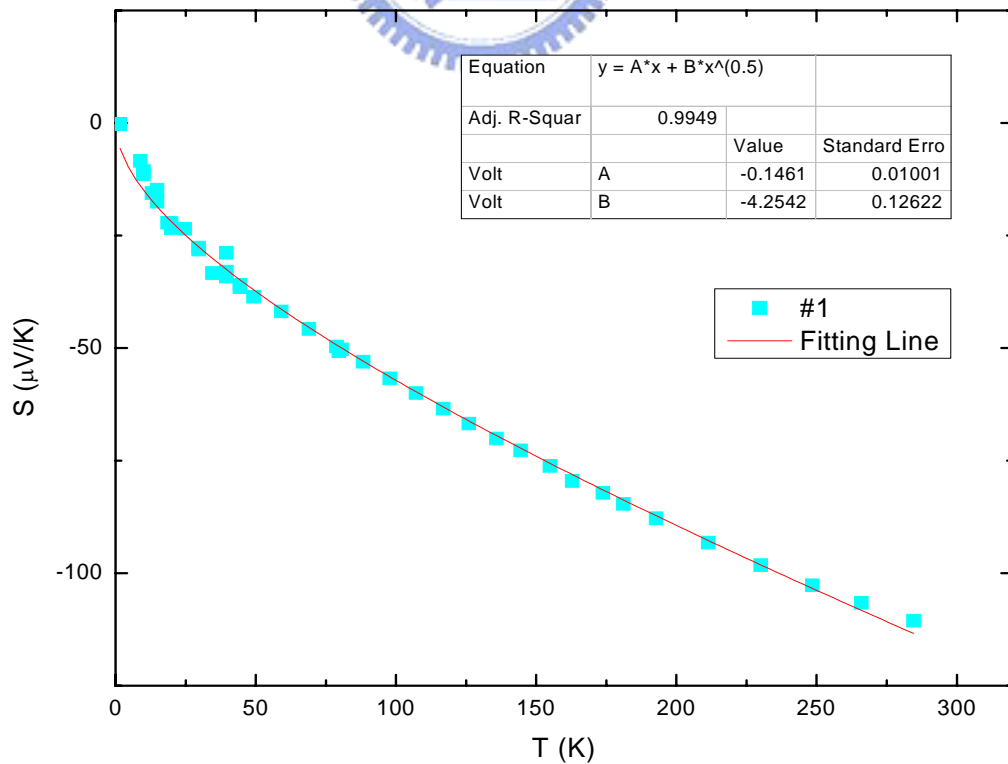


圖 4-6 樣品編號 1 實驗數據對(4.6)式的擬合

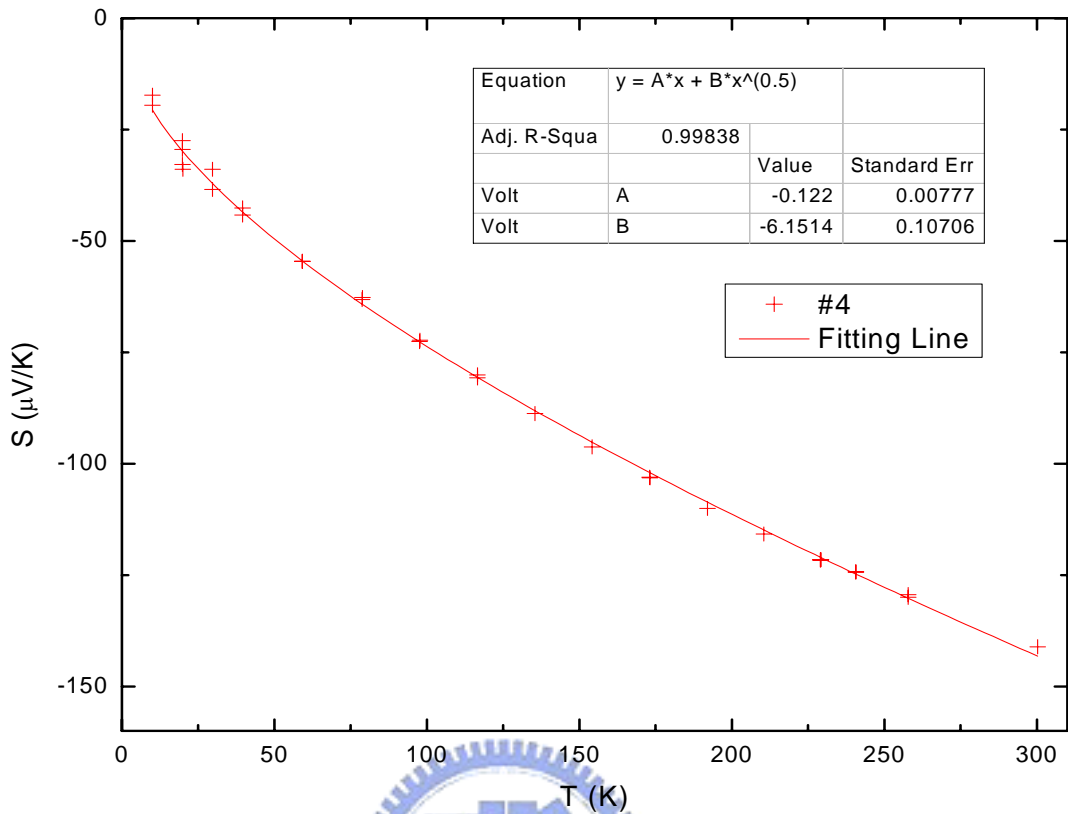


圖 4-7 樣品編號 4 實驗數據對(4.6)式的擬合

對於(4.5)中的係數 A、B 所對應到的物理量，目前並沒有找到相關熱電勢理論文獻去計算，所以也沒辦法從係數的變化，更明確去討論其值主要是受到哪些物理量所影響，只能從大小趨勢來判斷實驗假設是否合理。

若從電阻率對溫度圖來看，電阻率隨著溫度下降而上升，在低溫區上升更快速；而樣品 3 電阻率變化明顯比樣品 1 還要大。我們做  $\ln \rho$  對  $T^{-1/4}$  的關係圖，主要是想要看電阻率中是否有 Mott variable-range-hopping (VRH)，Mott VRH 對電阻率的關係為：

$$\ln \rho \propto \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (4.6)$$

上式中  $T_0$  為特徵溫度。

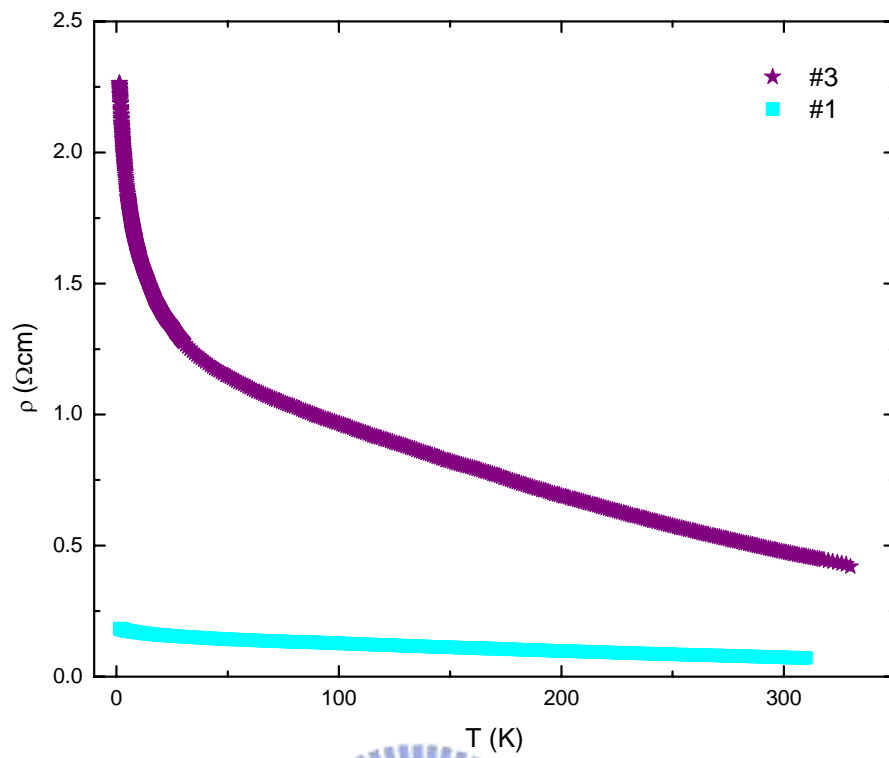


圖 4-8 樣品編號 1、3 電阻率對溫度關係圖

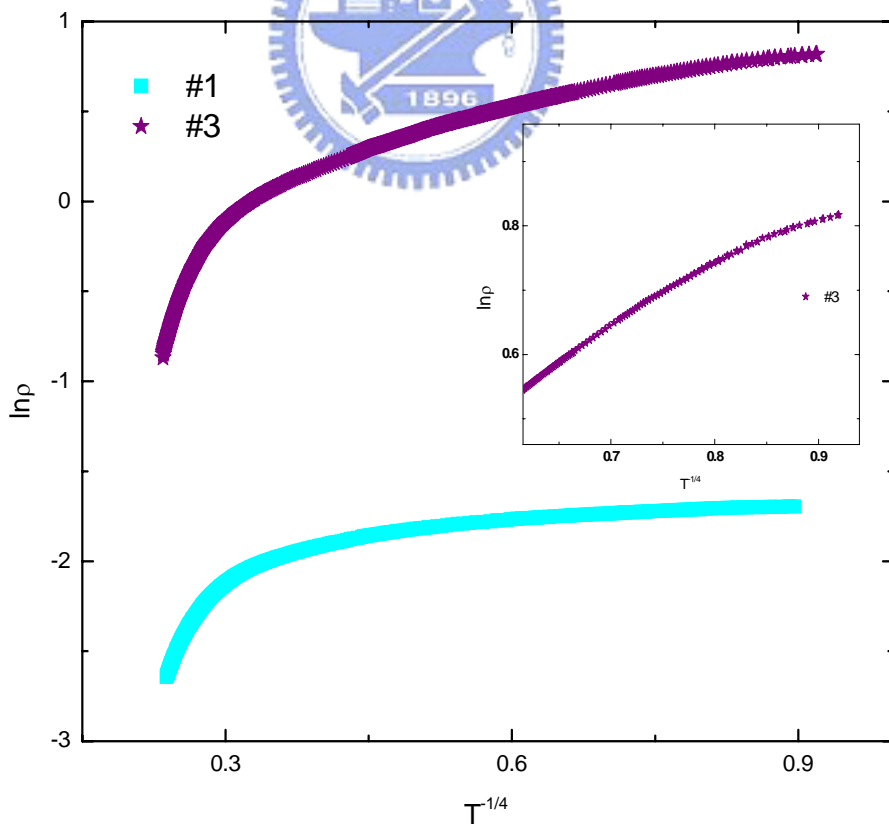


圖 4-9 樣品編號 1、3 實驗數據  $\ln \rho$  對  $T^{-1/4}$  的關係圖

圖 4-9 中，樣品編號 1、3 似乎看到  $\ln \rho$  對  $T^{-1/4}$  有線性關係，但我們放大低溫區的數據來看，發覺其實整條曲線是一直慢慢在變化，並非是一條直線，這個現象並沒有跟熱電勢所推測的結論有所違背。

從樣品編號 1~4 的熱電勢中，我們在低溫區看到曲線慢慢偏離線性往零收斂，因此推測載子的傳輸機制開始有 hopping 傳輸，但不是為最主要的傳輸機制，且在中  $\ln \rho$  對  $T^{-1/4}$  的關係圖，沒有看到兩者有線性關係，更直接證明在低溫區的傳輸機制，還不是由 Mott VRH 所主導。

### 4-2-3 氧通量大 ZnO

對於這兩片樣品：編號 5 和編號 6，從熱電勢對溫度關係圖來看，可以發現它們的曲線不若樣品編號 1~4 般的平滑，而是在某些區域有劇烈的變化。樣品編號 5，量測的區間為室溫到 10 K，從圖 4-10 來看，熱電勢在室溫為負值，隨著溫度下降開始向零靠近，在 100 K 左右，熱電勢值由負變成正，之後便快速上升；在 75 K 以下又快速下降，然後又在 30 K，突然上升，在 20K 之後下降，所以整個曲線有兩個峰值，分別在 70 K 與 20 K。

樣品編號 6，量測溫度範圍從室溫到 15 K，其熱電勢趨勢與樣品編號 5 類似，室溫值都是負的，然後溫度下降，熱電勢通過零往正值趨近，在 50 K 左右達到一個峰值，隨後又下降，在 20 K 又達到另一個峰值。

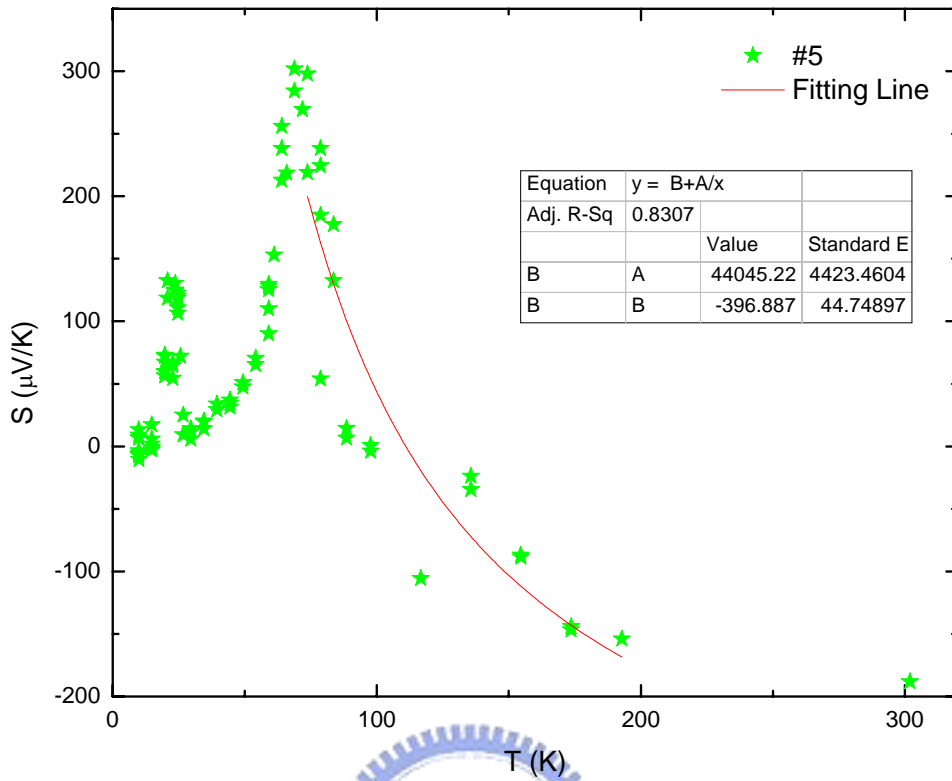


圖 4-10 樣品編號 5 熱電勢對溫度關係圖

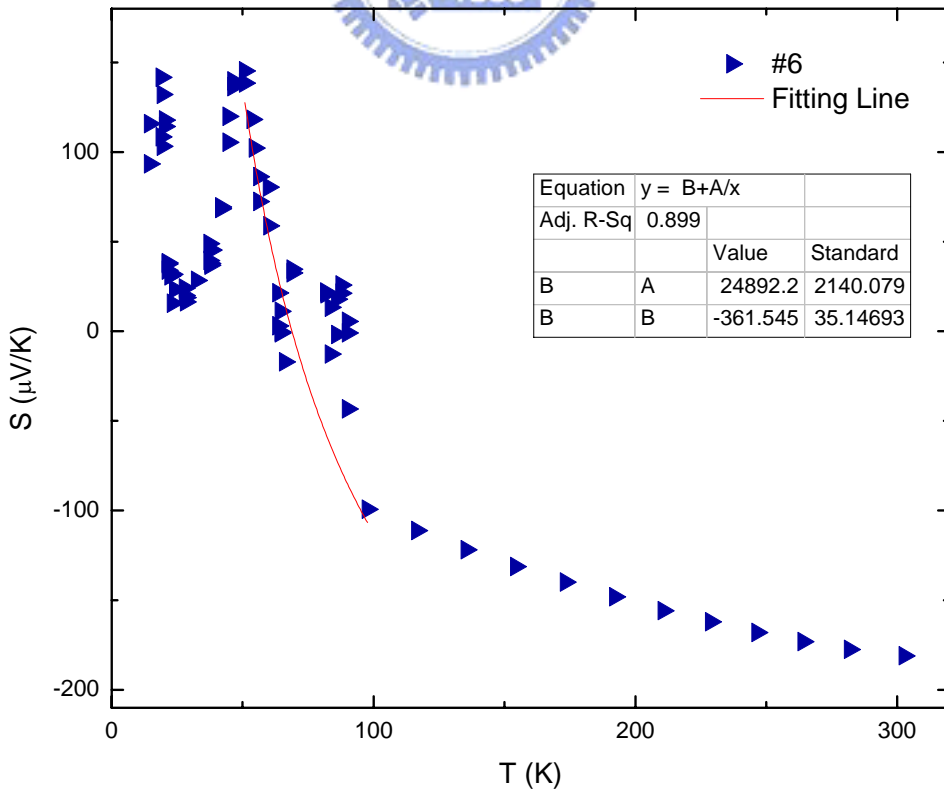


圖 4-11 樣品編號 6 熱電勢對溫度圖

#### 4-2-4 氧通量大 ZnO 實驗結果分析

由實驗數據可知，在樣品 5、6 傳輸的載子一樣是電子，因為他們室溫熱電勢值為負值，而這兩片樣品隨著溫度下降，熱電勢值皆由負變成正的，從(2.25)式來看，其值的改變並不是因為載子由電子改變成電洞，而是 thermoelectric parameter 的值產生變化。熱電勢在 100 K 左右開始隨著溫度下降而快速上升，與 nearest-neighbor hopping(NNH) 對熱電勢與溫度的關係式： $S \propto 1/T$  相像，在圖 4-10 與 4-11 分別有對特定區間做  $1/T$  的擬合，發覺數據吻合這個趨勢；若為跳躍傳輸形式，則熱電勢發生變號似乎也變得非常合理，當一端受熱，代表此時雜質能隙中空態較多，電子容易跳躍到熱端，與高溫區電子累積在冷端相反，因此會產生變號。到達一個峰值之後，熱電勢又開始隨溫度下而變小，與 Mott variable-range hopping(VRH)對熱電勢與溫度的關係式： $S \propto T^{1/2}$  相像，而且我們也找到相關文獻：S. A. Nemov *et al*[15]在  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$  參雜 In 材料中，發現與本實驗相同的現象。至於更低溫的地方所出現的峰值，我們推測可能是樣品中傳輸機制改變造成熱電勢有劇烈變化，在樣品 5，15 K~10 K 的實驗數據看來，熱電勢趨近一定值，與熱電勢在 Efros-Shklovskii(ES) VRH 下所推導的現象一樣： $S=\text{constant}$ ，這部分，我們並沒有在熱電勢相關文獻中看到類似的情形，主要是在這如此低的溫區，樣品電阻大所產生的雜訊，讓熱電勢量測不易。

黃詠隆同學在他論文中對這兩片樣品作了分析，他發現樣品 5、6 在  $\ln \rho$  對  $T^{-1/4}$  作圖時，分別在 90 K~26 K 和 90 K~28 K 有線性區域，這也證明了在這溫度區間中，電子的傳輸機制為 Mott VRH。

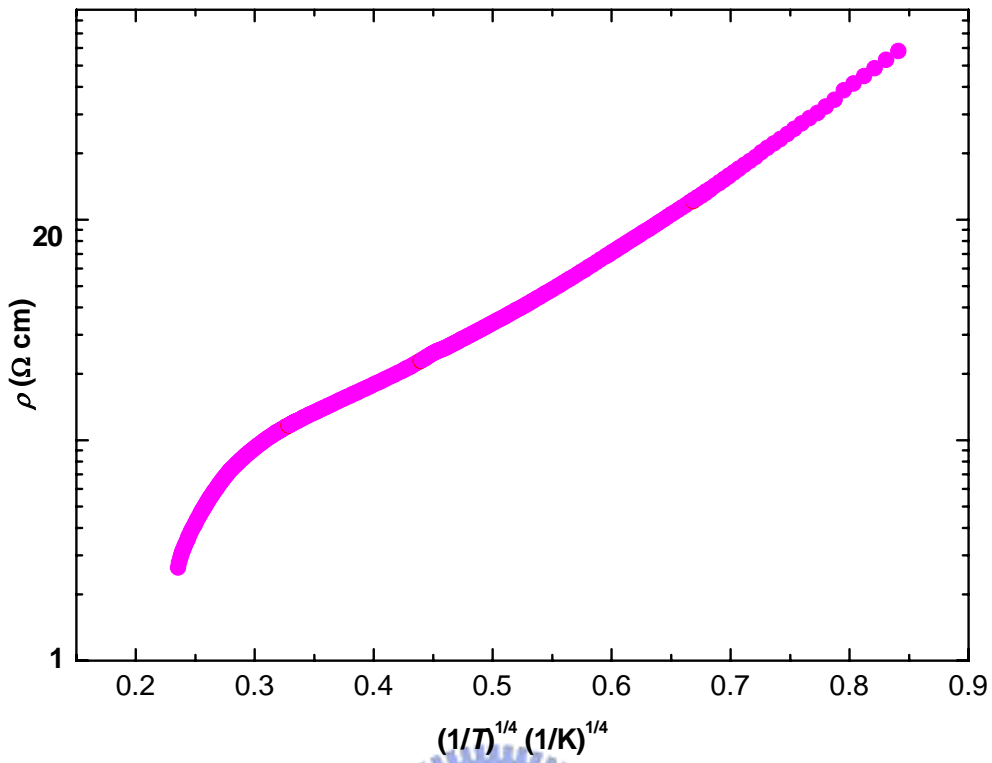


圖 4-12 樣品編號 5  $\ln \rho$  對溫度  $T^{-1/4}$  關係圖

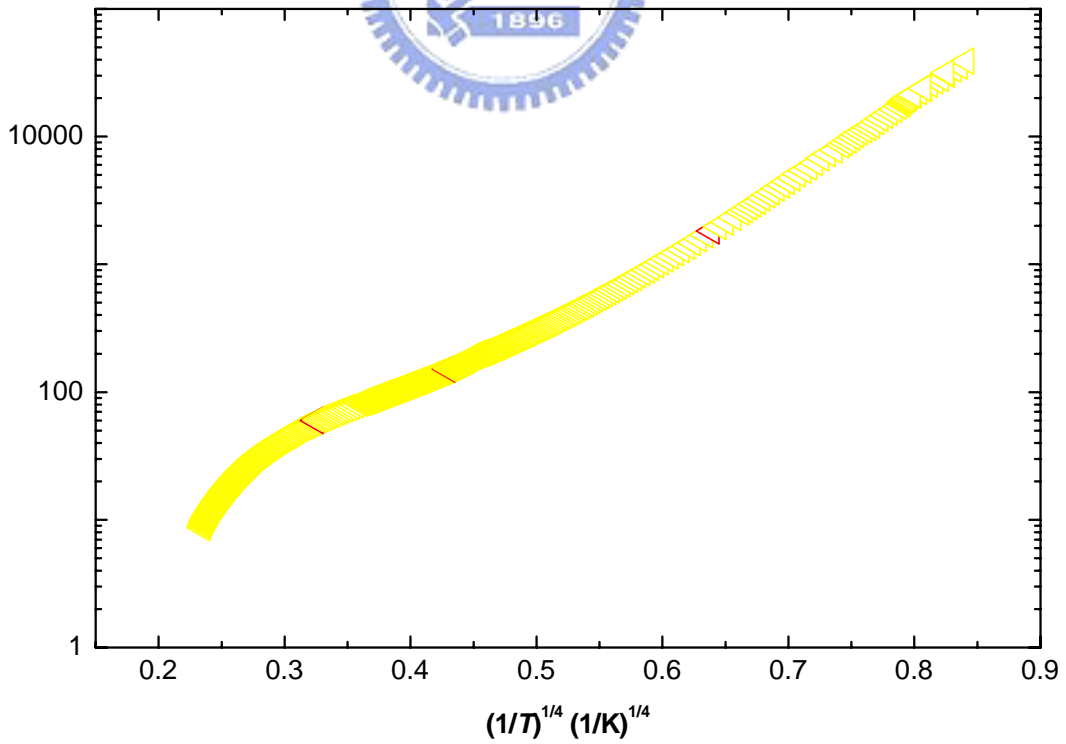


圖 4-13 樣品編號 6 電阻率  $\rho$  對溫度  $T^{-1/4}$  關係圖



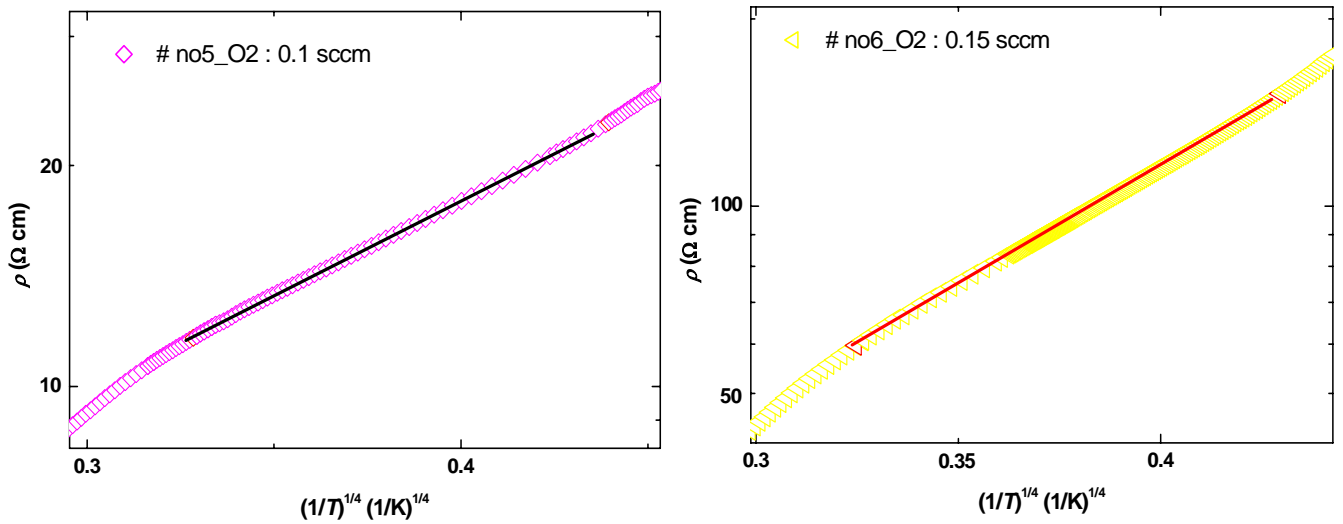


圖 4-14 樣品 5、6 線性區域圖

同時也發現在作電阻率  $\rho$  對溫度  $T^{-1/2}$  關係圖，樣品 5 在溫度 5 K 以下，似乎有線性關係；而樣品 6 則是在 6 K 以下有線性關係，驗證了 ES VRH 確實在這些溫度下存在。

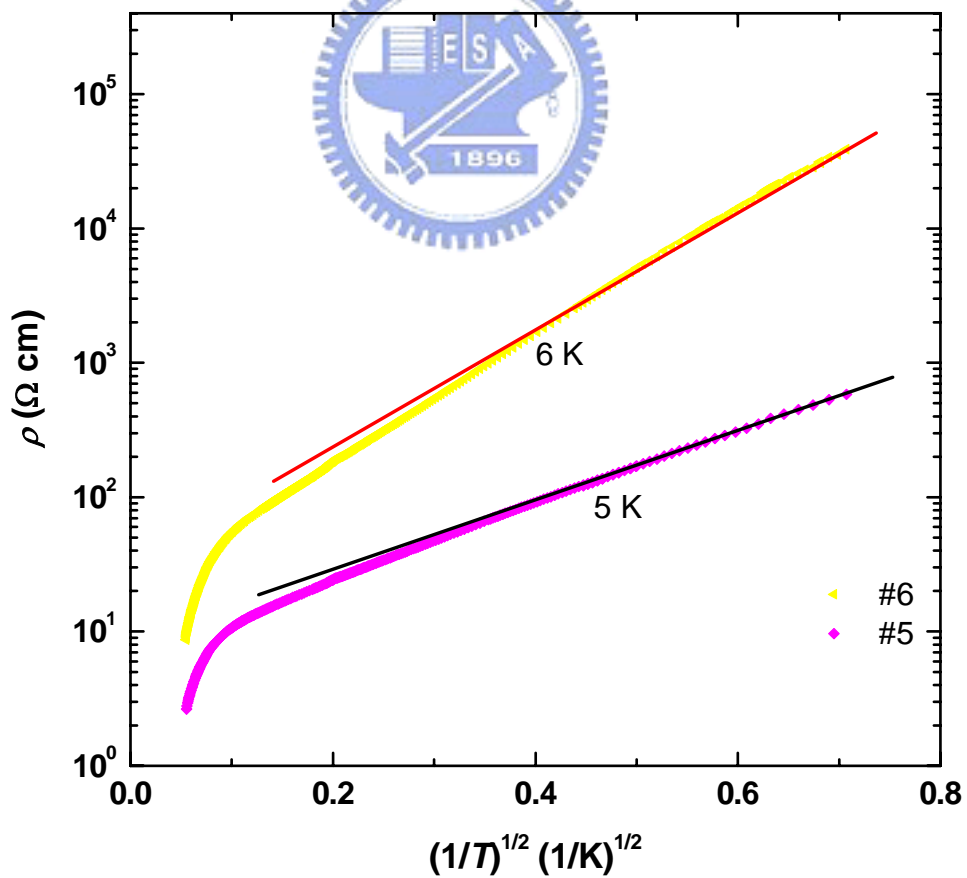


圖 4-15 樣品 5、6  $\ln \rho$  對  $T^{-1/2}$  的關係圖

至於在比較高溫的溫區，從電阻率中並沒有發現在熱電勢有觀察到 NNH 的現象，主要是因為 NNH 對電阻率的貢獻，與晶界對電阻率的貢獻形式一樣，且會互相影響，所以在這兩片樣品中並沒有很明顯的證據來證實。

比較熱電勢與電阻率反映出傳輸機制改變的溫度，是非常接近的，所以我們對熱電勢對溫度圖中所觀察到的峰值所作出的推論：傳輸機制轉變，變得更加有說服力。



## 五、結論

兩種不同的透明薄膜，從熱電勢實驗結果來看，發覺其傳輸機制有很大的差異。在 ITO 中，熱電勢與溫度的關係為線性關係，行為與自由電子氣模型推導出的熱電勢一致。比較經過熱處理樣品與一般樣品發現，實驗中的退火處理造成樣品更為無序，且大大影響樣品中的載子濃度；而在一般樣品中，彼此之間無序度的不同，使得碰撞時間改變，造成電阻率不同。

對 ZnO 而言，製程中氧氣通量的大小，造成樣品間氧缺陷的不同，大大地影響其傳輸機制。在氧通量較小的樣品中，熱電勢在高溫區為電子擴散所貢獻，與溫度為一次方關係，在低溫則脫離線性往零收斂，電阻率越大，脫離線性的溫度就越高；在低溫行為改變是由於電子傳輸機制從導帶電子傳輸，慢慢出現 hopping 的機制，電阻率越高，藉由 hopping 傳輸的比重就越大。另外那些氧通量大的樣品，因為低溫很難量測，所以只能定性分析。實驗觀察到樣品熱電勢對溫度圖中，出現兩個峰值，熱電勢值也從負跑到正，發生變號。從熱電勢的趨勢推測，傳輸機制轉變過程為：導帶電子傳輸→NNH→Mott VRH→ES VRH，比較電阻率所觀測出的結果，也發現相同的結果，發生的溫區也非常靠近，所以我們推測峰值的出現是因為發生傳輸機制變化。

## 參考文獻

- [1] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford, New York, 2001).
- [2] J. S. Dugdal, *The Electrical Properties of Metals and Alloys* (Edward Arnold, London, 1997).
- [3] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Orlando, 1976).
- [4] V. L. Bonch-Bruевич, I. P. Zvyagin, R. Keiper, A. G. Mironov, R. Enderlein, and B. Esser, *Electron Theory of Disordered Semiconductors* (Nauka, Moscow, 1981).
- [5] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979).
- [6] B. I. Shklovskii and A. L. Éfros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, New York, 1984).
- [7] O. E. Parfenov and F. A. Shklyaruk, *Semiconductors*, **41**, 9(2007).
- [8] Z. Q. Li and J. J. Lin, *J. Appl. Phys.* **96**, 5918(2004).
- [9] G. R. Caskey and D. J. Sellmyer, *The Review of Scientific Instruments*, **40**, 10(1969).
- [10] 國興編委會「低溫物理實驗的原理與方法」，黎明書局，民國七十七年
- [11] 林伯聰「二維氧化銦參雜錫之非彈性電子散射時間及量子干涉傳輸現象之研究」，交通大學，碩士論文，民國九十六年
- [12] B. L. Altshuler, *Zh. Eksp, Sov. Phys. JEPT*, **48**, 670(1987).
- [13] O. N. Mryasov and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **64**, 233111(2001)
- [14] A. B. Kaiser, *Phys. Rev. B*. **40**, 5(1989).
- [15] S. A. Nemov, V. É. Gasumyants, V. I. Proshin, Yu. V. Ravich, and D. A. Potapova, *Semiconductors*, **34**, 8(2000).