

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

粒狀結構鉬-二氧化錫厚膜之熱電勢研究



Thermoelectric powers in Mo/SnO₂ granular thick films

研究生：林佩蓉

指導教授：林志忠 教授

中華民國一百零一年七月

粒狀結構鉬-二氧化錫厚膜之熱電勢研究

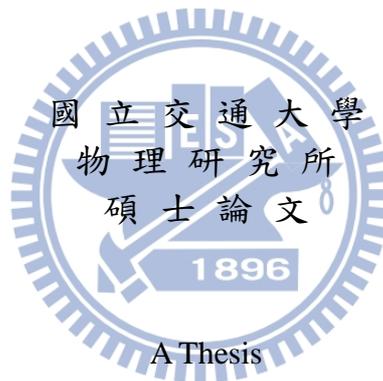
Thermoelectric powers in Mo/SnO₂ granular thick films

研究生：林佩蓉

Student : Pei-Jung Lin

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin



A Thesis
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 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

粒狀結構鉬-二氧化錫厚膜之熱電勢研究

學生：林佩蓉

指導教授：林志忠 教授

國立交通大學物理所碩士班

摘 要

金屬-絕緣體複合物系統 (M_xI_{1-x} , M 是金屬、I 是絕緣體, 而 x 是金屬體積比) 的物理性質是一直倍感興趣的課題。其中熱電勢是一種可觀察出物質的傳輸性質重要的物理量, 此外, 熱電勢和物質的傳輸性質有重要的關連性。我們測量了一系列不同鉬金屬比例 $Mo_x(SnO_2)_{1-x}$ 厚膜的熱電勢, 樣品使用濺鍍方法製備於天津大學李志青教授實驗室, 其膜厚介於 200-400nm, 本實驗利用 4He 低溫量測系統量測 300K 至 5K 之熱電勢。

本實驗使用熱電勢在金屬中行為預測模型擬合量測結果, 發現樣品 $x=1-0.637$ 載子濃度隨著 x 減少而減少。亦將載子濃度與李志青教授實驗室測量之霍爾系數換算得到的載子濃度作比較。而樣品 $x=0.286$ 、 0.263 與 0.252 熱電勢在低溫時有急劇減少的現象, 根據此行為趨勢, 我們判斷傳輸機制為 nearest-neighbor hopping (NNH), 著手進行擬合, 發現實驗數據與擬合曲線並非完全吻合。

1991 年 Bergman 和 Levy 提出良導體與不良導體複合物, 在臨界體積比 x_c 附近熱電勢的變化, 與不同的熱導率比值 (γ_I/γ_M) 與電導率比值 (σ_I/σ_M) 組合有關。當 $\sigma_I/\sigma_M \ll \gamma_I/\gamma_M$ 時, 熱電勢對 $x-x_c$ 的行為符合此式子, $S \propto (x-x_c)^{-1}$ 。而本實驗利用此式擬合, 得到樣品臨界體積比 $x_c[S]=0.286$; 而李志青教授實驗室也對電阻率的量測結果作擬合, 得到臨界體積比 (percolation threshold) $x_c[\rho]=0.32$ 。 $x_c[S] < x_c[\rho]$ 的原因推測可能是由於熱電勢對於摻入少量絕緣體的樣品較不敏感所致。

Thermoelectric powers in Mo/SnO₂ granular thick films

Student: Pei-Jung Lin

Advisor: Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The physical properties of metal-insulator composites (M_xI_{1-x} where M=metal, I=insulator, and x is the metal volume fraction) systems have attracted much interest in the past several decades. Thermoelectric power is one kind of physical properties has correlation with transport properties of materials. We have measured thermoelectric power, of a series of $Mo_x(SnO_2)_{1-x}$ thick films with different Mo volume x fraction ranging from 0.252 to 1. The granular thick films were fabricated by co-sputtering method from Tianjin University professor Z. Q. Li's lab. The thicknesses of films were between 200 to 400nm. In our measurement, thermoelectric power was measured from 300K to 5K by the ⁴He measuring system.

We found that the magnitude of carrier concentration decreased when x was reduced from 1 to 0.637 by the fitting equation $S = AT + BT^3$, which was the prediction of thermoelectric power in metals. The samples x=0.286, 0.263 and 0.252, which absolute value of thermoelectric power increase sharply at low temperature. According to the tendency of thermoelectric power, we supposed the transport mechanism were nearest-neighbor hopping. But after we fitted the data line, we observed that the fitting line did not coincide with the data line.

The percolation behavior of thermoelectric power was proposed by David J Bergman and Ohad Levy in 1991. Both of them claimed that thermoelectric power of metal-insulator composites near the percolation threshold x_c should depend on different electrical conductivity σ and thermal conductivity γ ratios of two materials. When $\sigma_I/\sigma_M \ll \gamma_I/\gamma_M$, $S \propto (x - x_c)^{-1}$, by using this equation, our fitting result of samples x=0.286-0.252, the percolation threshold $x_c[S]$ was 0.286. In addition, $x_c[\rho]$ calculated from professor Z. Q. Li's lab was 0.32 ± 0.01 . About the reason $x_c[S] < x_c[\rho]$, we conjectured that thermoelectric power is insensitive to the small volume fraction of insulating inclusions.

誌 謝

感謝林志忠老師兩年半來的嚴謹指導，讓我有機會能夠進入低溫物理電性量測的領域，並提供了優良的研究設備和研究環境，才有這本論文的誕生。感謝李志青老師遠從天津大學帶來珍貴的樣品，以及一年多的量測期間書信往返指導我實驗方向。感謝口試委員林俊源老師和吳至原老師，在口試的時候提供了寶貴的建議，使得論文更加完整。

感謝實驗室的邱劭斌學長、林永翰學長、葉勝玄學長、賴祐仁學長、武卿亞學長 (Tra)、李瑞康學長和蔡林宗學長，用心教導實驗儀器的正確操作方式才能讓我獨立完成一個完整的量測。感謝這兩年半研究的路途上，有游凱復、楊秉諭、陳朝俊、黃宗熙、徐唯哲和喻祖祥你們的陪伴，祝你們未來一切順心。感謝黃廉育、許惟明、藍英庭和姜智軒學弟們，最近搬家（實驗室）很辛苦，實驗室未來一年就靠你們了！

感謝親愛的爸爸、媽媽和妹妹，有你們的支持（不管是心靈上或金錢上），我才能心無旁騖的留在新竹作研究。最後感謝 berg，一切盡在不言中。



目 錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
符號說明	ix
一、	
緒論	1
1-1 熱電效應的簡介	1
1-2 研究動機與方向	1
1-3 基本理論	3
2-1 熱電效應	3
2-1-1 Seebeck effect	3
2-1-2 Peltier effect	4
2-1-3 Thomson effect	5
2-1-4 Thomson relation	6
2-1-5 巨觀傳輸係數	9
2-2 熱電效应在金屬中的行為	10
2-2-1 電子擴散項	10
2-2-2 聲子拖曳項	12
2-3 熱電勢在傳輸跳躍下的修正	14
2-4 展透理論	17
二、	
實驗方法與原理	20
3-1 樣品來源與製作	20
3-2 量測系統設計架構	21
3-2-1 熱電勢的量測概念	21
3-2-2 熱電偶的應用與溫差換算	21
3-2-3 熱電勢計算	25
3-2-4 量測步驟	26
3-3 低溫量測系統	27
3-3-1 樣品座的設計	27
3-3-2 降溫原理與步驟	28
3-3-3 溫度計的選擇與溫控系統	33
3-3-4 小訊號量測與雜訊來源	35

四、	實驗結果與分析·····	38
4-1	樣品資訊·····	38
4-2	熱電勢量測結果·····	39
4-2-1	$\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品 $x=1$ 至 $x=0.297$ 熱電勢量測結果分析·····	40
4-2-2	$\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 熱電勢量測結果分析·····	45
4-3	電阻率量測結果·····	47
4-4-1	熱電勢的展透行為·····	60
4-4-2	電阻率的展透行為·····	64
五、	結論·····	67
參考文獻	·····	68



表 目 錄

		頁次
表 2-1	兩相迴路與熱電迴路物理量類比·····	8
表 3-1	type E thermocouple 電壓—溫度對應圖·····	23
表 4-1	$\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品資訊·····	38
表 4-2	$\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品擬合計算結果 (fitting range: full range) ·····	42
表 4-3	$\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品擬合計算結果 (fitting range: 70K-5K) ·····	43
表 4-4	透過霍爾係數計算 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品之載子濃度·····	45
表 4-5	樣品 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 由 (4.6) 式的擬合結果·····	53
表 4-6	侷域化長度、平均跳躍距離與平均跳躍能量計算結果·····	53
表 4-7	樣品 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 由 (4.11) 式的擬合結果·····	56
表 4-8	能態密度、平均跳躍距離與平均跳躍能量計算結果·····	57
表 4-9	T_{cross} 與 Δ_{CG} 計算結果·····	57
表 4-10	NNH 擬合結果·····	58
表 4-11	熱電勢展透行為擬合得到之參數·····	63
表 4-12	電阻率展透行為擬合得到之參數·····	65



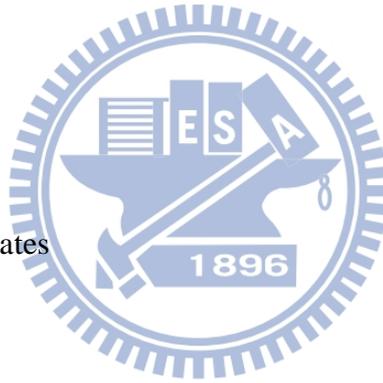
圖 目 錄

		頁次
圖 2-1	Seebeck effect 實驗裝置圖	3
圖 2-2	Seebeck effect 簡易示意圖	4
圖 2-3	Peltier effect 簡易示意圖	5
圖 2-4	熱力學機制示意圖	6
圖 2-5	兩相迴路與熱電迴路	8
圖 2-6	具有溫度梯度導體示意圖	13
圖 2-7	金屬熱電勢與溫度關係圖	14
圖 2-8(a)	Mott VRH 示意圖	15
圖 2-8(b)	ES VRH 示意圖	15
圖 2-9	二維展透模型示意圖	17
圖 2-10(a)	導體紙照片	18
圖 2-10(b)	電導率量測結果	18
圖 2-11	文獻[21]實驗裝置圖	18
圖 3-1	$\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品電阻率對 x 變化圖	20
圖 3-2	熱電偶工作原理示意圖	21
圖 3-3	熱電勢量測熱電偶接線示意圖	22
圖 3-4	type E 熱電偶電壓-溫度關係圖 (參考溫度 0°C)	24
圖 3-5	type E 熱電偶 $S_{ab}(T)$ - 溫度關係圖, 其中 $S_{ab}(T) = dV/dT$	24
圖 3-6	熱電勢量測樣品接線示意圖	25
圖 3-7	量測結果, 電壓 (ΔV_{hot} , ΔV_{cold} 與 ΔV) 對數據點作圖	26
圖 3-8	樣品座正面及背面示意圖	28
圖 3-9	^4He 相圖	29
圖 3-10	cryostat 結構圖	31
圖 3-11	cryostat 下端放大結構圖	32
圖 3-12	cryostat 氦氣流線簡易示意圖	32
圖 3-13	不同形狀的 Cernox 溫度計	33
圖 3-14	Cernox 溫度計電阻及靈敏度對溫度圖	34
圖 3-15	Proportional controller operation	35
圖 3-16	小訊號量測系統	37
圖 4-1	樣品 $x=1$ 至 $x=0.297$ 熱電勢對溫度關係圖	39
圖 4-2	樣品 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 熱電勢對溫度關係圖	40
圖 4-3	樣品 $x=1$ 至 $x=0.637$ 熱電勢擬合結果	41
圖 4-4	樣品 $x=0.545$ 至 $x=0.297$ 熱電勢擬合結果	41
圖 4-5	樣品 $x=1$ 至 $x=0.545$, 擬合溫度範圍 70k-5K	43
圖 4-6	一系列 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品分別在 2K 及 50K 對應之霍爾係數	44

圖 4-7	x=0.286 樣品熱電勢對溫度擬合結果	46
圖 4-8	x=0.263 樣品熱電勢對溫度擬合結果	46
圖 4-9	x=0.252 樣品熱電勢對溫度擬合結果	47
圖 4-10	x=0.263 樣品電阻對溫度變化圖	48
圖 4-11	x=0.252 樣品電阻對溫度變化圖	48
圖 4-12	x=0.286 至 x=0.252 樣品電阻率對溫度圖	49
圖 4-13	x=0.286 至 x=0.252 樣品電導對 T^{-1} 圖	49
圖 4-14	x=0.286 至 x=0.252 樣品電導對 $T^{-1/2}$ 圖	50
圖 4-15	x=0.286 至 x=0.252 樣品電導對 $T^{-1/4}$ 圖	50
圖 4-16	樣品 x=0.286 經由 (4.6) 式的擬合結果	51
圖 4-17	樣品 x=0.263 經由 (4.6) 式的擬合結果	52
圖 4-18	樣品 x=0.252 經由 (4.6) 式的擬合結果	52
圖 4-19	樣品 x=0.286 經由 (4.11) 式的擬合結果	54
圖 4-20	樣品 x=0.263 經由 (4.11) 式的擬合結果	55
圖 4-21	樣品 x=0.252 經由 (4.11) 式的擬合結果	55
圖 4-22	樣品 x=0.286 NNH 擬合結果	58
圖 4-23	樣品 x=0.263 NNH 擬合結果	59
圖 4-24	樣品 x=0.252 NNH 擬合結果	59
圖 4-25	不同的熱導率比值與電導率比值組合，熱電勢 α_e 對 Δp 的關係圖	60
圖 4-26	300K, $\ln S $ 對 x 擬合結果	61
圖 4-27	240K, $\ln S $ 對 x 擬合結果	62
圖 4-28	200K, $\ln S $ 對 x 擬合結果	62
圖 4-29	$ S $ 對 $x-x_c$ 圖，為 log-log plot	64
圖 4-30	50K、20K 及 2K 的電阻率展透行為擬合結果	65
圖 4-31	TEM 圖和 SEAD 圖	66

符 號 說 明

S	: Thermoelectric power ; Seebeck coefficient
T	: Temperature
V	: Voltage
\dot{Q}	: Heat power
I	: Current
R	: Resistance
Π	: Peltier coefficient
J	: Current density
σ	: Conductivity
μ	: Thomson coefficient
κ	: Thermal conductivity
\vec{E}	: Electric field
v	: Velocity
e	: Carrier's charge
E_F	: Fermi energy
$n(E)$: Density of electron states
τ	: Relaxation time
θ_D	: Debye temperature
C_g	: Specific heat
a_L	: Localization radius
p_c	: Percolation threshold
ρ	: Resistivity



一、緒論

1-1 熱電效應的簡介 (Thermoelectric Effect)

此效應最早於 1821 年被德國物理學家 Seebeck 發現，他把兩種不同材質 (Bismuth and Copper) 的導體兩端相接形成封閉迴路，當兩接點有溫度差時，兩端便會產生電壓差，此效應稱為 Seebeck effect；法國物理學家 J. Peltier 於 1834 年發現當電流通過兩種不同導體的接面時，接面處會發生吸熱或放熱的現象，即為 Peltier effect，其中吸熱現象就是熱電致冷器 (thermoelectric cooler) 的工作原理，而放熱現象即是熱電產生器 (thermoelectric generator) 的工作原理；1854 年 Thomson 提出當單一導體兩端具有溫度梯度時，導體與周圍環境有能量的交換，即 Thomson effect。另外他亦推導出了 Thomson relation 連結 Seebeck effect、Peltier effect 與 Thomson effect，至此建立了熱電效應的理論基礎。由上述理論基礎，後來便能更深入的探討金屬中電子傳輸性質，例如電子擴散、聲子拖曳現象、熱電勢在低溫時傳輸跳躍機制及熱電勢與展透理論的結合等等，第二章基本理論有較為詳細的介紹。



1-2 研究動機與方向

許多凝態物理學家多年來致力於研究固體中電子的傳輸性質，藉由測量固體的巨觀物理量，例如電阻率、磁阻、熱導係數……。熱電效應也是其中一項能夠觀察出電子的傳輸性質，固體因兩端具有溫度梯度導致電子傳輸行為的改變及能量的吸收與釋放。金屬—絕緣體複合物 (metal-insulator composite) 更是這幾十年來很多物理學家感興趣的課題，有些文獻著重於量測與分析此類型複合物的電阻率、Giant Hall effect 及熱電勢 (thermoelectric power)，例如：Cu-SiO₂[1]、Sb-SiO₂[2]、Ni-SiO₂[3]、Fe-SiO₂[4] 與 Co-SiO₂[5] 等 (以上舉例材料包括磁性及非磁性物質)。

本實驗於 300K-6K 的溫度範圍內，量測一系列 Mo-SnO₂ 金屬—絕緣體複合物的熱電勢，亦稱為 Seebeck 係數，並且觀察不同體積比例組成的金屬—絕緣體複合材料之熱電勢由金屬性過渡至絕緣性時，是否在某個臨界體積比電子傳輸性質會發生巨變

(metal-insulator transition)，並與相同複合材料的電阻率作比較[6]，研究熱電勢和電阻率的臨界體積比的關連性。此外本實驗更進一步結合熱電效應在金屬中行為預測模型計算出載子濃度，結合電子跳躍傳輸機制與展透理論分析實驗結果。

本文架構如下：

第一章 緒論：簡介熱電效應理論發展基礎歷史及研究動機與方向。

第二章 基本理論：介紹熱電效應理論基礎(Seebeck effect、Peltier effect、Thomson effect 和 Thomson relation)、熱電效應在金屬中的行為(包含電子擴散及聲子拖曳)、熱電勢在傳輸跳躍機制下的修正與展透理論。

第三章 實驗方法：包含樣品的來源與製作、熱電偶的工作原理、樣品座的設計概念、熱電勢的計算方式、低溫儀的降溫原理及實驗步驟。

第四章 實驗結果與分析：分析樣品熱電勢量測結果計算出載子濃度，接著利用 NNH 跳躍傳輸機制對絕緣性較高的樣品作擬合，使用展透理論找出熱電勢的臨界體積比與臨界指數。將這些分析結果與天津大學李志青教授實驗室量測相同系列樣品電阻率與霍爾係數結果作比較。

第五章 結論

二、基本理論

2-1 熱電效應

本節內容主要介紹 Seebeck effect、Peltier effect 及 Thomson effect 三種熱電效應，Thomson 於 1854 年提出了 Thomson relation 說明三種效應彼此的關係[7]。而 Ziman 於 1972 年提出一組方程式描述同質 (homogeneous) 等向 (isotropic) 導體內部的巨觀傳輸行為[8]。

2-1-1 Seebeck effect

1821 年，德國物理學家 Thomas Johann Seebeck 發現，他把兩種不同材質 (Bismuth and Copper) 的導體兩端相接形成封閉迴路如圖 2-1，當導體兩端具有溫差時，此裝置上的指南針產生偏轉，原因是導體迴路因溫差而產生電流，繼而形成磁場使指針偏轉，導體兩端亦產生電位差。



圖 2-1 Seebeck effect 實驗裝置圖

資料來源：<http://www.scitechantiques.com/galvanometer-astatic/>

將圖 2-1 簡化成簡單的熱電勢示意圖，見圖 2-2，A、B 為兩種不同材質導體，在其兩端產生溫度差時，兩端產生的電位差可表示成：

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

其中 S_A 和 S_B 為 A、B 導體的 Seebeck 係數（或稱熱電勢）， T_1 、 T_2 為接點溫度。A、B 導體的 Seebeck 係數對溫度的變化為非線性，但當 $T_1 \approx T_2$ 時， S_A 和 S_B 接近一常數，則(2.1)式近似為

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

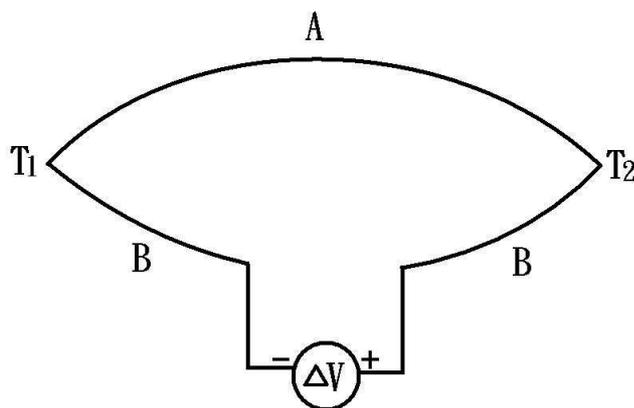


圖 2-2 Seebeck effect 簡易示意圖

2-1-2 Peltier effect

若只考慮單一材質導線，送入一穩定電流進入導線，單位時間內將會釋放穩定熱量，稱為 Joule heating，滿足焦耳定律：

$$\dot{Q}_J = I^2 R \quad (2.3)$$

其中 \dot{Q}_J 為單位時間放出的熱量， I 為外加電流大小， R 為導線電阻。通過電流導線的放熱功率與電流平方成正比，與電流方向無關，意指此為不可逆的放熱反應。

自從 1821 年 Seebeck effect 被發現過了 13 年，法國物理學家 J. Peltier 於 1834 年發現當電流通過兩種不同導體的界面時，界面處會發生吸熱或放熱的現象，如圖 2-3，此現象稱為 Peltier heating，其關係式：

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_J + \dot{Q}_P = I^2 R + (\Pi_A - \Pi_B) I \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned}\dot{Q}_p &= (\Pi_A - \Pi_B)I = \Pi_{AB} I \\ \Rightarrow \Pi_A - \Pi_B &= \frac{\dot{Q}_p}{I} = \frac{\dot{Q}_A - \dot{Q}_B}{I}\end{aligned}\quad (2.5)$$

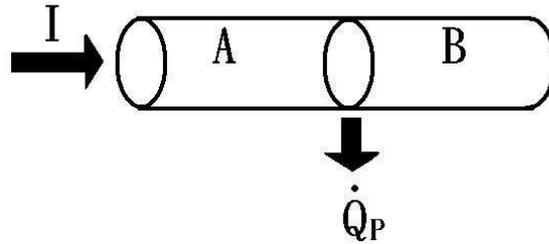


圖 2-3 Peltier effect 簡易示意圖

其中 \dot{Q}_p 為單位時間內界面處吸收或放出的熱量， I 為外加電流大小， R 為導體 A、B 及接面的電阻， Π_A 、 Π_B 為導體 A、B 的 Peltier 係數，此係數大小與導體本身材質有關，而 Π_{AB} 的底標定義了電流的流動方向（電流由 A 流向 B）。(2.5) 式說明 \dot{Q}_p 與電流一次方成正比，表示此反應與電流方向有關，為可逆反應。若電流由 A 流向 B 為放熱反應，則電流由 B 流向 A，則為吸熱反應。

2-1-3 Thomson effect

經由實驗證實，若單純以焦耳定律及 Peltier effect 無法完全解釋兩種相異導體形成迴路的吸熱與放熱行為，因此在 1854 年 William Thomson 提出當單一導體兩端具有溫度梯度時（意即有電流通過導體），導體與周圍環境有能量的交換。而每單位時間單位體積放出或吸收的熱量可表示為[7]：

$$\dot{Q} = \frac{J_x^2}{\sigma} - \mu J_x \frac{dT}{dx} \quad (2.6)$$

(2.6) 式第一項為焦耳熱貢獻，其中 J_x^2 為通過導體的電流密度，平方項意指其值與溫度梯度無關， σ 為導體的電導率；第二項是熱電效應產生的熱，與電流密度和溫度梯度呈線性關係，其中 μ 為 Thomson heat。若把 (2.6) 式改寫成導體具有溫差 ΔT ，在時間 t 內經由其截面放出或吸收的熱量大小：

$$Q = \frac{q^2 R}{t} - \mu q \Delta T \quad (2.7)$$

其中 R 為導體電阻， q 為時間 t 內通過導體截面的電量。由 (2.7) 式明顯的看出，導體熱量吸收或放出，取決於載子 q 被傳輸的速率，若傳輸的時間 t 很長(即載子傳送速率很慢)，第一項焦耳熱的貢獻相對於第二項 Thomson heat 的貢獻便顯得不重要。則可將(2.7)式改寫成：

$$Q = -\mu q \Delta T \quad (2.8)$$

2-1-4 Thomson relation

Thomson 提出了 Thomson relation 說明前面介紹的三種效應間彼此的關係。接著從簡單的熱力學理論出發，進一步推導出 Thomson relation 數學關係式。

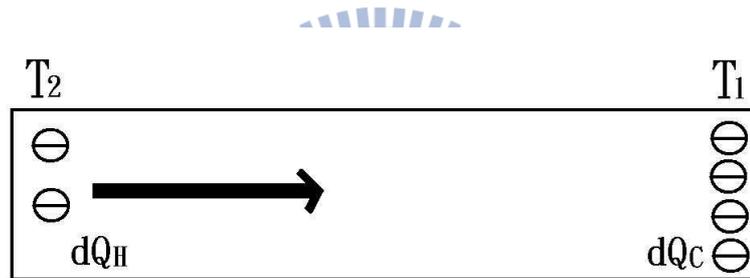


圖 2-4 熱力學機制示意圖

參考圖 2-4， $T_2 > T_1$ ，且為一可逆過程，達到平衡態時，由熱力學第一定律：

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

其中 dQ 為流進系統的熱流，進而改變系統的內能， dU 為內能變化，多於能量系統則會對外界作功 dW 。再由熱力學第二定律：

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

其中 ds 定義為熵 (entropy)，當電子由高溫流向低溫，在冷端堆積形成電位差 ΔV 。只考慮一顆電子達到平衡態時的能量變化，其熱量變化為：

$$dQ = \int_{T_2}^{T_1} T ds = T \times s(T) \Big|_{T_2}^{T_1} - \int_{T_2}^{T_1} s(T) dT = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} s(T) dT \quad (2.11)$$

內能變化為：

$$dU = dQ_c + dQ_H = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) \quad (2.12)$$

前項是電子流向冷端改變了冷端的內能，後項是電子流出熱端改變了熱端的內能，兩項相加即為系統總內能變化。而電子由熱端向冷端移動時，必須克服累積在冷端的電子形成的電壓差，電子對外界作功：

$$W = -(-e)\Delta V = e \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT \quad (2.13)$$

其中 e 為載子電量，將 (2.11)、(2.12)、(2.13) 代入 (2.9)，可得 Seebeck 係數就是每個載子單位電量的熵：

$$S(T) = \frac{s(T)}{e} \quad (2.14)$$

Thomson relation 其中一式即為 Seebeck 係數與 Peltier 係數之間的連結，Peltier effect 指兩相異導體接面有電流通過時，在導體的接面處會有吸熱與放熱的現象，其原因來自於電子在兩導體傳輸時攜帶的熵不同，由 (2.5)、(2.10) 與 (2.14) 可推得：

$$\Pi_A - \Pi_B = \frac{Q_A - Q_B}{e} = \frac{T \cdot s_A - T \cdot s_B}{e} = T \cdot (S_A - S_B) \quad (2.15)$$

$$\Pi_x = TS_x \quad (2.16)$$

由 (2.16) 式，可將 Seebeck 係數與 Peltier 係數之間的連結在一起。而 Thomson relation 另外一式即為 Seebeck 係數與 Thomson 係數之間的連結。Thomson effect 指當導體具有溫度梯度，通過一電流，使導體與周圍環境有能量的交換，其原因來自於相同導體中不同溫度，傳輸電子的熵亦不同，由 (2.8)、(2.10) 與 (2.14) 式可推得：

$$\mu = -\frac{Q}{q\Delta T} = \frac{Q}{e\Delta T} = \frac{T\Delta s}{e\Delta T} = T \frac{dS}{dT} \quad (2.17)$$

(2.16) 及 (2.17) 為 Thomson relation 的數學式子，將前面介紹的三種熱電效應作了連結。

此外，Thomson 指出，熱電電路類似一個兩相迴路 (two-phase circuit)，例如氣相和液相迴路[9]，如圖 2-5。在此迴路中，兩相將接為液氣共存處，假設壓力固定，右端因溫度較高，蒸發速率相對左端較快，所以會發生質量從右端往左端流動的現象 (mass flow)。對應至圖 2-5 右邊熱電效應迴路，兩相異導體相接，若兩端接點具有溫度差，迴路中亦會產生電荷流動。表 2-1 為這兩種迴路物理量的對應關係：

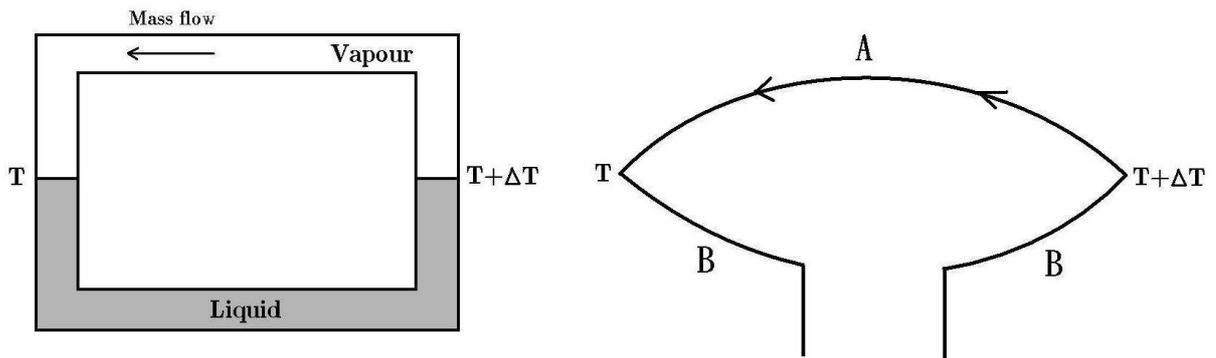


圖 2-5 兩相迴路與熱電迴路

表 2-1 兩相迴路與熱電迴路物理量類比

兩相迴路	熱電迴路
單位值質量之熵 $s_v = \int_0^T \frac{dQ_v}{T} \quad s_l = \int_0^T \frac{dQ_l}{T}$	單位電量之熱電勢 $S_A = \int_0^T \frac{\mu_A}{T} dT \quad S_B = \int_0^T \frac{\mu_B}{T} dT$
Latent heat of vaporization L_{lv}	Peltier 係數 $\Pi_{AB} = T(S_A - S_B)$
比熱 $c = \frac{Q}{mdT} = \frac{Tds}{mdT}$	Thomson 係數 $\mu = \frac{TdS}{dT} = \frac{Tds}{edT}$

2-1-5 巨觀傳輸係數 (The macroscopic transport coefficient)

1972 年, Ziman 提出了一組方程式來描述一同質(homogeneous)等向的(isotropic)材料內部巨觀傳輸行為[8]:

$$\vec{J}_E = L_{EE}\vec{E} + L_{ET}\nabla T \quad (2.18)$$

$$\vec{J}_Q = L_{TE}\vec{E} + L_{TT}\nabla T \quad (2.19)$$

其中 \vec{J}_E 為電流密度、 \vec{J}_Q 為熱流密度， L_{EE} 、 L_{ET} 、 L_{TE} 及 L_{TT} 為巨觀傳導係數，可由以下幾個已知的物理條件推得。

1. 若材料不具有溫差，即 $\nabla T = 0$ ，則 (2.18) 式變為 $\vec{J}_E = L_{EE}\vec{E}$ ，已知 $\vec{J}_E = \sigma\vec{E}$ ，其中 σ 為電導率 (electrical conductivity)，故 $L_{EE} = \sigma$ 。
2. 若材料無電流通過，但具有溫差，則 (2.18) 式變為 $\vec{J}_E = 0 = L_{EE}\vec{E} + L_{ET}\nabla T$ ，且已知 $\vec{J}_Q = -\kappa\nabla T$ ，其中 κ 為熱導率 (thermal conductivity) 則 (2.19) 式變為 $-\kappa\nabla T = L_{TE}\vec{E} + L_{TT}\nabla T$ 。經過簡單的代換後，可得 $\kappa = -L_{TT} + \frac{L_{TE} \cdot L_{ET}}{L_{EE}}$ 。
3. 若材料無電流通過，但具有溫差，則 (2.18) 式變為 $\vec{J}_E = 0 = L_{EE}\vec{E} + L_{ET}\nabla T$ ， $\vec{E} = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}}\nabla T$ ，實驗上由 Seebeck effect 得知 $\vec{E} = S\nabla T$ ，對照比較下定義 $S = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}}$ 。
4. 若材料不具有溫差，即 $\nabla T = 0$ ，則 (2.18) 式變為 $\vec{J}_E = L_{EE}\vec{E}$ 、(2.19) 式變為 $\vec{J}_Q = L_{TE}\vec{E}$ ，經過簡單的代換後，可得 $\vec{J}_Q = \frac{L_{TE}}{L_{EE}}\vec{J}_E$ 。由 Peltier effect 已知 $\vec{J}_Q = \Pi\vec{J}_E$ ，對照比較下可得 $\Pi = \frac{L_{TE}}{L_{EE}}$ 。

由以上四個條件改寫 (2.18) 及 (2.19) 式：

$$\vec{J}_E = \sigma \cdot \vec{E} - S \cdot \sigma \cdot \nabla T = -\sigma \cdot \nabla V - S \cdot \sigma \cdot \nabla T \quad (2.20)$$

$$\vec{J}_Q = \Pi \cdot \sigma \cdot \vec{E} + (-\kappa - \Pi \cdot S \cdot \sigma) \nabla T \quad (2.21)$$

2-2 熱電效應在金屬中的行為

導體的熱電勢可視為單位電荷的熵，參 (2.14) 式，在當中的熵值貢獻，主要來自兩個物理機制，第一為帶電載子的擴散 (charge carrier diffusion)，第二為晶格振盪造成的聲子拖曳現象 (phonon drag)。此兩種物理機制在本文中將分別以 S_d 與 S_g 表示。

2-2-1 電子擴散項 (electron diffusion)

由 2-1-2 介紹過的 Peltier effect 已知，當電流通過兩相異金屬的接面時，會吸收或放出熱量。假設流過接面的電子流方向朝向 +x 方向，第 i 顆電子速度為 $v_i(x)$ ，那麼電子流密度可表示為：

$$j_x = \sum_i e v_i(x) \quad (2.22)$$

其中，加總的符號包含了金屬單位體積內能夠移動的電子。此外，若這些第 i 顆電子亦帶有熱能 (heat energy) h_i ，並假設金屬保持均勻溫度 T ，則熱流 (heat current) 可表示為：

$$\sum_i h_i v_i(x) \quad (2.23)$$

根據 (2.5) 式與 Thomson relation，Peltier 係數可利用 (2.22) 及 (2.23) 寫成：

$$\Pi = TS = \frac{\sum_i h_i v_i(x)}{e \sum_i v_i(x)} \quad (2.24)$$

金屬內部並非所有電子都是載子，只有能量高於費米能量 E_F (Fermi energy) 的電子才能移動成為載子。若每顆電子具有的能量為 E_i ，則能移動成為載子的電子能量變成 $h_i = E_i - E_F$ 。因此，可將 (2.24) 式進一步改寫[9]：

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\sum_i (E_i - E_F) v_i(x)}{\sum_i v_i(x)} \quad (2.25)$$

若電子能量分佈在 E 至 $E+dE$ 之間，電子流則變成 $j_x(E)dE$ ，則可把此結果代入 (2.25) 式：

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int (E - E_F) j_x(E) dE}{\int j_x(E) dE} \quad (2.26)$$

利用 Boltzmann equation 可導出

$$j_x(E) = -\frac{e^2 E_x}{4\pi^3 \hbar} \iint \tau \frac{v_x^2}{v} dS \frac{df_0}{dE} dE \quad (2.27)$$

$$\sigma_x(E) = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \tau \frac{v_x^2}{v} dS \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow j_x(E) = -E_x \int \sigma_x(E) \frac{df_0}{dE} dE \quad (2.29)$$

將 (2.29) 式代入 (2.26) 式

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \sigma_x(E) (E - E_F) \frac{df_0}{dE} dE}{\int_0^\infty \sigma_x(E) \frac{df_0}{dE} dE} \quad (2.30)$$

其中 $\frac{df_0}{dE}$ 的值只在 $E = E_F \pm k_B T$ 可被預測，使用 Sommerfeld Expansion [10]:

$$\begin{aligned} -\int_0^\infty \sigma(E) (E - E_F) \left(\frac{df_0}{dE} \right) dE &= (E - E_F) \sigma(E) \\ &+ \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d^2}{dE^2} ((E - E_F) \sigma(E)) + \dots \end{aligned} \quad (2.31)$$

(2.31) 所有的項都會使用 $E = E_F$ 計算，故第一項等於零

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dE^2} ((E - E_F) \sigma(E)) &= \sigma(E) \frac{d^2}{dE^2} (E - E_F) + \\ &2 \frac{d}{dE} \sigma(E) \frac{d}{dE} (E - E_F) + (E - E_F) \frac{d^2}{dE^2} \sigma(E) \end{aligned} \quad (2.32)$$

(2.32) 式第一項為零，因 $E = E_F$ ，則

$$\int_0^\infty \sigma(E) (E - E_F) \left(\frac{df_0}{dE} \right) dE = -\frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{d\sigma(E)}{dE} \quad (2.31)$$

$$\int_0^\infty \sigma(E) \frac{df_0}{dE} dE = -\sigma(E_F) \quad (2.32)$$

將 (2.31) 與 (2.32) 代入 (2.30)

$$S = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} \frac{1}{eT} \frac{1}{\sigma(E)} \left(\frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right) \quad (2.33)$$

或亦可寫成：

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right) \Bigg|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial \ln E} \right) \Bigg|_{E=E_F} \quad (2.34)$$

若導體內部的電導率是由彈性散射造成，1936年 Wilson 提出熱電勢可寫成：

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \left(\frac{d \ln n(E)}{d \ln E} + \frac{d \ln v^2(E)}{d \ln E} + \frac{d \ln \tau(E)}{d \ln E} \right) \quad (2.35)$$

其中 $n(E)$ 為電子態密度 (density of electron states)、 v 是電子的平均速度，而 τ 為弛豫時間 (relaxation time)。對於自由電子而言，在低溫 $T \ll \theta_D$ 狀況下， $n(E) \propto E^{1/2}$ ； $v^2 \propto E$ ； $\tau \propto 1/n(E)$ ，所以：

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \quad (2.36)$$

在高溫 $T > \theta_D$ 狀況下， $n(E) \propto E^{1/2}$ ； $v^2 \propto E$ ； $\tau \propto E^{3/2}$ [7]：

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{eE_F} \quad (2.37)$$

2-2-2 聲子拖曳項 (phonon drag)

上述 2-2-1 節描述在金屬中熱電勢的行為只成立於電子與晶格間無交互作用的條件下 (即理想自由電子模型)。若電子與晶格間有交互作用，金屬中熱電勢行為必須作修正，具有溫度梯度的金屬除了會造成冷熱電子流動之外，亦導致晶格振動 (vibration)，將此晶格振動的現象量子化即為聲子。溫度梯度使得一淨能量由高溫處向低溫處移動，聲子在移動的過程中會與電子產生散射 (scattering)，在散射過程中，電子吸收聲子的動量往低溫處移動，就像是聲子從高溫處將電子「沖去」(sweep) 或「拖曳」(drag) 至低溫處，此現象就是聲子拖曳。熱電勢須進行修正： $S = S_d + S_g$ ，其中 S_d 為電子擴散項， S_g 為聲子拖曳項。

現在假設一狀況，如圖 2-6，一導體具有溫度梯度 dT/dx ，聲子的能量密度為 $U(T)$ 且聲子的行為像等向氣體 (isotropic gas)，當聲子碰撞其他聲子或導電電子時，會施加壓力 p 在其他粒子上。假設與聲子碰撞的是電子，則因溫度梯度產生的壓力梯度會使每單位體積的力 F_x 施加在電子上。

$$p = \frac{1}{3}U(T) \quad (2.38)$$

$$F_x = -\frac{dp}{dx} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dU}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (2.39)$$

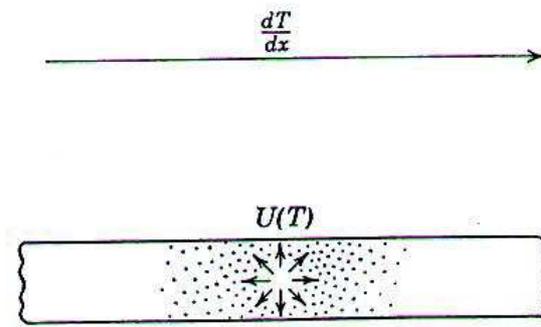


圖 2-6 具有溫度梯度導體示意圖

資料來源：[7]

施加於電子上的力使導體內產生了電流流動，達到穩態時，導體內部會產生一電場 ϵ_x 抵制淨力 F_x ，使導體內部電流為零。假設每單位體積有 N 個導電電子：

$$N\epsilon_x + F_x = 0 \quad (2.40)$$

再將 (2.39) 代入 (2.40) 式：

$$N\epsilon_x = \frac{1}{3}C_g \frac{dT}{dx} \quad (2.41)$$

其中 C_g 是每單位體積的晶格比熱，將 (2.41) 式移項整理可得：

$$S_g = \frac{\epsilon_x}{dT/dx} = \frac{1}{3Ne} C_g \quad (2.42)$$

在 Debye 模型中，當 $T \ll \theta_D$ 時， $C_g \propto T^3$ ，根據 (2.42) 式可推得熱電勢 $S_g \propto T^3$ ，因此

$$S = S_d + S_g = AT + BT^3 \quad (2.43)$$

另外，當 $T > \theta_D$ 時， C_g 趨近定值，因此 $S_g \propto 1/T$ ，圖 2-7 中的 A 為電子擴散項造成的熱電勢，而 B 為聲子拖曳項，以 Debye 溫度分成兩個區塊。

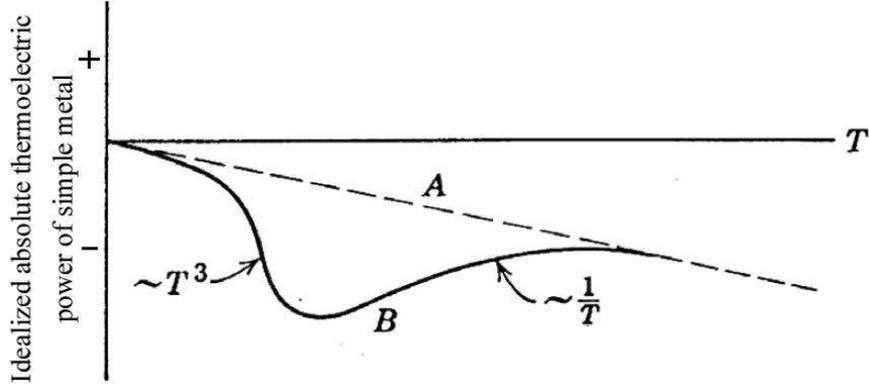


圖 2-7 金屬熱電勢與溫度關係圖，A 為電子擴散項產生的熱電勢 S_d ，而 B 為聲子拖曳項 S_g ，在低溫時 ($T \ll \theta_D$)， $S_g \propto T^3$ ，高溫時 ($T \gg \theta_D$)， $S_g \propto 1/T$ 。

資料來源：[7]

2-3 熱電勢在傳輸跳躍下的修正

n 型半導體在低溫時，主要主導電性傳輸的不再是傳導帶中的電子，而是被局域態 (localized states) 的電子在雜質能隙間的跳躍取代，這種傳輸機制稱為跳躍傳導 (hopping conduction)。局域態電子波函數為 $\psi \propto e^{-r/a_L}$ ，其中 a_L 為局域化半徑 (localization radius or localization length)，這些局域態電子不像傳導帶中的電子能自由移動，只能藉由和聲子碰撞吸收能量或放射聲子跳躍至未被占據的能態上，平均每次跳躍的平均能量使用 ΔE 表示，假設初態及末態的局域化半徑 a_L 幾乎相同，且在溫度很低的情況下 ($k_B T \ll \Delta E$)，躍遷機率表示為：

$$P \propto \exp\left(-\frac{2r}{a_L} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.44)$$

若 $\frac{\Delta E}{k_B T} < \frac{2r}{a_L}$ ，屬於 nearest-neighbor hopping (NNH)，且 $\Delta E = \varepsilon$ 為一定值， ε 即 activation energy[11]；若 $\frac{\Delta E}{k_B T} > \frac{2r}{a_L}$ ，屬於 variable-range hopping (VRH)，Mott 提出的理論中，Fermi

level 附近的態密度 $N(E)$ (density of state) 為常數，樣品是三維的條件下，則

$$\Delta E_{Mott} = \frac{1}{4} k_B (T_{Mott} T^3)^{1/4}, \text{ 其中 } T_{Mott} \text{ 為特徵溫度[12]。1975 年 Shklovskii 和 Efros 提出在}$$

低溫狀態下，須考慮電子—電子之間的庫倫交互作用，使得 Fermi level 附近的狀態密度

$$\text{函數與能量呈現拋物線的關係，如圖 2-8，} \Delta E \text{ 經過修正，得到 } \Delta E_{Efros} = \frac{1}{2} k_B (T_{Efros} T)^{1/2},$$

其中 T_{Efros} 為修正後的特徵溫度[13]。

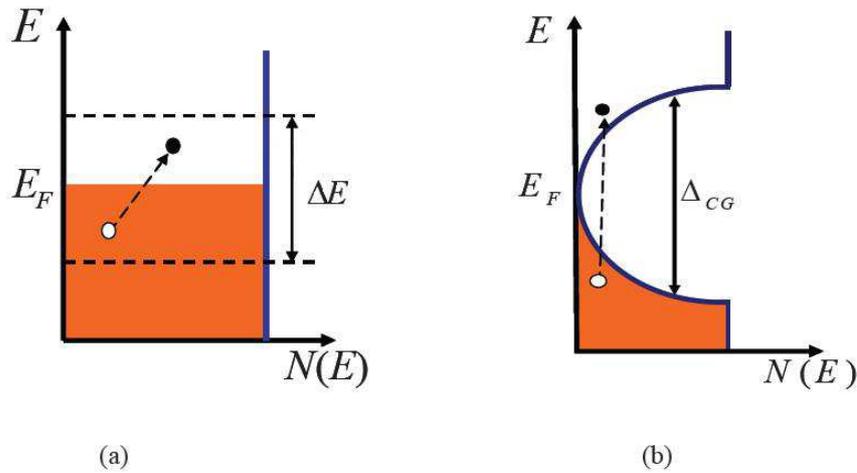


圖 2-8 (a) Mott VRH 示意圖，Fermi level 附近的 $N(E)$ 為定值。

(b) ES VRH 示意圖，Fermi level 附近的 $N(E)$ 為拋物線形式，且

$$N(E_F) \sim 0, \Delta_{CG} \text{ 為庫倫能隙大小。}$$

資料來源：[14]

為了推導熱電勢在傳輸跳躍下的修正，從 (2.26) 式出發，其中粒子分部在能量 E 至 $E + dE$ 之間的電流密度 $dj(E)$ ，可表示成[15]：

$$dj(E) = -eV_{dr} N(E) f(E) p(E) dE \quad (2.45)$$

其中 V_{dr} 為漂移速度 (drift velocity)、 $N(E)$ 為態密度、 $f(E)$ 為 Fermi 分佈 (Fermi distribution) 及 $p(E)$ 為具有能量 E 的粒子進行跳躍傳輸的機率，且為高斯函數。平均每

次跳躍的平均能量 ΔE 可表示為：

$$\int_0^{\infty} E^2 p(E) dE = \Delta E^2 \quad (2.46)$$

將 (2.45) 與 (2.46) 代入 (2.26) 式，得到：

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} (E - E_F) N(E) f(E) \exp\left(-\frac{(E - E_F)^2}{2\Delta E^2}\right) dE}{\int_0^{\infty} N(E) f(E) \exp\left(-\frac{(E - E_F)^2}{2\Delta E^2}\right) dE} \quad (2.47)$$

低溫情況下 ($k_B T \ll \Delta E$)，(2.47) 可化簡成：

$$S \approx -\frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi - 2}{\pi} \frac{\Delta E^2}{k_B T} \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right) \Bigg|_{E=E_F} \quad (2.48)$$

將上述不同傳輸跳躍機制之 ΔE 代入 (2.48) 式得：

Nearest-neighbor hopping :

$$S \approx -\frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi - 2}{\pi} \frac{\varepsilon_3^2}{k_B T} \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right) \Bigg|_{E=E_F} \quad (2.49)$$

Mott variable-range hopping (in 3D) :

$$S \approx -\frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi - 2}{16\pi} k_B \sqrt{T_{Mott} T} \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right) \Bigg|_{E=E_F} \quad (2.50)$$

Efros-Shklovskii variable-range hopping :

$$S \approx -\frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi - 2}{4\pi} k_B T_{Efros} \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right) \Bigg|_{E=E_F} = const. \quad (2.51)$$

2-4 展透理論 (Percolation Theory)

展透模型 (percolation model) 最早由數學家 S. R. Broadbent 和 J. M. Hammersley 於 1957 年提出[16]，在此用簡單的二維系統來描述展透模型，參閱圖 2-9，圖中是一個金屬網路 (network)，有個人隨機剪斷網路線，隨著連通的網路線慢慢減少，使得由左邊的電極連通至右邊的電極的電流越來越小 (即電阻越來越大)，最後達到無法導通的狀態[17]。H. Kenste 推導出在二維展透模型中，發生展透行為的臨界面積比為二分之一，即 $p_c(d) = p_c(2) = 0.5$ ，其中 d 是維度，而 p_c 為臨界面積比。表示 $p_c < 0.5$ 則通過電極的電流為零[18]，隨後 H. Kenste 在 1983 年證明 $p_c(3) < p_c(2)$ [19]。

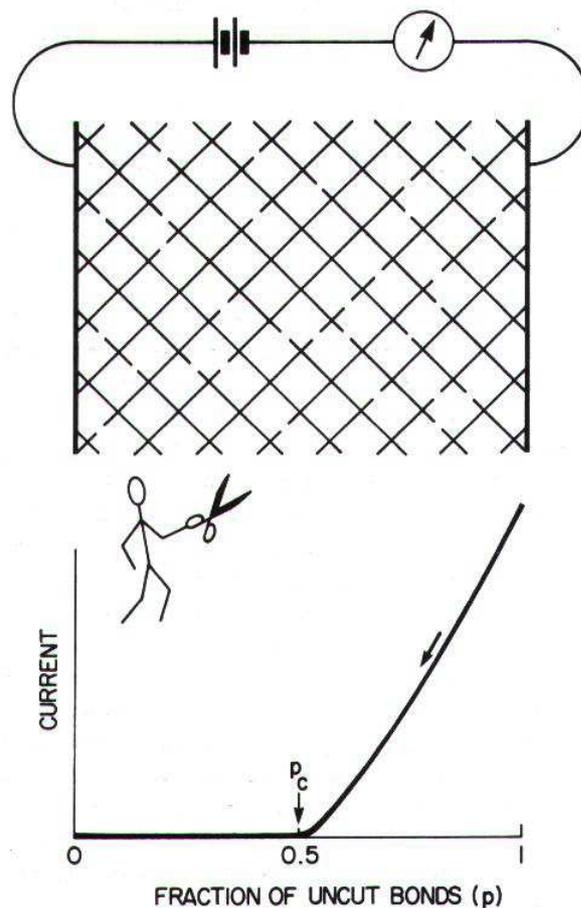


圖 2-9 二維展透模型示意圖，其中 p 表示尚未被剪斷的網路線的比例

資料來源：[17]

1971 年 B. J. Last 和 D. J. Thouless[20]是最早企圖利用實驗驗證展透理論與電導率之間的關連，他們的實驗方法是利用一張導體紙 (conducting paper)，並隨機在紙上打洞，

如圖 2-10 (a)，接著測量對應的電導率。而實驗結果呈現於圖 2-10 (b)，實驗結果測量的 $p_c \approx 0.4$ 與 H. Kenste 理論計算得到的 $p_c(2) = 0.5$ 差不多。

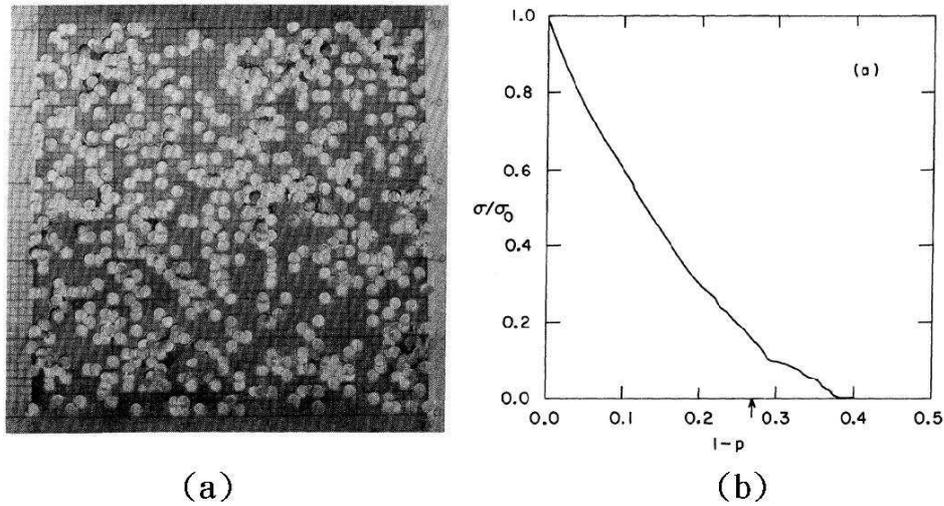


圖 2-10 (a) 導體紙照片，洞的面積比是 0.286。(b) 電導率量測結果，其中 σ_0 為完整導體紙的電阻率，這裡的 p 指的是洞的面積比。

資料來源：[20]

1974 年幾位哈佛大學學生 Fitzpatrick、Malt 和 Saepen 根據展透模型設計了一個簡單實驗[21]，實驗裝置如圖 2-10，他們將相同體積大小的鋁球與玻璃球以不同比例隨機混合至燒杯內，並且在燒杯的底部及小球的頂部鋪上鋁箔並分別接上導線，量測不同比例混合的小球對應電阻發生的改變。

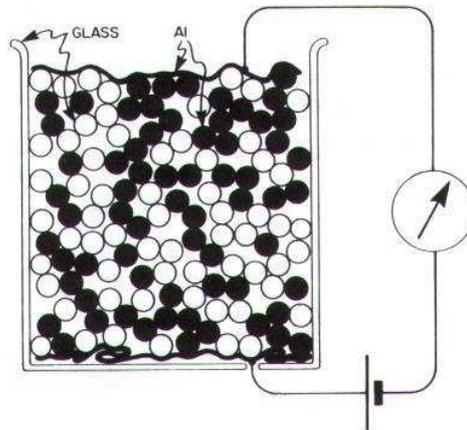


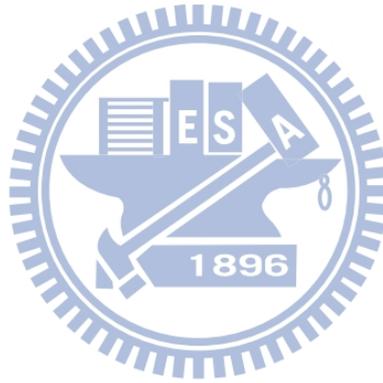
圖 2-11 文獻[21]實驗裝置圖

經過許多物理學家多年的研究，理論學家發現這種金屬－絕緣體複合物在展透模型上電導率遵循一簡單的 power law[22]：

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t, p > p_c \quad (2.52)$$

其中 p 定義為金屬的成分體積比、 p_c 為臨界體積比 (percolation threshold)， t 為臨界指數 (critical point)。理論的計算結果，在三維系統中， $p_c \approx 0.15$ ，當 $\sigma_M/\sigma_I \gg 1$ 時， $t = 2$ [23]。

1991 年 Ohad Levy 和 David J Bergman 模擬良導體與不良導體複合物，不同的熱導率比值 (γ_I/γ_M) 與電導率比值 (σ_I/σ_M) 組合，熱電勢對 $p - p_c$ 的關係亦有不同的變化[24]，此為展透理論與熱電勢之間的連結，第四章實驗結果與分析的部分，將會應用此理論結合本實驗量測結果作擬合。



三、實驗方法與原理

3-1 樣品來源與製作

本實驗量測了一系列樣品 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 的熱電勢，此樣品由天津大學李志青教授實驗室提供，選擇這兩種材料的原因是因為它們結構穩定，不會因為放置在一大氣壓下或接觸空氣使樣品結構發生變化。他們使用濺鍍製膜的方式將 Mo 與 SnO_2 的靶材濺鍍至玻璃基板上，基板溫度控制在 50°C 。濺鍍之前腔體內壓力維持在 10^{-4}Pa ，濺鍍時通入 40SCCM (standard state cubic centimeter per minute at STP) 氬氣並使腔體壓力維持在 0.8Pa ，製作一系列 $x=1$ 至 $x=0.252$ 之間不同鉬金屬比例的樣品，其成分體積比例使用能量散布分析儀 (Energy-dispersive x-ray spectroscopy analysis) 判定，膜厚則皆介於 $200\text{nm}-400\text{nm}$ ，為三維的金屬—絕緣體複合系統。圖 3-1 為使用四點量測得到的電阻率 [6]，由圖可知在室溫時 $\rho_{\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}, x=0.252} / \rho_{\text{Mo}} > 2 \times 10^3$ ，低溫時比值大於 10^5 以上，此材料隨著鉬金屬體積比例 x 越小，導電特性相差越大，在研究熱電效應的金屬—絕緣體複合物的電性傳輸行為及展透行為上，是一組相當良好的樣品。

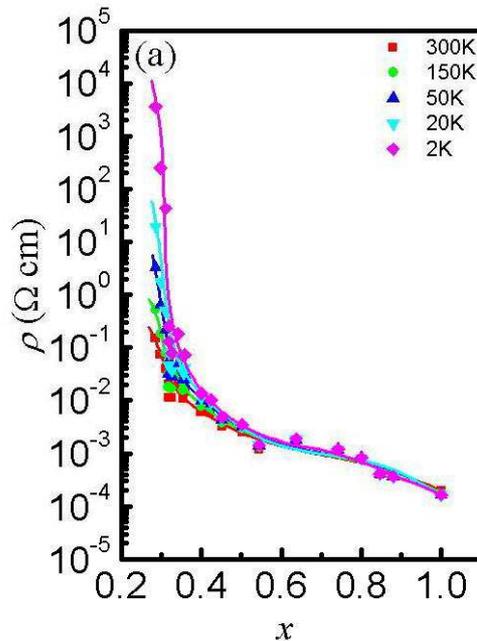


圖 3-1 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品電阻率對 x 變化圖

資料來源：[6]

3-2 量測系統設計架構

3-2-1 熱電勢的量測概念

由 (2.20) 式可知，當具有溫度梯度的導體經由電子擴散及聲子拖曳造成導體內部形成電場，使電流為零達到靜態平衡時（即 $\vec{J}_E = 0$ ），可以得到：

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad (3.1)$$

其中 dV 為樣品兩端電壓差， dT 為樣品兩端溫差，因此如果想測量到樣品的熱電勢，精準的量測 dV 與 dT 是非常重要的。

3-2-2 熱電偶的應用與溫差換算

本實驗藉由量測熱電偶（thermocouple）的電壓差來換算成樣品兩端的溫差，選擇熱電偶的原因是因為它體積小，可以直接使用銀膠黏在樣品兩端，以準確得到樣品的溫度差。使用熱電偶時，若參考溫度恆定（通常以 0°C 為參考點），測量電壓後，查表 3-1 即可得到待測樣品的溫度。本實驗選擇 type E 熱電偶（chromel：鎳鉻合金與 constantan：鎳銅合金，俗稱康銅）的原因是這兩種金屬熱傳導很差，且它在 $300\text{K}-1.5\text{K}$ 相較於其他種類的熱電偶有很好的靈敏度[25]。不過，在大範圍的低溫量測時，參考點溫度會一直改變，很難使用查表的方式精確分別得知冷熱端的真實溫度。熱電偶是 2-1 節介紹的 Seebeck effect 原理的其一種知應用，圖 3-2 為熱電偶的工作原理，a、b 為熱電偶金屬線：

$$V_1 - V_2 = -\int_{T_2}^T S_a(T) dT \quad V_2 - V_3 = -\int_T^{T_2} S_b(T) dT$$

上兩式相加得
$$V_1 - V_3 = \int_T^{T_2} [S_a(T) - S_b(T)] dT = \int_T^{T_2} S_{ab}(T) dT \quad (3.2)$$

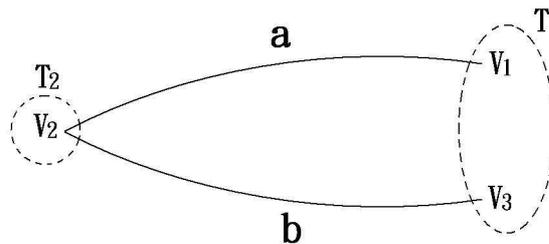


圖 3-2 熱電偶工作原理示意圖

其中， T 為參考點溫度， T_2 為欲量測溫度。使用上述熱電偶工作原理，可以應用在本實驗的測量系統中，如圖 3-3 所示：

$$\Delta V_{hot} = \int_T^{T_{hot}} S_{ab}(T)dT \quad \Delta V_{cold} = \int_T^{T_{cold}} S_{ab}(T)dT$$

上兩式相減得
$$\Delta V_{hot} - \Delta V_{cold} = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} S_{ab}(T)dT \quad (3.3)$$

當 $T_{hot} \approx T_{cold}$ 時， S_{ab} 可視為定值，則
$$\Delta V_{hot} - \Delta V_{cold} = S_{ab}(T_{hot} - T_{cold}) \quad (3.4)$$

整理 (3.4) 式可得到樣品兩端溫差

$$\Delta T = T_{hot} - T_{cold} = \frac{\Delta V_{hot} - \Delta V_{cold}}{S_{ab}} \quad (3.5)$$

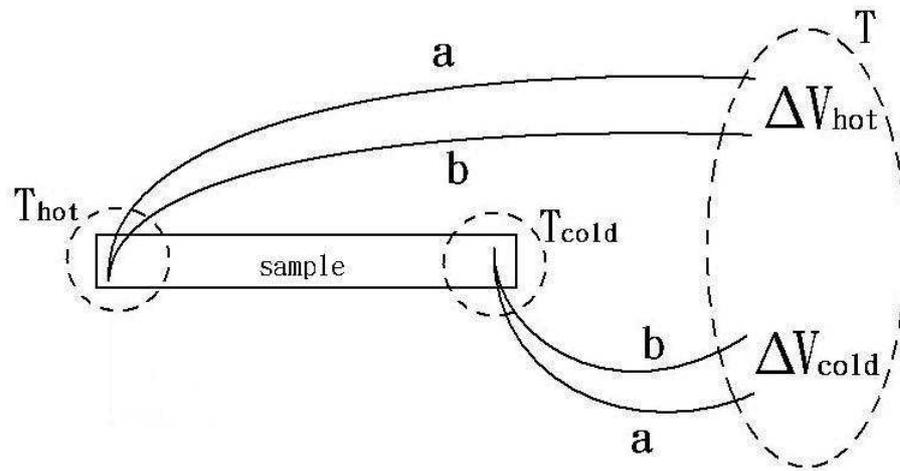


圖 3-3 熱電勢量測熱電偶接線示意圖

觀察推導結果 (3.5) 式可知，關於量測過程中參考點溫度確切是多少並不是那麼重要，關鍵之處在於 S_{ab} 是測量過程當下溫度對應熱電偶的熱電勢。以我們選擇的 type E 熱電偶為例，將表 3-1 畫成電壓對溫度的關係圖，如圖 3-4，再將電壓對溫度作一次微分，可得圖 3-5，而縱座標即為 $S_{ab}(T)$ ，由此可知熱電偶的熱電勢為溫度的函數，經由多項式擬合 (fitting)，得到 $S_{ab}(T)$ 是六次多項式函數，接著把整個測量過程的溫度平均 (T_{ave}) 之後，代入此多項式，就能算出對應的 S_{ab} 值為何，再將 S_{ab} 代入 (3.5) 式便能得到量測過程中樣品兩端溫差 ΔT 。

表 3-1 type E thermocouple 電壓—溫度對應圖

TABLE 5 Type E Thermocouple — thermoelectric voltage as a function of temperature (°C); reference junctions at 0 °C

E^C

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
Thermoelectric Voltage in Millivolts												
-270	-9.835											-270
-260	-9.797	-9.802	-9.808	-9.813	-9.817	-9.821	-9.825	-9.828	-9.831	-9.833	-9.835	-260
-250	-9.718	-9.728	-9.737	-9.746	-9.754	-9.762	-9.770	-9.777	-9.784	-9.790	-9.797	-250
-240	-9.604	-9.617	-9.630	-9.642	-9.654	-9.666	-9.677	-9.688	-9.698	-9.709	-9.718	-240
-230	-9.455	-9.471	-9.487	-9.503	-9.519	-9.534	-9.548	-9.563	-9.577	-9.591	-9.604	-230
-220	-9.274	-9.293	-9.313	-9.331	-9.350	-9.368	-9.386	-9.404	-9.421	-9.438	-9.455	-220
-210	-9.063	-9.085	-9.107	-9.129	-9.151	-9.172	-9.193	-9.214	-9.234	-9.254	-9.274	-210
-200	-8.825	-8.850	-8.874	-8.899	-8.923	-8.947	-8.971	-8.994	-9.017	-9.040	-9.063	-200
-190	-8.561	-8.588	-8.616	-8.643	-8.669	-8.696	-8.722	-8.748	-8.774	-8.799	-8.825	-190
-180	-8.273	-8.303	-8.333	-8.362	-8.391	-8.420	-8.449	-8.477	-8.505	-8.533	-8.561	-180
-170	-7.963	-7.995	-8.027	-8.059	-8.090	-8.121	-8.152	-8.183	-8.213	-8.243	-8.273	-170
-160	-7.632	-7.666	-7.700	-7.733	-7.767	-7.800	-7.833	-7.866	-7.899	-7.931	-7.963	-160
-150	-7.279	-7.315	-7.351	-7.387	-7.423	-7.458	-7.493	-7.528	-7.563	-7.597	-7.632	-150
-140	-6.907	-6.945	-6.983	-7.021	-7.058	-7.096	-7.133	-7.170	-7.206	-7.243	-7.279	-140
-130	-6.516	-6.556	-6.596	-6.636	-6.675	-6.714	-6.753	-6.792	-6.831	-6.869	-6.907	-130
-120	-6.107	-6.149	-6.191	-6.232	-6.273	-6.314	-6.355	-6.396	-6.436	-6.476	-6.516	-120
-110	-5.681	-5.724	-5.767	-5.810	-5.853	-5.896	-5.939	-5.981	-6.023	-6.065	-6.107	-110
-100	-5.237	-5.282	-5.327	-5.372	-5.417	-5.461	-5.505	-5.549	-5.593	-5.637	-5.681	-100
-90	-4.777	-4.824	-4.871	-4.917	-4.963	-5.009	-5.055	-5.101	-5.147	-5.192	-5.237	-90
-80	-4.302	-4.350	-4.398	-4.446	-4.494	-4.542	-4.589	-4.636	-4.684	-4.731	-4.777	-80
-70	-3.811	-3.861	-3.911	-3.960	-4.009	-4.058	-4.107	-4.156	-4.205	-4.254	-4.302	-70
-60	-3.306	-3.357	-3.408	-3.459	-3.510	-3.561	-3.611	-3.661	-3.711	-3.761	-3.811	-60
-50	-2.787	-2.840	-2.892	-2.944	-2.996	-3.048	-3.100	-3.152	-3.204	-3.255	-3.306	-50
-40	-2.255	-2.309	-2.362	-2.416	-2.469	-2.523	-2.576	-2.629	-2.682	-2.735	-2.787	-40
-30	-1.709	-1.765	-1.820	-1.874	-1.929	-1.984	-2.038	-2.093	-2.147	-2.201	-2.255	-30
-20	-1.152	-1.208	-1.264	-1.320	-1.376	-1.432	-1.488	-1.543	-1.599	-1.654	-1.709	-20
-10	-0.582	-0.639	-0.697	-0.754	-0.811	-0.868	-0.925	-0.982	-1.039	-1.095	-1.152	-10
0	0.000	-0.059	-0.117	-0.176	-0.234	-0.292	-0.350	-0.408	-0.466	-0.524	-0.582	0
0	0.000	0.059	0.118	0.176	0.235	0.294	0.354	0.413	0.472	0.532	0.591	0
10	0.591	0.651	0.711	0.770	0.830	0.890	0.950	1.010	1.071	1.131	1.192	10
20	1.192	1.252	1.313	1.373	1.434	1.495	1.556	1.617	1.678	1.740	1.801	20
30	1.801	1.862	1.924	1.986	2.047	2.109	2.171	2.233	2.295	2.357	2.420	30
40	2.420	2.482	2.545	2.607	2.670	2.733	2.795	2.858	2.921	2.984	3.048	40
50	3.048	3.111	3.174	3.238	3.301	3.365	3.429	3.492	3.556	3.620	3.685	50
60	3.685	3.749	3.813	3.877	3.942	4.006	4.071	4.136	4.200	4.265	4.330	60
70	4.330	4.395	4.460	4.526	4.591	4.656	4.722	4.788	4.853	4.919	4.985	70
80	4.985	5.051	5.117	5.183	5.249	5.315	5.382	5.448	5.514	5.581	5.648	80
90	5.648	5.714	5.781	5.848	5.915	5.982	6.049	6.117	6.184	6.251	6.319	90
100	6.319	6.386	6.454	6.522	6.590	6.658	6.725	6.794	6.862	6.930	6.998	100
110	6.998	7.066	7.135	7.203	7.272	7.341	7.409	7.478	7.547	7.616	7.685	110
120	7.685	7.754	7.823	7.892	7.962	8.031	8.101	8.170	8.240	8.309	8.379	120
130	8.379	8.449	8.519	8.589	8.659	8.729	8.799	8.869	8.940	9.010	9.081	130
140	9.081	9.151	9.222	9.292	9.363	9.434	9.505	9.576	9.647	9.718	9.789	140
150	9.789	9.860	9.931	10.003	10.074	10.145	10.217	10.288	10.360	10.432	10.503	150
160	10.503	10.575	10.647	10.719	10.791	10.863	10.935	11.007	11.080	11.152	11.224	160
170	11.224	11.297	11.369	11.442	11.514	11.587	11.660	11.733	11.805	11.878	11.951	170
180	11.951	12.024	12.097	12.170	12.243	12.317	12.390	12.463	12.537	12.610	12.684	180
190	12.684	12.757	12.831	12.904	12.978	13.052	13.126	13.199	13.273	13.347	13.421	190

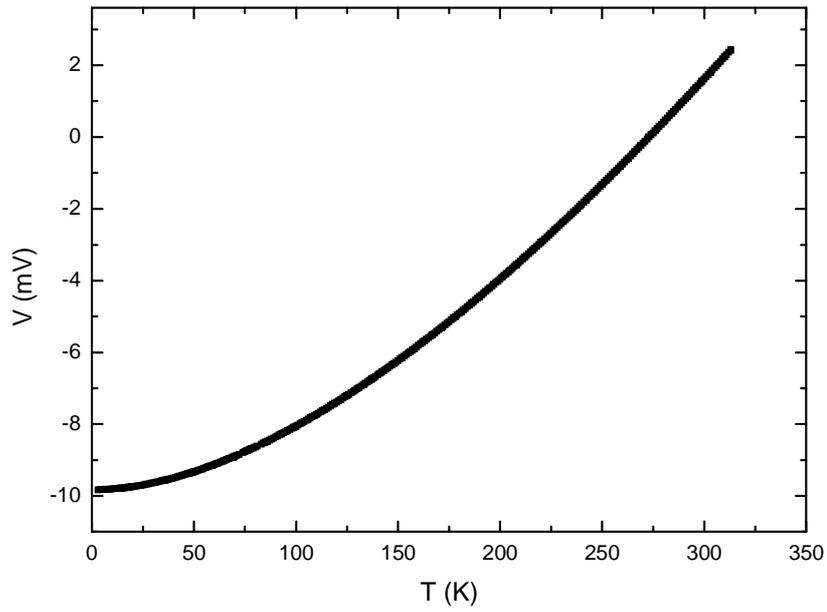


圖 3-4 type E 熱電偶電壓-溫度關係圖 (參考溫度 0°C)

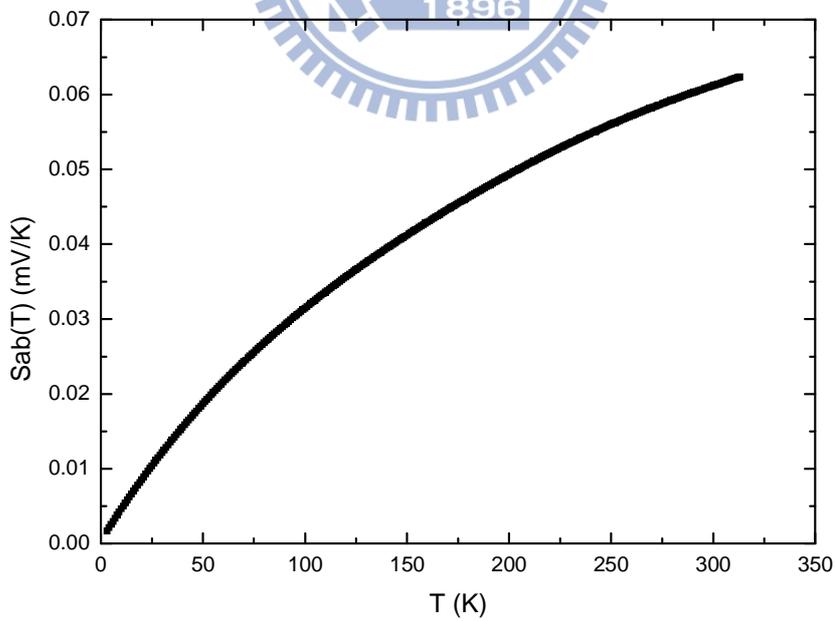


圖 3-5 type E 熱電偶 $S_{ab}(T)$ - 溫度關係圖，其中 $S_{ab}(T) = \frac{dV}{dT}$

3-2-3 熱電勢計算

上一節已經介紹過如何應用熱電偶量測到的電壓差來計算樣品兩端溫差後，接下來介紹我們如何量測並計算樣品的熱電勢，圖 3-6 是熱電勢量測樣品接線示意圖，分別在樣品兩端各接上一組熱電偶及鉛線，選擇鉛線當作量測樣品兩端電壓接線原因在於它的熱電勢比銅線小，且鉛對於磁性雜質及無序程度不敏感。本實驗採用鉛的熱電勢數據來自[26]，其數據精確到 $0.01\mu\text{V/K}$ 。在樣品左端施加一穩定溫度梯度，兩組熱電偶分別量測到 ΔV_{hot} 、 ΔV_{cold} ，而鉛線量到樣品兩端電壓差 ΔV ：

$$\begin{aligned}\Delta V &= -\int_{T_{hot}}^T S_{Pb}(T)dT - \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} S_{sample}(T)dT - \int_T^{T_{cold}} S_{Pb}(T)dT \\ &= \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} S_{Pb}(T)dT - \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} S_{sample}(T)dT = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} [S_{Pb}(T) - S_{sample}(T)]dT\end{aligned}\quad (3.6)$$

當 $T_{hot} \approx T_{cold}$ ， S_{Pb} 及 S_{sample} 可視為定值，(3.6) 式變成

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

將樣品兩端溫度差 ΔT 使用 (3.5) 式推導結果代換並整理

$$S_{sample} = S_{Pb} - \frac{\Delta V}{\Delta V_{hot} - \Delta V_{cold}} \times S_{ab}\quad (3.8)$$

其中 $\frac{\Delta V}{\Delta V_{hot} - \Delta V_{cold}}$ 可由測量得到 ΔV 對 $\Delta V_{hot} - \Delta V_{cold}$ 作圖，求其斜率得到。

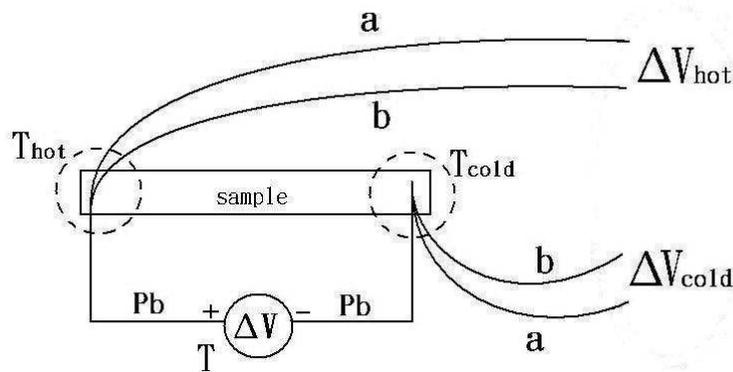


圖 3-6 熱電勢量測樣品接線示意圖

3-2-4 量測步驟

- 使用 ITC503 溫控器設定系統為一固定溫度，等待溫度平衡
- 測量樣品兩端電壓差 ΔV 與兩組熱電偶的電壓差 ΔV_{hot} 、 ΔV_{cold}
- 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，等待系統冷卻
- 等待熱平衡與三組電壓平衡
- 結束量測，控制下一個溫度
- 利用 (3.8) 式計算出樣品熱電勢

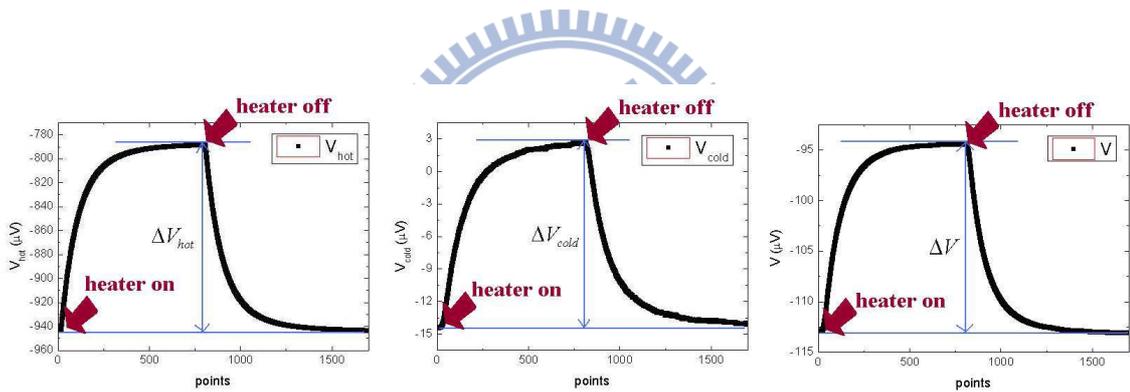


圖 3-7 量測結果，電壓 (V_{hot} 、 V_{cold} 與 V) 對數據點作圖

舉例來說，圖 3-7 是樣品某個溫度初步的量測結果，而箭頭所指 heater on 和 heater off 的位置分別是上述步驟提到「加電流通過 heater 提供樣品兩端有一穩定梯度」，等待三組電壓平衡後，及「關電流」等步驟。樣品的熱電勢，透過使用數據處理軟體（例如：OriginLab 8）將量測結果帶入 (3.8) 式中作計算得到。因為本實驗的每個數據點皆是控溫完畢後作完測量，再計算得到，如果想得到越完整的數據圖，每個數據點控溫的溫度間隔必須越小。此外，當樣品電阻很大時，量測得到的圖型不一定像圖 3-7 所示的那樣漂亮，有時候必須藉由更改儀器的內部設定或在接點的部分鍍上金膜降低雜訊帶來的困擾，後面將會有較詳細的介紹。

3-3 低溫量測系統

3-3-1 樣品座的設計

整個量測概念設計完後，便著手設計合適的樣品座實現前一個小節所建立的設計架構。樣品座的材質是純度 7N 以上的無氧銅 (Oxygen-free copper, OFC)，它的優勢在於熱傳導率高，導熱能力佳，能夠使樣品與溫度計達到熱平衡，確保樣品和溫度計之間沒有溫度梯度的產生。根據上一小節所建立的設計概念，測量樣品熱電勢時，必須提供樣品一穩定溫度梯度，所以在樣品座的熱端(黏在樣品座上的小無氧銅塊)處使用 GE 7031 Varnish¹黏上一個電阻大小約 1kΩ 的 SMD(surface-mount device)電阻當作熱源(heater)，其優點體積小，方便黏貼在樣品座上，且更換容易，量測過程中使用直流電流源送入電流提供熱量。此外，為了隔絕 heater 加熱時，其熱量經由樣品座流至冷端，我們在熱端的樣品座下墊了 Teflon 片阻絕熱端與樣品座間的熱量傳遞。

冷端無氧銅基座與樣品座本身一體成型，冷端基座旁放置一顆 Cernox 溫度計(sensor 2)，目的是用來監測量測過程中的系統溫度變化，並視其值為樣品周圍的環境溫度。為了確保樣品與樣品座之間能夠絕緣，但又希望能夠維持良好的導熱性，我們使用酒精稀釋過的 GE 7031 Varnish 將捲煙紙包覆在樣品座上。

另外在樣品座的正面及背面分別黏上 4 個與 12 個針腳(pin)，且在針腳後端接上康銅線與外界訊號線連接。康銅線的優點在於熱傳導比銅線差，不易使外界的熱傳遞至樣品座端。另外，為了使樣品與冷熱端基座有良好的熱接觸，我們用 GE 7031 Varnish 將樣品粘黏在樣品座上，量測完畢後，只需要用些許的酒精便可移除樣品。

鉛線與熱電偶都是用銀膠黏在樣品兩端，銀顆粒導電性佳，能確保線和樣品之間有良好的接觸。樣品與針腳之間接線的部分是使用熔點為 77°C 的 Wood's metal，使用低熔點鉛錫的原因有兩個，一是怕使用熔點過高的鉛錫，熱會經由熱電偶與鉛線加熱(anneal)樣品，使樣品性質發生變化，二是鉛線熔點偏低，只有 327°C，使用高熔點鉛錫，鉛線容易因為鉛槍高溫而受熱斷裂。

¹ GE 7031 Varnish 是一種酚醛樹脂 (phenolic) 材質的黏膠，良好的絕緣材料，具有絕佳的熱傳導特性，並且能夠使用於高真空環境 (9.98×10^{-9} torr)，此種黏膠在低溫環境下不會失去黏性，常用在低溫量測系統中。資料來源：© 2012 Lake Shore Cryotronics, Inc.

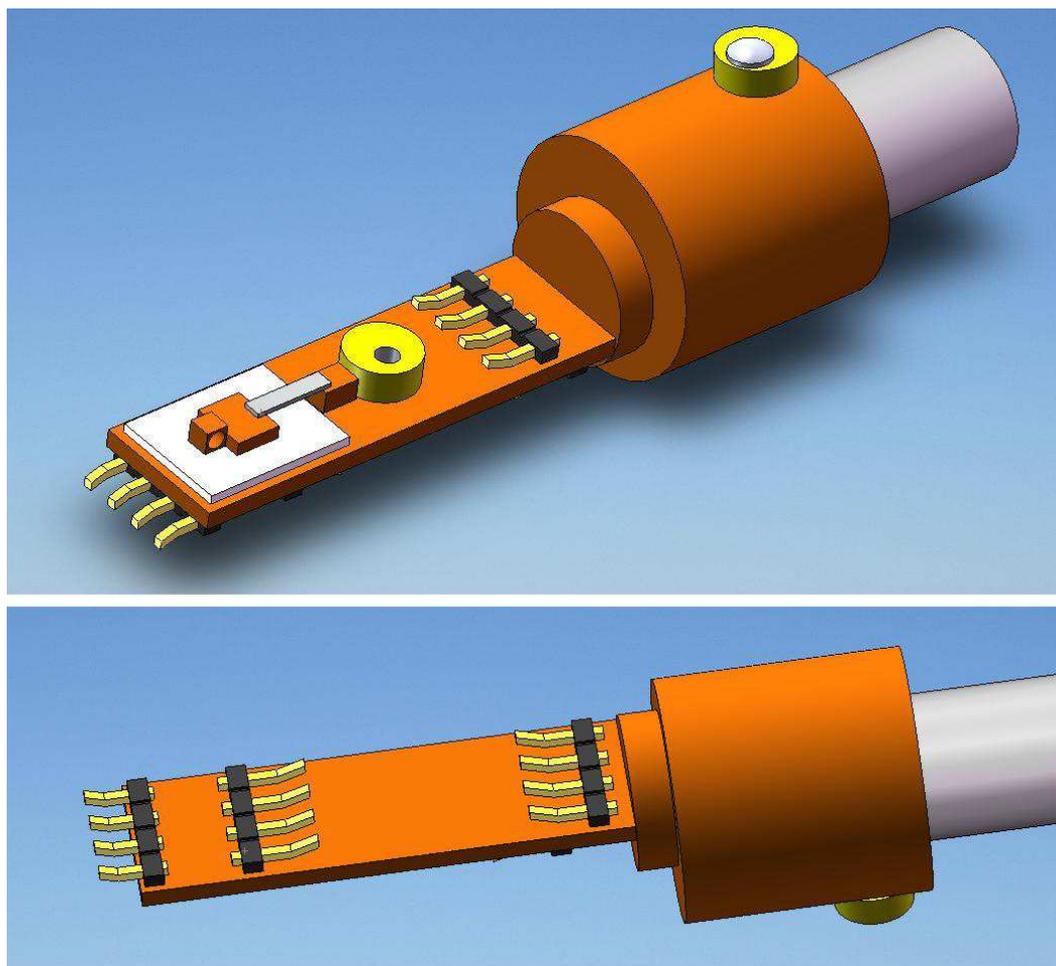


圖 3-8 樣品座正面及背面示意圖

3-3-2 降溫原理與步驟

荷蘭物理學家 Heike Kamerlingh Onnes 於 1908 年成功液化氦氣， ^4He 液體在壓力 1atm 時沸點為 4.2K，再利用減壓降溫的方式能使溫度降至 1.5K，使得低溫物理研究朝向絕對零度邁進，他除了液化氦氣對低溫物理研究有重大貢獻外，也在低溫電性量測時發現物質的超導現象，於 1913 年獲頒諾貝爾物理獎。本實驗使用的低溫儀 (cryostat)，是由 CRYO INDUSTRIES 設計製造的 ^4He 降溫系統，其降溫原理可分為下面三個階段。

(1) 300K-80K

在降溫效率與經濟效益的考量下，利用將 cryostat 插入液氮杜瓦瓶降溫至 80K (液氮在壓力 1atm 的沸點為 77K)，主要藉由對流及傳導原理降溫。液態氮降溫效率考量是指，它的 cooling power 比液態氦小，意指液態氦使相同重量的同種金屬降溫 1K 所需要

消耗的液體用量相較於液態氦少許多[27]；經濟效益考量是指液態氦的價格比液態氬便宜許多。

(2) 80K-4.2K

將 cryostat 插入液氦桶中，利用機械幫浦將氦氣抽至內部幫助降溫，在此溫度區間內，大部分的氣體分子冷凝在真空腔壁（can）上，較難使用熱傳導的方式降溫，其詳細的降溫方式將於稍後實驗流程介紹。

(3) 4.2K-1.5K

在上一階段最低溫，已經到了液氦在一大氣壓時的沸點 4.2K，若要讓溫度繼續往下降，就必須使用先前提到「減壓降溫」的方法，圖 3-9 為⁴He 相圖，利用機械幫浦抽液態氦使其表面壓力降低，而沸點也會隨之降低，液體為了維持飽和蒸氣壓，便會不斷揮發氣起來保持平衡，藉此繼續降低系統溫度，最後當溫度接近 1.5K 無法再下降的原因是液氦的飽和蒸氣壓會隨著溫度而降低，低至不需要揮發氦氣也能維持蒸氣壓的溫度，這是⁴He 降溫系統的極限。

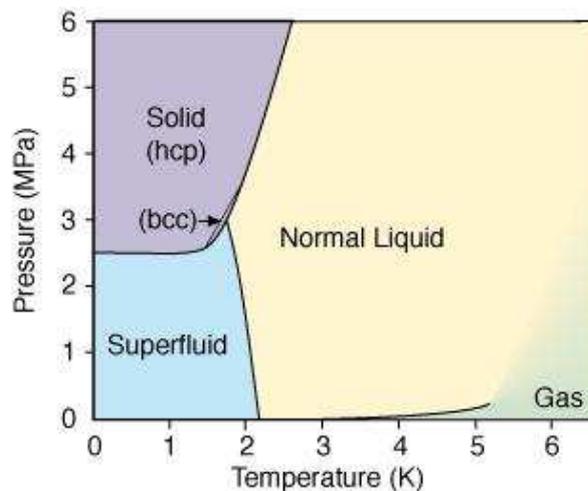


圖 3-9 ⁴He 相圖

資料來源：<http://tl.tkk.fi/>

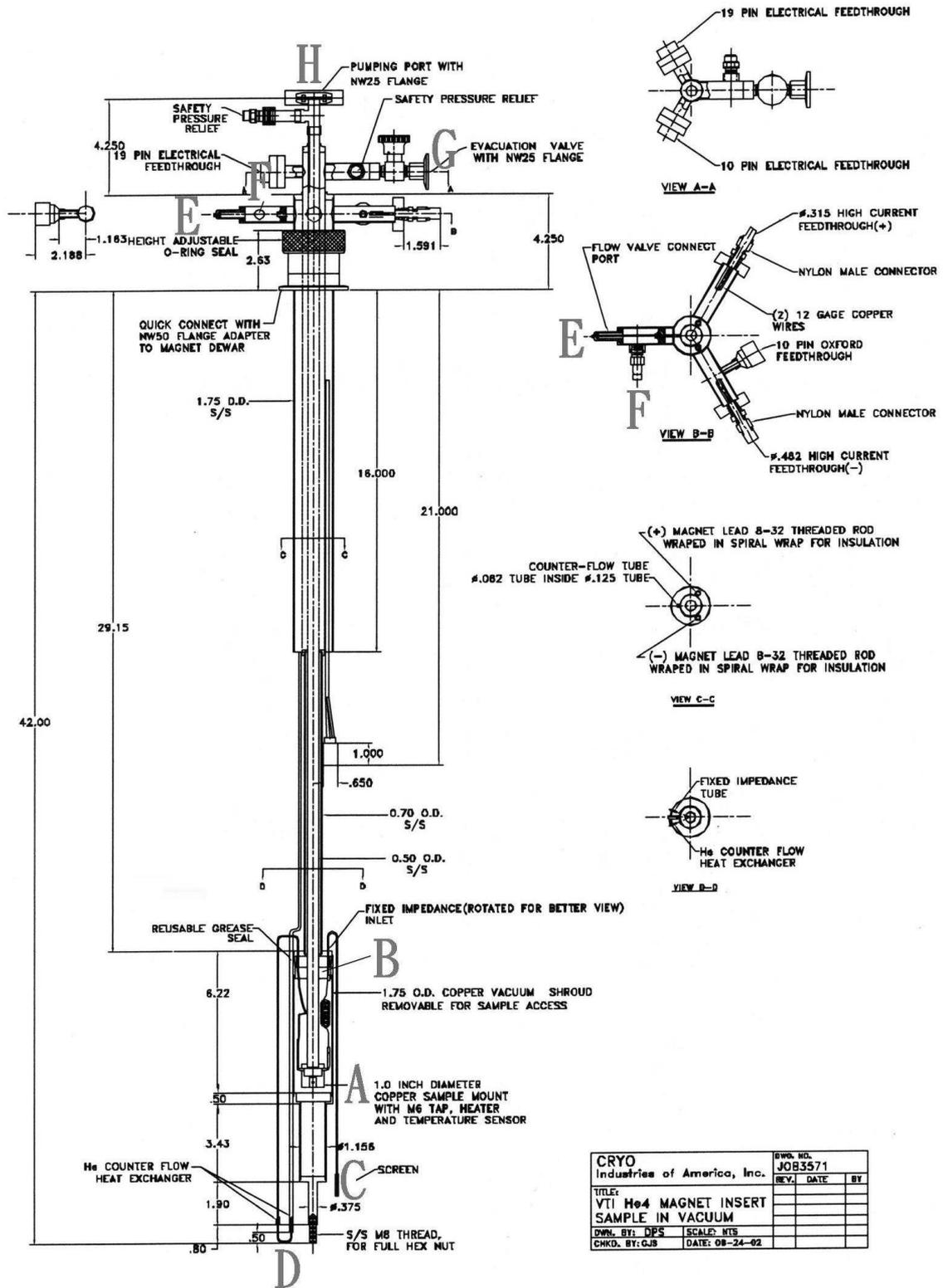
實驗步驟流程：

(1) 降溫前準備步驟

降溫前必須確認圖 3-10 中 C、D 管路是否保持暢通，通常會於 H 處接上氦氣球或氦氣瓶，氦氣鋼瓶壓力必須控制在 3-5psi 間，避免壓力過大導致管路的損壞（此流程稱為 purge）。這麼作的原因是避免水氣或氦氣以外的氣體留在管路內，這些氣體大部分都會在降溫過程中凝固在管路內，機械幫浦因管路阻塞抽不到氦氣，造成無法降溫的結果。簡單確認 purge 時管路有無暢通的方法為利用裝滿酒精的燒杯將 C、D 管路浸泡其中，觀察是否有氣泡冒出。

將樣品固定在樣品座上，並銲接好線路後，於 H 處接上氦氣球或氦氣瓶繼續 purge 的動作，且在 B 處及 can（銅製外殼）末端均勻塗上真空膠，把連接機械幫浦的管子接至 G 處。接著將 can 由下往上裝至 B 處後，慢慢旋轉 can 約四分之一圈，開啟機械幫浦抽真空使內部壓力到達 7mtorr。大約抽一小時左右時，會使用鋁膠帶將 C、D 管路緊貼在 can 上，再繼續抽氣一個半小時，即可完成封 can 的步驟。





CRYO Industries of America, Inc.		DWG. NO.	JOB3571
TITLE:	VTI He4 MAGNET INSERT SAMPLE IN VACUUM	REV.	DATE BY
DWN. BY: DPS	SCALE: NTS		
CHKD. BY: GJB	DATE: 08-24-02		

圖 3-10 cryostat 結構圖

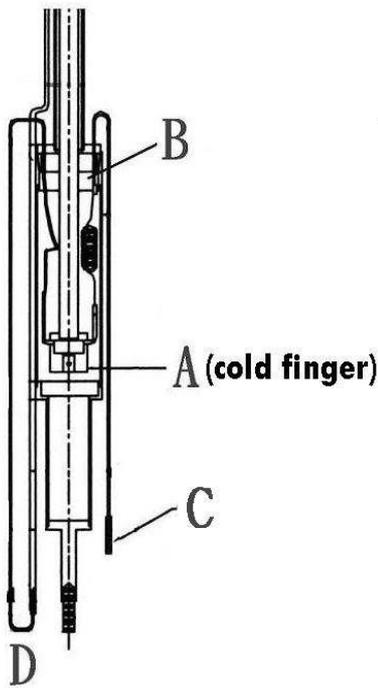


圖 3-11 cryostat 下端放大結構圖

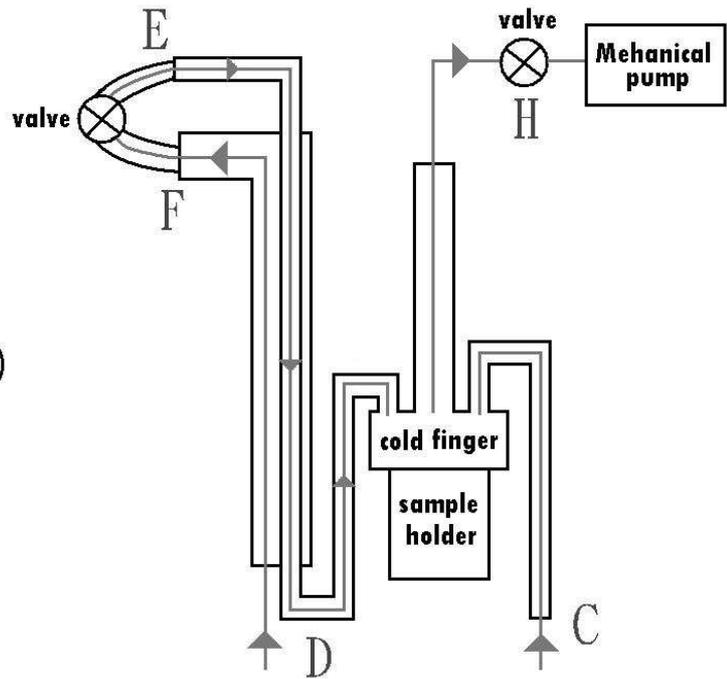


圖 3-12 cryostat 氮氣流線簡易示意圖

(2) 開始降溫

抽完真空後，將 cryostat 插入液氮桶中，控溫量測至 80K，此部分降溫原理於先前已介紹過。溫度降至 80K 時，已接近液氮在一大氣壓下的沸點，降溫效率變低，再小心地將 cryostat 從液氮桶取出，改插入液氮桶，固定完畢後，再將 H 處的氮氣球或氮氣鋼瓶更換成機械幫浦的抽氣管路開始抽取氮氣降溫至 4.2K。其中 D 管路的設計為「大管包小管」的裝置，見 3-12 示意圖，開始抽氣時，氮氣從 D 處大管往上流至 F 處，再經由 E 處小管流回 A 處 (cold finger) 降溫。這麼做的原因是可藉由溫度極低的氮氣冷卻整個 cryostat 導線，防止距離液面較遠的 cryostat 上半部將室溫的熱經由導線傳導至下端的 sample space。而 C 處管路則比較單純，直接將氮氣抽入至 A 處。幫浦經由 C、D 管路抽取的氮氣都儲存在 cold finger 中，與無氧銅樣品座之間以熱傳導的方式降溫。

溫度降至 4.2K 附近時，將 E、F 之間的閥門關閉，因為在此階段，透過 D 管路抽進 A 處的氮氣反而成為熱源，此舉可避免將 cryostat 上端導線的熱傳遞至下端，造成降溫阻礙。只利用 C 管路來進行減壓降溫降至 1.5K。

3-3-3 溫度計的選擇與溫控系統

1. 溫度計的選擇

在量測熱電勢的過程中，必須能夠精確的量取溫度，所以根據實驗的量測系統選擇適當的溫度計是必要的。我們選擇兩顆經過 LakeShore 公司校正過的 Cernox 溫度計，它屬於電阻式溫度計的其中一種。一顆放置於圖 3-11 的 A 處 (sensor 1)，另一顆緊靠樣品座上冷端的旁邊 (sensor 2)。型號 CX-1050-CU-1.4L，其中 CX 指 Cernox 溫度計，為溫度計的種類代號，1050 則是系列名稱，而 CU 是溫度計的形狀，如圖 3-13，雖然全都是 Cernox 溫度計，但有不同的形狀，使用者可依照測量環境購買適合的產品，最後 1.4L 是指官方校正溫度區間介於 1.4K-325K。

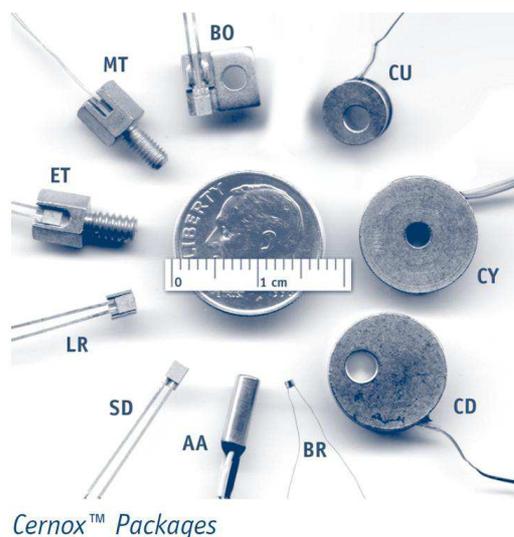


圖 3-13 不同形狀的 Cernox 溫度計

資料來源：Lake Shore Cryotronics, Inc.

選擇 Cernox 溫度計的原因是，它在溫區 0.3K-420K 具有良好的靈敏度，見圖 3-14，小區間的溫度變化對應電阻有較大的變化，藉由測量溫度計的電阻再經過對照表的轉換，就可知道環境當下的溫度為何。另外它不受磁場影響，雖然本實驗沒有在加磁場的環境下測量熱電勢，但 cryostat 本身的設計能夠加裝超導磁鐵。

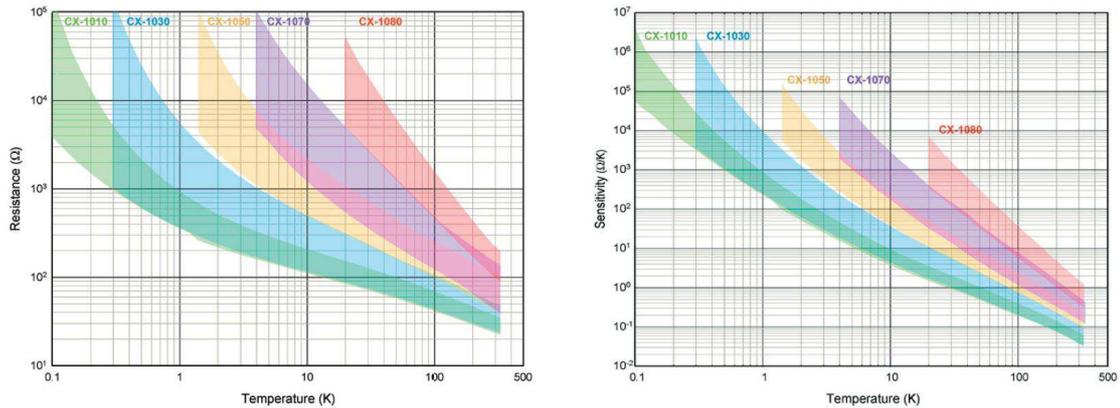


圖 3-14 Cernox 溫度計電阻及靈敏度對溫度圖

資料來源：Lake Shore Cryotronics, Inc.

2. 溫控系統

本實驗使用溫控儀器為 Oxford 公司設計製造的 ITC503 溫控器，上一小節介紹的兩類 Cernox 溫度計分別在 cold finger 上有一個 50Ω 片狀式 heater。我們主要使用 sensor 1 溫度計的 heater 控溫，以加電壓的方式控溫，最大電壓可加至 21V。在實驗流程中，使用兩種控溫方式：

(1) 自動控溫 (Auto mode)

ITC503 使用 PID 控制控溫，在此部分介紹 PID 數值的意義皆屬於 ITC503 這台儀器使用手冊內定義，其中 P 為 proportional band，其值單位為 K，解析度可至 0.001K，P 值表示一個溫度區間，當設定的溫度和實際溫度有誤差時，heater 自動增減電壓的依據與在溫度區間內和其誤差值成比例關係。例如：set point 設定為 100K，P 值設定為 10K (表示 proportional band 在 90K-100K)，若當時系統溫度為 80K，則 heater 會以 100% 電壓值使系統溫度增加，當溫度在 95K 時，heater 則會以 50% 電壓升高系統溫度。若只有 P 值來進行控溫的工作，雖然減低控溫時溫度的震盪，但會產生穩態誤差 (Steady-state error) 的問題，如圖 3-15[27]，穩態誤差使系統溫度永遠達不到 set point，只能接近 set point。

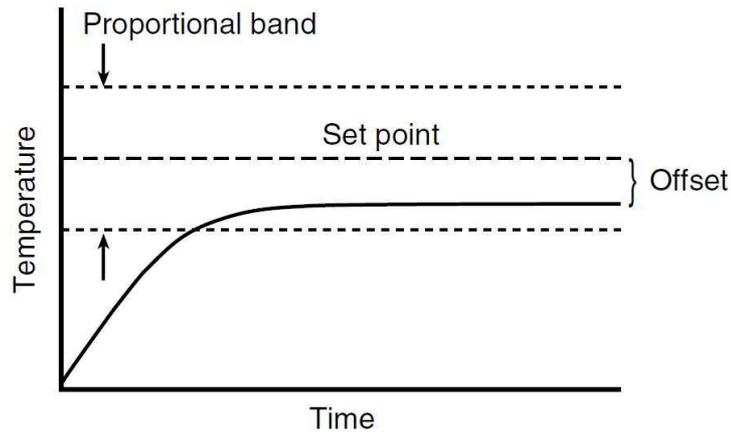


圖 3-15 Proportional controller operation (set point 上半部的 proportional band 為冷卻系統，本實驗使用 ITC-503 溫控器並無冷卻功能)

資料來源：[27] Fig.5.16

此時必須引進 Integral action time 的概念，I 值單位為分鐘，範圍 0-140 分鐘，每次手動更改數值以 0.1 分鐘為單位。它主要的功能為使用誤差對時間的積分減少平衡溫度與 set point 之間的溫度誤差，而其值為積分時間的長短。前面介紹兩種控溫系統 P、I 乍看之下能夠將溫度調控 set point，但在調控溫度的過程中，可能會產生溫度超過 (overshoot) set point 的問題，這時使用 D 控制即可解決此問題，D 為 Derivative action time，D 值單位為分鐘，範圍 0-273 分鐘。它能藉由計算溫度變化對時間的微分，來預測系統溫度下一步的走向，以便調控 heater 輸出的電壓，使溫度穩定維持在 set point，本實驗在 300K 至 10K 都是用 PID 控制來控溫。

(2) 手動控溫 (MAN mode)

溫度至 10K 以下時，若使用自動控溫，會導致系統溫度震盪，不易控溫，故我們改用手動控溫模式控溫，利用手動調整 heater 輸出的電壓使溫度保持穩定，此時亦可配合調節圖 3-10H 處的大閥的抽氣量控溫。

3-3-4 小訊號量測與雜訊來源

熱電勢的量測困難在於，它的值通常都只有數個或數十個 $\mu\text{V}/\text{K}$ ，而且在低溫(接

近 10K) 時的測量循環中，電壓變化值可能只有零點幾個 $\mu\text{V}/\text{K}$ ，變化非常小。因此需要解析度夠高的電表及防止各種雜訊的干擾才能精確的量的到真實的電壓變化。而各種雜訊的干擾可能來自外界環境，例如其它儀器的電磁波、振動、磁場……等等，及儀器內部電路產生的干擾，例如電源不穩、熱雜訊。在量測時必須注意以下幾點事項：

1. 考慮到其他儀器的電磁波輻射干擾可能會使電壓偏移，在測量前儀器間接地可解決此問題，需避免大功率的儀器共用同處接地。而 cryostat 導線對絞亦可降低外界磁場造成的偏壓。
2. 使用銀膠將鉛線與熱電偶黏在樣品兩端，銀膠完全乾需等待十二小時，並確認線與 pin 之間是否和 wood's metal 有良好及穩固的接觸，以防降溫時線鬆動造成開路無法繼續量測。
3. 測量電阻較大的樣品時，為了降低接點電阻，通常會在點銀膠之前先鍍上一層約 10nm 的金膜。
4. 使用電表時，需開啟 filter 功能，analog filter 及 digital filter 可濾除高頻雜訊。而電腦與儀器之間必須使用 GPIB 線連接一台 Isolator488，它可避免測量時電腦所產生的雜訊干擾。
5. 量測系統電源端會接上 UPS 不斷電系統，它具有濾波功能，提供穩定電源。不過在實際實驗中為了避免大功率的 UPS 發出輻射影響測量訊號，例如：本實驗室的超導磁鐵 power supply 後端接的 UPS，會將其電源關閉，平時才會開啟進行蓄電工作。

除了上述介紹的方法可降低雜訊對測量過程的干擾之外，有個雜訊來源無法避免，只要物體溫度不為 0K，就會存在熱擾動，使電子在晶格間運動造成熱雜訊 (thermal noise)，亦稱為 Johnson noise， $V = \sqrt{4k_B TR\Delta f}$ ，其中 k_B 為波茲曼常數，T 為物體絕對溫度，R 為物體本身電阻， Δf 為 noise bandwidth。

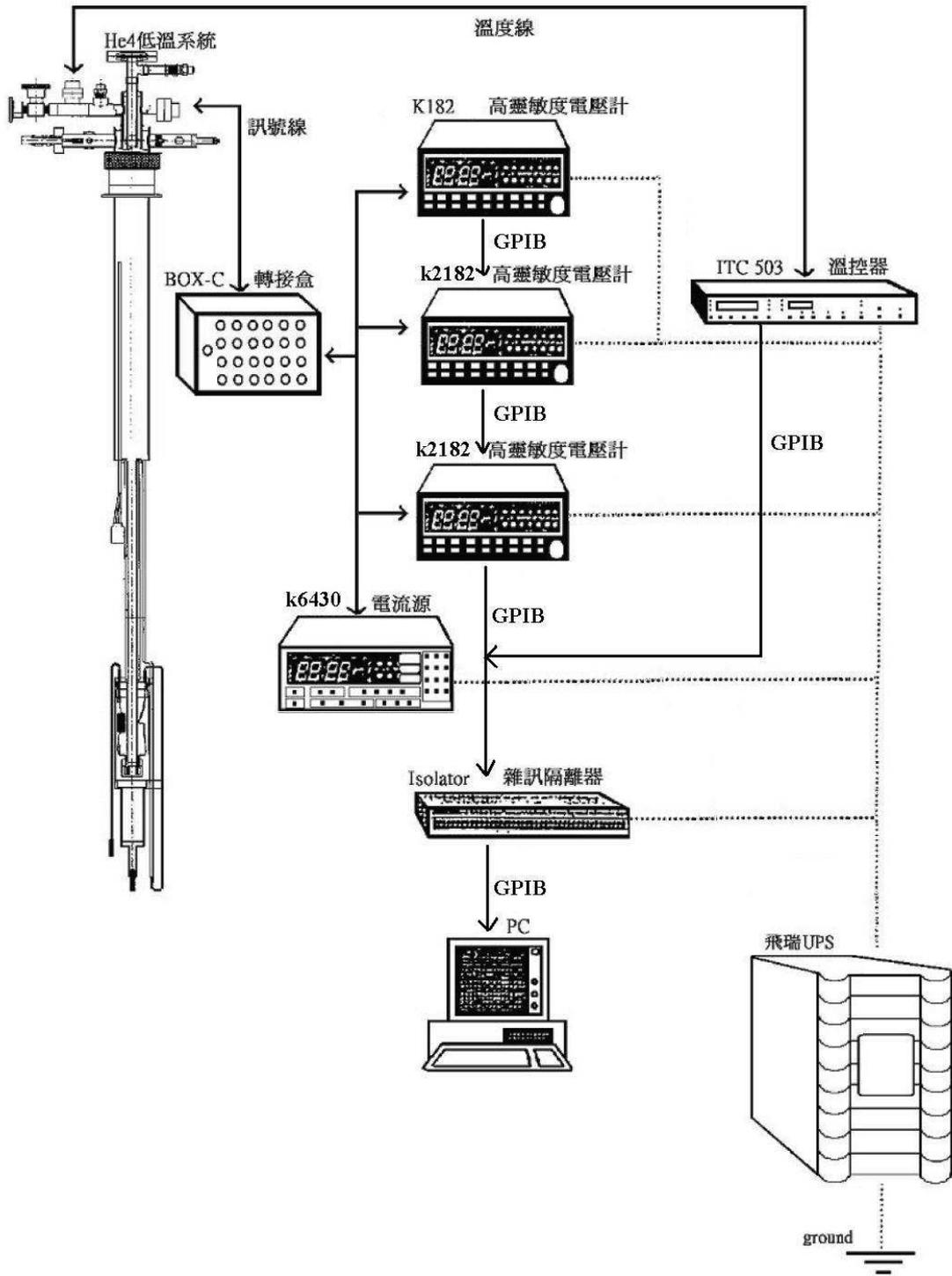


圖 3-16 小訊號量測系統

四、實驗結果與分析

本章介紹一系列 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品 (x 值介於 1 至 0.252 間) 的熱電勢及電阻率的量測結果，以及根據量測結果分析討論樣品的載子濃度、絕緣程度較高樣品的熱電勢與電阻率在低溫時之電性傳導行為和熱電勢與電阻率的展透行為。

4-1 樣品資訊

此系列鉬－二氧化錫 ($\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$) 金屬－絕緣體複合物 (metal-insulator composite) 樣品製備於天津大學李志青教授實驗室，樣品製備方式已於 3-1 節介紹[6]，表 4-1 為此批樣品不同鉬金屬體積比對應膜厚、室溫電阻率及室溫熱電勢的對照表。樣品膜厚皆介於 200nm-400nm 之間，為良好三維金屬－絕緣體複合物系統。由表可知，隨著鉬金屬 x 的體積比減少，電阻率與熱電勢絕對值皆有變大的趨勢，接下來幾節除定性說明其關聯性之外，亦利用第二章介紹之理論分析實驗數據。

表 4-1 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品資訊

fraction x	thickness (nm)	resistivity ρ (Ωm) at 300K	thermoelectric power S ($\mu\text{V/K}$) at 300K
1	315.51	2.00E-6	-0.29
0.846	333.18	4.07E-6	-2.43
0.742	396.2	1.10E-5	-2.70
0.637	244.6	1.61E-5	-2.43
0.545	212.58	1.21E-5	-1.67
0.359	266.67	1.45E-4	-2.57
0.319	274.8	1.98E-4	-3.29
0.311	284.8	3.96E-4	-3.49
0.297	255.52	7.48E-4	-4.68
0.286	249.58	1.52E-3	-8.74
0.263	260	1.86E-3	-8.66
0.252	240	4.17E-3	-11.89

4-2 熱電勢量測結果

天津大學李志青教授實驗室發表的論文中[6]，已測量過 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 一系列樣品的電阻率 (300K-2 K) 及霍爾係數 R_H (Hall coefficient)，從電阻率實驗結果利用展透理論擬合得到 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 臨界體積比 x_c (percolation threshold) 約為 0.32 ± 0.01 ，另外由霍爾係數量測結果可計算出樣品載子濃度。

我們從熱電勢量測結果可觀察出此批樣品的臨界體積比與電阻率量測得到的臨界體積比是否相同，熱電勢亦可藉由第二章理論分析樣品內電子傳輸性質與載子濃度。圖 4-1 及 4-2 為本實驗熱電勢量測結果，熱電勢是負值代表樣品中電子的遷移率 (mobilities) 相較電洞的遷移率高，所以主要的傳輸載子為電子。

由圖 4-1 及 4-2，可將 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品的行為分為兩個類別討論，第一類鉬金屬體積比介於 $x=1$ 至 $x=0.297$ 之間，樣品的熱電勢隨溫度下降而趨近於零，且熱電勢的值都介於 $0\mu\text{V}/\text{K}$ 至 $-5\mu\text{V}/\text{K}$ ；第二類鉬金屬體積比介於 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 之間，樣品熱電勢隨溫度下降至 40K 時，熱電勢絕對值突然變得很大，其中 $x=0.252$ 樣品在溫度 10K 時，熱電勢達到 $-10000\mu\text{V}/\text{K}$ 。在文獻中 $\text{Sb}_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ 樣品[2]的熱電勢量測結果也有類似本實驗的量測結果，接下來將分成兩小節分析與討論這兩部份量測結果的物理行為。

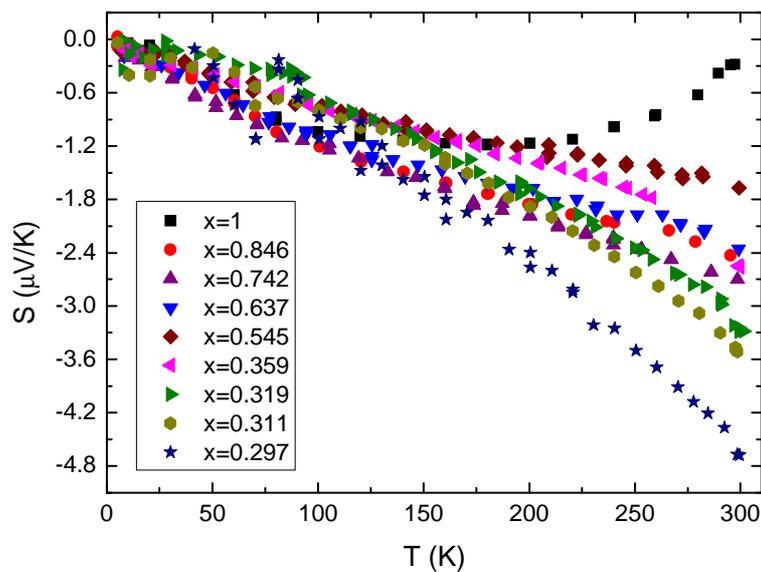


圖 4-1 $x=1$ 至 $x=0.297$ 之間樣品的熱電勢對溫度關係圖

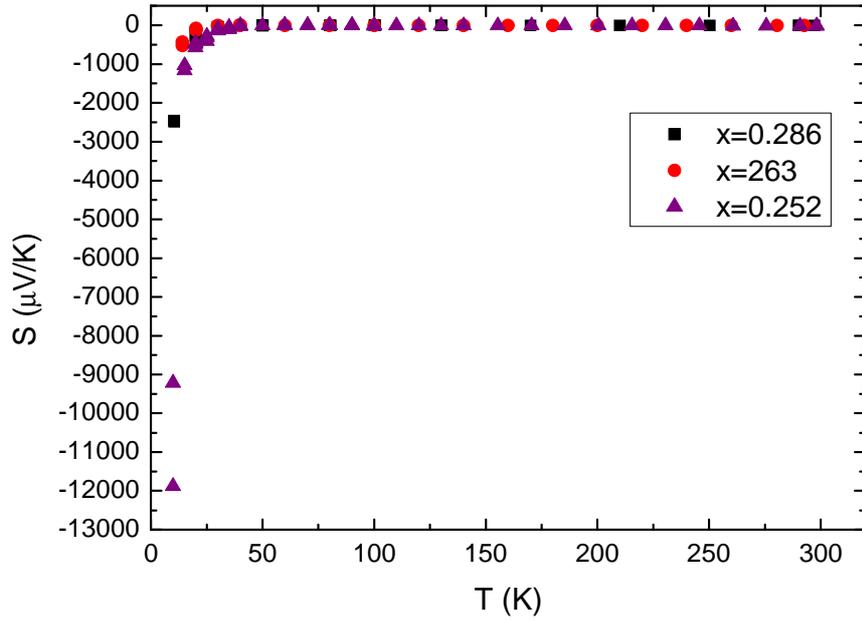


圖 4-2 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 之間樣品的熱電勢對溫度關係圖

4-2-1 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品 $x=1$ 至 $x=0.297$ 熱電勢量測結果分析

為了確定擬合的方程式，文獻[28]中，純鉬的 Debye 溫度為 450K，本實驗測量溫度範圍從室溫 300K-6K，小於純鉬的 Debye 溫度，故我們將介於 $x=1$ 至 $x=0.297$ 的樣品使用 2-2 節介紹在金屬模型中熱電勢行為預測 $S = AT + BT^3$ （其中包括電子擴散項及聲子拖曳項）的式子擬合（fitting）量測結果，接著可由擬合結果 A 值及自由電子氣模型計算出樣品中的載子濃度 n ，計算過程如下：

已知
$$A = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3|e|E_F} \quad (4.1)$$

自由電子氣模型（free electron model）：

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \Rightarrow k_F = \frac{\sqrt{2m^* E_F}}{\hbar} \\ k_F &= (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

其中 n 為載子濃度、 m^* 為載子等效質量、 k_F 為費米波數（wave number）。

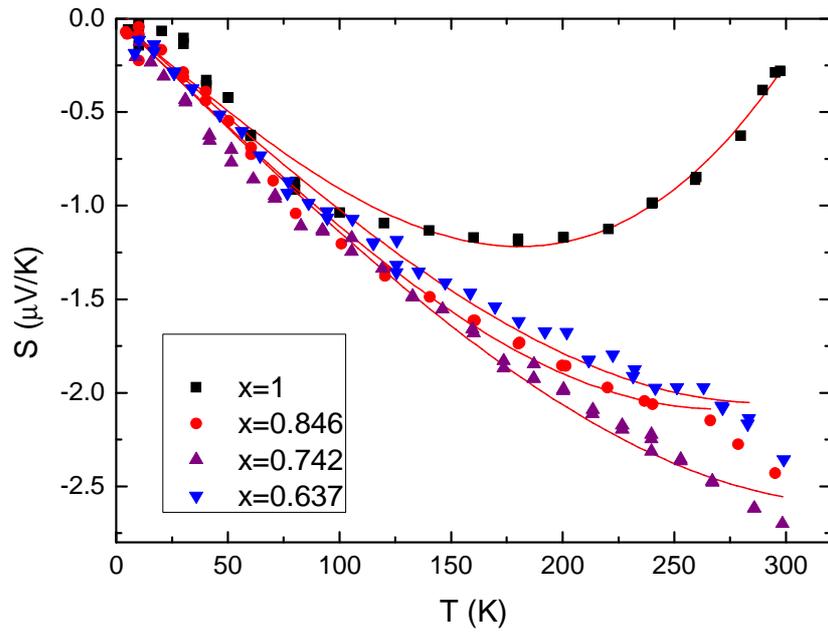


圖 4-3 $x=1$ 至 $x=0.637$ 之間樣品的熱電勢擬合結果

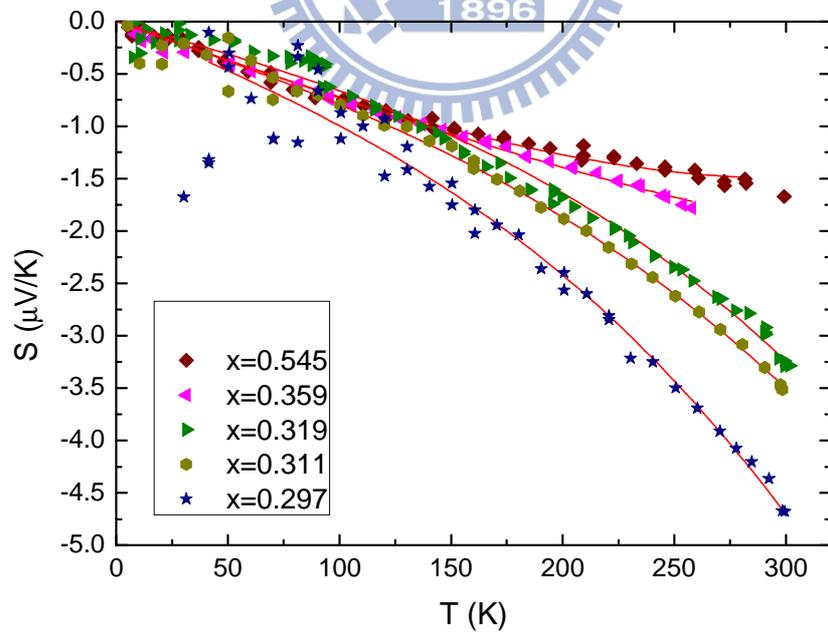


圖 4-4 $x=0.545$ 至 $x=0.297$ 之間樣品的熱電勢擬合結果

圖 4-3 與 4-4 為 $x=1$ 至 $x=0.297$ 之間樣品的擬合結果，由圖觀察到 x 越小的樣品（表示樣品的絕緣性程度越高），熱電勢的絕對值有越來越大的趨勢，值介於 $-5\mu\text{V}/\text{K}$ 到 $0\mu\text{V}/\text{K}$ 。而 $x=0.297$ 樣品熱電勢從 100K 隨溫度下降時，開始有「往下掉」的行為，推測樣品 $x=0.297$ 剛好是 $x=1$ 至 $x=0.311$ 樣品與 $x=0.286$ 至 0.252 這兩類樣品熱電勢的過渡點。利用上述擬合結果，再經由 (4.1) 和 (4.2) 式的計算，(4.2) 式中，載子等效質量 m^* 暫時用電子質量代入計算，計算結果作整理於表 4-2。

理論上當物質性質愈接近絕緣的狀態，載子濃度應該愈低，但表 4-2 的結果中介於 $x=1$ 至 $x=0.742$ 這三個樣品都還算符合這樣的規律，但到了 $x=0.637$ 以下的樣品載子濃度卻開始不規律，有的增加、有的減少，因此推論 2-2 節所介紹在金屬模型中熱電勢行為預測的方程式無法解釋金屬比例過低的樣品。此外，我們又作了另外一種嘗試，將擬合的範圍大幅縮小，縮減至 70K - 5K ，這麼作是為了要讓圖 2-7 中提到的低溫條件 ($T \ll \theta_D$) 更符合。圖 4-5 為將擬合範圍縮小後的擬合結果，經由 (4.1) 和 (4.2) 式的計算，表 4-3 將計算結果作了整理。

表 4-2 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品擬合計算結果 (fitting range: full range)

fraction x	$A(\mu\text{V}/\text{K}^2)$	$E_F(\text{J})$	$n(1/\text{m}^3)$	$B(\mu\text{V}/\text{K}^4)$
1	-1.01E-2	3.87E-19	1.71E28	1.04E-7
0.846	-1.16E-2	3.37E-19	1.39E28	5.36E-8
0.742	-1.18E-2	3.34E-19	1.31E28	3.58E-8
0.637	-1.06E-2	3.69E-19	1.59E28	4.23E-8
0.545	-7.46E-3	5.26E-19	2.70E28	2.74E-8
0.359	-7.42E-3	5.29E-19	2.72E28	1.33E-8
0.319	-6.09E-3	6.44E-19	3.66E28	5.25E-8
0.311	-7.47E-3	5.25E-19	2.69E28	-4.69E-8
0.297	-9.24E-3	4.24E-19	1.96E28	-7.18E-8

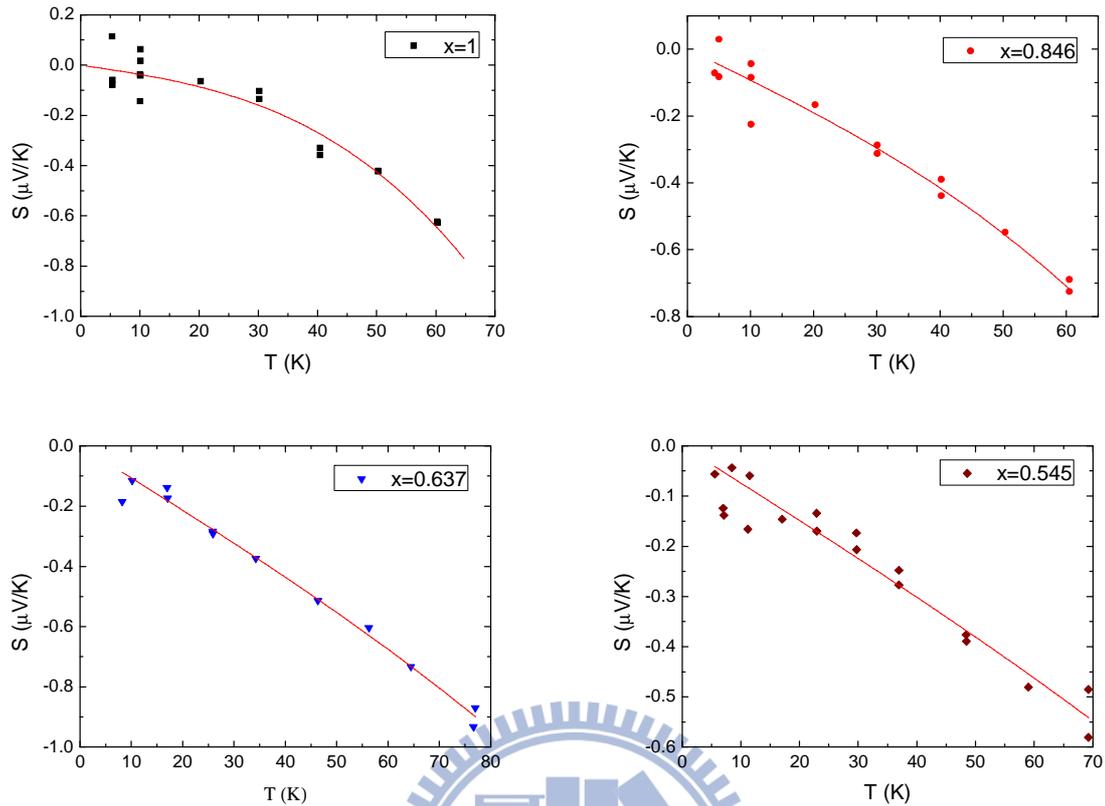


圖 4-5 四個 $x=1$ 至 $x=0.545$ 的樣品，擬合溫度範圍 70k-5K

表 4-3 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品擬合計算結果 (fitting range: 70K-5K)

fraction x	$A(\mu\text{V}/\text{K}^2)$	$E_F(\text{J})$	$n(1/\text{m}^3)$	$B(\mu\text{V}/\text{K}^4)$
1	-3.51E-3	1.12E-18	8.36E28	-1.99E-6
0.846	-9.22E-3	4.25E-19	1.96E28	-7.26E-7
0.637	-10.62E-3	3.69E-19	1.59E28	-1.78E-7
0.545	-7.40E-3	5.30E-19	2.73E28	-8.75E-8

表 4-3 擬合結果觀察出 $x=1$ 至 $x=0.637$ 樣品隨著 x 越小，載子濃度亦減小。而 $x=0.545$ 這個樣品不符合此規律的原因可能是它已經是金屬與絕緣體參半，不能使用在金屬模型中熱電勢行為預測 $S = AT + BT^3$ 的式子擬合。除此之外，為了得知本實驗透過擬合結果計算出的載子濃度數量級是否合理，另外查閱 Kittel 所編寫的固態物理課本內提供的數據資料[28]，計算純鉬單位體積內的原子數目 z 。

已知鉬的密度 $\rho_{Mo} = 10.22 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 及鉬的原子量 $m_{Mo} = 95.94 \times 10^{-3} \text{ kg/mole}$ ，故單位體積內鉬原子數為：

$$z = \frac{\rho_{Mo} V}{\left(\frac{m_{Mo}}{6 \times 10^{23}}\right)} \times \frac{1}{V} = \frac{10.22 \times 10^3}{1.599 \times 10^{-25}} = 6.39 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3 \quad (4.3)$$

其中，V 為鉬體積，實際值並不重要，因為在計算過程中會被消去。

經過上述計算結果，發現單位體積內鉬原子數的數量級在 10^{28} 1/m^3 ，由此可推論本實驗的擬合的計算結果是合理的。緊接著可將本實驗擬合結果和天津大學李志青教授實驗室發表的論文結果作比較[6]，圖 4-6 為此系列樣品於 50K 及 2K 測量的霍爾係數，經過簡單的換算 $R_H = -1/ne$ ，進而求出樣品的載子濃度，請參考表 4-4。

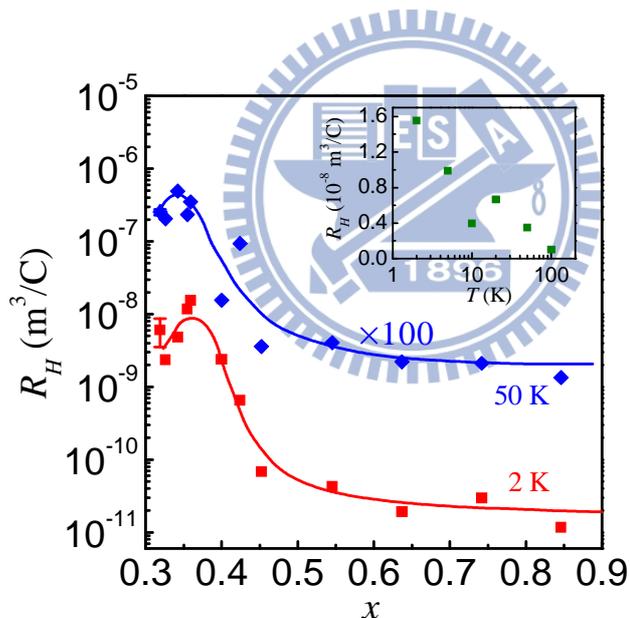


圖 4-6 一系列 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品分別在 2K 及 50K 對應之霍爾係數

資料來源：[6]

表 4-4 透過霍爾係數計算 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品之載子濃度

50K		2K	
fraction x	$n(1/m^3)$	fraction x	$n(1/m^3)$
0.846	4.68E29	0.846	5.34E29
0.742	2.96E29	0.742	2.10E29
0.637	2.82E29	0.637	3.24E29
0.545	1.54E29	0.545	1.46E29
0.319	2.48E27	0.319	1.02E27

由 50K 及 2K 的霍爾係數計算出的載子濃度隨著 x 變小也減小， $x=0.319$ 樣品載子濃度有急劇減小的趨勢，比 $x=0.545$ 樣品載子濃度小了 100 倍。比較表 4-2、4-3 與 (4.3) 式的理論計算（即單位體積內的鉬原子數）， $x=1$ 至 $x=0.637$ 之間的樣品載子濃度數量級只有 $10^{28} 1/m^3$ 與 $10^{29} 1/m^3$ 十倍之差。本實驗擬合結果與李志青教授實驗室實驗擬合結果，載子濃度大約差了約 5-10 倍，誤差尚在可接受範圍之內，其中一個誤差來源可能是 (4.2) 式的等效質量並不等於電子質量。

4-2-2 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 熱電勢量測結果分析

回顧圖 4-2， $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 三個樣品在 50K 時，熱電勢絕對值隨溫度下降有增加的現象發生，且增加的幅度非常大， $x=0.252$ 樣品在溫度 10K 時，熱電勢絕對值到達約 $10000\mu\text{V/K}$ 。其現象類似 2-3 節所介紹的三種熱電勢跳躍傳導機制中的其中一種：nearest-neighbor hopping (NNH) 對熱電勢與溫度的關係式 $S \propto \frac{1}{T}$ ，使用式子 $S = \frac{A}{T} + B$ [15] 在溫度 175K 至 15K 的溫度範圍內擬合。擬合結果呈現於圖 4-7、4-8 及 4-9，觀察之後發現實驗數據與 NNH 的趨勢並沒有吻合得很好。

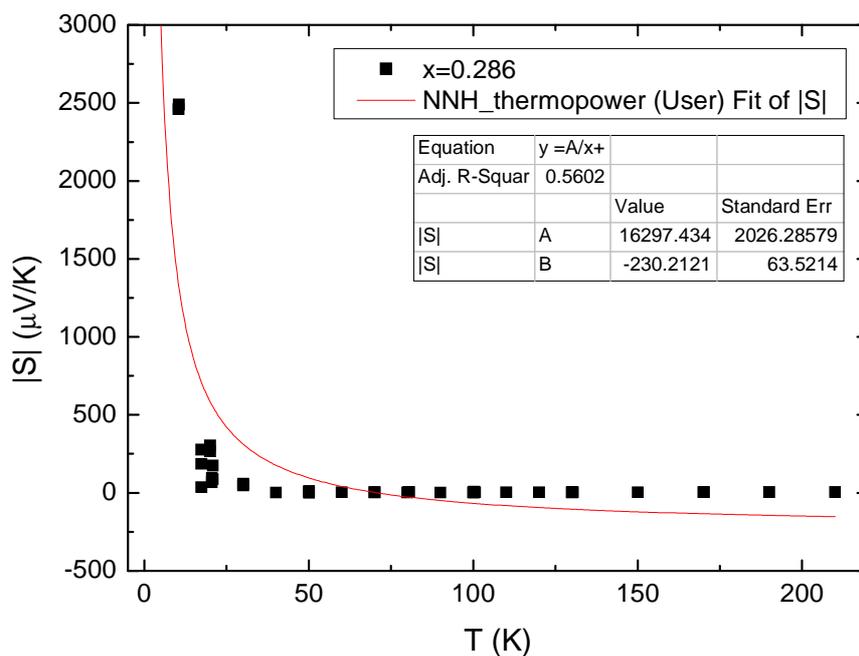


圖 4-7 $x=0.286$ 樣品熱電勢對溫度擬合結果

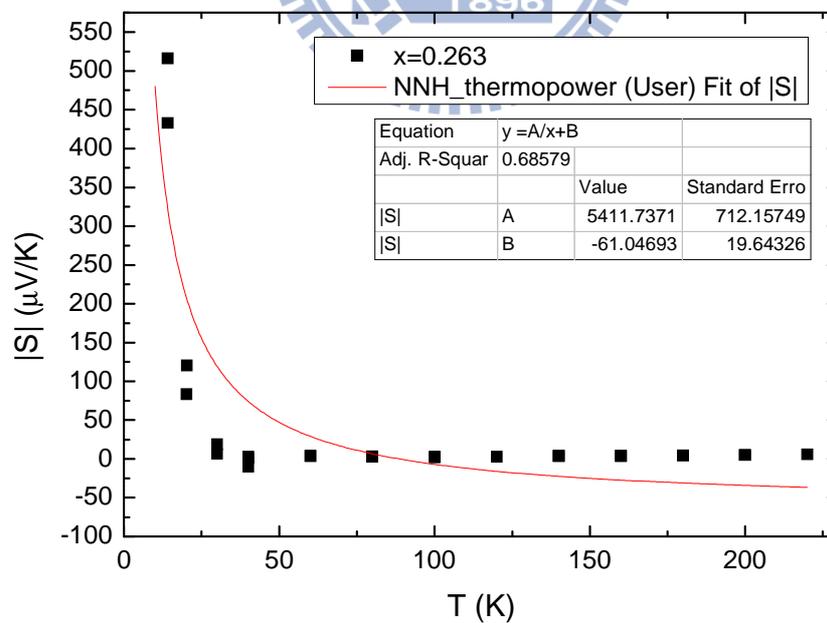


圖 4-8 $x=0.263$ 樣品熱電勢對溫度擬合結果

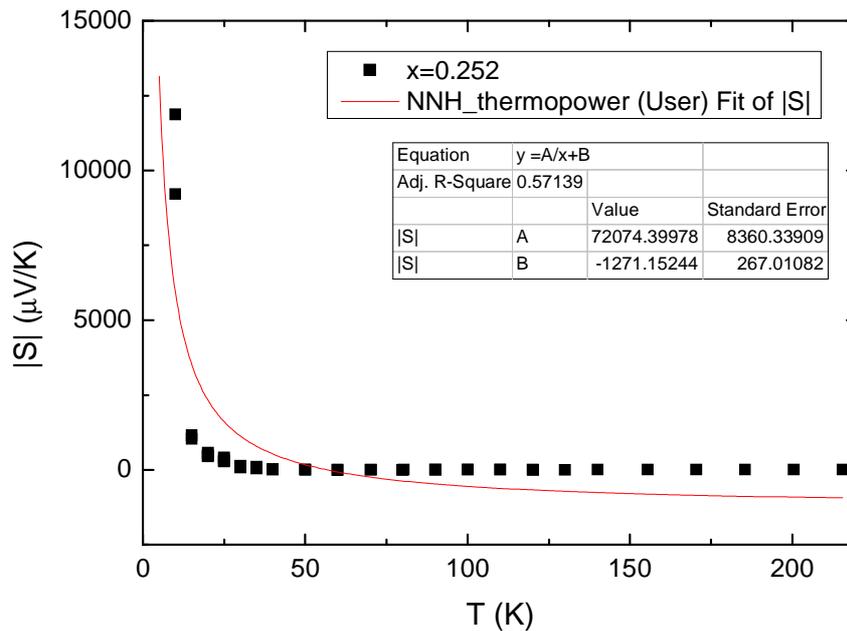


圖 4-9 $x=0.252$ 樣品熱電勢對溫度擬合結果

4-3 電阻率量測結果

4-2-2 討論 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 三片樣品的熱電勢在低溫時出現類似 NNH 的行為，本實驗進而測量同一批樣品電阻對溫度的變化，探討是否電阻率亦會在低溫出現類似 NNH 的行為。其中 $x=0.286$ 的樣品為李志青教授實驗室的量測結果，而 $x=0.263$ 及 $x=0.252$ 兩片樣品是本實驗的量測結果，請參閱圖 4-10 與圖 4-11，由於樣品隨溫度降低電阻率爬升的幅度很大，縱座標與橫座標皆使用 log scale 表示，方便觀察其變化。電阻採四點量測法量測，送入電流，量測電壓， $x=0.263$ 樣品在溫區 300K-90K 時，送入電流 100nA，在溫區 90K-2K 時，送入電流 10nA，另外 $x=0.252$ 樣品在溫區 300k-5K 範圍，送入電流 10nA。經過簡單的計算後，可得到樣品之電阻率，如圖 4-12。

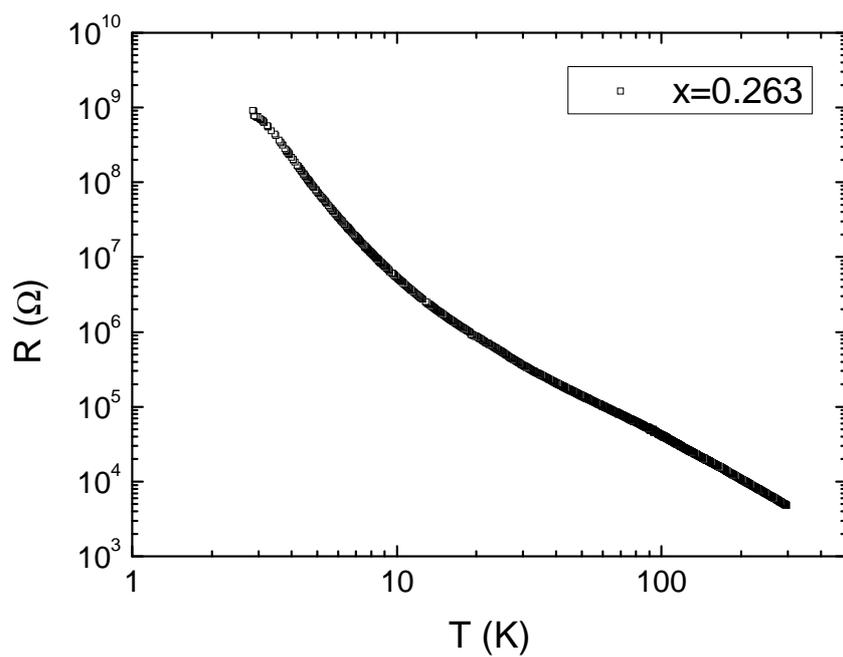


圖 4-10 $x=0.263$ 樣品電阻對溫度變化圖

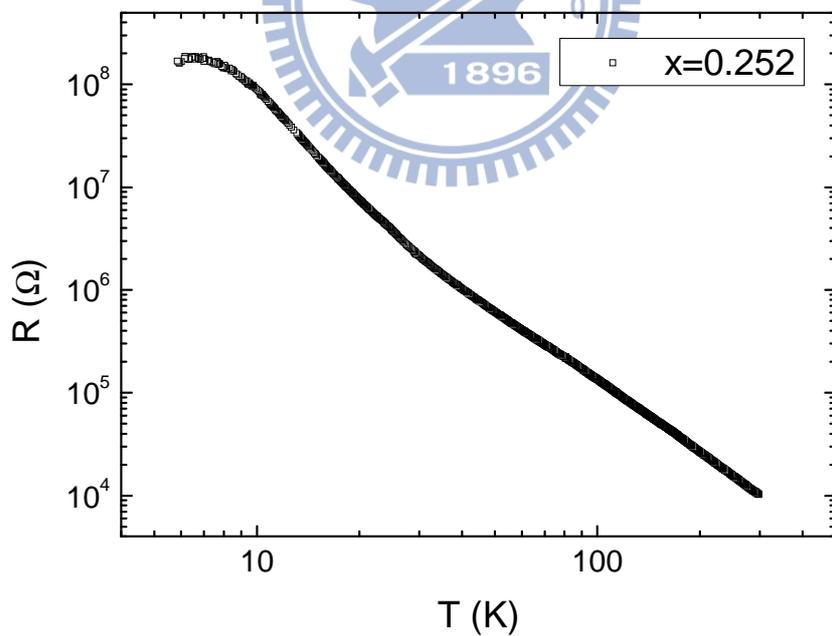


圖 4-11 $x=0.252$ 樣品電阻對溫度變化圖

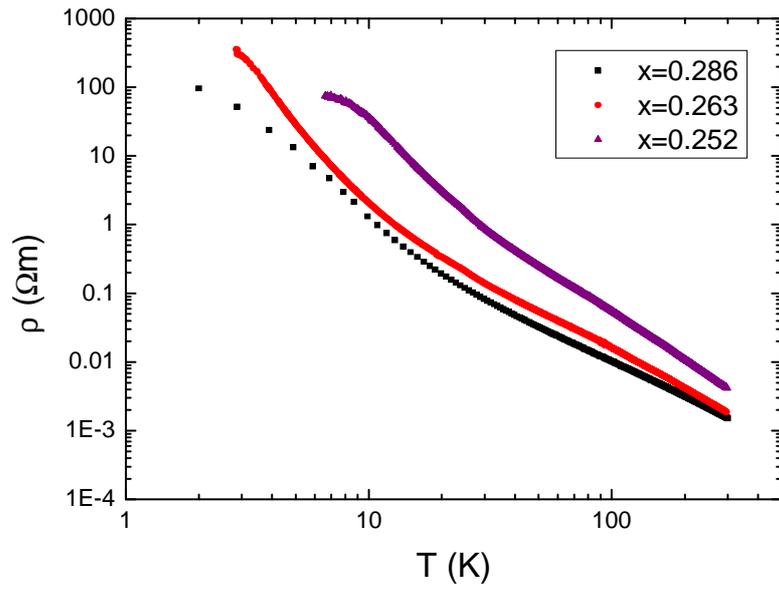


圖 4-12 $x=0.286-x=0.252$ 樣品電阻率對溫度圖

為了看出圖 4-12 在低溫時是否與電導的跳躍傳輸機制有關，分別將圖 4-12 把電阻率的倒數電導 σ (electric conductivity) 分別對 T^{-1} 、 $T^{-1/2}$ 和 $T^{-1/4}$ 作圖，且 σ 採用 log scale，參閱圖 4-13、圖 4-14 和 4-15。

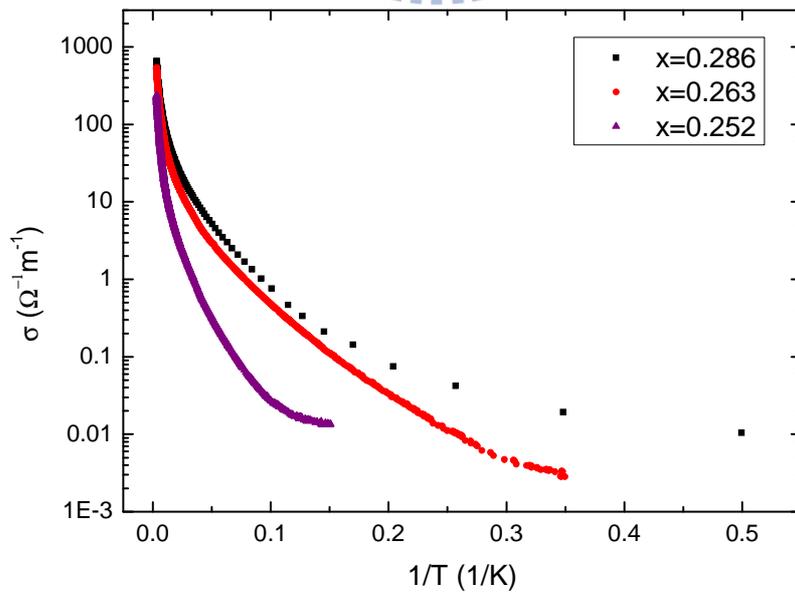


圖 4-13 $x=0.286-x=0.252$ 樣品電導對 T^{-1} 圖

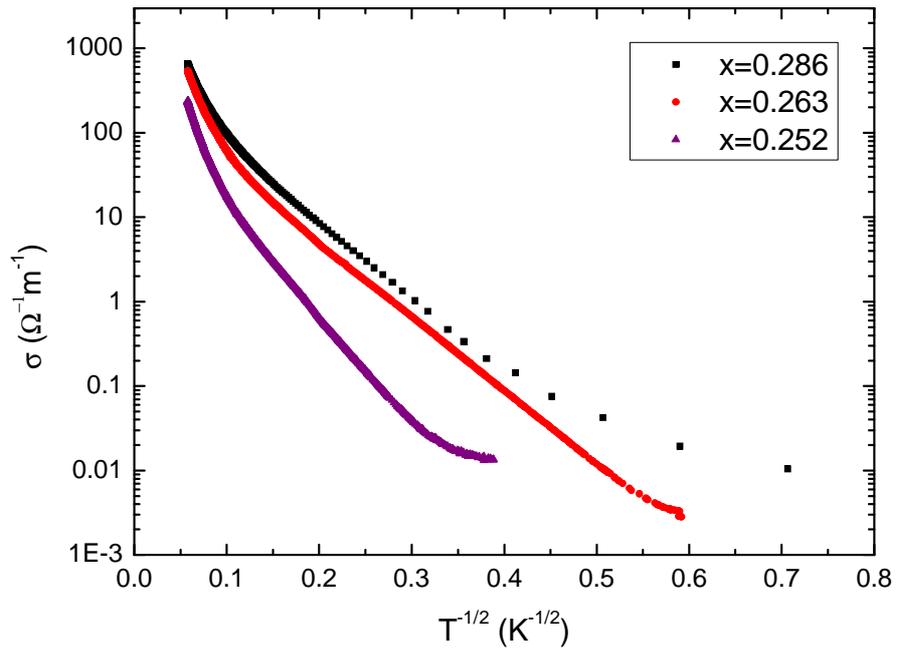


圖 4-14 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 樣品電導對 $T^{-1/2}$ 圖

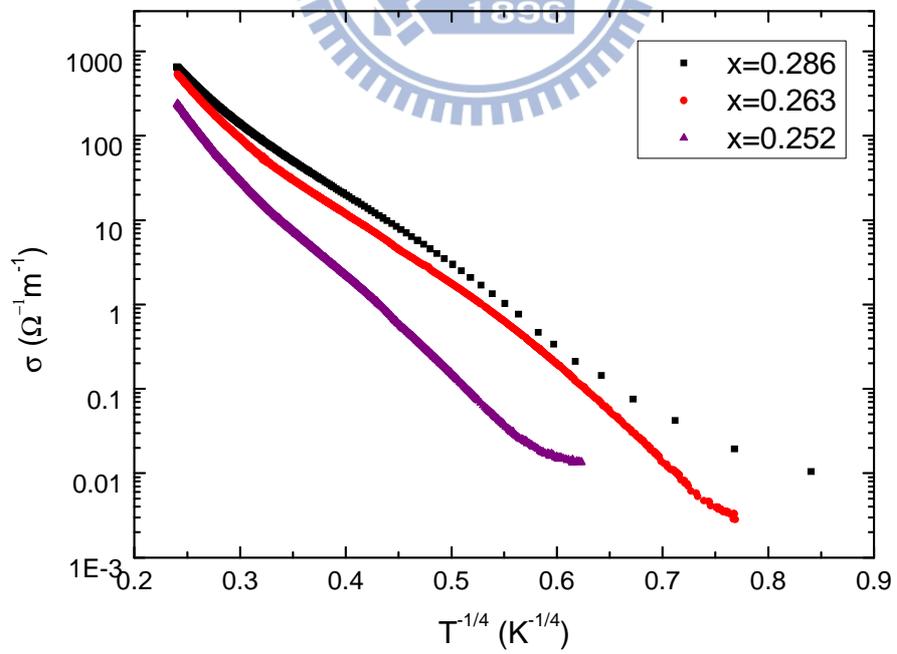


圖 4-15 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 樣品電導對 $T^{-1/4}$ 圖

首先觀察圖 4-14，發現在較低溫的部分約 70K 以下，有一段線性的區域，表示這裡的傳輸跳躍行為可能符合 ESVRH 的機制。而在 Efros 所著的文獻中[13]，描述電導對溫度的變化在能量在 Fermi level 附近時（即溫度很低），符合下列的式子：

$$\sigma = \sigma_{ES} \exp \left[- \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (4.4)$$

其中 σ_{ES} 為電導參數， T_{ES} 為特徵溫度。為了能使擬合的範圍增加且較完整的描述較大溫區的跳要傳輸機制，另外考慮了 NNH 的影響。由理論可知 NNH 電導對溫度的變化遵守下面的公式：

$$\sigma = \sigma_N \exp \left(- \frac{\varepsilon_3}{k_B T} \right) \quad (4.5)$$

其中 ε_3 為 activation energy。

故將 (4.4) 和 (4.5) 兩式相加變成 (4.6) 式，使用 (4.6) 式擬合 $x=0.286$ 、 $x=0.263$ 與 $x=0.252$ 三個樣品電導對溫度圖，圖 4-16、圖 4-17 及圖 4-18 為擬合結果，另把擬合結果整理於表 4-5。

$$\sigma = \sigma_N \exp \left(- \frac{\varepsilon_3}{k_B T} \right) + \sigma_{ES} \exp \left[- \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \right] + const \quad (4.6)$$

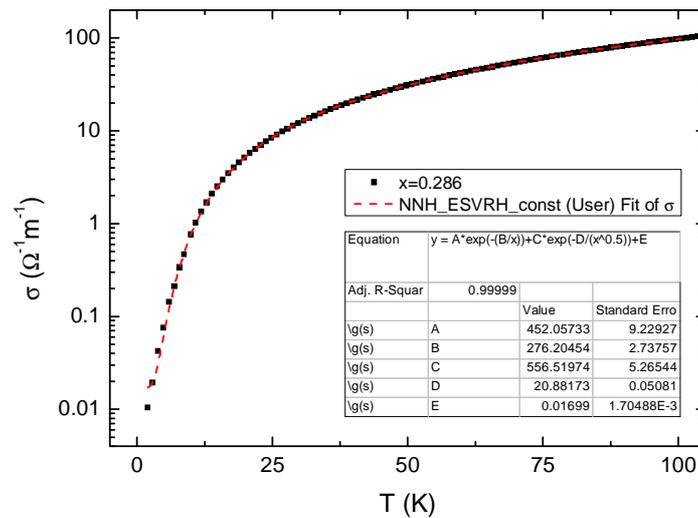


圖 4-16 樣品 $x=0.286$ 經由 (4.6) 式的擬合結果

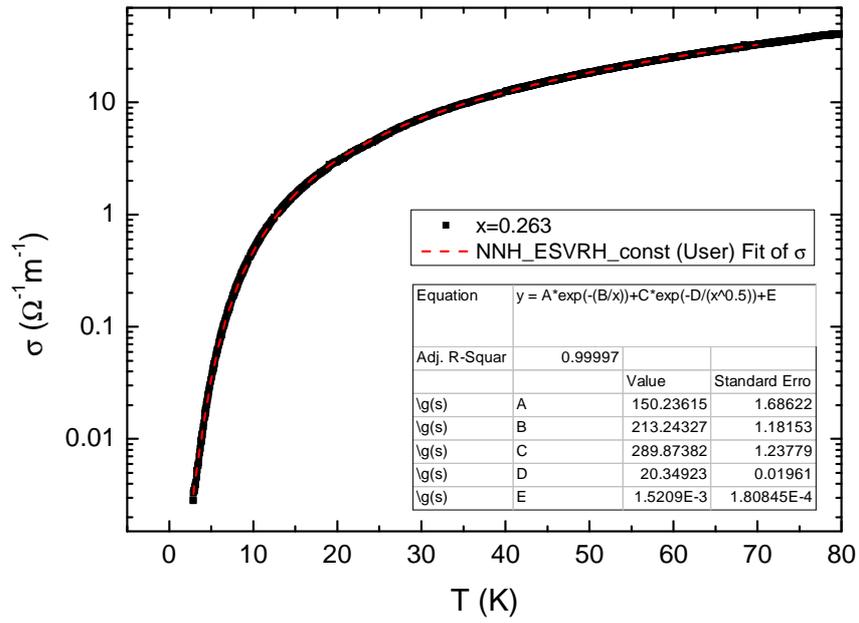


圖 4-17 樣品 $x=0.263$ 經由 (4.6) 式的擬合結果

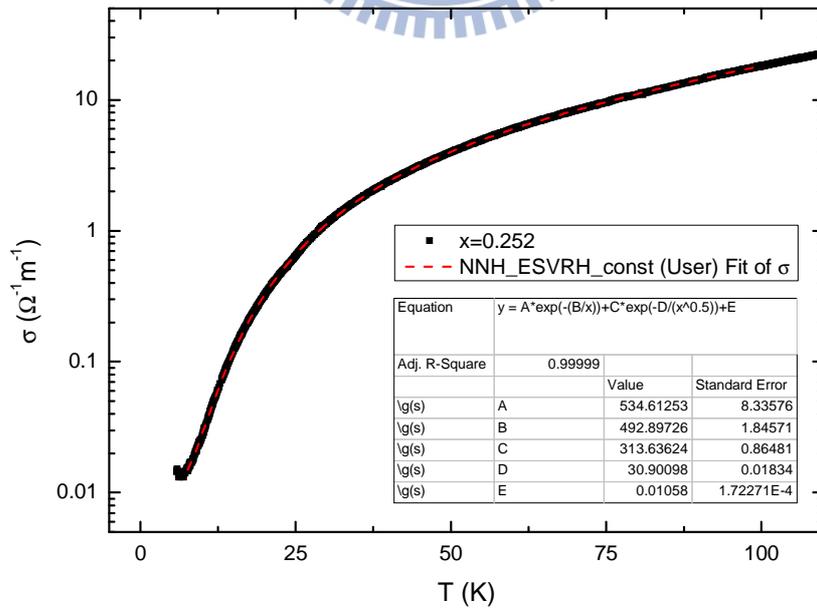
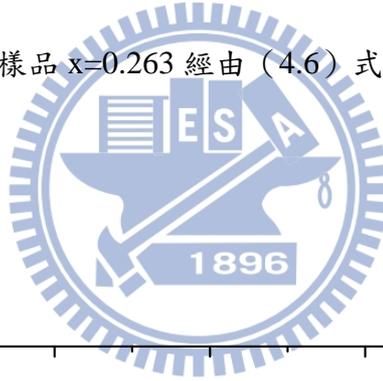


圖 4-18 樣品 $x=0.252$ 經由 (4.6) 式的擬合結果

表 4-5 樣品 x=0.286 至 x=0.252 由 (4.6) 式的擬合結果

x	$\sigma_N (\Omega^{-1}m^{-1})$	$\epsilon_3 (meV)$	$\sigma_{ES} (\Omega^{-1}m^{-1})$	$T_{ES} (K)$	const.
0.286	452.06	23.82	556.52	436.05	1.70E-3
0.263	150.24	18.39	289.87	414.09	1.52E-3
0.252	534.61	42.51	313.64	954.87	1.06E-2

而 T_{ES} 可進一步表示為：

$$T_{ES} = \frac{\beta_1 e^2}{\kappa a_L k_B} \quad (4.7)$$

其中 β_1 為理論計算常數，約等於 2.8， a_L 為侷域化長度， κ 為介電常數 (dielectric constant)，文獻中[35][36]得知 SnO₂ 介電常數約等於 10。平均跳躍的距離 (hopping distance) 及平均跳躍能量 (hopping energy) 表示成：

$$\bar{R}_{hop,ES} = \frac{1}{4} a_L \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\bar{W}_{hop,ES} = \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

利用表 4-5 的擬合結果代入 (4.7)、(4.8) 及 (4.9) 式計算後，其結果整理於表 4-6。

表 4-6 侷域化長度、平均跳躍距離與平均跳躍能量計算結果

x	擬合溫度範圍	$a_L (nm)$	$\bar{R}_{hop,ES} / a_L$	$\bar{W}_{hop,ES} (meV)$ at 5K
0.286	100K-2K	10.70	$5.22/T^{1/2}$	2.01
0.263	70K-2.8K	11.27	$5.09/T^{1/2}$	1.96
0.252	100K-7.6K	4.89	$7.73/T^{1/2}$	2.98

接下來觀察圖 4-16，約在 120K 至 40K 之間，電導對 $T^{-1/4}$ 有一線性區域，表示這裡的傳輸跳躍行為可能符合 Mott 提出的 VRH 機制。而 Mott 所著書[12]中，Mott VRH 電導對溫度的變化遵守下面的公式：

$$\sigma = \sigma_{Mott} \exp\left[-\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (4.10)$$

其中 σ_{Mott} 和溫度幾乎無關， T_{Mott} 為特徵溫度，與局域化長度 a_L 和能態密度 $N_0(E_F)$ 有關。為了能夠完整的描述大溫區的跳要傳輸機制，所以加入 NNH 跳躍傳輸機制加以擬合，故將 (4.5) 和 (4.10) 兩式相加變成 (4.11) 式，使用 (4.11) 式擬合 $x=0.286$ 、 $x=0.263$ 與 $x=0.252$ 三個樣品電導對溫度圖。

$$\sigma = \sigma_N \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{k_B T}\right) + \sigma_{Mott} \exp\left[-\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{1/4}\right] + const. \quad (4.11)$$

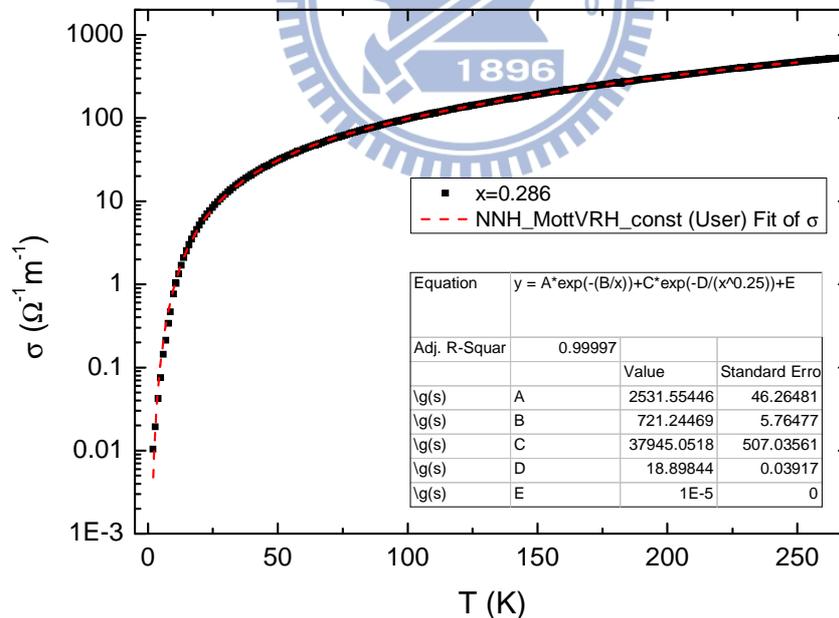


圖 4-19 樣品 $x=0.286$ 經由 (4.11) 式的擬合結果

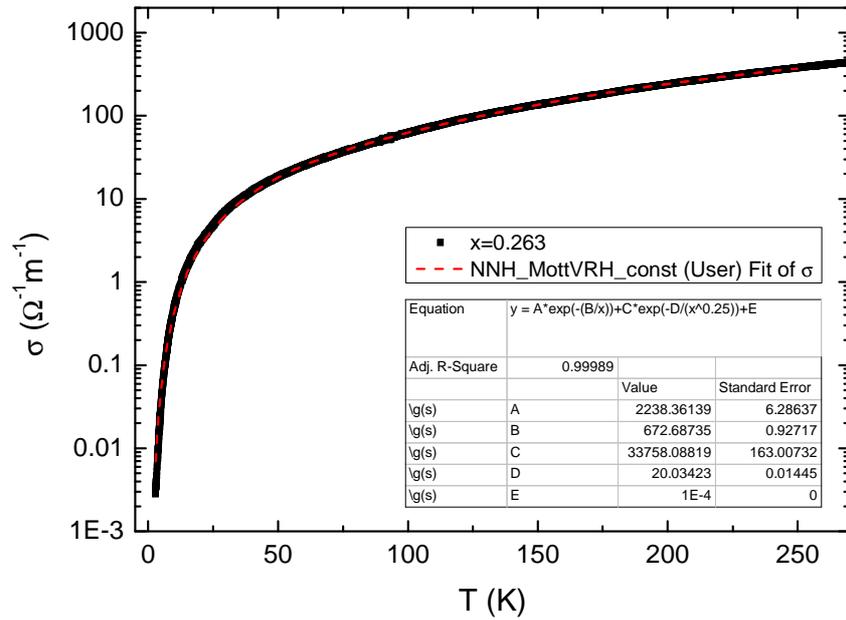


圖 4-20 樣品 $x=0.263$ 經由 (4.11) 式的擬合結果

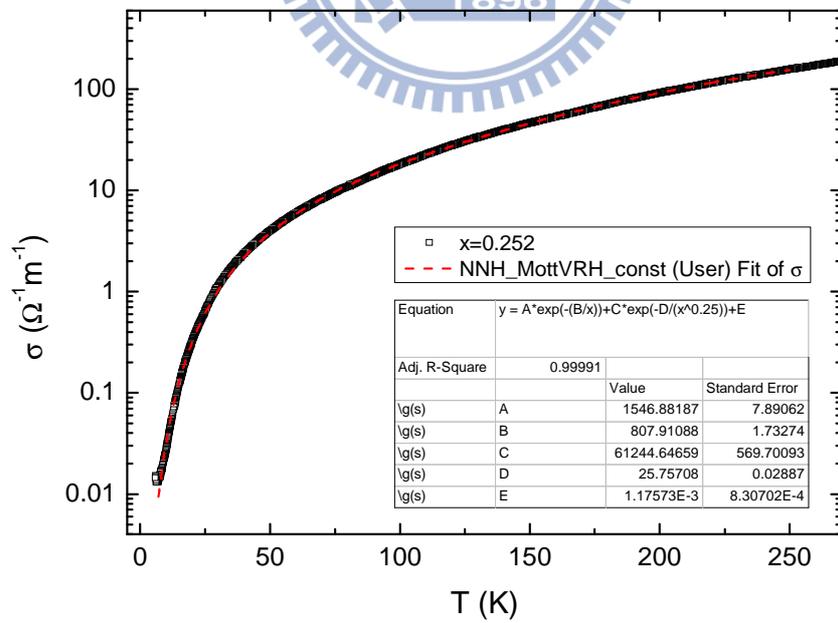


圖 4-21 樣品 $x=0.252$ 經由 (4.11) 式的擬合結果

(4.11) 式的擬合結果呈現於圖 4-19、圖 4-20 及圖 4-21，擬合溫度範圍在 250K 至最低溫，其中樣品 $x=0.286$ 與樣品 $x=0.263$ 的常數項值的決定是當溫度趨近於 0K 時，對應到的電導值。不使用 fix 功能時，Origin 程式計算最佳化的結果會使常數項小於零，但這項結果不合理，故使用上述方法決定常數項的大小，接著將擬合結果整理在表 4-7。

表 4-7 樣品 $x=0.286$ 至 $x=0.252$ 由 (4.11) 式的擬合結果

x	$\sigma_N(\Omega^{-1}m^{-1})$	$\varepsilon_3(meV)$	$\sigma_{Mott}(\Omega^{-1}m^{-1})$	$T_{Mott}(K)$	const.
0.286	2531.55	62.21	37945.05	127556	1E-5
0.263	2238.36	58.02	33758.09	161098	1E-4
0.252	1546.66	69.68	61244.65	440135	1.18E-3

而 (4.10) 式中的 T_{Mott} 可進一步表示為：

$$T_{Mott} = \frac{18}{k_B N_0(E_F) a_L} \quad (4.12)$$

其中 $N_0(E_F)$ 為態密度 (density of states)， a_L 為侷域化長度。平均跳躍的距離 (hopping distance) 及平均跳躍能量 (hopping energy) 表示成：

$$\bar{R}_{Mott} = \frac{3}{8} a_L \left(\frac{T_{Mott}}{T} \right)^{1/4} \quad (4.13)$$

$$\bar{W}_{Mott} = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_{Mott}}{T} \right)^{1/4} \quad (4.14)$$

利用表 4-7 的擬合結果代入 (4.12)、(4.13) 及 (4.14) 式計算後，其結果整理於表 4-8，根據表 4-6 的計算結果，將侷域化長度 a_L 暫時代為 10nm，這樣才能得到態密度 $N_0(E_F)$ 的值。

表 4-8 態密度、平均跳躍距離與平均跳躍能量計算結果

x	擬合溫度範圍	$N_0(E_F) (J^{-1}m^{-3})$	$\bar{R}_{hop,Mott}/a_L$	$\bar{W}_{hop,Mott} (meV)$ at 40K
0.286	250K-2K	1.02E43	$7.09/T^{1/4}$	6.48
0.263	250K-2.8K	8.09E42	$7.51/T^{1/4}$	6.87
0.252	250K-7.6K	2.96E42	$9.66/T^{1/4}$	8.84

雖然 NNH+Mott VRH 擬合組合與 NNH+ES VRH 擬合組合皆有擬合至最低溫，但是在低溫時(約 40K 以下)符合的程度相較於 NNH+ES VRH 擬合組合反而沒有那麼的好，因此推測 $x=0.286$ 、 $x=0.263$ 和 $x=0.252$ 三個樣品電導對溫度的跳躍傳輸機制可能是從 NNH 至 Mott VRH，最後變成 ES VRH。其中 Mott VRH 過渡至 ES VRH 的溫度 T_{cross} (crossover temperature) 可由簡單的計算得到，把 (4.9) 式與 (4.14) 式相等，可得 T_{cross} ：

$$T_{cross} = 16 \frac{(T_{ES})^2}{T_{Mott}} \quad (4.15)$$

另外由文獻[13]可知 Δ_{CG} (Coulomb gap)：

$$\Delta_{CG} \approx k_B (T_{ES}^3 / T_{Mott})^{1/2} \quad (4.16)$$

T_{cross} 與 Δ_{CG} 計算結果整理於表 4-9。

表 4-9 T_{cross} 與 Δ_{CG} 計算結果

x	$T_{cross} (K)$	$\Delta_{CG} (meV)$
0.286	23.85	2.20
0.263	17.03	1.81
0.252	33.15	3.84

最後在高溫區 NNH 過渡至 Mott VRH 的溫度，須從圖 4-13 來判斷，發現 $x=0.286$ 、 $x=0.263$ 和 $x=0.252$ 三個樣品的電導在 300K 至 220K 之間對 T^{-1} 有一段線性區域。故單純使用 (4.5) 式對這三個樣品作擬合，擬合結果參圖 4-22、圖 4-23 與圖 4-24。透過擬合結果可計算出 σ_N 和 ε_3 ，整理於表 4-10。根據擬合結果推測 NNH 和 Mott VRH 之間的過渡溫度可能發生在 230K 左右，因為在較低溫的部分 230K-220K 間，擬合曲線和數據線並不是那麼的穩合，可能有部分 Mott VRH 的影響。

表 4-10 NNH 擬合結果

x	$\sigma_N (\Omega^{-1}m^{-1})$	$\varepsilon_3 (meV)$
0.286	3177.03	40.99
0.263	3157.56	45.71
0.252	1954.98	54.22

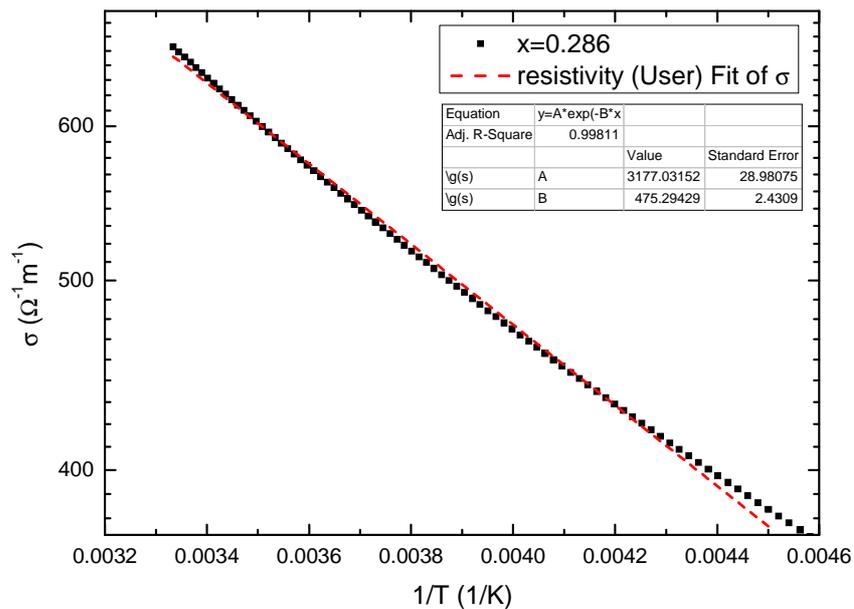


圖 4-22 樣品 $x=0.286$ NNH 擬合結果

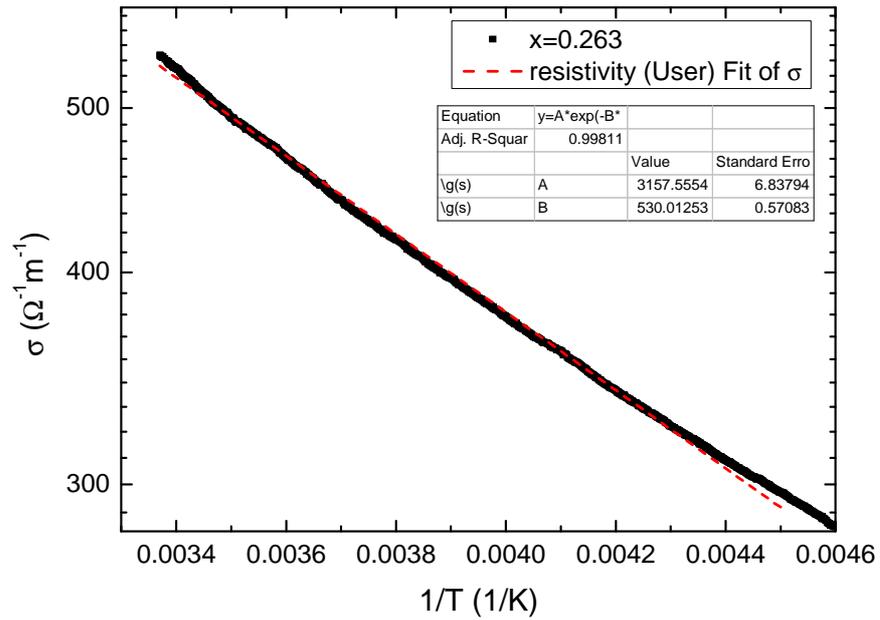


圖 4-23 樣品 x=0.263 NNH 擬合結果

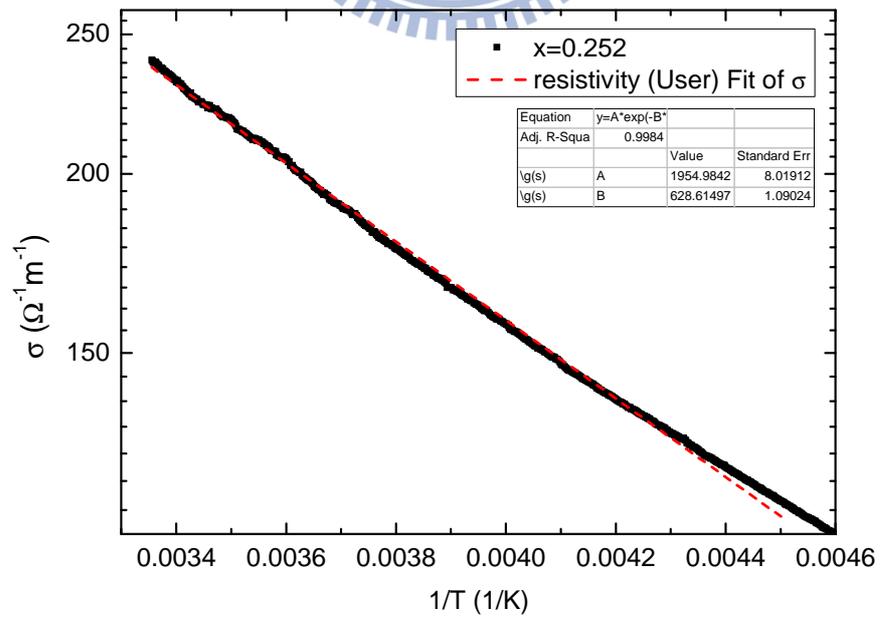
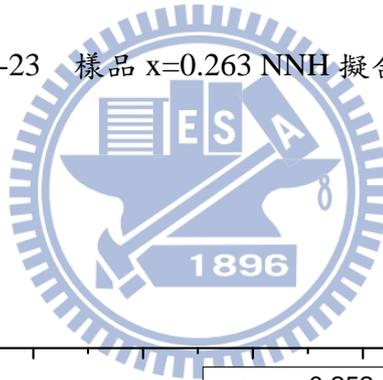


圖 4-24 樣品 x=0.252 NNH 擬合結果

4-4-1 熱電勢的展透行為 (percolation behavior in thermoelectric power)

1991 年 Ohad Levy 和 David J Bergman 模擬良導體與不良導體複合物，不同的熱導率比值 (γ_I/γ_M) 與電導率比值 (σ_I/σ_M) 組合，熱電勢 α_e 對 Δp_M 的關係亦有不同的變化[24]，如圖 4-25，其中 $\Delta p_M = p_M - p_c$ 即金屬體積比減去臨界體積比 (本文中統一以 $x - x_c$ 表示)。

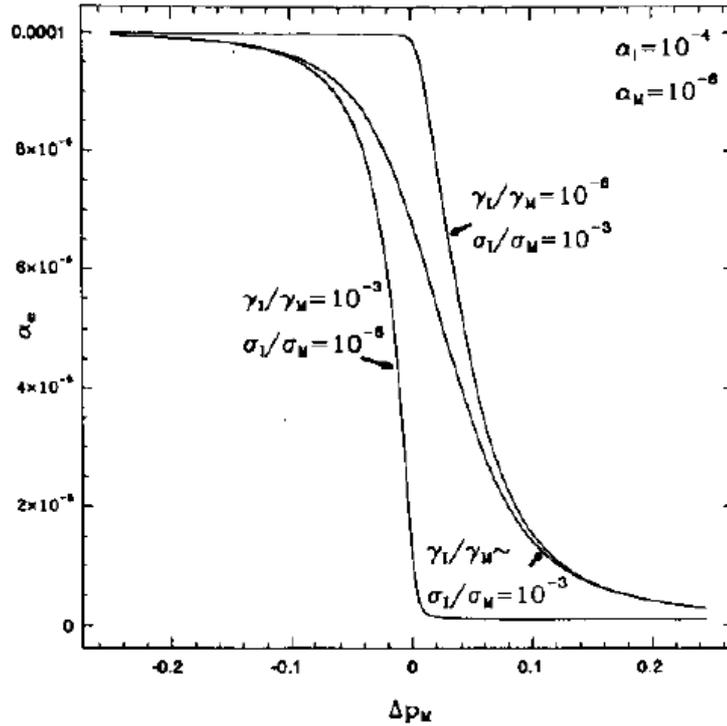


圖 4-25 不同的熱導率比值與電導率比值組合，熱電勢 α_e 對 Δp 的關係圖

資料來源：[24]

本實驗量測之 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品室溫熱導率比值 (γ_I/γ_M) 與電導率比值 (σ_I/σ_M)：

室溫熱導率比值 (γ_I/γ_M)	室溫電導率比值 (σ_I/σ_M)
$\gamma_I = \gamma_{\text{SnO}_2} = 0.98 \text{WK}^{-1} \text{cm}^{-1}$ $\gamma_M = \gamma_{\text{Mo}} = 1.38 \text{WK}^{-1} \text{cm}^{-1}$ $\frac{\gamma_I}{\gamma_M} = \frac{0.98}{1.38} \approx 0.71$	$\sigma_I = \sigma_{\text{SnO}_2} < 238.10 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ $\sigma_M = \sigma_{\text{Mo}} = 5 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ $\frac{\sigma_I}{\sigma_M} = \frac{\sigma_{\text{SnO}_2}}{\sigma_{\text{Mo}}} < \frac{238.10}{5 \times 10^5} = 4.76 \times 10^{-4}$

其中 γ_{SnO_2} 與 γ_{Mo} 取自於文獻[30]、[31]，而 σ_{SnO_2} 則是取自本實驗測量 $x=0.252$ 樣品得到的數據， σ_{Mo} 取自李志青教授實驗室量測 $x=1$ 樣品之數據。由上數計算可得 $\gamma_I/\gamma_M \gg \sigma_I/\sigma_M$ ，故對應 Ohad Levy 和 David J Bergman 提出的熱電勢臨界行為在此狀況下將滿足此式：

$$\frac{S_M - S}{S_M - S_I} \propto \left(\frac{\gamma_M}{\gamma_I}\right)^{s/(t+s)} \left(\frac{\sigma_I}{\sigma_M}\right) (x - x_c)^{-t}, (x > x_c) \quad (4.17)$$

其中 t 與 s 為 conductivity critical exponents， x_c 為臨界體積比。為了分析的便利性，將 (4.17) 式作簡化，改寫成：

$$S = S_0 (x - x_c)^{-t}, x > x_c \quad (4.18)$$

接著把 (4.18) 式取絕對值與對數：

$$\ln|S| = \ln|S_0| - t \ln(x - x_c) \quad (4.19)$$

擬合數學式：

$$y = A - B \ln(x + C) \quad (4.20)$$

其中 A 為 $\ln|S_0|$ 、 B 為臨界指數 t ， C 為臨界體積比 $-x_c$ 。

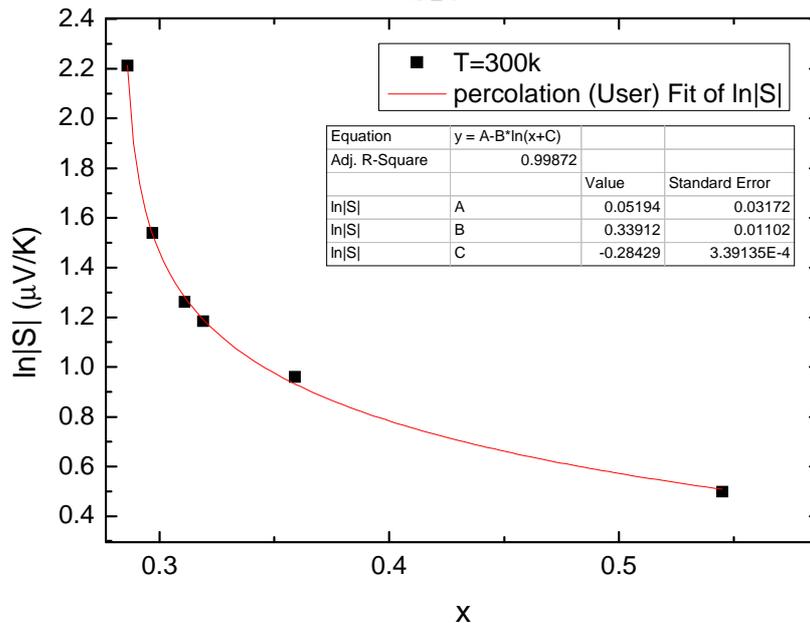


圖 4-26 300K， $\ln|S|$ 對 x 擬合結果

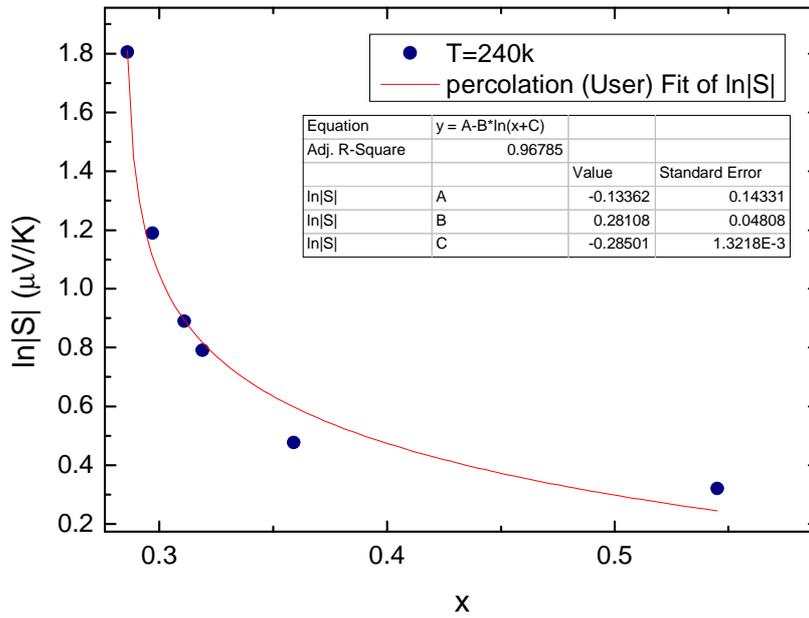


圖 4-27 240K， $\ln|S|$ 對 x 擬合結果

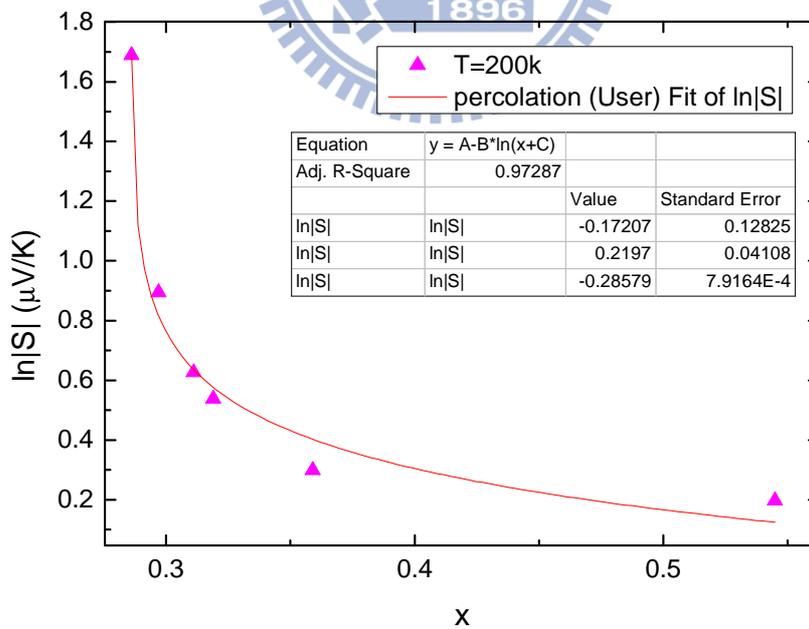


圖 4-28 200K， $\ln|S|$ 對 x 擬合結果

透過 (4.20) 式擬合，觀察實驗結果推測擬合 x 範圍大約介於 $x=0.252$ 至 $x=0.545$ 之間，圖 4-26、圖 4-27 與圖 4-28 分別為 300K、240K 和 200K 的擬合結果，圖中的數據點取自於圖 4-1 及圖 4-2 的數據點作九次多項式擬合，再分別將溫度 300K、240K 和 200K 代入多項式得到相應的熱電勢 S 值，再進行上述 (4.20) 式作擬合，擬合分析出的參數 $\ln|S_0|$ 、 t 和 x_c 整理於表 4-11。

表 4-11 熱電勢展透行為擬合得到之參數

T (K)	$\ln S_0 $	t	x_c
300	0.05	0.34	0.284
240	-0.13	0.28	0.285
200	-0.17	0.22	0.286

理論計算結果推得，三維金屬－絕緣體複合物系統，在 $\sigma_M/\sigma_I \gg 1$ 條件下， $t = 0.8 \pm 0.1$ [34]。表 4-11，回顧圖 3-1，在 300K-200K 的範圍，其電導率並不完全符合 $\sigma_M/\sigma_I \gg 1$ 的條件，所以擬合結果 $t < 0.8$ 是可以理解的。本實驗只有擬合高溫的部分，原因是此批樣品在低溫時電阻率很大，除了因電阻率過大造成的雜訊之外，低溫時為了不影響環境溫度，送入 SMD 電阻的電流也不能過大（使樣品兩端產生溫差的 heater），相對量測到的電壓訊號減小很多，造成熱勢量測上的困難，此原因使得熱電勢量測結果低溫區的部分產生較大的誤差。接著利用擬合得到的臨界體積比 $x_c = 0.285 \pm 0.001$ ，計算出 $x - x_c$ ，作 $|S|$ 對 $x - x_c$ 圖，圖 4-29 為 log-log 座標。

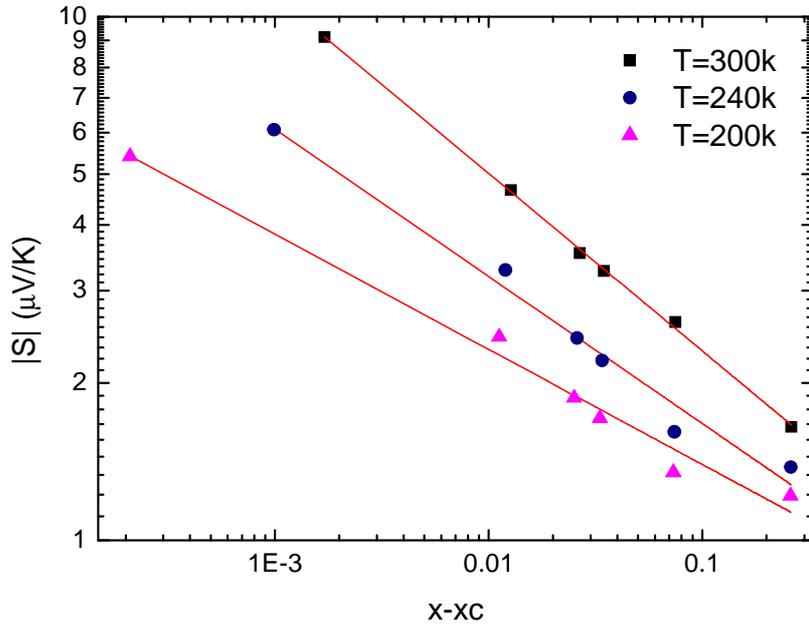


圖 4-29 $|S|$ 對 $x - x_c$ 圖，為 log-log plot

4-4-2 電阻率的展透行為 (percolation behavior in resistivity)

李志青教授實驗室所發表的論文中[6]，量測一系列 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品 300K-2K 的電阻率。而此三維金屬—絕緣體複合物樣品在文獻中[22]被預測臨界體積比附近的電阻率會符合下列的式子：

$$\rho = \rho_0 (x - x_c)^{-t}, x > x_c \quad (4.21)$$

使用 (4.21) 式擬合的結果呈現於圖 4-30， $x_c = 0.32 \pm 0.01$ 。由於此一系列樣品結構為非晶質 (amorphous)，樣品表面結構見圖 4-31，故擬合後計算出的 x_c 值大於理論預測的三維且連續的模型之 x_c 值 ($x_c \approx 0.15$) [22] 是合理的，因為 Mo 與 SnO_2 之間有很強的連結 (correlations)。理論中，三維金屬—絕緣體複合物系統，在 $\sigma_M/\sigma_I \gg 1$ 條件下，臨界指數 $t=2$ [13] [23]，但是當此條件 ($\sigma_M/\sigma_I \gg 1$) 不完全符合時 t 便會小於 2 [32]。參閱表 4-12，因擬合的範圍都在低溫的區域 (50K、20K 和 2K)，當溫度越低時，電導率比值越符合 $\sigma_M/\sigma_I \gg 1$ 這樣的條件，故 t 值越接近 2 是可預見的。

表 4-12 電阻率展透行為擬合得到之參數

T (K)	t
2	1.9 ± 0.03
20	1.71 ± 0.03
50	1.56 ± 0.03

資料來源：[6]

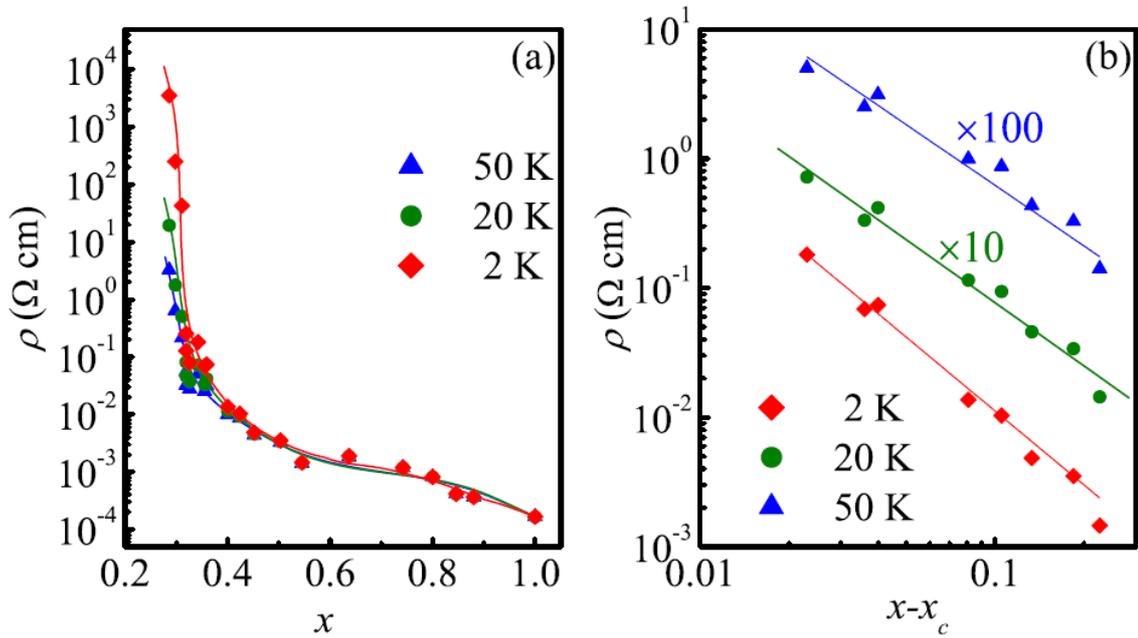


圖 4-30 50K、20K 及 2K 的電阻率展透行為擬合結果

資料來源：[6]

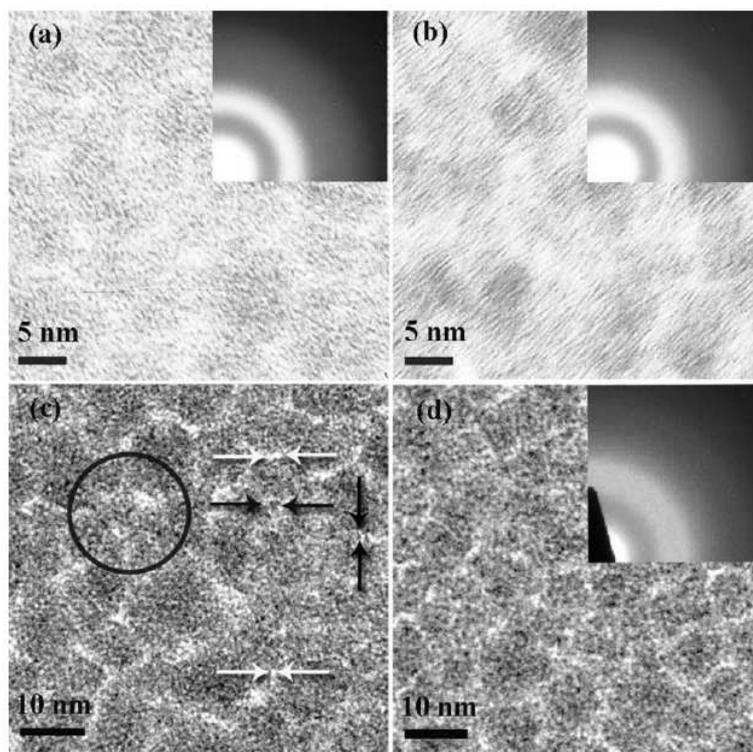


圖 4-31 TEM 圖和 selected-area electron-diffraction (SEAD) (a)、(b) 右上方插圖，圖中暗色處為 Mo，亮色處為 SnO₂；其中小圖 (c) 呈現出 granular size 約 0.7 至 3nm。

資料來源: [6]

五、結論

本實驗量測一系列使用濺鍍(co-sputtering)製備之金屬-絕緣體複合物 $\text{Mo}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ 樣品的熱電勢，並將熱電勢量測結果與天津大學李志青老師實驗室測量同批樣品之電阻率及霍爾係數作比較。

$x=1-x=0.297$ 樣品使用金屬模型中熱電勢行為預測 $S = AT + BT^3$ (其中包括電子擴散項及聲子拖曳項) 的式子擬合，經由擬合結果發現只有 $x=1-0.637$ 的樣品符合隨著 x 減小，樣品中的載子濃度隨之減小的趨勢。另外將計算出的載子濃度與霍爾係數計算出的樣品載子濃度比較約差 5-10 倍左右。

$x=0.286-x=0.252$ 樣品在溫度 300K-50K 時，熱電勢隨溫度降低而緩慢的上升，往 $0\mu\text{V/K}$ 的方向接近，但溫度至 50K 以下時，熱電勢開始急劇下降。根據其行為，判斷它可能在低溫時發生 NNH，擬合過後，發現擬合曲線和實驗數據無法完全符合。另外，根據 4-3 節擬合結果推測 $x=0.286$ 、 $x=0.263$ 和 $x=0.252$ 三個樣品電導對溫度的跳躍傳輸機制可能是從 NNH 至 Mott VRH，最後變成 ES VRH。對此熱電勢與電導在重複溫區內產生不同的 hopping 行為，目前還不知道如何解釋熱電勢與電導傳輸跳躍不一致的行為結果，亦有可能的原因是這幾個絕緣程度很高的樣品的熱電勢不能使用任何一個 hopping 的理論作解釋。

根據熱電勢的量測結果推論，參閱圖 4-2，從 $x=0.286$ 樣品開始，熱電勢對溫度產生了劇烈變化，判斷可能發生 metal-insulator transition，使用 1991 年 Ohad Levy 和 David J Bergman 提出的理論將 $x=0.286-x=0.252$ 樣品量測結果作擬合，發現臨界體積比為 $x_c[S]=0.286$ ；而李志青老師實驗室所發表的論文擬合結果，發現電阻率的臨界體積比為 $x_c[\rho]=0.32$ ， $x_c[S] < x_c[\rho]$ 的現象在 J Du 等人所發表的論文中， $\text{Sb-SiO}_2[2]$ 樣品也出現類似的結果，原因可能是熱電勢對於摻入少量絕緣體的樣品較不敏感，所以熱電勢發生 metal-insulator transition 的 x 值比電阻率發生 metal-insulator transition 的 x 值還要小一些[24][33]。

參考文獻

- [1] W. Chen, J. J. Lin, X.X. Zhang, H. K. Shin, J. S Dyck, and C. Uher, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 523 (2002)
- [2] J Du, Z. Q. Li, J. J. Lin, H. Liu, R. K. Zheng, P. Chen, R. Rosenbaum, and X. X. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 2553 (2005)
- [3] A. B. Pakhomov, X. Yan, and B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995)
- [4] B. Zhao, and X. Yan, *Appl. Phys.* **81**, 4290 (1997)
- [5] L. M. Socolovsky, C. L. P. Olveria, J. C. Denardin, M. Knibel, and I. L. Torriani, *Phys. Rev. B* **72**, 184423 (2005)
- [6] Y. N. Wu and Z. Q. Li, *Phys. Rev. B* **82**, 092202 (2010)
- [7] *Thermoelectricity: an introduction to the principles*, D. K. C. MacDonald (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963)
- [8] *Electrons and Phonons*, J. M. Ziman, (Oxford, New York, 2001)
- [9] *The Electrical Properties of Metals and Alloys*, J. S. Dugdale (Edward Arnold, London, 1977)
- [10] *Solid State Physics*, Neil W. Ashcroft and N. David Mermin (Saunders College, Orlando, 1976)
- [11] *Domain electrical instabilities in semiconductors*, V. L. Bonch-Bruевич, I. P. Zvyagin, R. Kaiper, A. G. Mironov, R. Enderleine, B. Esser (Berlin Verlag, 1984)
- [12] *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, N.F. Mott and E. A. Davis (Clarendon, Oxford, 1979)
- [13] *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, B. I. Shklovskii, A. L. Efros (Berlin, Springer, 1984)
- [14] 黃詠隆「氧化鋅薄膜之低溫電性傳輸行為研究」，交通大學，碩士論文，民國九十七年
- [15] O. E. Parfenov, F. A. Shklyaruk cond-mat/0610619 (October 2006)
- [16] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **53**, 629 (1957)
- [17] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (John Wiley and Sons, New York, 1983)
- [18] H. Kensten, *Commun. Math. Phys.* **74**, 41 (1980)
- [19] *Percolation Theory for Mathematicians*, edited by H. Kensten (Birkhauser, Boston, 1982)

- [20] B. J. Last and D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1719 (1971)
- [21] J. P. Fitzpatrick, R. B. Malt and F. Spaepen, *Phys. Lett.* **47A**, 207-208 (1974)
- [22] *Percolation Structures and Process*, edited by G. Deutscher, R. Zallen, and J. Alder (Adam Hilger, Bristol, 1983), p.207
- [23] D. B. Gingold and C. J. Lobb, *Phys. Rev. B* **42**, 8220 (1990)
- [24] Ohad Levy and David J Bergman, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 1875-1884 (1992)
- [25] 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
- [26] B. B. Roberts, *Philos. Mag.* **36** (1977)
- [27] *Experimental Techniques For Low-Temperature Measurements*, Jack W. Ekin, p.506 (Oxford, New York, 2006)
- [28] *Introduction to solid state physics*, Kittel, Charles (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996)
- [29] *Metal-Insulator Transitions*, N. F. Mott (London : Taylor & Francis, 1990)
- [30] P Tiirkes, Ch Pluntket and R Helbig, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 4941 (1980)
- [31] *Handbook of Physical Quantities*, edied by Igor S. Grigoriev, Evgenii Z. Meilikhov, (Boca Raton : CRC Press, 1997)
- [32] J. J. Lin, *Phys. Rev. B* **44**, 789 (1991)
- [33] Ohad Levy and David J Bergman, *J. Appl. Phys.* **70** 6821 (1991)
- [34] Skal A S, Andreev A A and Tschirner H U, *Phi. Mag. B* **45** 323 (1982)
- [35] Summitt, K., *J. Appl. Phys.* **39** 3762 (1968)
- [36] H. J. van Daal, *J. Appl. Phys.* **39** 4467 (1968)