

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

粒狀結構金屬-絕緣體複合物之熱電效應研究

Thermoelectric powers in granular metal-insulator composites



研究生：王陸生

指導教授：林志忠 教授

中華民國九十四年七月

粒狀結構金屬-絕緣體複合物之熱電效應研究  
Thermoelectric powers in granular metal-insulator composites


研究生：王陸生

Student : Lu-Sheng Wang

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin

國立交通大學  
物理研究所  
碩士論文



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 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

# 粒狀結構金屬-絕緣體複合物之熱電效應研究

學生：王陸生

指導教授：林志忠 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘 要

在金屬-絕緣體複合材料  $M_xI_{1-x}$  ( $M$ : 金屬,  $I$ : 絕緣體) 中, 隨著金屬體積比例  $x$  的減少, 電阻率亦隨之漸漸地增加。當  $x$  小於臨界體積比  $x_c$  (又稱為電阻率的 percolation threshold) 時, 電阻率  $\rho$  將開始有一明顯大幅上升(發散)的趨勢。換句話說, 當  $x \geq x_c$  時, 電導率  $\sigma$  會開始有明顯的增加, 這個現象就是 percolation。另一方面, 目前的理論尚未確定其熱電效應(Seebeck 效應)的 percolation threshold  $x_c'$  是否會等於電阻率的 percolation threshold  $x_c$ 。

本篇論文中, 我們研究二批不同成份的三維粒狀結構金屬-絕緣體複合物:  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$  和  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , 藉由測量這些樣品的 Seebeck 係數及電阻率, 我們發現 Seebeck 係數的確也會在  $x$  小於某值時有了大幅改變的趨勢。而且由本篇論文的結果, 我們發現電阻率和 Seebeck 係數兩者的 percolation threshold 並不相同。這是目前的理論所尚未瞭解的結果。

# Thermoelectric powers in granular metal-insulator composites

Student : Lu-Sheng Wang

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

In metal-insulator composites  $M_xI_{1-x}$  ( $M$  : metal,  $I$  : insulator), with the gradual reduction of the metal volume fraction,  $x$ , the resistivity increases gradually thereupon. When  $x$  is smaller than the resistivity critical volume fraction,  $x_c$  (called the resistivity percolation threshold), the resistivity begin to rise abruptly (i.e., diverge). In other words, once  $x \geq x_c$ , the conductivity begins to rise rapidly. This phenomenon is known as percolation. On the other hand, according to current theories, it is not known, with the decrease of  $x$ , whether the thermopower (Seebeck coefficient) percolation threshold,  $x_c'$ , would be the same with the resistivity percolation threshold  $x_c$ .

In this thesis, we study two kind of three-dimensional granular metal-insulator composites:  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$  and  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . By measuring Seebeck coefficients and resistivities of these samples, we found that the magnitude of Seebeck coefficient increases abruptly once  $x$  is smaller than some value  $x_c'$ . In particular, we found that the percolation threshold of the resistivity and Seebeck coefficient are not the same. This result cannot be understood in terms of current theories.

## 誌 謝

這篇論文能順利完成，首先要感謝我的指導教授林志忠老師很有耐心的指引我方向及指正我的錯誤。還要感謝李志青老師帶我入門學習如何操作這套熱電勢量測系統、如何更新系統，讓實驗更加順利。也謝謝實驗室中的林永翰學長、葉勝玄學長、邱劭斌學長及遠赴日本的黃旭明學長，不但平日總是苦口婆心的指導、提醒，還要經常幫我解決各種疑難雜症，並在論文上給我許多建議。還有要謝謝碩雍、顏吉、劭其等平日在實驗室也幫了不少忙。最後也感謝我最親愛的家人，為我擋風遮雨，讓我能安心的留在學校完成論文，謝謝你們的支持和鼓勵。



# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
表目錄	.....	v
圖目錄	.....	vi
一、	緒論.....	1
二、	基本理論.....	4
2-1	熱電效應(thermoelectric effect).....	4
2-2	Percolation theory.....	9
三、	實驗方法.....	11
3-1	樣品形式.....	11
3-1-1	合金塊材.....	11
3-1-2	厚膜.....	11
3-2	低溫小訊號量測.....	12
3-2-1	<sup>4</sup> He 低溫系統(CRYO)的樣品座設計.....	12
3-2-2	<sup>4</sup> He 低溫系統(cryostat).....	17
3-2-3	小訊號量測.....	25
四、	實驗結果與分析.....	29
4-1	(PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1-x</sub> Ag <sub>x</sub> 的實驗結果.....	29
4-1-1	電阻率之 $x_c$ 與臨界指數 $t$ 之分析結果.....	29
4-1-2	Seebeck 係數之 $x_c'$ 與臨界指數 $q$ 之分析結果.....	43
4-2	Zn <sub>x</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> 的實驗結果.....	57
4-2-1	電阻率之 $x_c$ 與臨界指數 $t$ 之分析結果.....	57
4-2-2	Seebeck 係數之 $x_c'$ 與臨界指數 $q$ 之分析結果.....	62
五、	結論.....	68
參考文獻	.....	70

## 表目錄

表 4-1	<p>擬合電阻率之 <math>x_c</math> 所得之最小平方差之總和的平均：  <math display="block">\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N ; (x_i, y_i) : \text{data point} ; N : \text{number of data point} .</math>                     而 <math>y = A + Bx</math> 即是指擬合線的式子。300 K 時，用 <math>x_c = 0.141 \pm 0.001</math> 所得到的 <math>\overline{\chi^2}</math> 值最小。30 K 時，用 <math>x_c = 0.145 \pm 0.001</math> 所得到的 <math>\overline{\chi^2}</math> 值最小。……………</p>	42
表 4-2	<p><math>(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x</math> 的 Seebeck 係數擬合所得之最小平方差之總和的平均：  <math display="block">\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N ; (x_i, y_i) : \text{data point} ; N : \text{number of data point} .</math>                     而 <math>y = A + Bx</math> 即是指擬合線的式子。300 K 時，用 <math>x_c' = 0.113 \pm 0.001</math> 所得到的 <math>\overline{\chi^2}</math> 值最小。……………</p>	55
表 4-3	<p>擬合我所測的電阻率之 <math>x_c</math> 所得之最小平方差之總和的平均：  <math display="block">\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N ; (x_i, y_i) : \text{data point} ; N : \text{number of data point} .</math>                     而 <math>y = A + Bx</math> 即是指擬合線的式子。300 K 時，用 <math>x_c = 0.533 \pm 0.001</math> 所得到的 <math>\overline{\chi^2}</math> 值最小。…</p>	62
表 4-4	<p>樣品之 Zn 體積比與電阻率的數據。表中粗斜體字表示 Zn 體積比有問題的樣品。……………</p>	66
表 4-5	<p>Seebeck 係數擬合所得之最小平方差之總和的平均：  <math display="block">\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N ; (x_i, y_i) : \text{data point} ; N : \text{number of data point} .</math>                     而 <math>y = A + Bx</math> 即是指擬合線的式子。300 K 時，用 <math>x_c' = 0.490 \pm 0.0005</math> 所得到的 <math>\overline{\chi^2}</math> 值最小。……………</p>	67
表 5-1	<p><math>\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}</math> 及 <math>\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}</math> 的實驗結果。……………</p>	68

## 圖目錄

圖 1-1	1974 年 Fitzpatrick, Malt 及 Spaepen 對於 percolation model 的實驗裝置圖(Richard Zallen [ 9 ], 1998, p137)。	3
圖 2-1	thermocouple 示意圖。	7
圖 2-2	這是最簡單的量測 thermopower 示意圖。	7
圖 2-3	Peltier effect 示意圖。	8
圖 2-4	Thomson effect 示意圖。	8
圖 2-5	percolation 的例子：隨機剪掉網路線。圖中下方的 $p$ 是指聯結線(未被剪斷的線)的比例，斷線的比例即為 $1-p$ (Richard Zallen [ 9 ], 1998, p137)。	10
圖 3-1(a)	樣品座側面及 cold finger 示意圖。	14
圖 3-1(b)	樣品座正面及 cold finger 示意圖。	14
圖 3-1(c)	兩個 Sensor 及 Heater on cold finger 的接線表。	15
圖 3-1(d)	樣品座製作過程示意圖。	16
圖 3-2(a)	$^4\text{He}$ 低溫系統(cryostat)結構示意圖。	21
圖 3-2(b)	$^4\text{He}$ 低溫系統的樣品區示意圖。	22
圖 3-3	測量 Seebeck 係數的步驟示意圖。	23
圖 3-4	本實驗所採用的鉛線之 Seebeck 係數-溫度的數據，這份 data 精確到 $0.01 \mu\text{V/K}$ ，溫度範圍是 $0\sim 350 \text{ K}$ ，鉛線在 $T=7.18 \text{ K}$ 時變成超導 (Data by B. B. Roberts, Phils. May. <b>86</b> , 91 (1997))。	24
圖 3-5(a)	$R-T$ 量測系統儀器圖。	27
圖 3-5(b)	$S-T$ 量測系統儀器圖。	28
圖 4-1(a)	1991 年時所測的七個 $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$ 樣品之 $\log \rho-T$ 圖，這些曲線由上而下所代表的樣品之 $x$ 值分別為 $0.00, 0.04, 0.10, 0.12, 0.13, 0.14$ 及 $0.17$ 。	31
圖 4-1(b)	2005 年所測的十六個樣品的 $\log \rho-T$ 圖，樣品也是在 $x=0.13\sim 0.14$ 之間轉換了金屬-絕緣性。	31
圖 4-2(a)	1991 年分析各樣品在室溫 $300 \text{ K}$ 時 $(1/\rho)(d\rho/dT)$ 值對 $\phi$ 之關係圖。圖中實線是直接手繪，而 $\phi$ 即等於本論文中所提到的 Ag 體積比 $x$ 。	32
圖 4-2(b)	2005 年分析各樣品在室溫 $300 \text{ K}$ 時 $(1/\rho)(d\rho/dT)$ 值對 Ag 體積比 $x$ 之關係圖。圖中實線是直接手繪。	32
圖 4-3(a)	1991 年所繪之 $\log \rho-\phi$ 圖。圖中畫出了四種溫度時的曲線，分別是 $300 \text{ K}(\circ)$ ， $150 \text{ K}(\square)$ ， $50 \text{ K}(\Delta)$ 及 $30 \text{ K}(+)$ 。而且每個溫度的 $\phi_c$ 都大約為 $0.135$ 。圖中的實線是直接	



	用眼看所畫出來的。圖中的 $\phi$ 即等於本論文中所提到的 Ag 體積比 $x$ 。.....	35
圖 4-3(b)	2005 年所繪之 $\log \rho - x$ 圖。圖中三條曲線是在不同溫度下所畫，分別是：300 K(■)，30 K(●)及 5 K(▲)。.....	35
圖 4-4(a)	1991 年所繪之 $\log \rho - \log(\phi - \phi_c)$ 圖。實線是用最小平方差來擬合這些數據點(○)。取 $\phi_c = 0.135 \pm 0.005$ ( $T = 300$ K)。此處 $\phi_c$ 即是本論文所提到的 $x_c$ 。.....	36
圖 4-4(b)	2005 年所繪之 $\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 300$ K 及 $T = 30$ K)。實線是用最小平方差來擬合這些數據點(○、■)。 $x_c$ 是取 $0.141 \pm 0.001$ ( $T = 300$ K)、 $0.145 \pm 0.001$ ( $T = 30$ K)。.....	36
圖 4-5(a)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 300$ K)，取 $x_c = 0.131$ 、 $0.139$ 。.....	37
圖 4-5(b)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 300$ K)，取 $x_c = 0.143$ 、 $0.149$ 。.....	37
圖 4-5(c)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 300$ K)，取 $x_c = 0.15$ 、 $0.169$ 。.....	38
圖 4-5(d)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 300$ K)，取 $x_c = 0.17$ 及 $0.179$ 。.....	38
圖 4-6(a)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 30$ K)，取 $x_c = 0.135$ 、 $0.139$ 。.....	39
圖 4-6(b)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 30$ K)，取 $x_c = 0.140$ 、 $0.141$ 。.....	39
圖 4-6(c)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 30$ K)，取 $x_c = 0.143$ 、 $0.144$ 。.....	40
圖 4-6(d)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 30$ K)，取 $x_c = 0.145 \pm 0.001$ 。.....	40
圖 4-6(e)	$\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 30$ K)，取 $x_c = 0.146$ 、 $0.147$ 。.....	41
圖 4-7(a)	十六個樣品之 Seebeck 係數與溫度的關係圖。.....	47
圖 4-7(b)	A. P. Goncalves [ 15 ] 等人之論文中，提到的 $\text{Pr}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 之 $S - T$ 圖。.....	48
圖 4-8(a)	$S - x$ (■) 與 $\rho - x$ (○) 的比較圖。其中 $\rho - x$ 去掉了 $x = 0$ 的數據點，因為此點的電阻率太大若放入圖中會造成無法看出電阻率在 percolation threshold 時的行為。.....	49
圖 4-8(b)	$S - x$ (■) 與 $\log \rho - x$ (○) 的比較圖。.....	49
圖 4-9	一些常見金屬的 Seebeck 係數-溫度曲線圖 (J. S. Dugdale, <i>The Electrical Properties of Metals and Alloys</i> , 1977, p10)。.....	50
圖 4-10	J. Du [ 14 ] 等人之論文中 $\text{Sb}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 的 $S - T$ 的關係圖。圖中的 $x$ 是指 $\text{SiO}_2$ 的體積比。.....	51
圖 4-11(a)	$\log S - \log(x - x_c')$ 圖。 $x_c'$ 取 $0.08 \sim 0.108$ 。.....	51
圖 4-11(b)	$\log S - \log(x - x_c')$ 圖。 $x_c'$ 取 $0.113$ 。.....	52
圖 4-11(c)	$\log S - \log(x - x_c')$ 圖。 $x_c'$ 取 $0.118$ 。.....	52
圖 4-11(d)	$\log S - \log(x - x_c')$ 圖。 $x_c'$ 取 $0.120$ 。.....	53

圖 4-11(e)	$\log S - \log(x - x_c')$ 圖。 $x_c'$ 取 0.127。.....	53
圖 4-11(f)	$\log S - \log(x - x_c')$ 圖。 $x_c'$ 取 0.135。.....	54
圖 4-12(a)	本實驗的 $S - (x - x_c')$ 結果。.....	56
圖 4-12(b)	用不同的熱導和電導比畫出的圖。Y 軸的 $\alpha_e$ 是指各種不同比例的複合物之 Seebeck 係數。X 軸的 $\Delta p_M$ 則是金屬比例值與 critical value 的差 [6]。.....	56
圖 4-13	同一批 $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$ 樣品香港科大所量到的 $\log \rho - T$ 圖。.....	58
圖 4-14	將圖 4-13 中各樣品在室溫 300 K 時 $(1/\rho)(d\rho/dT)$ 值對 $x$ 之關係圖。圖中實線是直接手繪。.....	58
圖 4-15	各樣品之 $\log \rho - x$ 圖。含四種溫度的曲線，分別是 300 K(■)，200 K(●)，100 K(▲)及 5 K(+). 而且每個溫度的 $x_c$ 都大約為 0.5~0.55 附近。.....	59
圖 4-16	$\log \rho - x$ 圖(300 K): 我的測量與香港提供的數據比較。...	59
圖 4-17(a)	用香港之數據的到的 $x_c = 0.502$ 及 $t = 0.9018$ 。.....	61
圖 4-17(b)	我所測到的 $\log \rho - \log(x - x_c)$ 圖 ( $T = 30$ K)。擬合出 $x_c = 0.533$ 及 $t = 0.5665$ 。.....	61
圖 4-18	$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$ 的十二個樣品之 $S - T$ 圖。.....	64
圖 4-19(a)	$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$ 的 $S - x$ 圖 ( $T = 300$ K)。.....	65
圖 4-19(b)	$ S  - x$ 與 $\rho - x$ 的比較圖 ( $T = 300$ K)。 $\rho - x$ 在 $x \leq 0.497$ 後測了二次，(■)是第一次測量，(□)是第二次測量。(●)則是 $ S  - x$ 。.....	65
圖 4-20	$\log S - \log(x - x_c')$ 圖。 $x_c'$ 取 0.490。 $q = 1.215$ 。.....	66

## 一、緒論

熱電效應(thermoelectric effects)在固態物理中佔了很重要地位，因為它提供了很有用的工具來描述導體和半導體的傳輸特性。而且其重要的實用價值也大量的存在於許多科技文獻中〔1〕。然而在二十世紀初，複合材料的熱電特性尚未受到很多關注。

自從德國物理學家 T. Seebeck 在 1821 年首先發現了熱電效應，亦即「Seebeck effect」，人們開始發現，不同的材料成份，在不同的環境溫度下，均有其不同的 Seebeck 係數(或 Thermoelectric power，簡稱 thermopower)。

1936 年，M. F. Mott 提出了 Mott formula〔2〕：


$$S = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right) kT \left( \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_f} \quad (1.1)$$

$S$  是 Seebeck 係數， $\sigma$  是導電率， $E$  是能量， $k$  是波茲曼常數， $e$  是電子電荷，描述金屬與合金的 Seebeck 係數與溫度及  $\sigma(E)$  的相關性以解釋一般所見到的材料之熱電特性。但此公式在  $T < \Theta$  ( $\Theta$  是 Debye 溫度) 或非常高溫 ( $\sim 1,000^\circ\text{C}$ ) 時則不適用。

1972 年，Ziman〔3〕提出了一對方程式描述對一個同質(homogeneous)等向的(isotropic)材料而言，可用一對方程式來描述其溫度  $T$ 、電位  $V$ 、Seebeck 係數  $S$ 、導電率  $\sigma$ 、熱導  $\kappa$  與電流密度  $J_E$  和熱流密度  $J_Q$  之間的關係：

$$J_E = -\sigma \nabla V - \sigma S \nabla T \quad (1.2a)$$

$$J_Q = -S \sigma T \nabla V - (\sigma S^2 T + \kappa) \nabla T \quad (1.2b)$$

而在數學家 J. M. Hammersley 在 1957 年提出了「percolation model」之後，人們再度感興趣的是，對於複合材料在實驗中所看到的電阻率所展現的 percolation 行為：電阻率將在  $x = x_c$  的位置產生劇烈的變化(若有一個由金屬與絕緣體混成的材料  $M_xI_{1-x}$ ，其中金屬(M)成份的體積比例是  $x$ ，則絕緣體(I)的比例是  $1-x$ ，而材料由金屬性過渡到絕緣性時的  $x$  即是  $x_c$  (critical volume fraction))。

在 1974 年，哈佛物理系一年級生 Fitzpatrick, Malt 及 Spaepen 依據這個理論以簡單的手法作了相關實驗。他們以各種體積比混合了同樣體積大小的小塑膠球及小金屬球倒入燒杯中，搖動燒杯使之混合均勻，在燒杯的底部及小球的上端加上鋁箔，將鋁箔接出導線，以測量這些小球所造成的電阻之改變(或可通過的電流大小)。如圖 1-1。

若進一步結合 Seebeck effect 與 percolation model，研究熱電效應與電阻率是否具有相同的 critical volume fraction，將是個十分有趣的物理。本論文將電阻率及熱電效應的 critical volume fraction 分別標示為  $x_c$ 、 $x_c'$ 。

就我們所知，第一個想要著解決複合材料之熱電特性的人可能是 C. Herring(1960 年) [4]，他假設每個複合物之間的物理特性差異都很小。

1991 年，David J. Bergman 和 Ohad Levy [5,6] 推導出

$$S_E = S_M + (S_I - S_M) \left( \frac{\kappa_E/\kappa_M - 1}{\sigma_E/\sigma_M} \right) \bigg/ \left( \frac{\kappa_I/\kappa_M - 1}{\sigma_I/\sigma_M} \right) \quad (1.3)$$

來預測不同比例的金屬-絕緣體複合物之間的熱電效應行為，式子中  $S_E$ 、 $S_M$ 、 $S_I$  分別是複合物、純金屬、純絕緣體的 Seebeck 係數， $\kappa_E$ 、 $\kappa_M$ 、 $\kappa_I$  分別是複合物、純金屬、純絕緣體的熱導(thermal conductivity)， $\sigma_E$ 、

$\sigma_M$ 、 $\sigma_I$  分別是複合物、純金屬、純絕緣體的導電率。他們也預測了熱電效應在 percolation threshold 時的行為(見 4-1-2 及圖 4-12(b))。

目前對於熱電效應的  $x_c'$  與電阻率的  $x_c$  之間的關係，理論與實驗方面都未有足夠的解釋及證據，本論文則是為了尋找其關係。

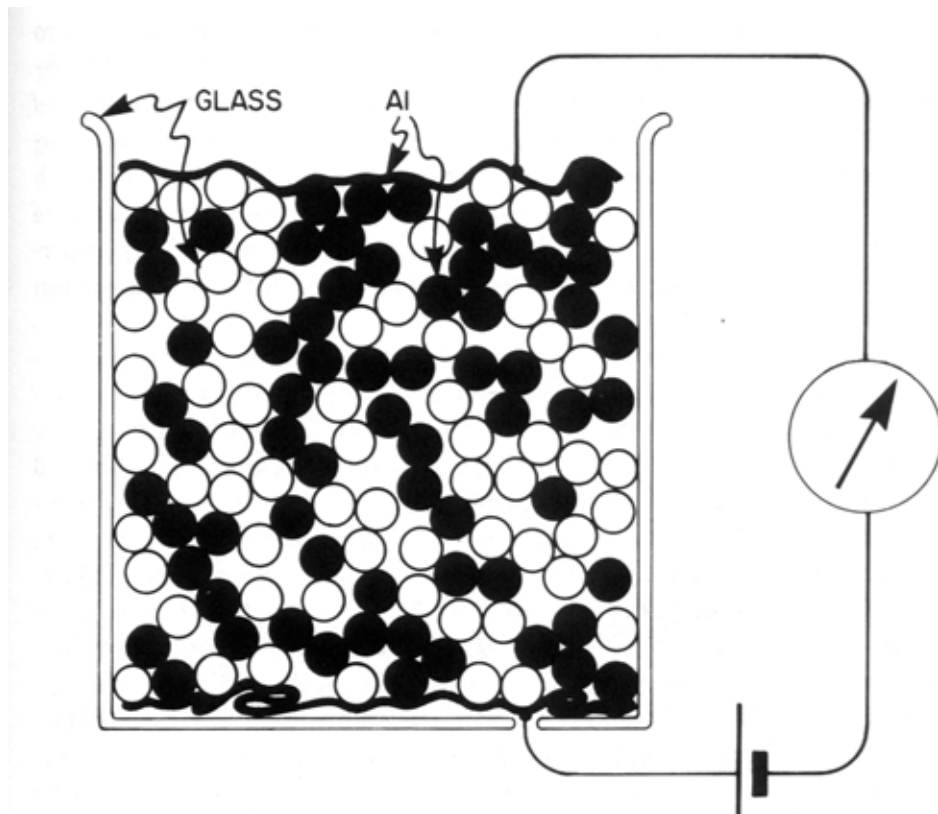


圖 1-1 1974 年 Fitzpatrick, Malt 及 Spaepen 對於 percolation model 的實驗裝置圖(Richard Zallen [9], 1998, p137)。

## 二、基本理論

### 2-1 熱電效應(thermoelectric effect)

已知在一個導電電線中的電阻要產生一個電位差可由 Ohm's law(德國物理學家歐姆(G. Ohm)於 1827 年提出)表示,  $V=IR$ , 而其功率為  $VI=I^2R$ , 此功率以升溫的形式消失在電阻器 R 中。假如電阻器處於平衡穩定的狀態中,  $I^2R$  則反映在與環境的熱轉換中。這個效應叫作 Joule heating  $\dot{Q}_J$ (不可逆)。Joule heating 可用在電子加熱器 (electric heater), 且可呈現在任何有電阻的導體中(本實驗中, 樣品座之熱端中的小型 heater 即是利用此效應, 見第三章)。

熱電效應(thermoelectric effects)主要分成三種。

第一種是 Seebeck effect。熱電效應是指取決於溫度的物質電特性：兩個不同金屬的接點處於不同溫度下會產生的電位差。溫差電偶(thermocouple)(示意圖如圖 2-1)就是應用了這個效應。這個效應是德國物理學家 T. Seebeck(1770-1831)於 1821 年發現。

序論中提過, 對一個同質(homogeneous)等向的(isotropic)材料而言, 可用一對方程式來描述其溫度  $T$ 、電位  $V$ 、Seebeck 係數  $S$ 、導電率  $\sigma$ 、熱導  $\kappa$  與電流密度  $J_E$  和熱流密度  $J_Q$  之間的關係：

$$J_E = -\sigma \nabla V - \sigma S \nabla T \quad (1.2a)$$

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

其中  $\kappa$  是零電流 ( $J_E = 0$ ) 時的熱導。而  $\gamma = \sigma S^2 T + \kappa$ ， $\gamma$  是零電場 ( $E = -\nabla\phi = 0$ ) 時的熱導。當  $\nabla T = 0$  時，(1.2a) 式即成為  $J_E = \sigma E$ 。而當  $J_E = 0$  時， $\nabla V = -S\nabla T$ ，或重新寫為：

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad (2.2)$$

這就是 Seebeck effect。底下以更詳細的說明量測 Seebeck 係數的方法。圖 2-2 的(a)由於左右二邊的導線材料是相同的，因此二條導線所得到的熱電效應方向相反而互相抵消， $|S_1 - S_1| = 0$ 。而圖 2-2 的(b)則是用 1、2 兩種不同種導線構成，因此迴路中必定會有無法抵消的熱電效應，或者可說內部會有電流流動。因此我們依照圖 2-2 的(c)圖，將此迴路接到一個伏特計上，可測得此迴路由於溫度差所造成的電位差，依照(2.3)式即可求得  $S$  ( $|S| = |S_1 - S_2|$ )，但這個  $S$  並非待測樣品的 Seebeck 係數，在第三章的(3.1)式中會提到。圖 2-2(c)裡的材料 1 即是在本實驗中的已知材料鉛線，而材料 2 則是待測樣品，所測到的  $V_{12} \propto dT$ 。

若是在一個等溫的(isothermal)材料中，電流密度則會伴隨著熱流密度發生，將  $\nabla T = 0$  代入(2.1)式子中，即可獲得下式：

$$J_Q = \pi J_E ; \pi = ST \quad (2.3)$$

這就是第二種熱電效應 Peltier effect，其中  $\pi$  即是 Peltier coefficient。 $\pi$  被定義為：當單位電流在單位時間流過二個導體的界面時，熱含量的改變。Peltier effect 為法國物理學家 J. Peltier(1785-1845)於 1834 年發現，是 Seebeck effect 的逆效應。即是若使一個電流通過二不同金屬的接點，則可令其中一個接點升溫或降溫(視電流方向而定，也就是說這個效應是可逆的)，表示接點發生了熱轉換，在這裡所說的熱就是指 Peltier heating。如果電流通過二個相接的導體，電流在每一個導體中必定是相同的，否則電荷

會累積(或消失)在接點，但是並沒有任何理由必須讓導體一的載子傳送到接點的熱量等於導體二的載子從接點取過來的熱量，這也是造成接點升溫或降溫的原因。這個效應可用於製造沒有可動零件的冷卻器。如圖 2-3 所示。由二個材料接點所發散的熱  $\dot{Q}$ ，包含 joule heating 及 Peltier heating，以下公式表示：

$$\dot{Q} = I^2R + IT(S_A - S_B) = I^2R + I(\pi_A - \pi_B) \quad (2.4)$$

此處的  $S_A$  與  $S_B$  即是樣品 A 與 B 單獨存在時的 Seebeck 係數。 $\pi_A$  與  $\pi_B$  亦同。

第三種效應是 Thomson effect：若有一條導線兩端置於不同溫度的環境下，當電流通過導線時，導線與周圍環境之間會發生能量的交換。如圖 2-4。在導線邊的熱轉移即是  $\dot{Q}$ ，公式如下：

$$\dot{Q} = I^2R + I\tau\Delta T ; \Delta T = T_1 - T_2 ; T_1 > T_2 \quad (2.5)$$

其中  $\tau$  即是 Thomson coefficient。 $\tau$  定義為每單位電流單位溫度梯度，導體內熱含量的改變量：

$$\tau \equiv \frac{1}{I} \frac{dQ/dx}{dT/dx} \quad (2.6)$$

這個式子表示當電子流動的方向與溫度梯度一樣時，電子會放熱給周圍環境來降低位能，如果電子流動方向與溫度梯度相反，電子則會吸收環境之能量來提高位能。但這個效應在電路計算上常被忽略掉，因為只涉及到單一材質本身。它與 Seebeck 係數的關係為：

$$\tau = TdS/dT \quad (2.7)$$



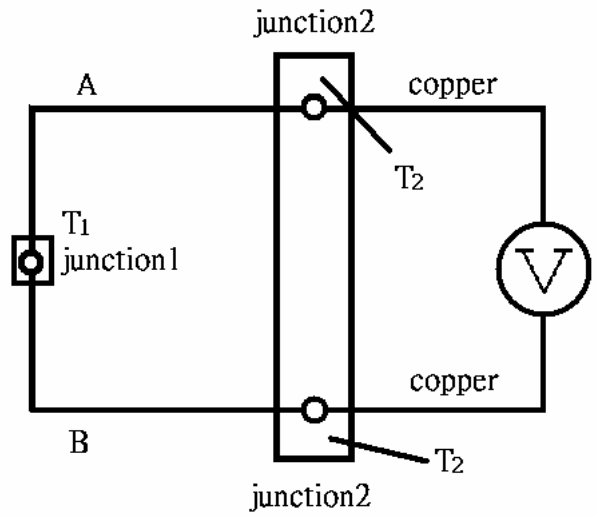


圖 2-1 thermocouple 示意圖。

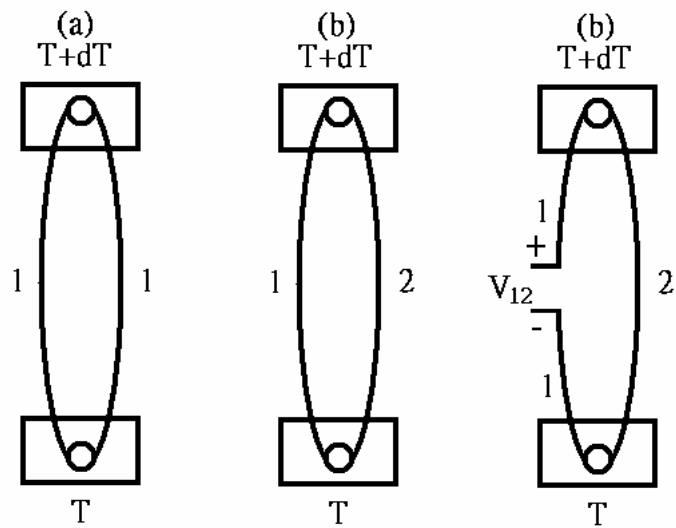


圖 2-2 這是最簡單的量測 thermopower 示意圖。

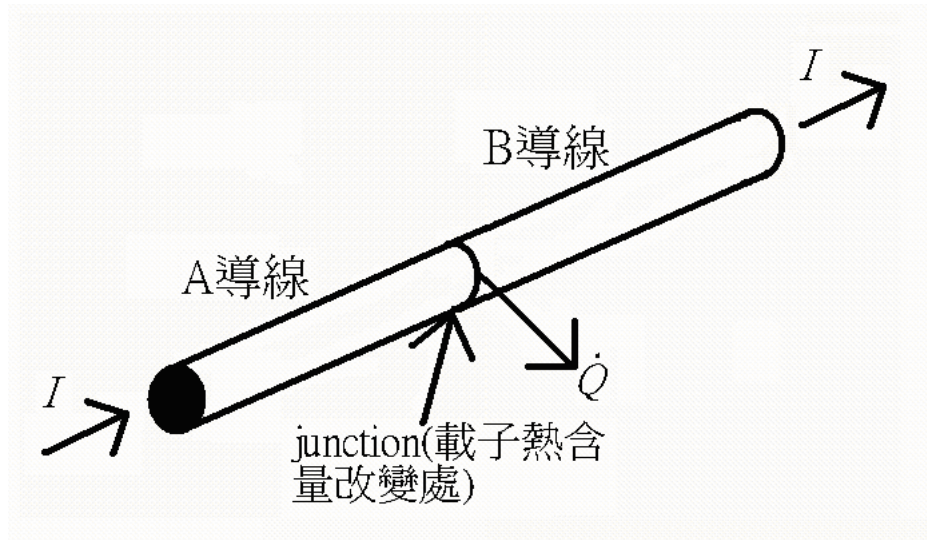


圖 2-3 Peltier effect 示意圖。

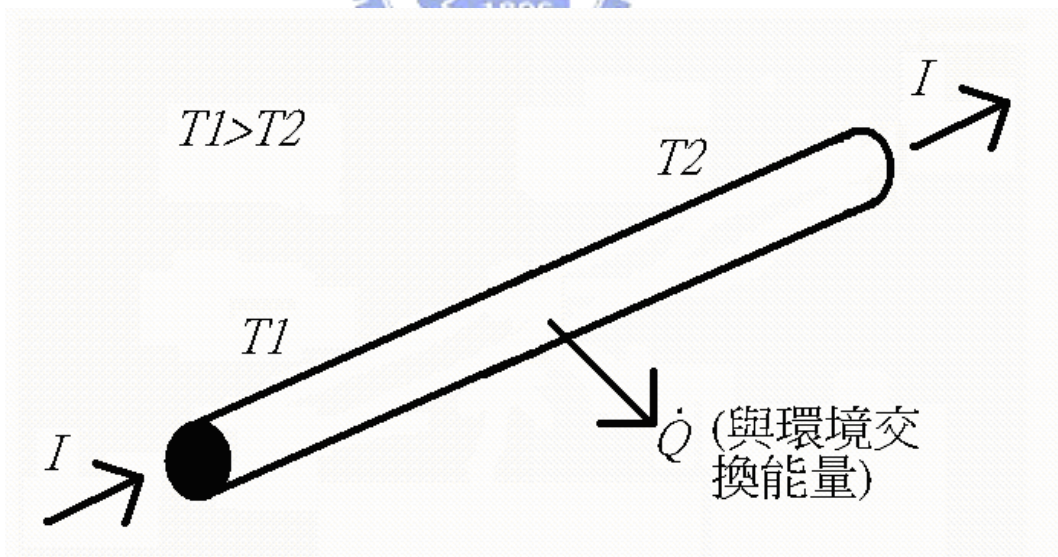


圖 2-4 Thomson effect 示意圖。

## 2-2 Percolation theory

Percolation theory 是用來處理無序系統的一個很好的方法。此理論起源於一個問題：一個具有可滲透性的石頭落入水中時，其中心點溼掉的機會有多大？以凝態物理學家的觀點來看，這個模型特別吸引人的地方是當遠距的連接線(long-range connectivity)突然出現時(即樣品內部出現了通路，使樣品兩端之間導通)，會出現劇烈的相轉變(sharp phase transition)。Percolation transition 會在當連接線或密度或濃度增加到某種程度時發生，這使得 percolation 模型成為一種具有多樣化現象的自然模型。這其中的大多數觀念對於非結晶形的固體很有用。使用在非結晶形的固態物理的 percolation 觀念最顯著的例子是 glass transition(原子運動)及 Anderson transition(電子運動)。

統計幾何模型中的 percolation 這個詞是由一位數學家 J. M. Hammersley 在 1957 年所創的。我們可把二維的 percolation model 用圖 2-5 中來理解，把複雜的樣品結構簡化成網路，這些本來都聯結的網路線(如同金屬體積比例高的時候)，被慢慢的一條條剪斷(漸漸減少金屬體積比例，增加絕緣體比例)，當網路線的比例  $p$  ( $0 \leq p \leq 1$ ) 減少達到  $p_c$  時，左邊的電極將沒有任何通路能達到右邊的電極，因此電流會變得非常的小(或電阻變得非常的大)。我們也可以很容易的聯想到，一維時只有  $p=1$  時才會有電流能通過。

Kesten [7] 證明了  $p_c(2)=1/2$ (其中  $p_c$  是 percolation transition 發生時的網路連結線比例或金屬比例，稱為 percolation threshold，在本論文中用  $x_c$ ) 後，Kesten [8] 又證明了  $p_c(3) < p_c(2)$ ，然後 J. van den Berg (沒有發表) 及 A. Frieze(沒有發表) 用簡單的論點導出了更廣義的不等式  $p_c(d+1) < p_c(d)$ ， $d \geq 1$  (其中  $d$  是維度)。

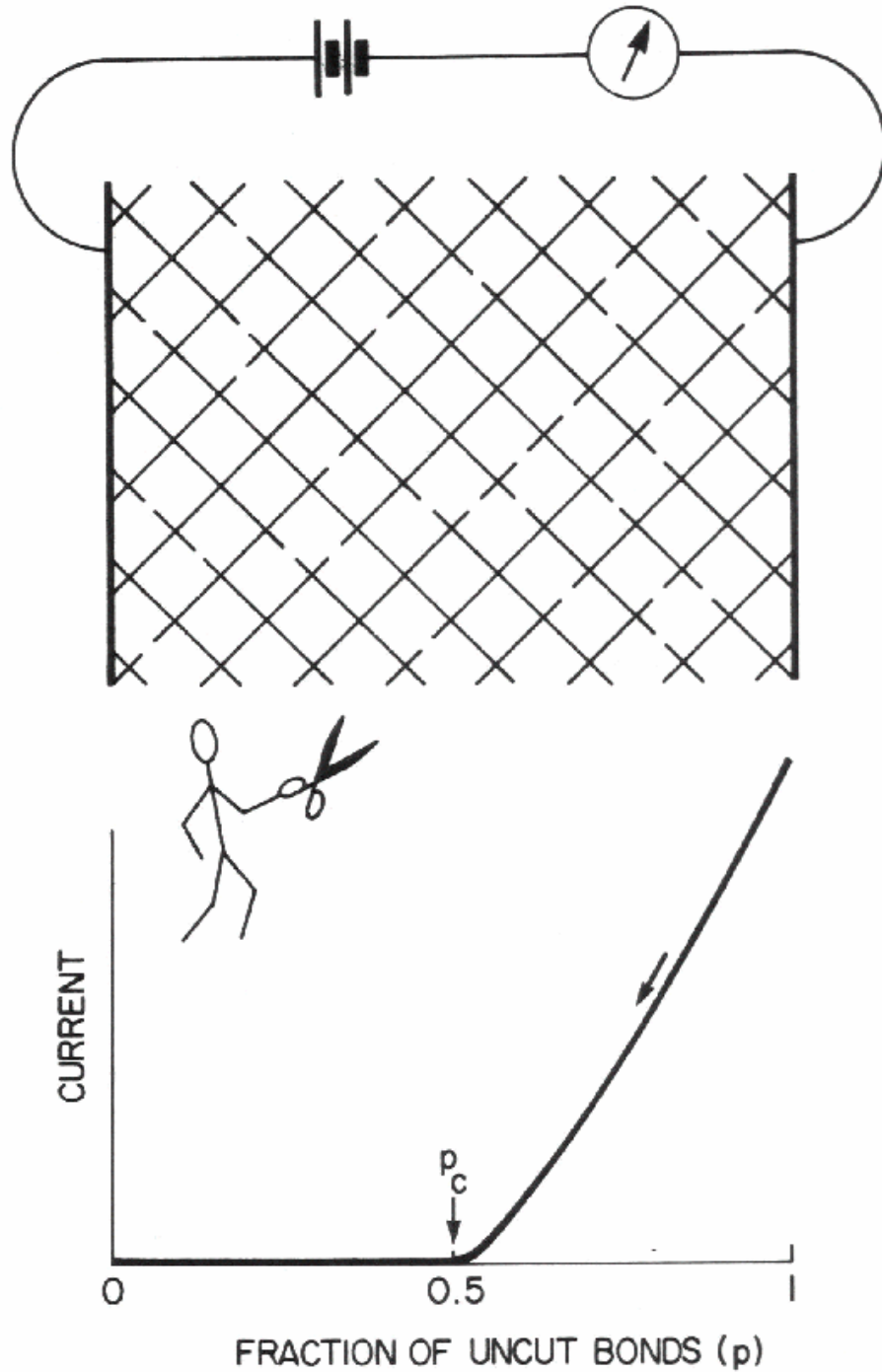


圖 2-5 percolation 的例子：隨機剪掉網路線。圖中下方的  $p$  是指聯結線(未被剪斷的線)的比例，斷線的比例即為  $1-p$  (Richard Zallen [9], 1998, p137)。

### 三、實驗方法

本章內容可分成二部份，第一部份是樣品形式，第二部份是低溫量測系統簡介。

#### 3-1 樣品形式

本實驗量測了一系列的  $\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}$  及  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  複合物。

##### 3-1-1 合金塊材

大約在 1989 年左右， $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  開始受到了大家的注目。它與不同比例的 Ag 混合，Ag 的體積比  $x$  從 0~1 共十六個樣品。 $\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}$  一系列樣品，大小約為  $2 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$ ，是屬於長條狀塊材。先以適當的數量混合  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{BaCO}_3$  及  $\text{CuO}$ ，然後將複合物放在  $900^\circ\text{C}$  的空氣中 16 小時。然後將複合物磨碎，再一次放在  $900^\circ\text{C}$  的空氣中 16 小時。再將冷卻後的  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  粉末與 Ag 的粉末以不同比例混合，其中  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  和 Ag 的密度分別是  $6.7$  和  $10.5 \text{ g/cm}^3$ 。將這些複合物在流通氧氣的情況下加熱到  $870\sim 900^\circ\text{C}$  維持 12 小時。這些被 annealed 的複合物也在氧氣包圍中慢慢的冷卻。這些樣品是 1990 年被製作出來的 [10]。

##### 3-1-2 厚膜

$\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  一系列樣品，平均的膜厚度約  $1620.88 \text{ nm}$ ，是屬於三維厚膜。利用濺鍍機將 Zn 與  $\text{SiO}_2$  兩種靶材材料濺鍍到 substrate 上。首先固定供給靶材  $\text{SiO}_2$  所加的功率，然後逐步調整供給靶材 Zn 的功率，以改變所濺鍍出來的樣品  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  之  $x$  值。而濺鍍完後，substrate 被分割成面積約為  $2.74 \times 15 \text{ mm}^2$  的大小再進行測量。這些樣品由香港科技大學所提供。

## 3-2 低溫小訊號量測

### 3-2-1 $^4\text{He}$ 低溫系統(CRYO)的樣品座設計

樣品座本身，幾乎都是利用無氧銅(Oxygen-free copper, OFC)所製成，因為無氧銅的特性是熱傳導率高，有助於達到降低熱阻的效果，使樣品座更快達到熱平衡。

由於測量 Seebeck 係數需要在樣品的一端提供一個穩定熱量(熱庫)，而另一端需儘量維持在原來的溫度，使樣品的兩端形成一個穩定的溫度梯度，所以需設計一個符合需求的樣品座。

如圖 3-1(a)及圖 3-1(b)所示。提供熱量的一端，底下會利用一片薄薄的 Teflon 來隔絕 heater 與無氧銅樣品座主體接觸，如此可使 heater 所產生的熱不會透由樣品座主體傳導，且不易使整個樣品座主體的溫度上升，然後在 Teflon 上方粘上一個包著“10  $\Omega$  小電阻(即 heater，已接上導線)及 carbon-glass”的小銅塊，小銅塊即是用來放置樣品本身一端。而 carbon-glass 的作用在於監測熱端的溫度。

放置樣品冷端的銅塊，是與樣品座主體為一體成型的，至於樣品冷端的溫度，則由另一個 thermometer(即 silicon diode)來監測在熱端加熱前與加熱後的冷端溫度是否改變，以確保所得到的溫度梯度是正確的。有關 thermometer (sensor)及置於 cold finger 上的 Heater 的資料如圖 3-1(c)所示。實際上測量時，冷端的確是會升高一些溫度，如在 300 K 時，熱端約上升 2~3 K，冷端可能會上升約 0.1~0.3 K，因為熱量會從熱端透過樣品傳到冷端。另外我們也曾用過一般人常用的 thermocouple 來測樣品兩端的溫度差，其結果與原本的方法之間誤差不超過百分之一，證明原本的方法是可行的。樣品座製作過程如圖 3-1(d)。

以上是樣品座的正面，可用來測量 Seebeck 係數，而反面則可用來測量樣品的電阻對溫度變化的行為。

整個樣品座除了粘結 thermometer 處，其餘表面均以捲煙紙覆蓋(使用 G.E. varnish 粘貼)，以確保樣品本身及導線能與樣品座絕緣，但樣品座與樣品之間的導熱度仍需保持良好，以確保熱端的熱量可以傳給樣品，而由熱端經由樣品傳到冷端的熱量可以利用樣品座而散掉，不至於使冷端溫度一直上升。



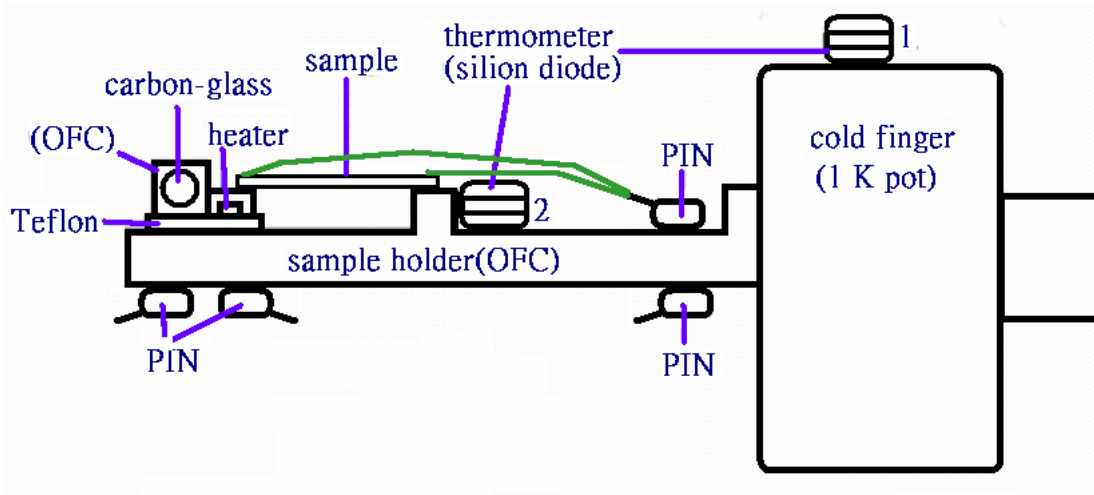


圖 3-1(a) 樣品座側面及 cold finger 示意圖。

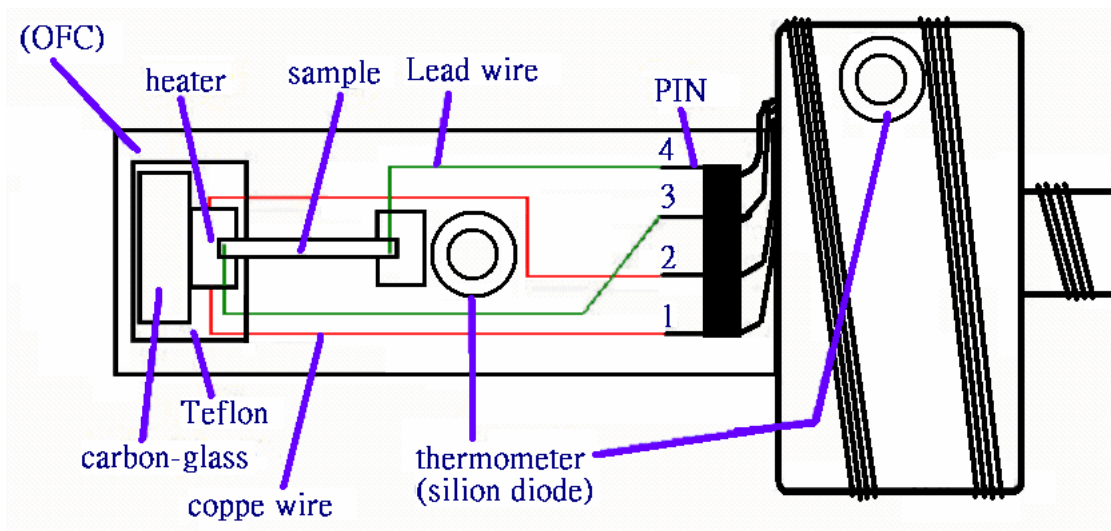


圖 3-1(b) 樣品座正面及 cold finger 示意圖。



## WIRING INFORMATION

**Serial No. 3571**

Model HEA-1752-MI, rev 1

Location: Near evacuation valve

Type: 10-pin

**Sensor: Cernox**

**CX-1050-CU (X24759)**

on cold finger

**HEATER**

Kapton film ~50 OHMS

Located On cold finger

Pin G - Heater

Pin H - Heater

Pin A - Sensor I+

Pin B - Sensor V+

Pin C - Sensor V-

Pin D - Sensor I-

**Sensor: Cernox**

**CX-1050-CU (X24738)**

for customer use

Pin E - Sensor I+

Pin F - Sensor V+

Pin J - Sensor V-

Pin K - Sensor I-

圖 3-1(c) 兩個 Sensor 及 Heater on cold finger 的接線表。

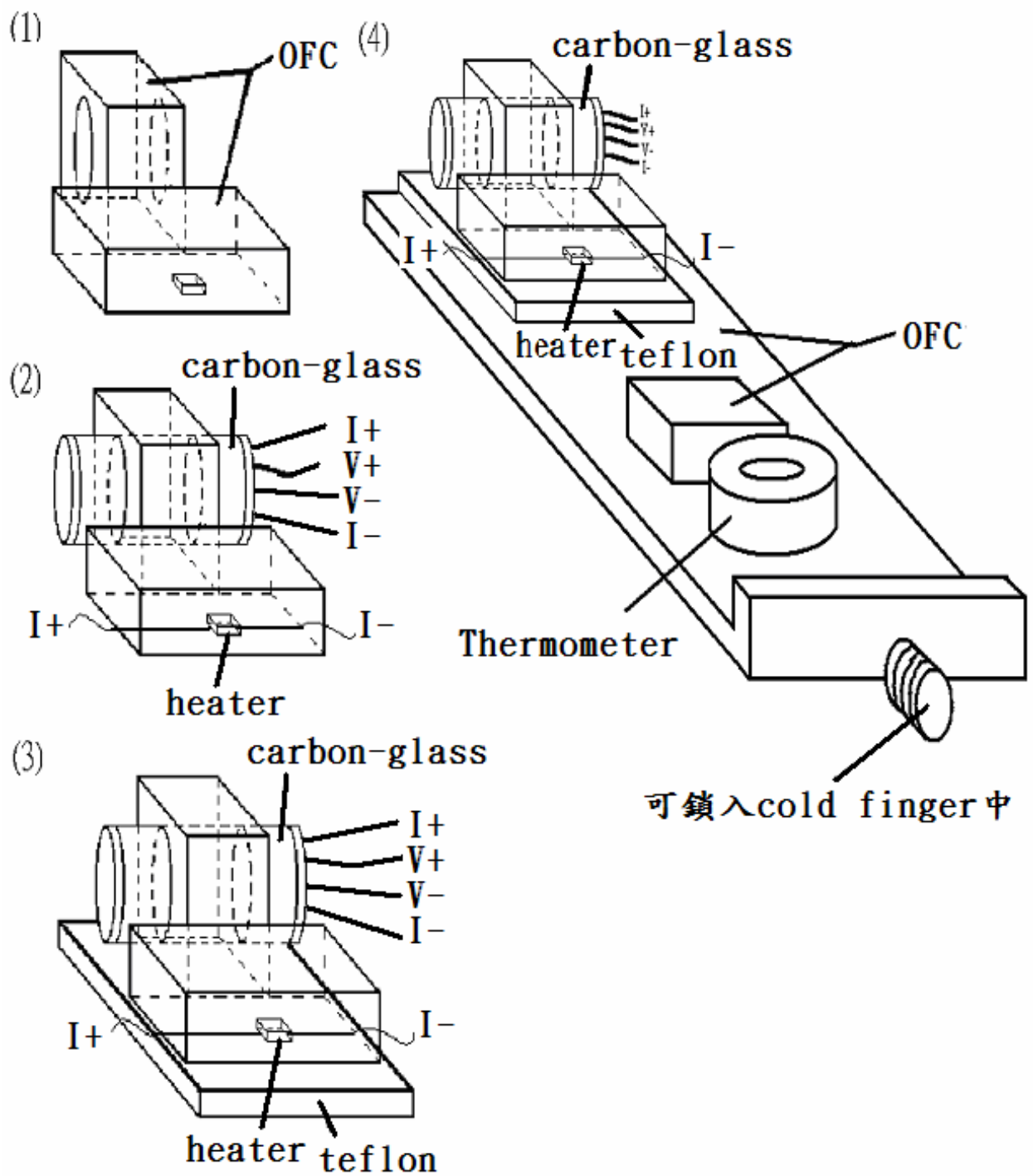


圖 3-1(d) 樣品座製作過程示意圖。

### 3-2-2 $^4\text{He}$ 低溫系統(cryostat)

荷蘭物理學家 Kamerlingh Onnes 於 1908 年首次成功液化了氦氣，得到了液態  $^4\text{He}$ ， $^4\text{He}$  的臨界點  $T_c=5.20\text{ K}$ ， $P_c=0.28\text{ MPa}$ ，在一大氣壓 (0.101325 MPa) 下沸點為 4.215 K。自此  $^4\text{He}$  被利用在低溫系統的降溫（減壓降溫），通常可降到 1.3 K。本實驗所使用的  $^4\text{He}$  低溫系統(cryostat)如圖 3-2(a)所示，一般可降至 1.4 K，是由 CRYO INDUSTRIES 所製。

前面所提及的樣品座，可聯結至圖 3-2(b)的 A 處(A 即 cold finger)。要測量 Seebeck 係數，在開始測量前，使用 G.E varnish 將樣品粘著於表面已絕緣處理的樣品座上(曾經使用過銀膠，但其結果差異十分小)，樣品的冷、熱端各以銀膠接上鉛線(4N8/0.25 mm dia)，鉛線的另一端則用低溫焊錫(Wood's Metal，熔點  $77^\circ\text{C}$ )焊在針腳(pin)上。

在測量時，為了避免空氣流動的干擾(有論文 [11] 指出在真空中測量與在空氣中測量，其結果會相差約 1~2%，因為若在真空中，樣品表面與環境之間的熱導會較小，但是若樣品是薄膜則兩者結果幾乎沒有差別)，置放樣品的空間區(sample tube)需以 COPPER VACUUM SHROUD 封真空，在 COPPER VACUUM SHROUD 與 cryostat 本體接合處(圖 3-2(b)的 B 處)，需塗以 high vacuum grease，以達到更好的真空效果，然後利用機械幫浦抽真空至  $5\times 10^{-3}$  torr 左右。

極需注意的是，在降溫之前，必須確定圖 3-2(b)的 C、D(即 flow region)二個管路中，沒有多餘的空氣(或水氣)，所以降溫前必須在圖 3-2(a) cryostat 的頂端 E 處(即 vent port，此處接通圖 3-2(b) 的 C、D 二個管路)接上一個灌滿氦氣的氣球或是氦氣鋼瓶，以利用氦氣把管路中所有的空氣清出，此步驟的目的是為了防止管路中空氣在降溫時凝結而堵塞管路，進而影響可降到的最低溫限制(因為氦氣會無法順利的被抽入 cold finger 中)。

其後先將 cryostat 的下半部置入液氮桶中，降溫至約 90~100 K 左右。在使用液氮降溫過程中，仍然需在圖 3-2(a)上方的 E 處保持以氦氣清潔管路，在此通常以一個灌滿氦氣的”無縫乳膠閥門氣球”代替氦氣鋼瓶，直到將 cryostat 置入液氮桶中之後為止。

當樣品溫度降到 90 K 以後，將 cryostat 由液氮桶更換至液氮桶中。此時關閉圖 3-2(a)的 E 處的閥門，並且移除灌氦氣的氣球，更換成連結機械幫浦，始開始經由圖 3-2(b)的 C、D 二個管路抽取氦氣。當氦氣經過 cold finger 時，將會冷卻連結在 cold finger 的樣品座及其上之樣品。在 cold finger 上有溫度控制感應器，可用 ITC 503 來調整 10~325 K 之間所需量測的每個定溫點，逐步降溫。但是在 1.4 K~10 K 之間若用 ITC 503 設定一個定溫點來控制，會造成極不穩定的溫度，無法平衡，此時需改以手動控制 ITC 503 提供的 HEATER 之大小，才能穩定溫度。想要降到 5 K 以下，必須關掉連結圖 3-2(b)的 D 處的閥門，使氦氣可直接由圖 3-2(b)的 C 處抽到 cold finger 中。理由是，經由 D 處進來的氦氣，會順著管路先經過室溫再到 cold finger，故此路徑所得的氦氣溫度會較高，而經由 C 處抽進來的氦氣可直接進入 cold finger，因此所得的氦氣溫度會較低，才有辦法使樣品降到 5 K 以下。

使用 cryostat 時應注意：

1. 應維持外部持續的供應氦氣進入 vent tube，直到 insert 冷卻且已被固定在 Dewar 中(即 cryostat 已放入液氮桶中)。絕對不能在空氣還存在 flow region、sample tube 中時便開始冷卻 insert。
2. 應讓 vent port 的氦氣氣壓維持在 3~5 psig，不可使壓力過大。

3. 應定期的檢查 Dewar(氦氣桶)的壓力。Dewar 必須利用壓力調節器減壓，以維持其壓力在 1~5 psig。我們均會在 Dewar 安裝回收管路，通到回收氦氣的大氣球中，再使用高壓氦氣壓縮機將大氣球中的氦氣壓入鋼瓶中回收。或用一個抽氣幫浦由 cryostat 的排氣口(vent port)抽出 Dewar 中的氦氣，這也能使它維持在低壓力(1 psig)，而抽氣幫浦亦會將抽出來的氦氣送到大氣球中回收。
4. 抽氣幫浦及抽氣管或孔口大小，會影響抽氣的流量速度，進一步而影響樣品座所得的最低溫度。一般而言，抽氣管徑愈大(大於或等於 0.75 I.D.)，管長愈短，抽氣速度將會愈快。

補充：

psig：錶壓力(Gauge Pressure)以大氣壓力為標度之零點，用於表示高於大氣壓力之壓力，以 psig 或錶壓來表示。

在由 300 K~1.4 K 降溫過程中，測量 Seebeck 係數的步驟大約示意如圖 3-3。其中的  $S = -dV/dT$  並非真正的樣品熱電係數，若樣品本身的熱電係數並非很大(如一般金屬)，則需作修正：

$$S_{\text{sample}} = S + S_{\text{leads}} \quad (3.1)$$

即是把導線本身的 Seebeck 係數加回來。若樣品本身的 Seebeck 係數十分的大(如半導體 n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  在室溫的  $|S_{\text{sample}}| \sim 200 \mu\text{V/T}$ )，則導線的影響就可以被忽略了(通常導線會選擇 Seebeck 係數較小的材料)。

圖 3-4 附上本實驗所採用的鉛線之 Seebeck 係數-溫度的數據曲線圖。使用鉛線當導線的好處是，一方面鉛本身的 Seebeck 係數比銅線還小，另一方面鉛對於磁性雜質及 disorder 較不敏感。

若是要測量電阻，則是將樣品用 G.E varnish 粘在樣品座背面(這一面也已經用粘上捲煙紙作絕緣處理)，樣品上以銀膠接上四根銅線，銅線的另一端用低溫焊錫焊到針腳上。其餘步驟如同測量 Seebeck 係數，只是使用的儀器不同，3-2-3 會有詳細說明。



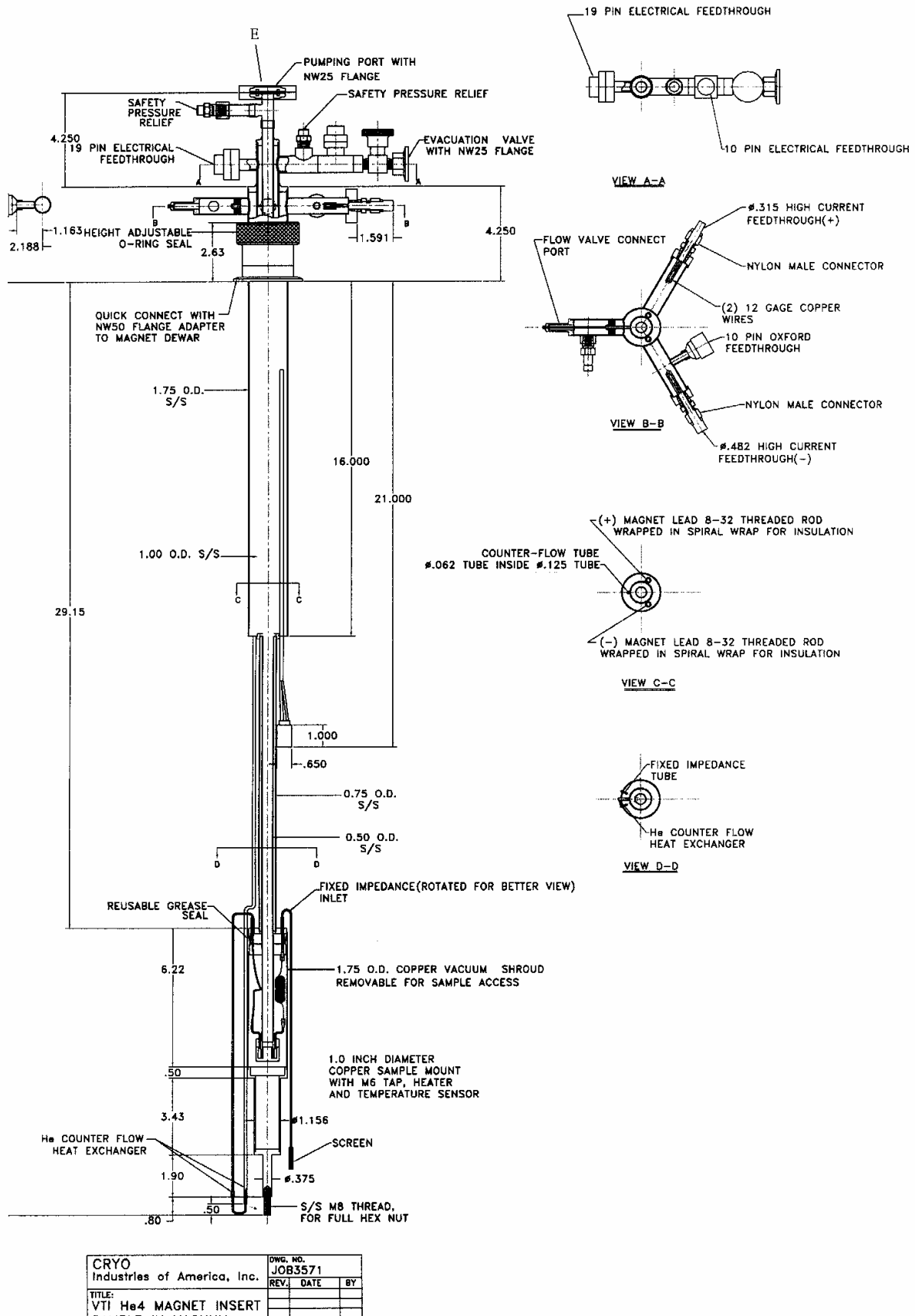


圖 3-2(a)  $^4\text{He}$  低溫系統(cryostat)結構示意圖。

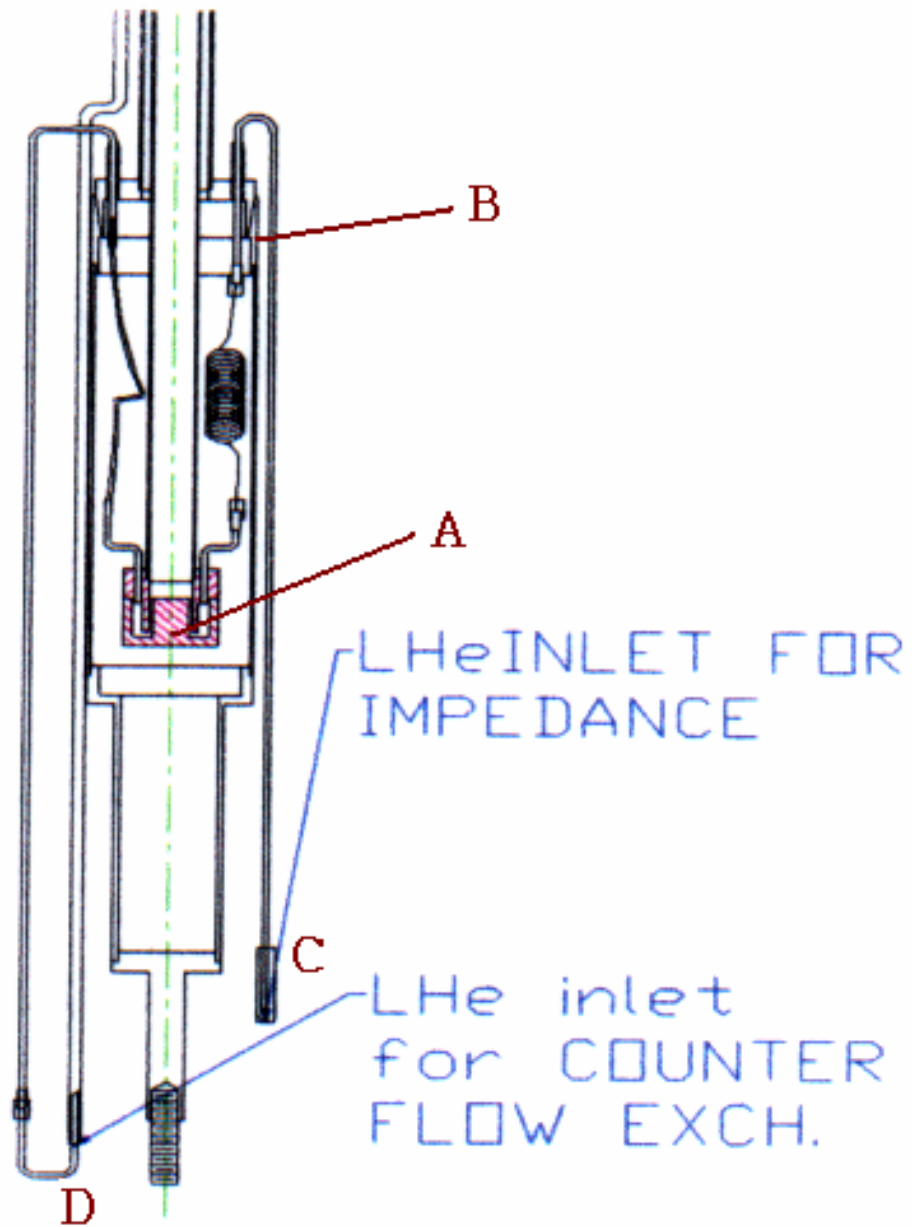


圖 3-2(b)  $^4\text{He}$  低溫系統的樣品區示意圖。



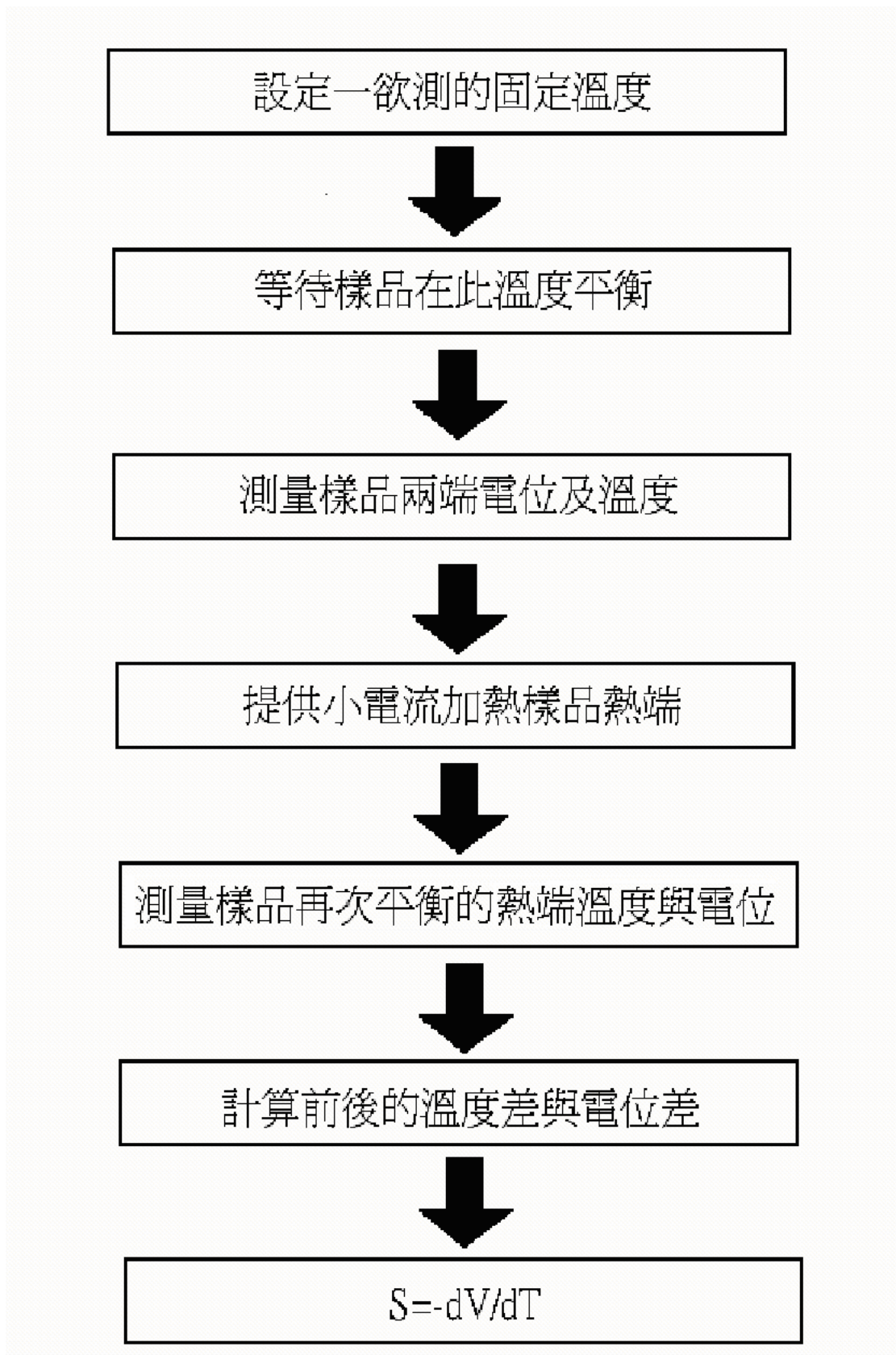


圖 3-3 測量 Seebeck 係數的步驟示意圖。

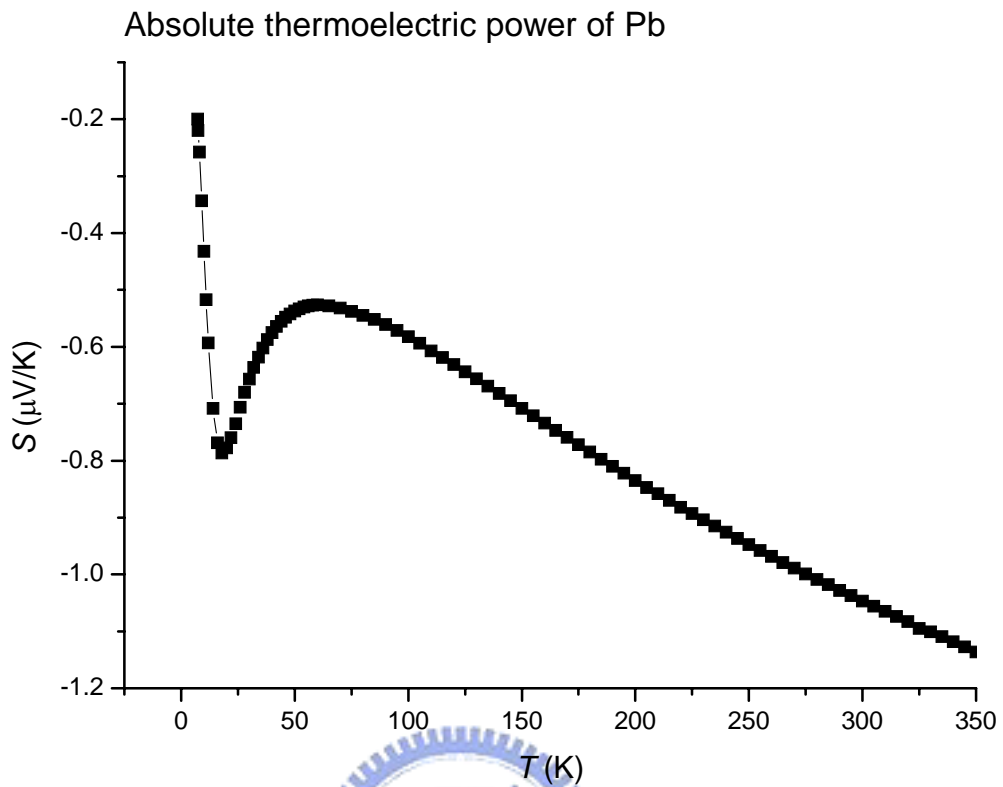


圖 3-4 本實驗所採用的鉛線之 Seebeck 係數-溫度的數據，這份 data 精確到  $0.01 \mu\text{V/K}$ ，溫度範圍是  $0\sim 350 \text{ K}$ ，鉛線在  $T=7.18 \text{ K}$  時變成超導 (Data by B. B. Roberts, Phils. Mag. **86**, 91 (1997))。

### 3-2-3 小訊號量測

為了要測量小訊號的物理量，在測量時必須注意到如何有效防止各種雜訊干擾，以獲得較高解析度的訊號。

測量電阻時，是使用四點量測，可避免線電阻及點電阻(接觸電阻)造成的影響。<sup>4</sup>He 低溫系統是利用 ITC 503 監測樣品溫度，並透過 LR-700 之交流 16 Hz 的交流電橋，獲得電阻。我們所採用的電阻測量系統如圖 3-5(a)。

而測量 Seebeck 係數時，則是使用二點量測。除了使用上述的 ITC 503 控制樣品座溫度及 LR-700 改成讀取 carbon-glass 之電阻值(之後再由電腦以 LabVIEW 程式自動以公式轉換成溫度值)以外，另需 Keithley 182 高靈敏度的直流 nanoVolt 電壓計讀取樣品二端的電壓值，及 Keithley 224 提供電流給樣品熱端的 heater，使樣品二端形成一個溫度梯度。我們所採用的 Seebeck 係數測量系統如圖 3-5(b)。控制儀器的電腦均先通過雜訊隔離器讀取訊號或控制儀器，以避免電腦雜訊干擾電表讀數。另外量測用的電子儀器皆外加 UPS 不斷電系統，不但可在突然停電時保護儀器不受傷害，並可將台電來的交流電濾波，提供良好的電源品質，可提升小訊號量測的解析。這些儀器的接地是共同接在一根接地棒上，與其他設備不同，避免受到干擾。

其他需注意的條件如下：

1. 需要有良好的接線，包括所有焊點及樣品上的銀膠接點，都要有良好的導通。但由於是二點量測，接點部份的影響仍是很難避免掉，只能盡可能作到使訊號更良好。

2. 防止電磁雜訊干擾，包括使用抽氣幫浦及各種機器或環境背景，均會有電磁輻射，會對測量造成干擾，除了令儀器接地，或遠離輻射源，或利用金屬屏蔽，或將量測所使用的接線應利用雙絞線連結，均可排除或屏蔽磁場之影響。
3. 儀器應單點接地，避免地線迴路。
4. 熱電動勢的干擾會造成偏置電壓，應保持所有的接點在相同的溫度，使用銅-銅接線。
5. 適當選擇儀器的量測範圍，通常在接近滿刻度時有最佳的解析效果。
6. 測量的主要極限是材料本身的電阻雜訊。在任何材料中，熱能會引起電荷粒子的運動。這些電荷運動造成干擾，通常被稱為 Johnson noise 或 thermal noise。Johnson voltage noise 以 resistor( $R$ )表示為： $E = \sqrt{4kTRB}$  volts, rms， $k$  是波茲曼常數( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K)， $T$  是絕對溫度(K)， $B$  是雜訊頻寬(Hz)。

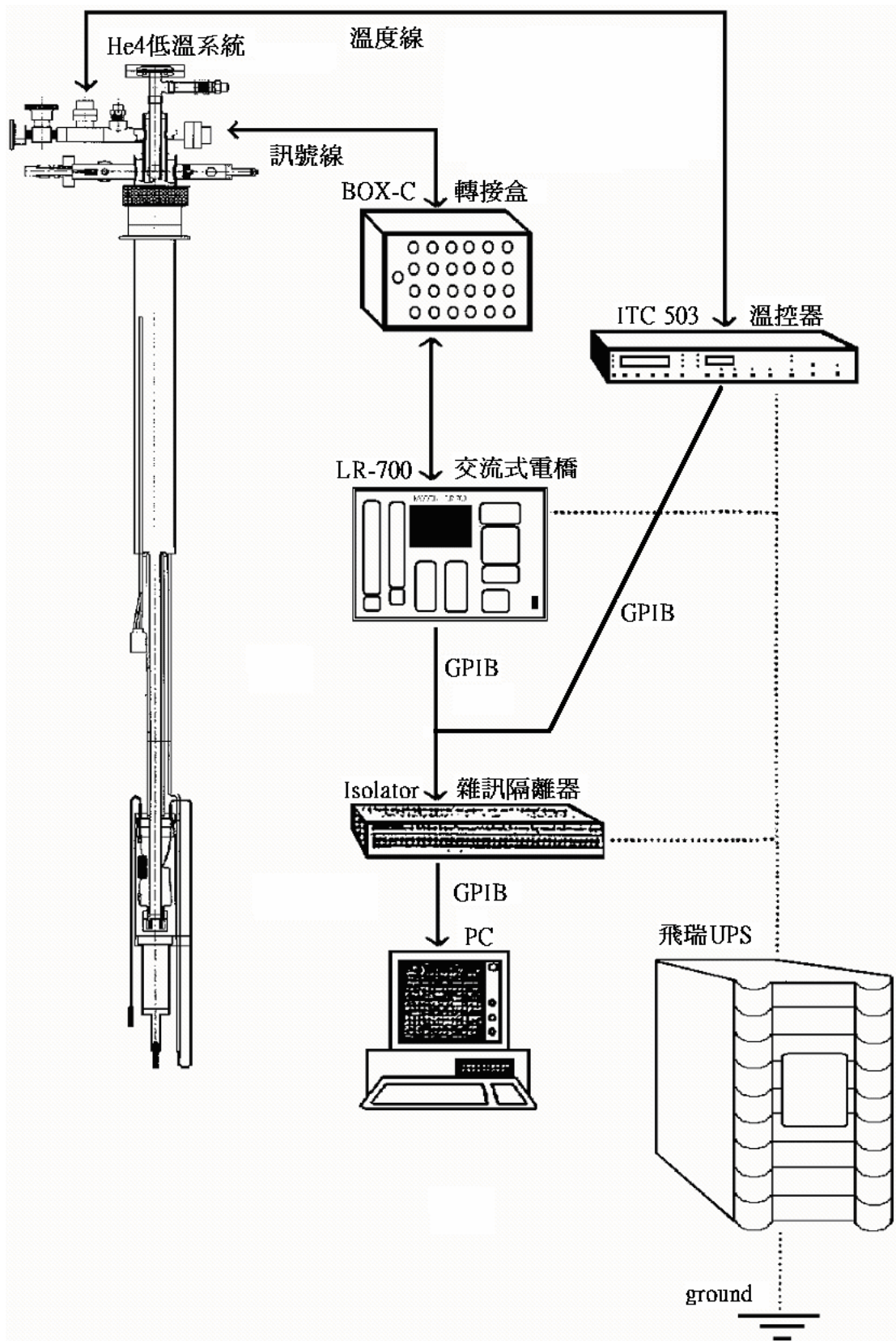


圖 3-5(a)  $R-T$  量測系統儀器圖。

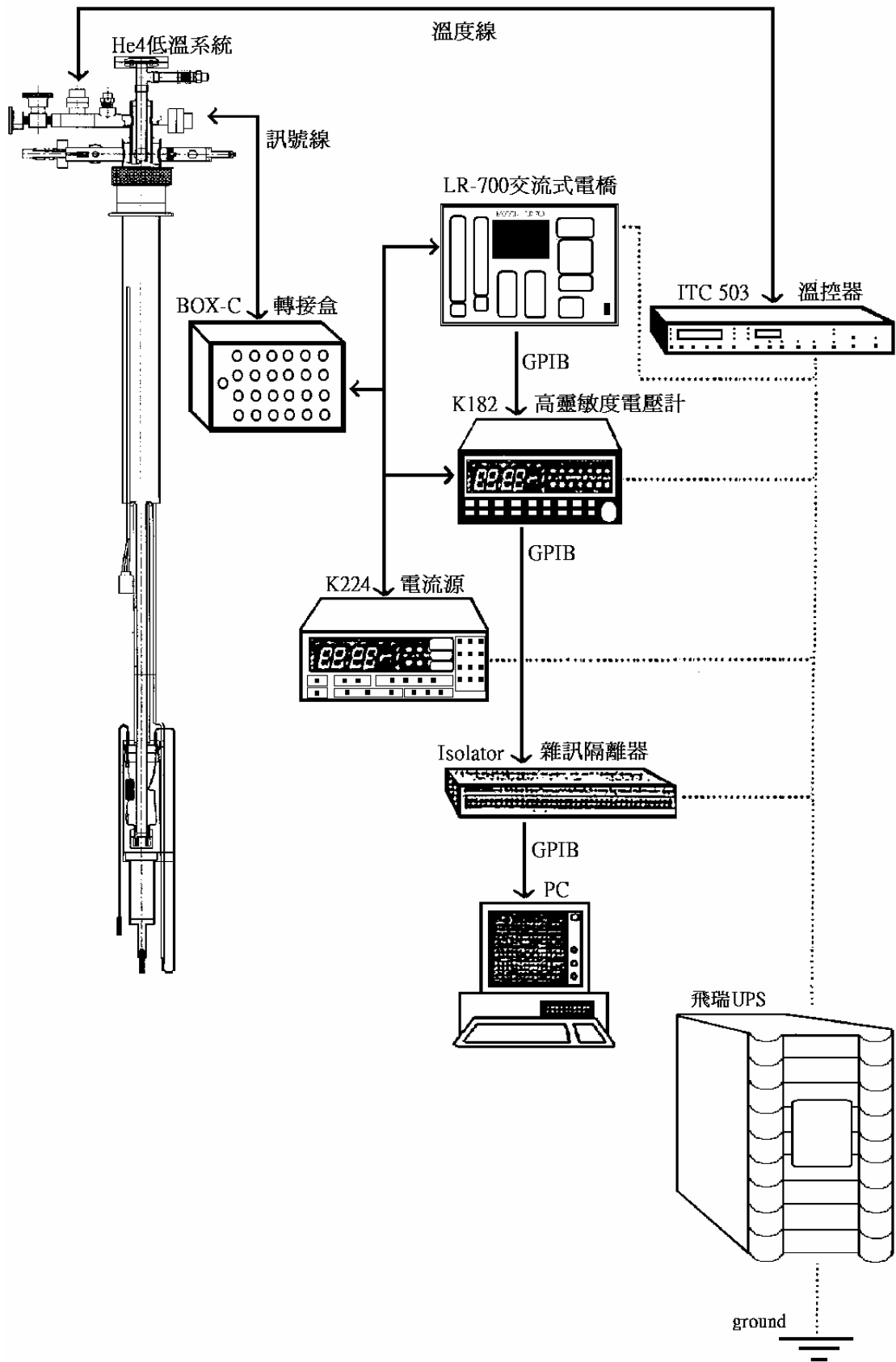


圖 3-5(b)  $S-T$  量測系統儀器圖。

## 四、實驗結果與分析

### 4-1 (PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> 的實驗結果

#### 4-1-1 電阻率之 $x_c$ 與臨界指數 $t$ 之分析結果

由於這批樣品是在 1990 年時所製作的，當時林志忠老師也曾為此系列在 1991 年時在 PHYSICAL REVIEW B [10] 發了一篇論文，內容是有關於 (PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> 在 percolation threshold 時的電阻率  $\rho$  之  $x_c$  及臨界指數  $t$  (見式子(4.1)) 的討論。現在我將這些樣品拿來測量其熱電效應之 percolation threshold  $x_c'$  及其臨界指數  $q$  (見式子(4.3))。

在測量其熱電效應之前，必須先再次確認樣品的品質經過十多年後是否仍然穩定。因此重新再測量一次所有樣品的電阻率  $\rho$ ，及分析出臨界指數  $t$ 、金屬-絕緣轉換點的體積比  $x_c$ ，再與當年所得作比較。

以下直接秀出 1991 年的論文 [10] 內容所呈現的圖，及 2005 年我重新測量的圖，可以很明顯得看出二者之間的相似度十分地高。

圖 4-1(a)列出來七個不同  $x$  (曲線由上而下的  $x=0\sim 0.17$ ) 值的樣品之電阻率  $\rho$  與溫度  $T$  的關係圖，溫度由 300 K~30 K 左右。而圖 4-1(b)則列出了完整十六個樣品的關係圖，圖中曲線由上而下的  $x$  值從 0 漸漸增加到 1，溫度由 300 K 到 10 K 以下。從圖 4-1(a)及圖 4-1(b)可以輕易的看出兩者的曲線非常相似，幾乎可以重合在一起。但圖 4-1(b)圖中可看出  $x=1$  這個樣品的電阻率並未如預期般的變得比  $x=0.8$  之電阻率小，反而是位於  $x=0.4\sim x=0.55$  之間，原因應是由於此樣品中間有不少肉眼可見空隙，因為所測到的長、寬、高就會與實際值不同而造成的誤差。

圖 4-2(a)與圖 4-2(b)分別是 1991 年與 2005 年針對各個樣品在室溫時的電阻率與溫度的斜率  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  對 Ag 體積比  $x$  的關係圖，圖中可以明顯看出兩者均是在  $x=0.13\sim x=0.14$  之間時，變更了斜率的正負號，即若是把金屬定義成  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  符號為正，而絕緣體的  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  符號為負，則依照此圖即表示金屬-絕緣轉換(metal-insulator transition)的臨界體積比(critical volume fraction)  $x_c$  是介於 0.13~0.14 之間。這些樣品約在  $x\leq 0.13$  偏絕緣性，在  $x\geq 0.14$  時偏金屬性。





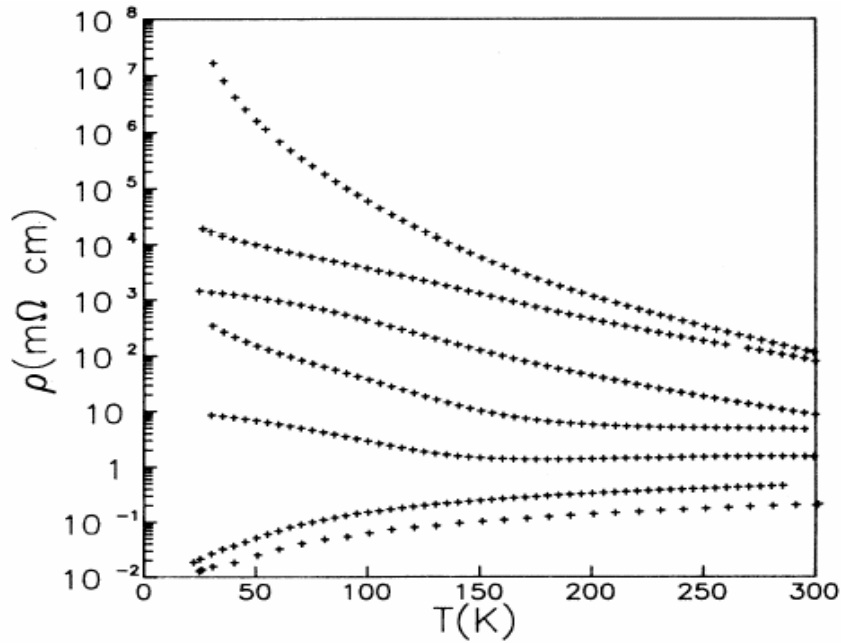


圖 4-1(a) 1991 年時所測的七個  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$  樣品之  $\log \rho - T$  圖，這些曲線由上而下所代表的樣品之  $x$  值分別為 0.00，0.04，0.10，0.12，0.13，0.14 及 0.17。

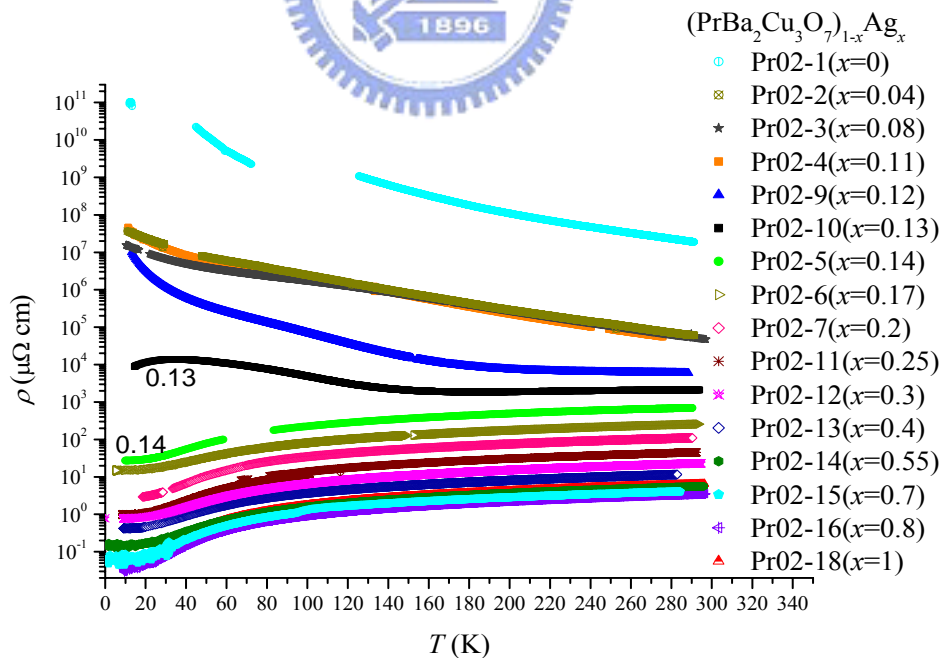


圖 4-1(b) 2005 年所測的十六個樣品的  $\log \rho - T$  圖，樣品也是在  $x=0.13 \sim 0.14$  之間轉換了金屬-絕緣性。

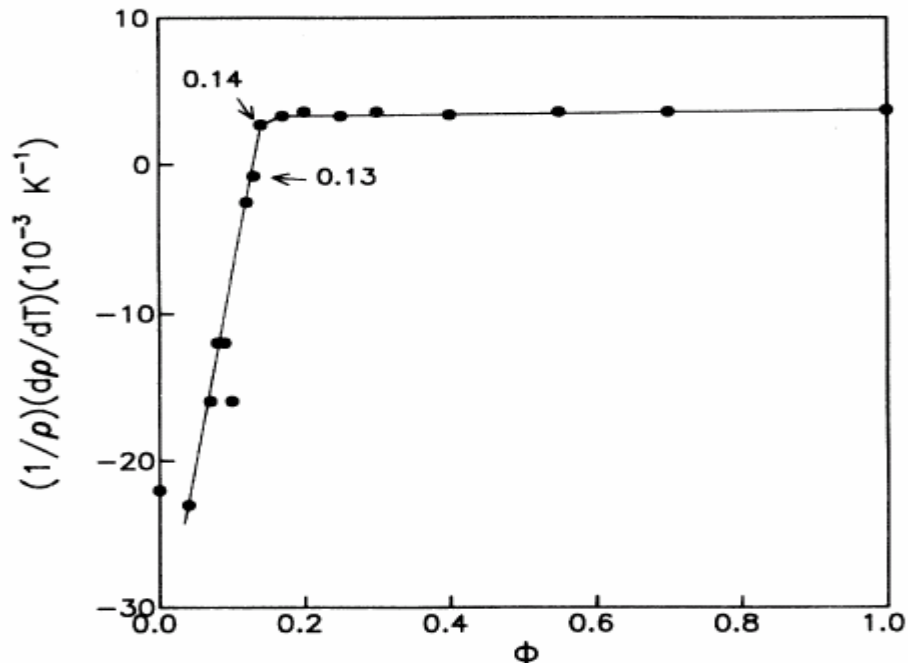


圖 4-2(a) 1991 年分析各樣品在室溫 300 K 時  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  值對  $\phi$  之關係圖。圖中實線是直接手繪，而  $\phi$  即等於本論文中所提到的 Ag 體積比  $x$ 。

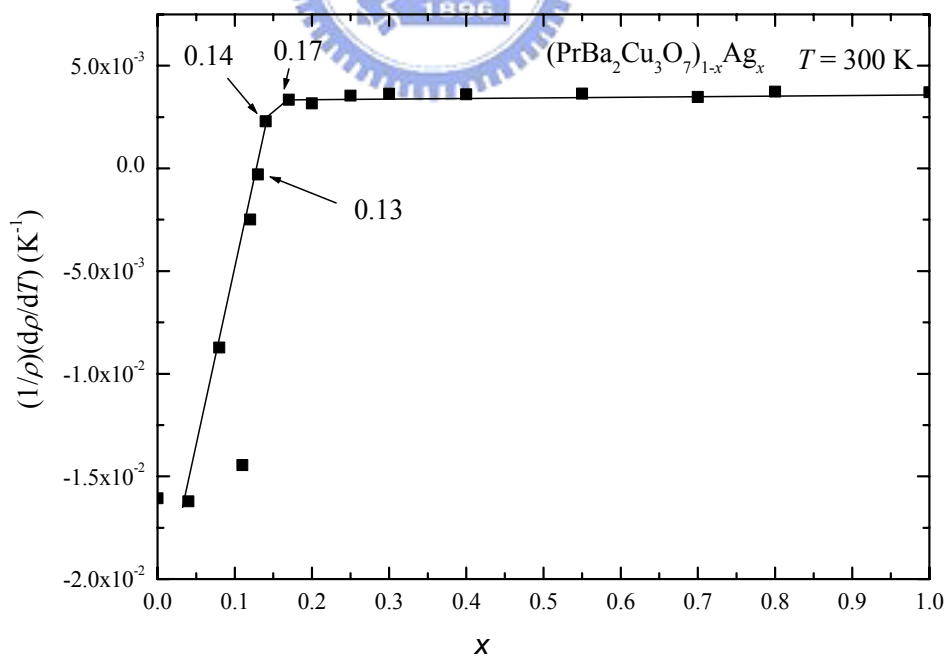


圖 4-2(b) 2005 年分析各樣品在室溫 300 K 時  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  值對 Ag 體積比  $x$  之關係圖。圖中實線是直接手繪。

圖 4-3(a)和圖 4-3(b)分別是 1991 年和 2005 年所繪不同溫度下樣品電阻率  $\rho$  對 Ag 體積比  $x$  的關係圖。從兩個圖可以看到有些許差異：相同溫度下，4-3(b)圖中的值均大於 4-3(a)的值。這表示樣品可能仍有少許氧化因素而造成整體的電阻率均上升。在 300 K 時的曲線，儘管數值不相同，但兩圖的曲線十分相似。可是在  $x=0.04$  及  $x=0.08$  時，各個溫度下的點都比較小，推測一方面可能是這個樣品並非良好的長方體，可能造成測量電流的截面積上有所誤差，另一方面則可能是此樣品的氧化程度不如其他樣品，剛好會造成這樣的行為。

圖 4-4(a)及圖 4-4(b)是利用電阻率  $\rho$  與  $x-x_c$  的關係式 [12,13]：

$$\rho = \rho_0(x-x_c)^{-t}; x > x_c; x \rightarrow x_c \quad (4.1)$$

此處的  $x_c$  即是樣品性質由金屬性轉變絕緣性時的 Ag 之臨界體積比，若在等號左右二邊取  $\log_{10}$ ：

$$\begin{aligned} \log \rho &= \log[\rho_0(x-x_c)^{-t}] \\ &= \log \rho_0 - t \log(x-x_c) \end{aligned} \quad (4.2)$$

所以若將  $\log \rho$  與  $\log(x-x_c)$  的關係圖畫出來，我們藉由變更  $x_c$  的值，使這些實驗數據點能盡可能的處在一直線上，用最小平方差擬合這些數據點後得到的線之斜率即是  $-t$ 。圖 4-4(a)中是取  $x_c=0.135 \pm 0.005$  ( $T=300$  K)，所得之  $t=1.48 \pm 0.03$  ( $T=300$  K)，圖 4-4(b)中  $x_c=0.141 \pm 0.001$  ( $T=300$  K)，所得之  $t=1.479 \pm 0.04$  ( $T=300$  K)，兩者之  $t$  可說是幾乎相等。但是在低溫時所求得之  $t$  則相差頗大，圖 4-4(a)未畫出低溫時的數據，但那篇論文上有提到  $t=1.67 \pm 0.01$  ( $T=50$  K)， $t=1.91 \pm 0.02$  ( $T=30$  K)，而圖 4-4(b)上則是  $t=1.516 \pm 0.09$  ( $T=30$  K)。這些差異及先前圖 4-3(b)在低溫的曲線也和圖 4-3(a)有較大的不同，由於測量電阻率都是用四點量測，且高溫下的圖形也

符合論文上的圖，應不至於是測量上的問題，這顯示可能是樣品氧化或結構的改變剛好對低溫時電阻率的影響較大。

圖 4-5(a)~圖 4-5(d)畫出在 300 K 時，擬合  $t$  與  $x_c$  的過程。圖 4-6(a)~圖 4-6(e)畫出在 30 K 時，擬合  $t$  與  $x_c$  的過程。而表 4-1 則是將擬合線與 data 點之間的最小平方差之合的平均  $\overline{\chi^2}$  表列出來，選用最適當的  $x_c$  讓  $\overline{\chi^2}$  值最小，證明只有當  $x_c(300\text{ K})=0.141\pm 0.001$  時， $x_c(30\text{ K})=0.145\pm 0.001$  時，才是最好的值。

$\phi_c=0.135$  ( $T=300\text{ K}$ )與  $x_c=0.141$  ( $T=300\text{ K}$ )的差別，應該是由於樣品氧化的關係，即  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$  變成了  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta})_{1-x}\text{Ag}_x$  ( $\delta$  是個很小的正數)，整體樣品的電阻率均升高，其實只要對比圖 4-3(a)與圖 4-3(b)之間即可看得出來，例如在 300 K 的曲線， $x=\phi=0$  的樣品在圖 4-3(a)中  $\rho\sim 10^5(\mu\Omega\text{ cm})$ ，而在圖 4-3(b)中  $\rho\sim 10^7(\mu\Omega\text{ cm})$ 。同樣的這也使得樣品在 Ag 體積比在較高的時候，便已達到了 percolation threshold，所以  $x_c>\phi_c$  是在預期中的事。而  $x_c<1/2$  也符合 percolation theory 所預測的結果(因為這是屬於三維樣品)。

值得一提的是，在 J. Du [14] 等人的三維樣品  $\text{Sb}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  之  $x_c$  卻是發生在大約 0.9202~0.8419 之間，這或許是因為 Sb 摻雜到 Si 中形成半導體所造成的複雜結果(同時也是導致 Seebeck 係數發散的可能原因)，而不再是金屬顆粒與絕緣顆粒的均勻混合。

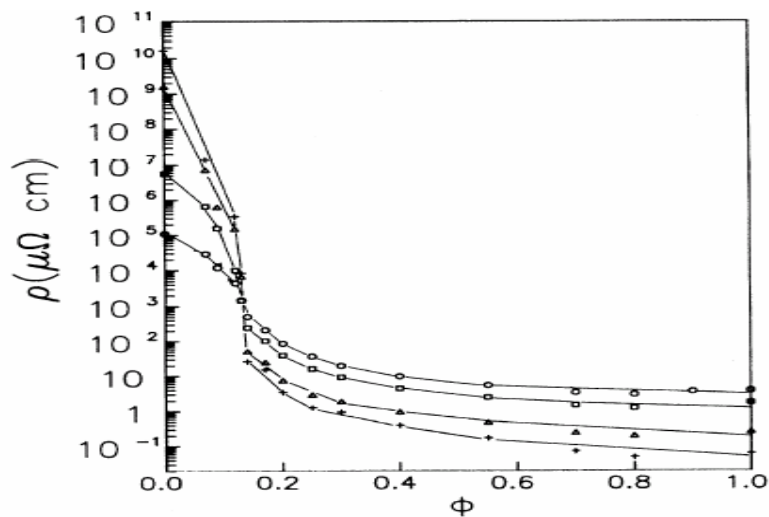


圖 4-3(a) 1991 年所繪之  $\log \rho - \phi$  圖。圖中畫出了四種溫度時的曲線，分別是 300 K( $\circ$ )，150 K( $\square$ )，50 K( $\Delta$ )及 30 K( $+$ )。而且每個溫度的  $\phi_c$  都大約為 0.135。圖中的實線是直接用眼看所畫出來的。圖中的  $\phi$  即等於本論文中所提到的 Ag 體積比  $x$ 。

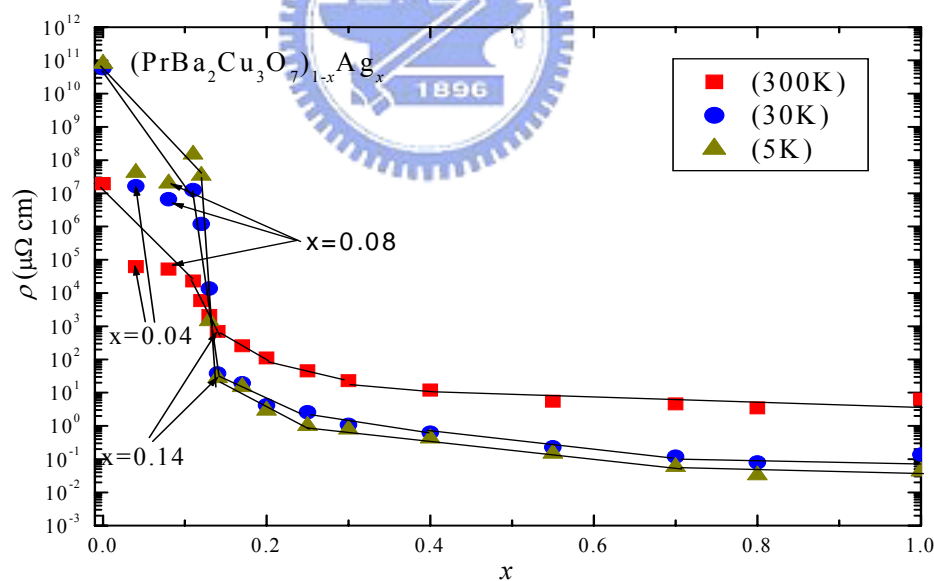


圖 4-3(b) 2005 年所繪之  $\log \rho - x$  圖。圖中三條曲線是在不同溫度下所畫，分別是：300 K( $\blacksquare$ )，30 K( $\bullet$ )及 5 K( $\blacktriangle$ )。

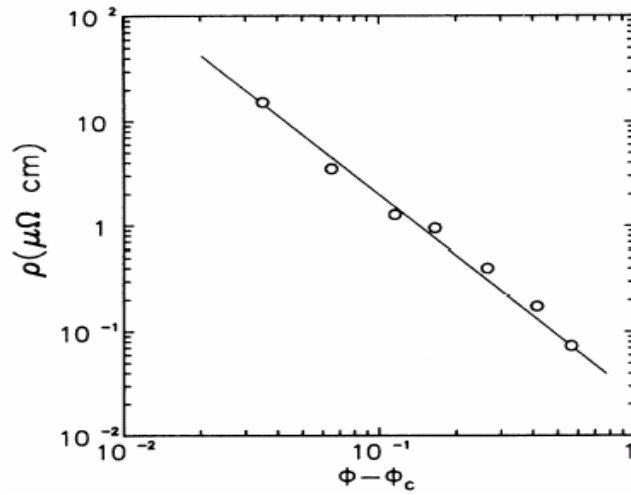


圖 4-4(a) 1991 年所繪之  $\log \rho - \log(\phi - \phi_c)$  圖。實線是用最小平方差來擬合這些數據點( $\circ$ )。取  $\phi_c = 0.135 \pm 0.005$  ( $T = 300$  K)。此處  $\phi_c$  即是本論文所提到的  $x_c$ 。

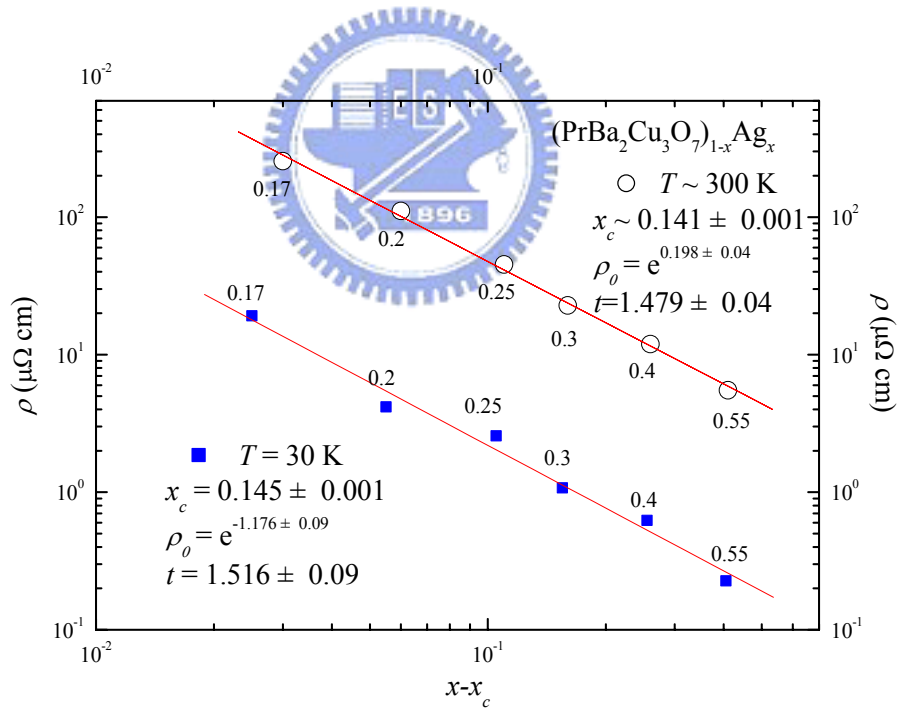


圖 4-4(b) 2005 年所繪之  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T = 300$  K 及  $T = 30$  K)。實線是用最小平方差來擬合這些數據點( $\circ$ 、 $\blacksquare$ )。  $x_c$  是取  $0.141 \pm 0.001$  ( $T = 300$  K)、 $0.145 \pm 0.001$  ( $T = 30$  K)。

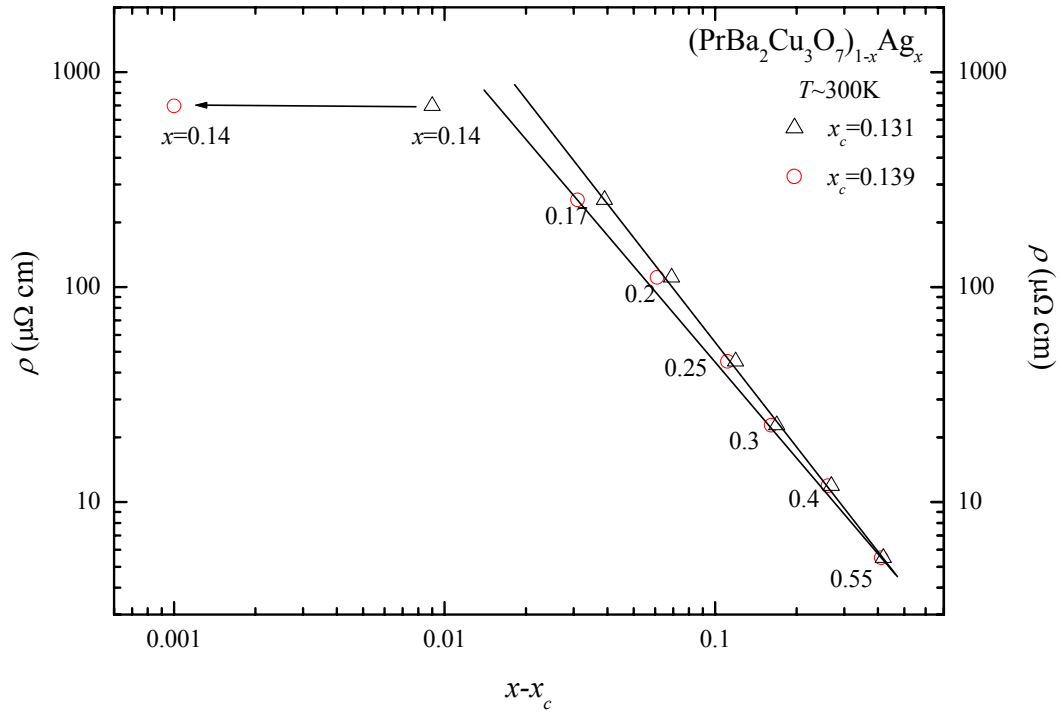


圖 4-5(a)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T = 300\text{ K}$ )，取  $x_c = 0.131$ 、 $0.139$ 。

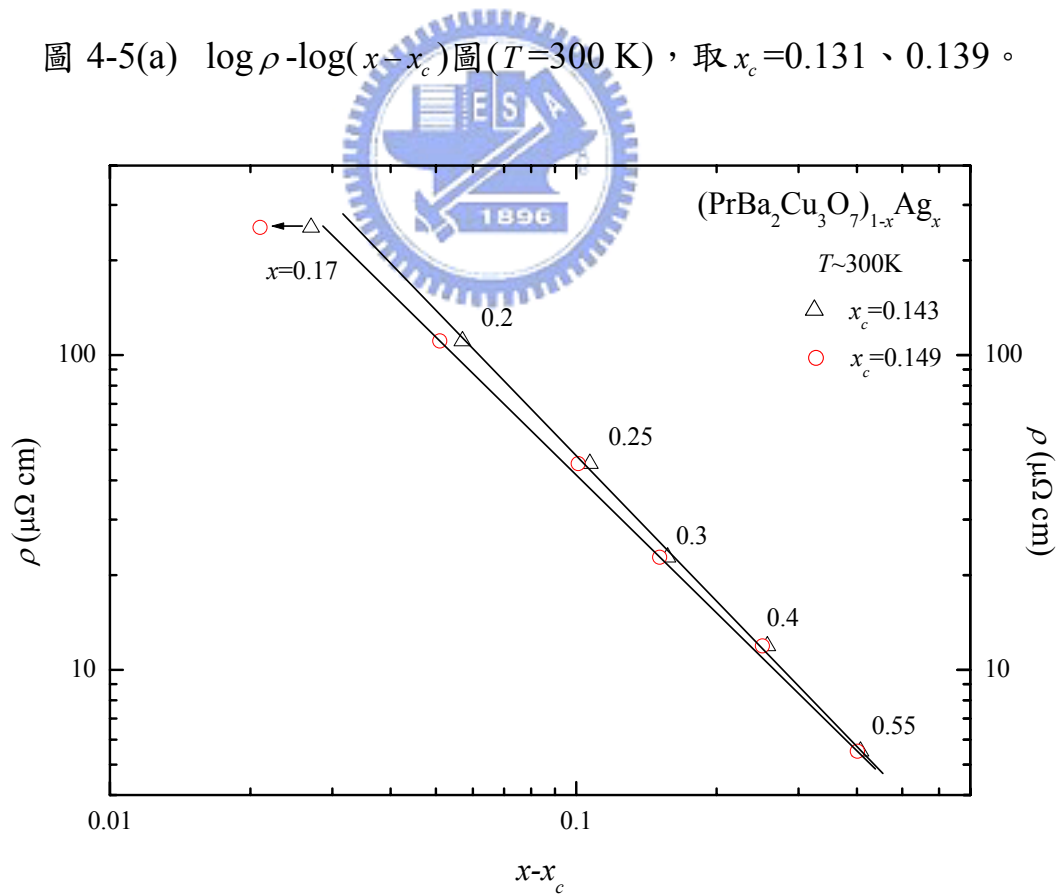


圖 4-5(b)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T = 300\text{ K}$ )，取  $x_c = 0.143$ 、 $0.149$ 。

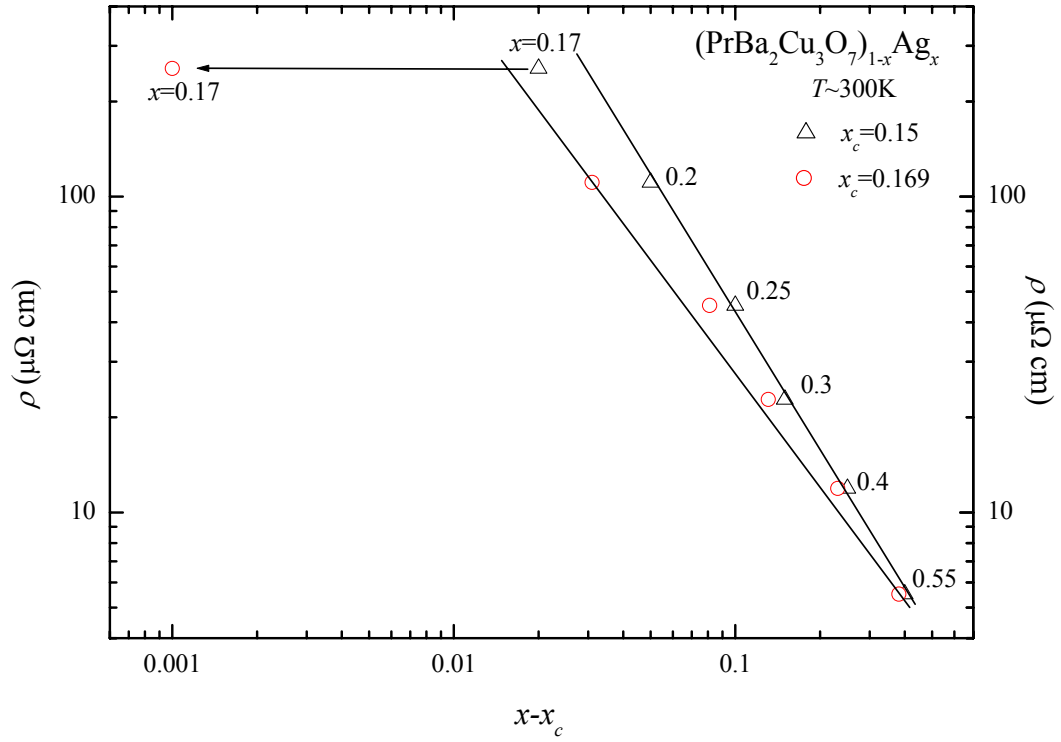


圖 4-5(c)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T = 300\text{ K}$ )，取  $x_c = 0.15$ 、 $0.169$ 。

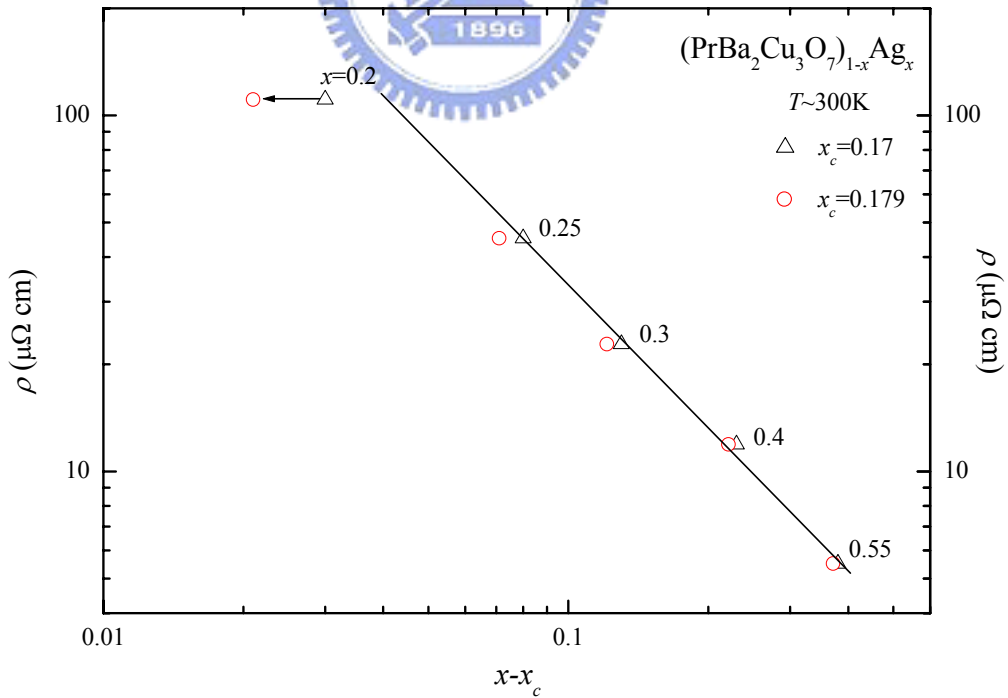


圖 4-5(d)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T = 300\text{ K}$ )，取  $x_c = 0.17$  及  $0.179$ 。



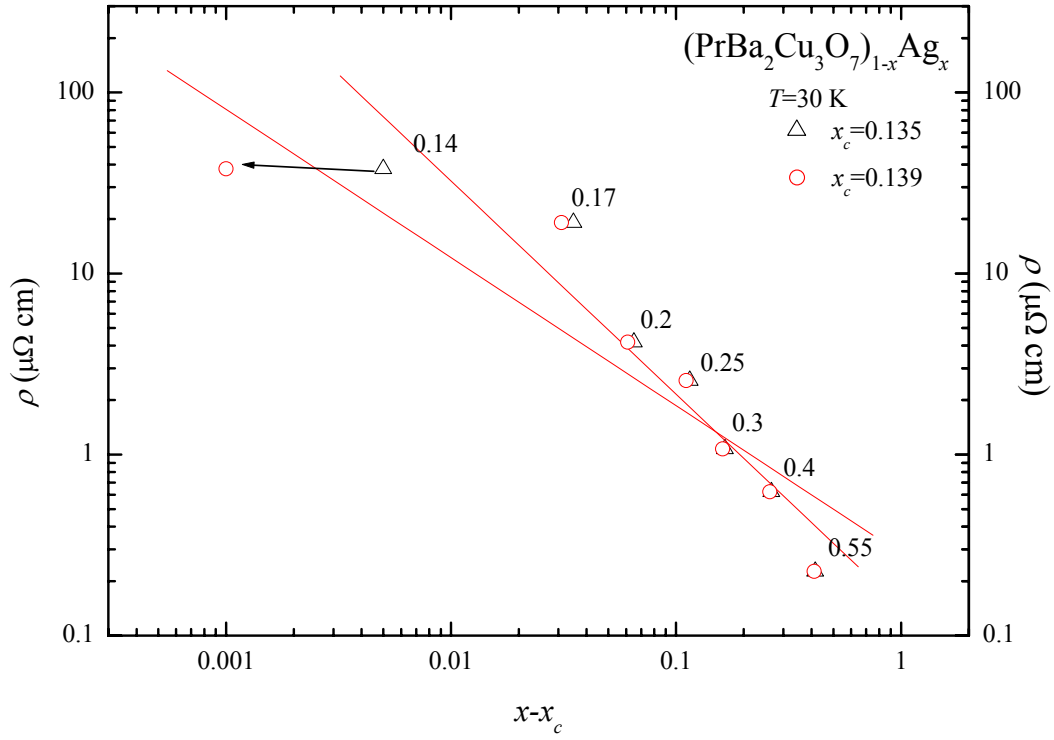


圖 4-6(a)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T=30\text{ K}$ )，取  $x_c=0.135$ 、 $0.139$ 。

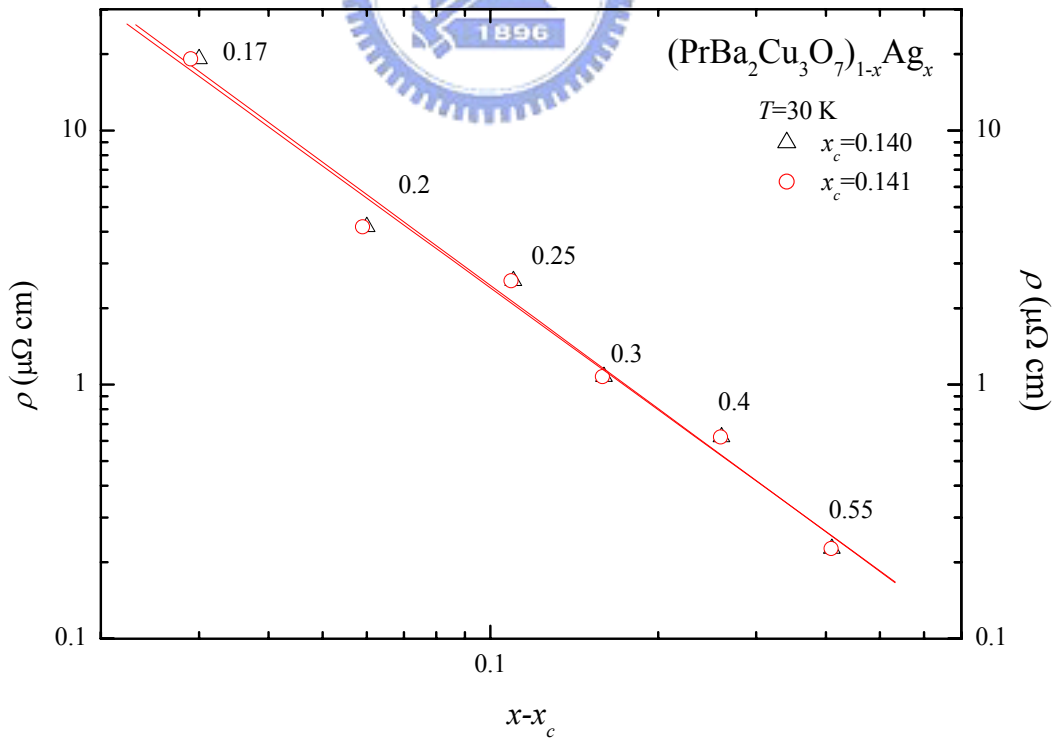


圖 4-6(b)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T=30\text{ K}$ )，取  $x_c=0.140$ 、 $0.141$ 。

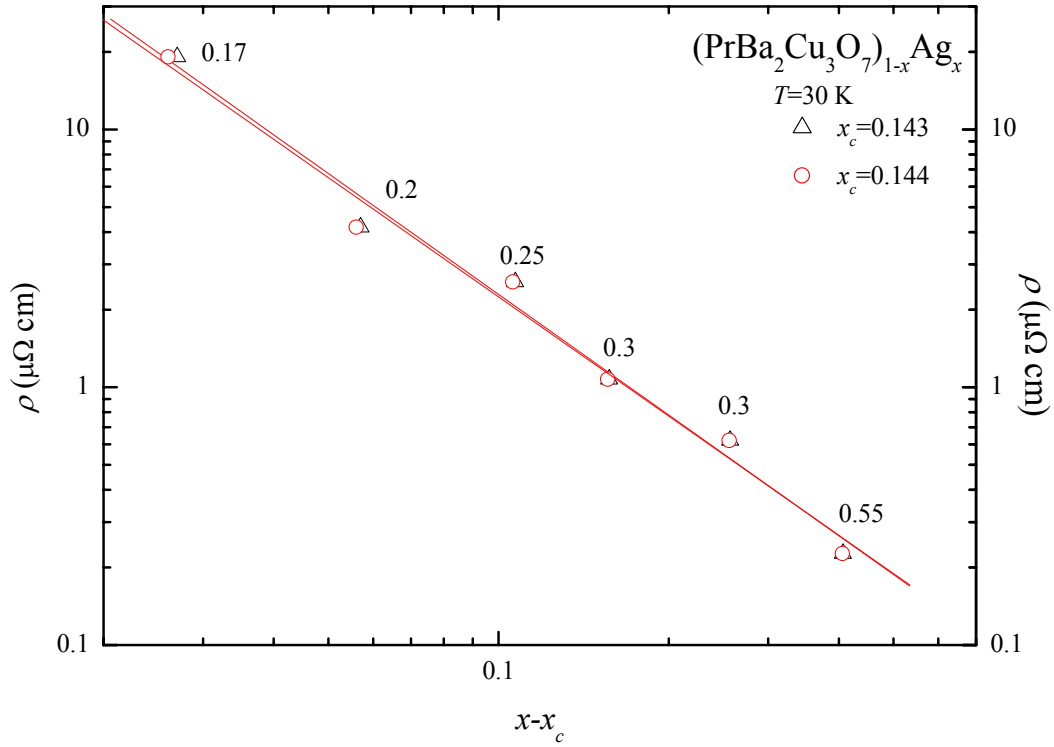


圖 4-6(c)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T=30\text{ K}$ )，取  $x_c=0.143$ 、 $0.144$ 。

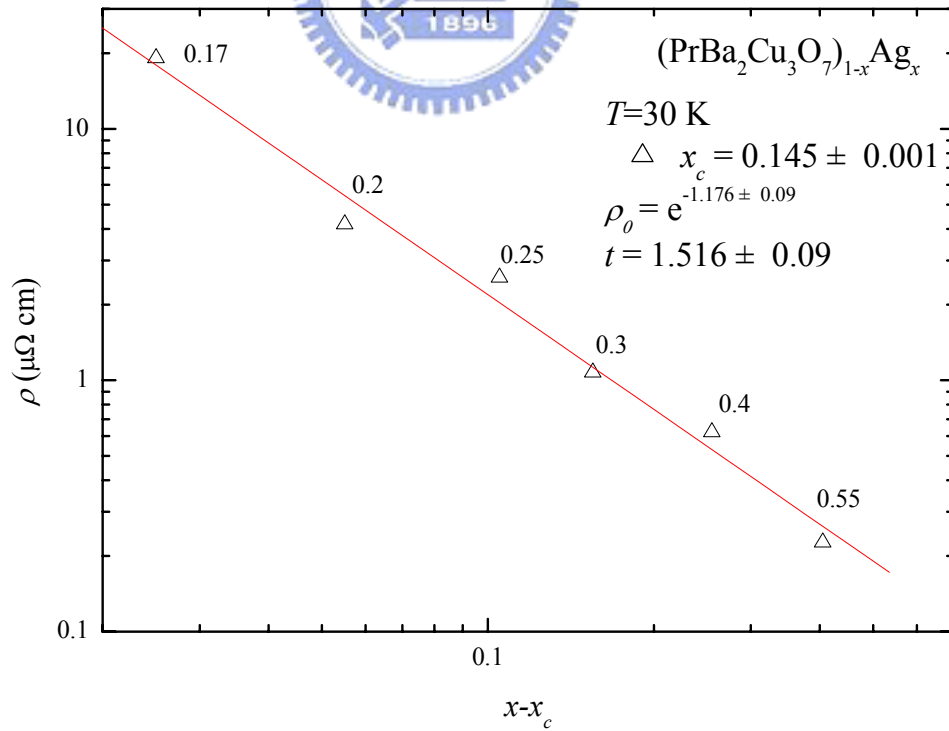


圖 4-6(d)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T=30\text{ K}$ )，取  $x_c=0.145 \pm 0.001$ 。

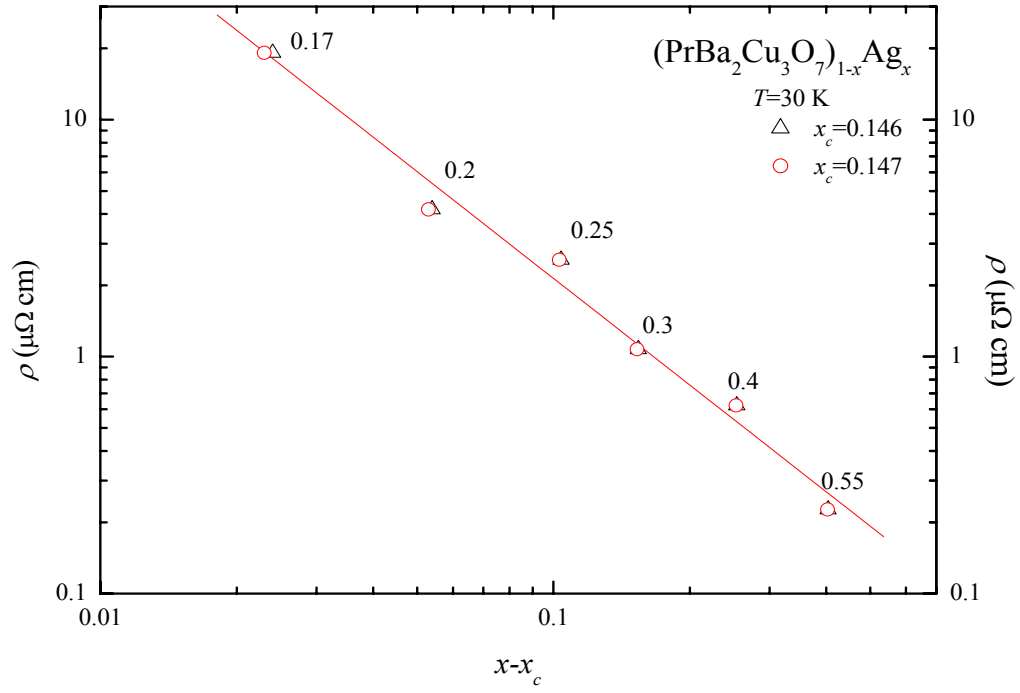


圖 4-6(e)  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T=30\text{ K}$ )，取  $x_c=0.146$ 、 $0.147$ 。



表 4-1 擬合電阻率之  $x_c$  所得之最小平方差之總和的平均：

$$\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N ; (x_i, y_i) : \text{data point} ; N : \text{number of}$$

data point。而  $y = A + Bx$  即是指擬合線的式子。300 K 時，用

$x_c = 0.141 \pm 0.001$  所得到的  $\overline{\chi^2}$  值最小。30 K 時，用

$x_c = 0.145 \pm 0.001$  所得到的  $\overline{\chi^2}$  值最小。

(PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1-x</sub> Ag <sub>x</sub>					
300 K			30 K		
$x_c$	N	$\overline{\chi^2}$	$x_c$	N	$\overline{\chi^2}$
0.125	8	0.05191	0.14	6	0.00571
0.129	8	0.02669	0.141	6	0.00565
0.131	7	0.01789	0.143	6	0.00557
0.139	7	0.07681	<b>0.144</b>	<b>6</b>	<b>0.00555</b>
<b>0.140</b>	<b>6</b>	<b>0.00107</b>	<b>0.145</b>	<b>6</b>	<b>0.00554</b>
<b>0.141</b>	<b>6</b>	<b>0.00121</b>	<b>0.146</b>	<b>6</b>	<b>0.00555</b>
<b>0.142</b>	<b>6</b>	<b>0.00137</b>	0.147	6	0.00557
0.143	6	0.00154			
0.149	6	0.00313			
0.15	6	0.00351			
0.169	6	0.05014			
0.17	5	0.20059			

#### 4-1-2 Seebeck 係數之 $x_c'$ 與臨界指數 $q$ 之分析結果

對電阻率的測量結束後，我們已經確定樣品除了可能多了些氧化外，並無太大的意外行為。再來就是測量出這十六個樣品的 Seebeck 係數  $S$  與  $x$  的關係，再與  $\rho-x$  作比較。

圖 4-7(a)中可看到這十六個樣品的 Seebeck 係數與溫度的關係，而圖 4-7(b)則是 A. P. Goncalves [15] 等人之論文所繪  $\text{Pr}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 之  $S-T$  圖。由這兩個圖可看出，圖 4-7(a)中  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$  的  $x=0$  (即  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) 曲線與圖 4-7(b)中  $\text{Pr}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的  $x=1$  時 (此時即  $\text{Pr}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) 的線曲行為是十分相似的，大約都在 200 K 附近達到最大值，雖然前者的最大值  $\sim 250(\mu\text{V}/\text{K})$ ，而後者  $\sim 175(\mu\text{V}/\text{K})$ ，除了可能是兩者之間的  $\delta$  差異的影響，樣品製作過程也完全不一樣，混合的均勻度也不盡相同，因此數據上的不同是可以預期的。

圖 4-8(a)是  $S-x$  與  $\rho-x$  比較圖。我們可以發現兩者之間的曲線十分相似。圖 4-8(b)是  $S-x$  與  $\log \rho-x$  比較圖。由於本實驗是為了找出熱電效應在 percolation threshold 時的行為，若 Seebeck 係數的行為類似於電阻率，則可能符合以下這個公式：

$$S = S_0(x - x_c')^{-q}; x > x_c'; x \rightarrow x_c' \quad (4.3)$$

在式子左右二邊取  $\log_{10}$ ：

$$\begin{aligned} \log S &= \log[S_0(x - x_c')^{-q}] \\ &= \log S_0 - q \log(x - x_c') \end{aligned} \quad (4.4)$$

則我們必可以找到 Seebeck 係數的臨界金屬體積比  $x_c'$  值及臨界指數  $q$ 。

根據資料，純 Ag 的 Seebeck 係數在 0 °C 時約為 1.2( $\mu\text{V/K}$ )(見圖 4-9)，但我們不論是用  $x=1$  的樣品，或是直接用實驗室中的銀線(4N5，直徑 1 mm)，所測到的 Seebeck 係數值均 $\sim$ 0.87( $\mu\text{V/K}$ )( 0 °C 時)，另外還有幾個樣品再重量一次，所得的數字仍然幾乎重疊，這表示我們所測到的 Seebeck 係數其絕對值或許不是十分精準，但其對溫度的趨勢及樣品間的相對關係仍然還是足以信任。因此亦不會影響到 Seebeck 係數之  $x_c'$  值及臨界指數  $q$  相對於電阻率的  $x_c$  值及臨界指數  $t$  之間的關係。

以下的分析都只列出 Seebeck 係數在  $T=300\text{ K}$  時的行為，因為所有的 Seebeck 係數在低溫時都趨近於零，容易造成誤差，因此不放入分析。

若觀察 J. Du [14] 等人的描述  $\text{Sb}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  行為的論文中，如圖 4-10，(本論文中所指的  $x$ (金屬體積比)原本恰好與 J. Du [14] 等人之論文中所指的  $x$ (絕緣體體積比)相反，為了避免造成混淆，我以將 J. Du [14] 的論文改為與本篇相同的描述方式。)可看出當  $\text{SiO}_2$  的體積比從 0.1841 到 0.2128 時， $S-T$  曲線有了強烈的改變，因此  $\text{Sb}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  的 Seebeck 係數之  $x_c'$  可能介於 0.7872~0.8159 之間，文中也提到電阻率的  $x_c$  可能介於 0.85~0.8659 之間，可惜的是這批樣品的數量不夠多，無法更精確的定出  $x_c$  與  $x_c'$  的值。但已可看出 Seebeck 係數之  $x_c'$  應該會小於電阻率的  $x_c$ 。目前很少有文獻是有關於三維樣品的熱電效應 percolation，或者也樣品數不夠密集，但此篇文章仍可作一個參考。

而本論文所討論的  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$  的 Seebeck 係數，利用式子(4.4) 擬合出  $x_c'$  的過程可見圖 4-11(a)~圖 4-11(f)，而更詳細的數值將在表 4-2 中列出，Seebeck 係數擬合所得之最小平方差之總和的平均為  $\overline{\chi^2}$ 。圖 4-11(d) 中  $x_c'=0.12$  時雖然也近乎形成一直線，但根據表 4-2 中的  $\overline{\chi^2}$  比較，我們得

到的結果是  $x_c'=0.113$  是最合適的值，拿來比對 4-1-1 節中的結果(電阻率之  $x_c=0.140$ )，我們可以知道 Seebeck 係數之  $x_c'$  小於電阻率的  $x_c$ 。

上兩段中所提的樣品成份及性質都完全不同(但都屬於三維系統，其中  $Sb_x(SiO_2)_{1-x}$  是厚度約為  $0.45 \mu m$ )，呈現的行為也差異甚多(如  $Sb_x(SiO_2)_{1-x}$  的 Seebeck 係數之  $SiO_2$  的體積比小於  $0.2128$  時都在低溫時發散掉，而  $(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-x}Ag_x$  則沒有類似行為，且兩者之  $x_c'$  一個大於  $0.5$ ，一個小於  $0.5$ )，但均得到相同的結論：Seebeck 係數之  $x_c'$  會小於電阻率的  $x_c$ 。目前關於描述  $x_c$  與  $x_c'$  之間關係何者為大何者為小的理論都還沒有定論，因此更多詳細的實驗數據則是十分需要的。

此外，從圖 4-11(b)中可得到  $q=1.173$ ，比 4-1-1 節中的  $t=1.48$  小了許多，當然也是更小於理論預測值  $t=2$ (當絕緣體與金屬的電阻率比值  $\rho_I/\rho_M$  趨近於無限大時)。

根據 Bergman 與 Levy 所預測的 [6]， $S$  在 Percolation threshold 附近時只比  $x=1$  時的  $S$  大了一點點。而我們所找到的  $S(x_c=0.113)\sim 23 \mu V/K$ ， $S(x_c=0.12)\sim 14.566 \mu V/K$ ， $S(x=1)\sim -0.698 \mu V/K$ ，不論用那個  $x_c$ ，兩者之間的差異並沒有想像中的小。

Bergman 與 Levy 也認為 [6]，三維樣品的 Seebeck 係數在 percolation 附近的行為與三個參數有很大的關係： $\sigma_I/\sigma_M$ ， $\kappa_I/\kappa_M$  及  $\Delta p_M = \Delta x = x - x_c'$ 。其中  $\sigma$ 、 $\kappa$ 、 $x$  分別是電導、熱導、金屬體積比，而下標  $I$ 、 $M$  分別是指絕緣體、金屬， $x_c'$  是 percolation threshold。本係列樣品的參數如下：

$$\text{實驗值 } T = 300 \text{ K} \begin{cases} \sigma_I = 5.176 * 10^{-8} (\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \\ \sigma_M = 0.157 (\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \\ \sigma_I / \sigma_M = 3.3 * 10^{-7} \end{cases}$$

$$\text{理論值 } T = 295 \text{ K} \begin{cases} \sigma_I = ? \\ \sigma_M = 0.621 (\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \end{cases}$$

$$\text{理論值 } T = 300 \text{ K} \begin{cases} \kappa_I = 0.04 (\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ \kappa_M = 4.29 (\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ \kappa_I / \kappa_M = 9.324 * 10^{-3} \end{cases}$$

$$\text{實驗值 } T = 300 \text{ K} \begin{cases} S_I = 154.213 (\mu \text{ V/K}) \\ S_M = -0.698 (\mu \text{ V/K}) \end{cases}$$

實驗值是我所測的，理論值是從各處查出來的數據。其中  $\kappa_I$  來源是參考 Inyushkin 等人 [16] 的論文。 $\kappa_M$  和  $\sigma_M$  則是 KITTEL 的固態物理導論 [17] 一書中查到的。利用這些參數所得到的結果是： $\sigma_I / \sigma_M \ll \kappa_I / \kappa_M \ll 1$ 。而本實驗的結果如圖 4-12(a) 恰好與圖 4-12(b) 的預測圖中  $\sigma_I / \sigma_M \ll \kappa_I / \kappa_M \ll 1$  的那條曲線相似 [6]。



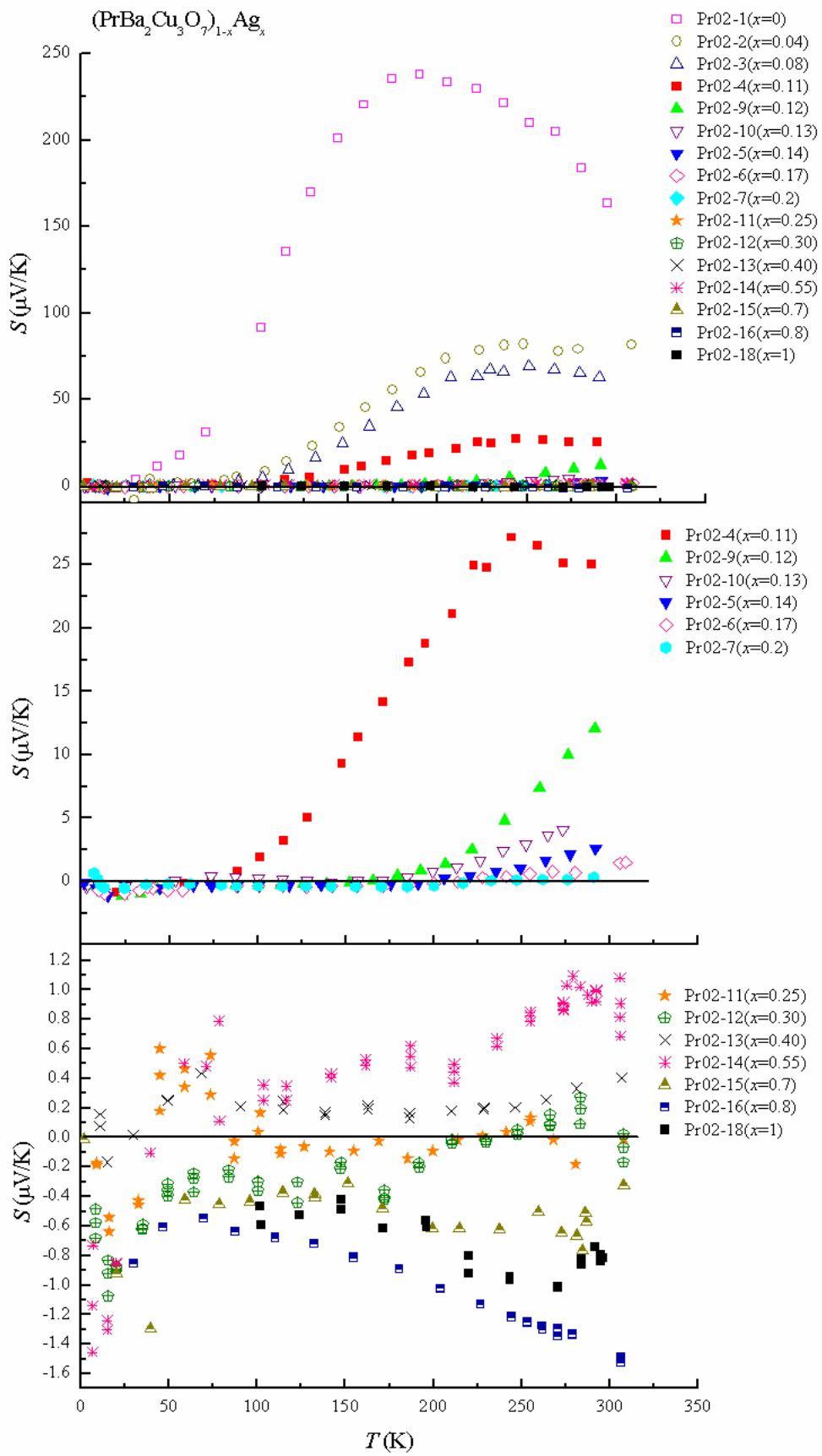


圖 4-7(a) 十六個樣品之 Seebeck 係數與溫度的關係圖。

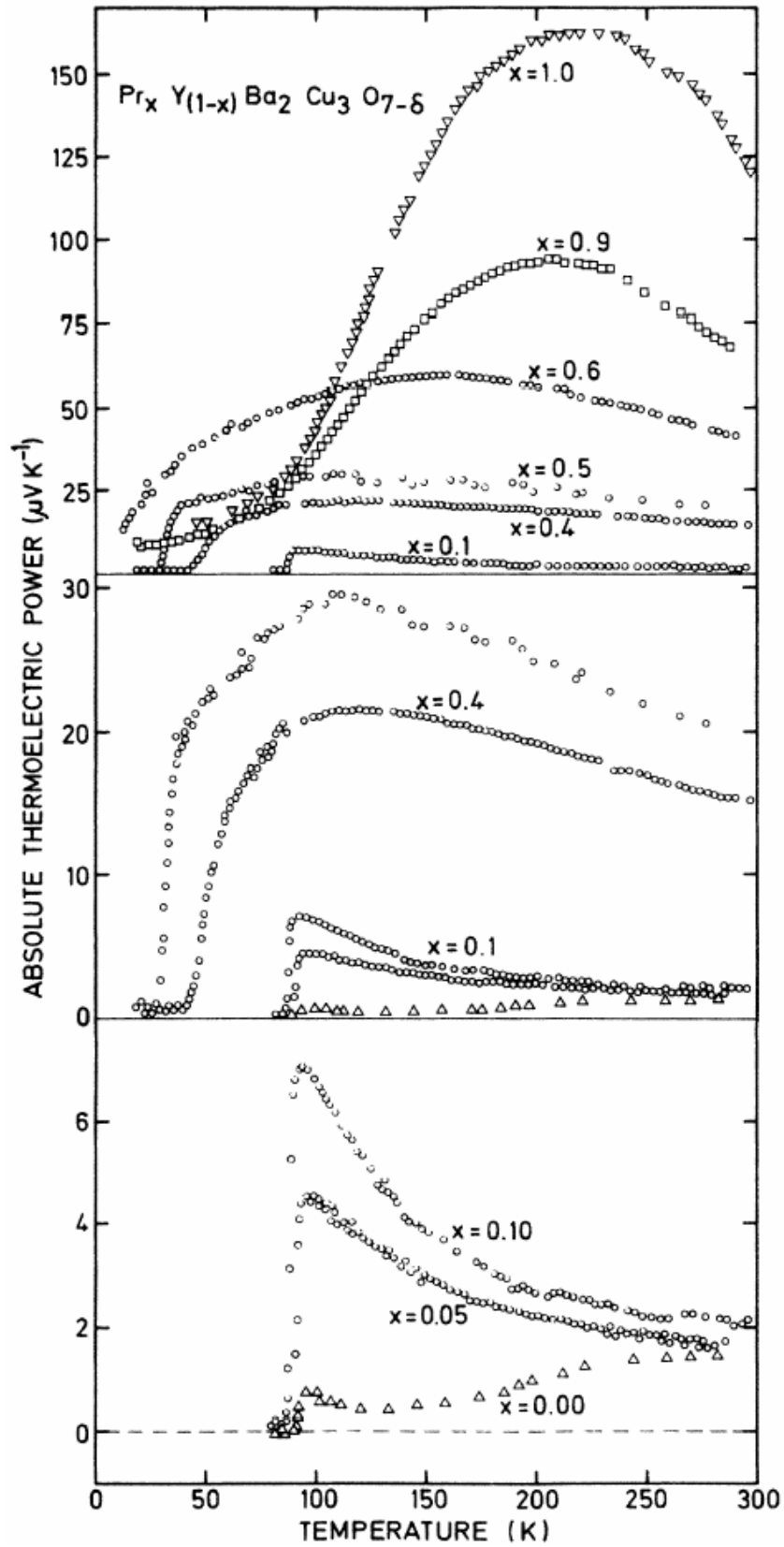


圖 4-7(b) A. P. Goncalves [15] 等人之論文中，提到的  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 之  $S-T$  圖。

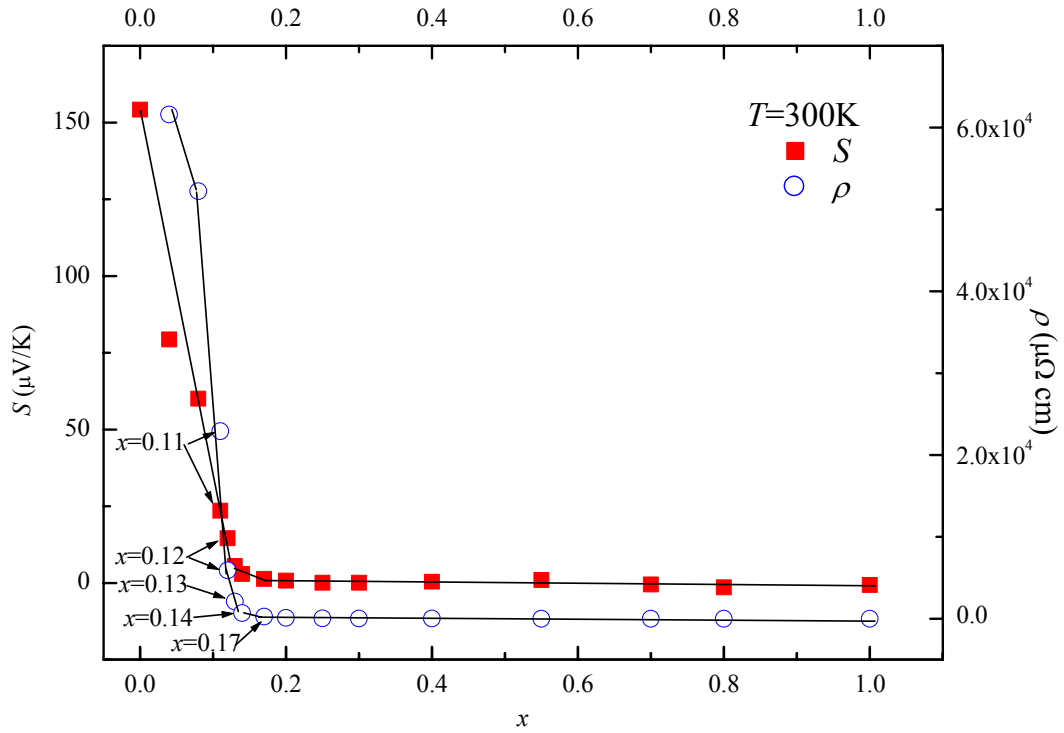


圖 4-8(a)  $S-x$  (■) 與  $\rho-x$  (○) 的比較圖。其中  $\rho-x$  去掉了  $x=0$  的數據點，因為此點的電阻率太大若放入圖中會造成無法看出電阻率在 percolation threshold 時的行為。

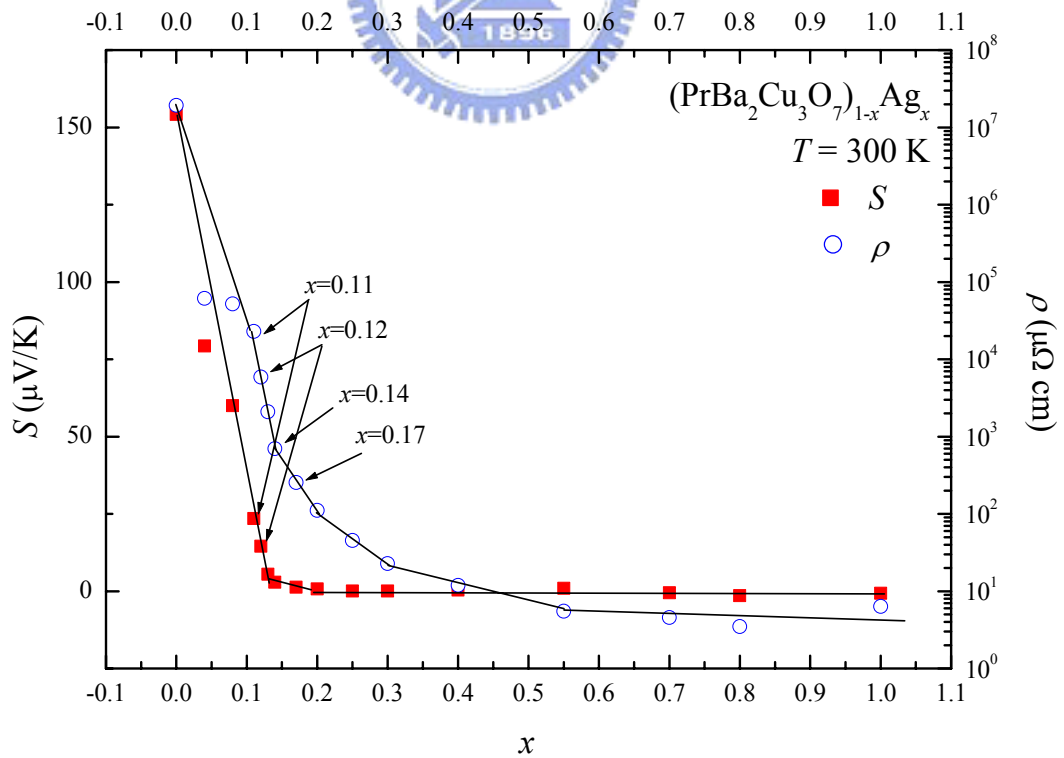


圖 4-8(b)  $S-x$  (■) 與  $\log \rho-x$  (○) 的比較圖。

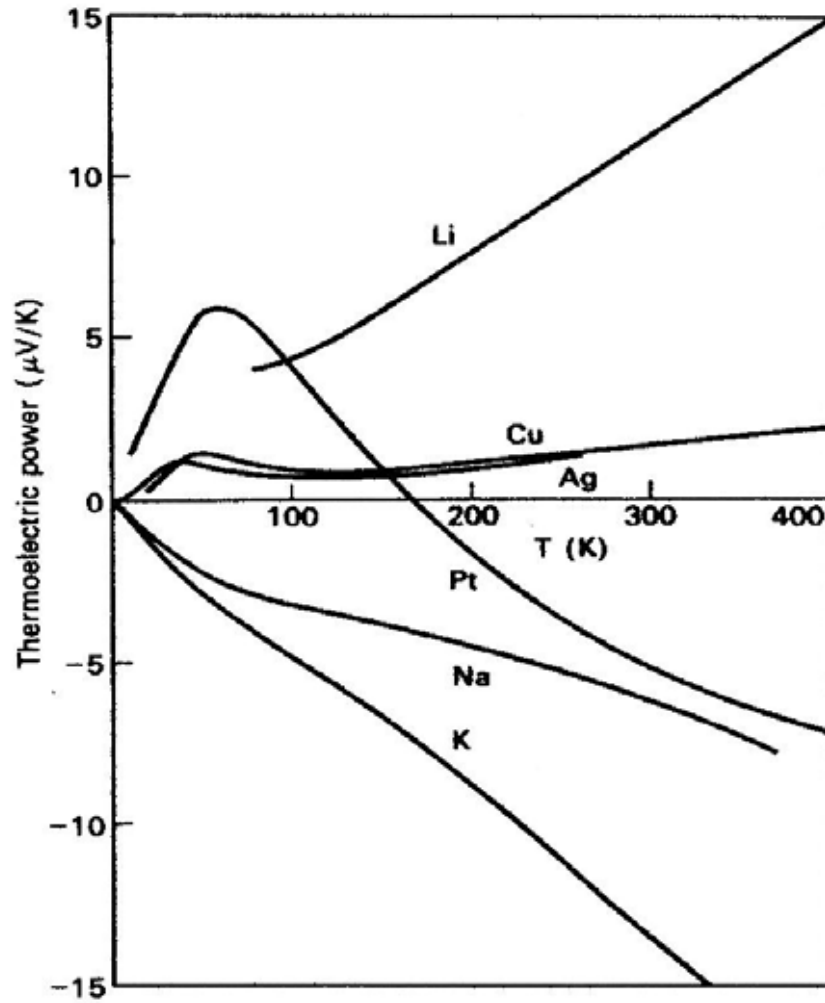


圖 4-9 一些常見金屬的 Seebeck 係數-溫度曲線圖(J. S. Dugdale, *The Electrical Properties of Metals and Alloys*, 1977, p10)。

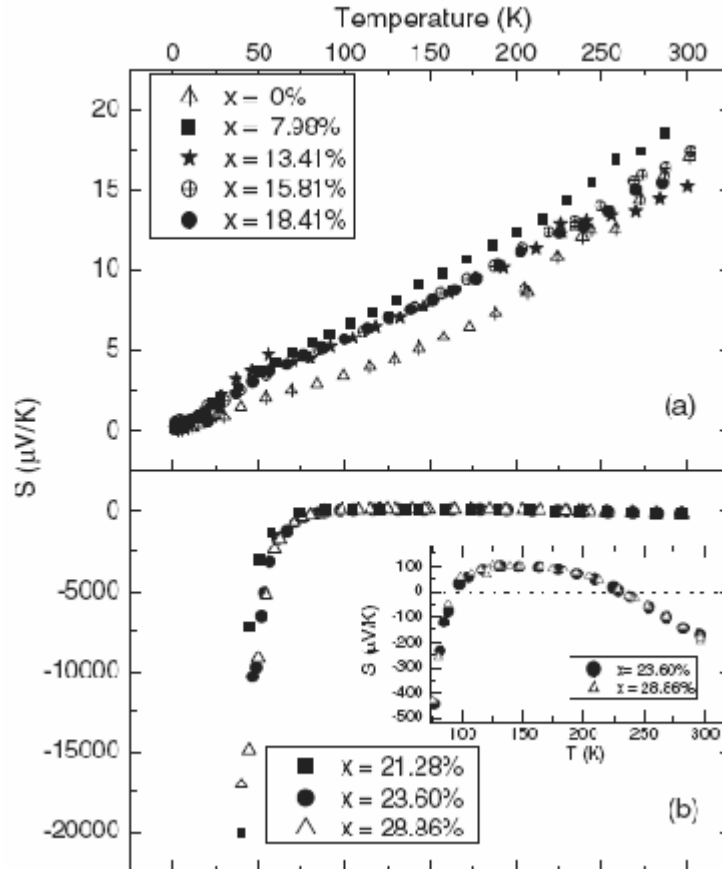


圖 4-10 J. Du [14] 等人之論文中  $\text{Sb}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  的  $S$ - $T$  的關係圖。圖中的  $x$  是指  $\text{SiO}_2$  的體積比。

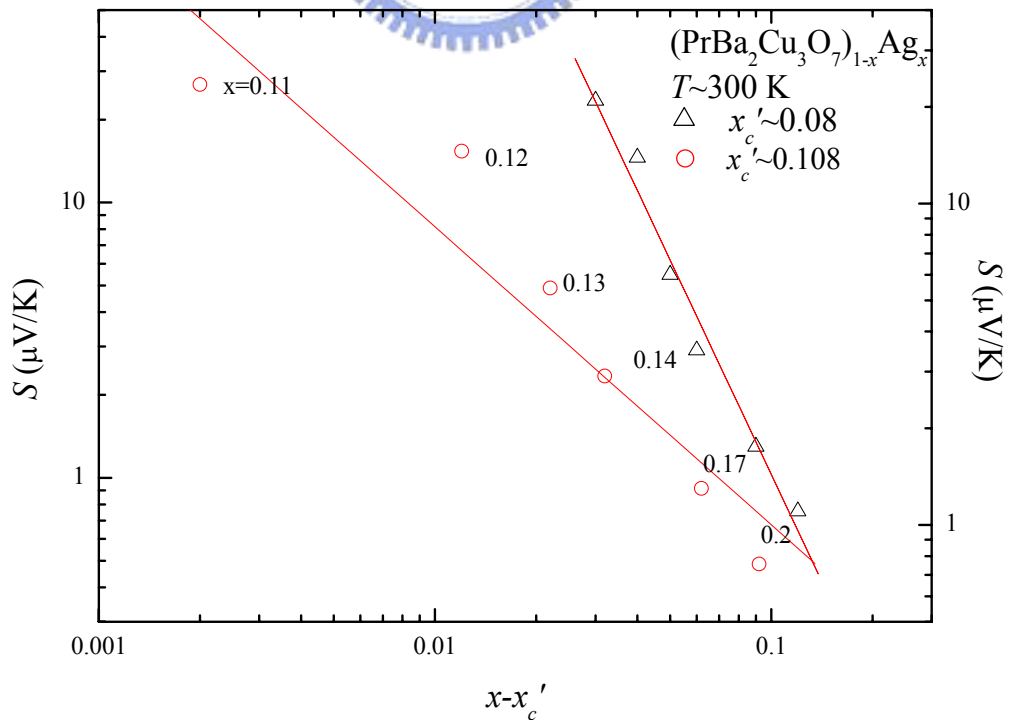


圖 4-11(a)  $\log S - \log(x - x'_c)$  圖。  $x'_c$  取 0.08~0.108。

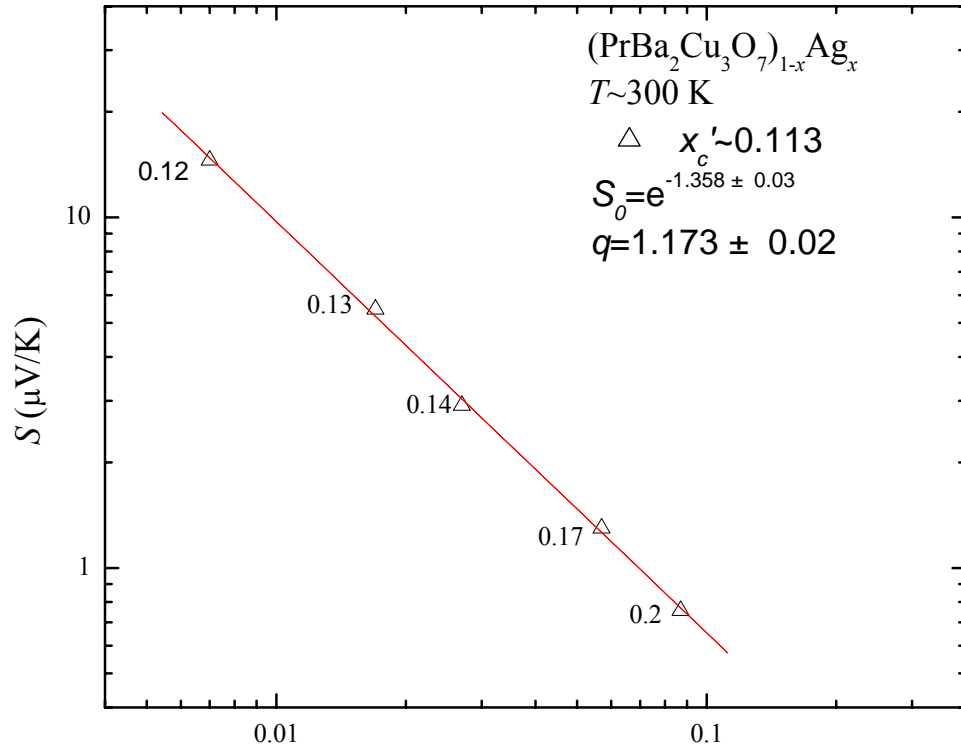


圖 4-11(b)  $\log S - \log(x - x_c')$  圖。  $x_c'$  取 0.113。

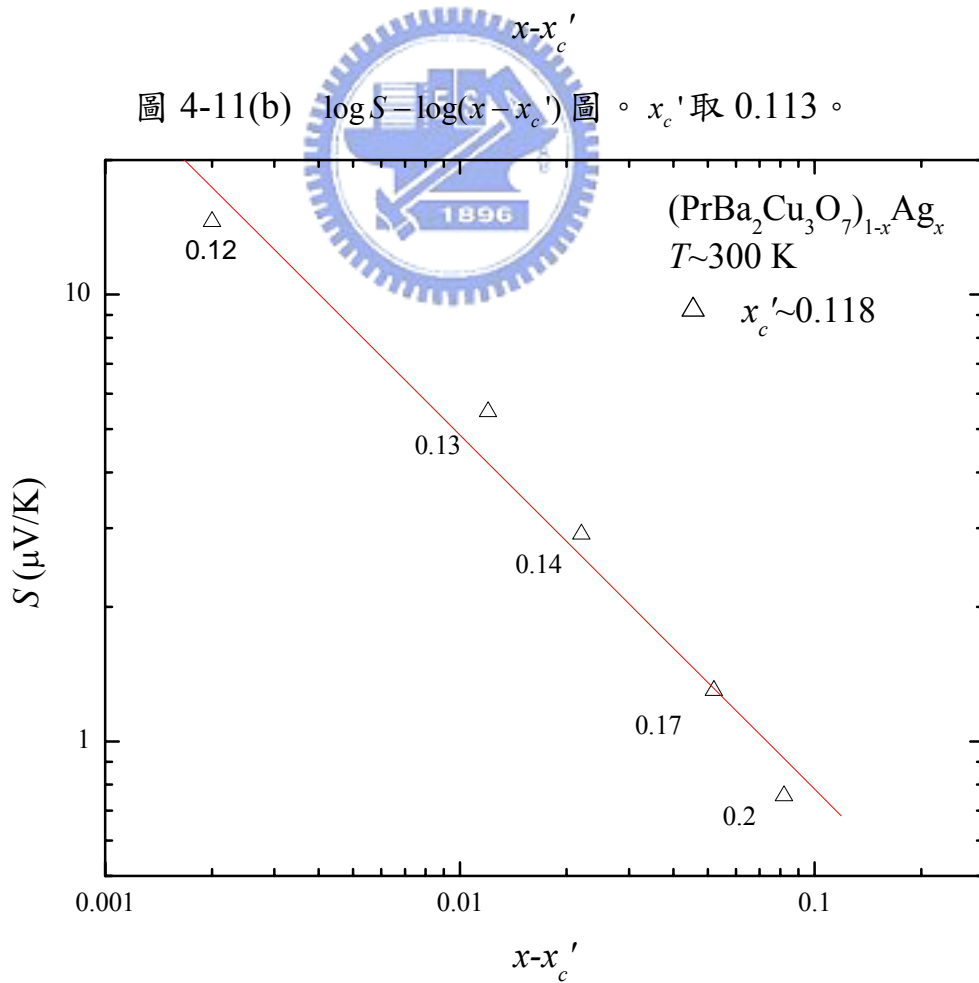


圖 4-11(c)  $\log S - \log(x - x_c')$  圖。  $x_c'$  取 0.118。

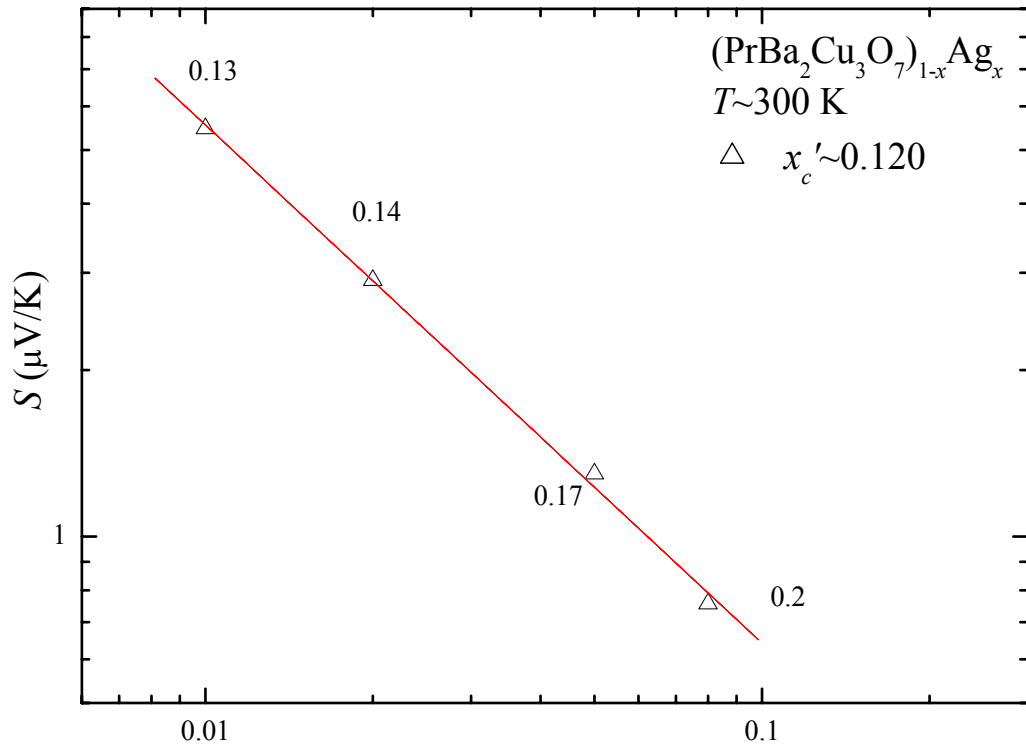


圖 4-11(d)  $\log S = \log(x - x_c')$  圖。  $x_c'$  取 0.120。

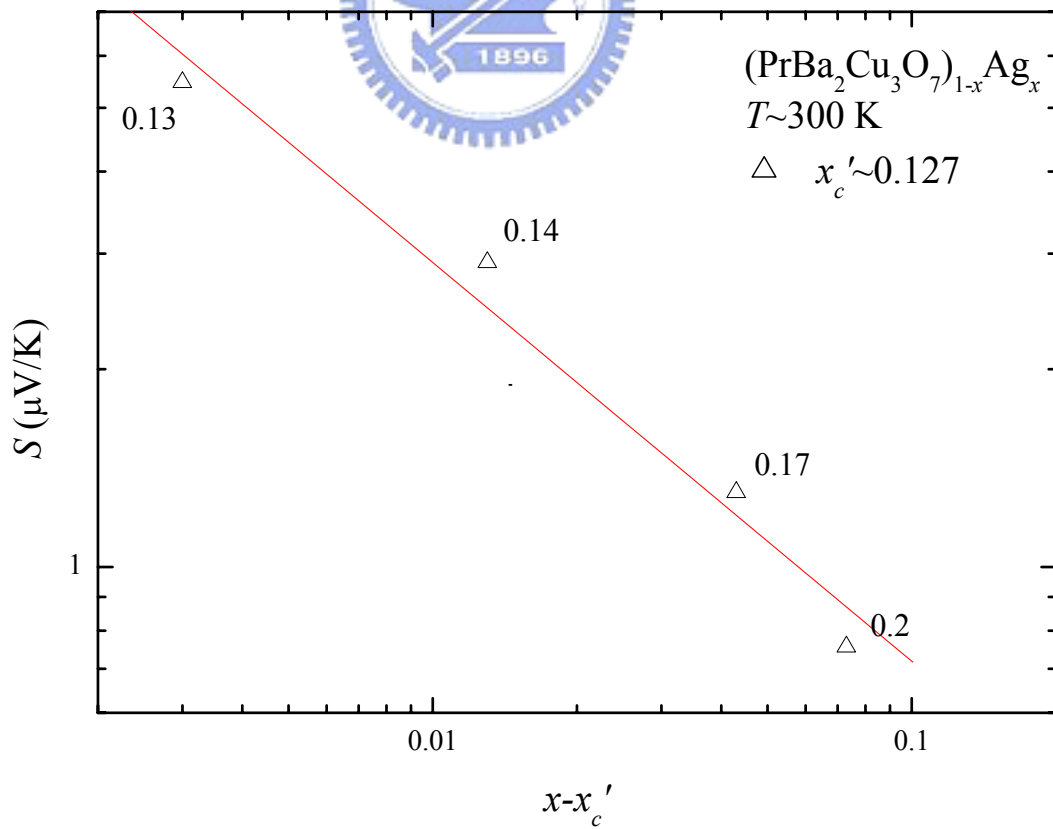


圖 4-11(e)  $\log S = \log(x - x_c')$  圖。  $x_c'$  取 0.127。

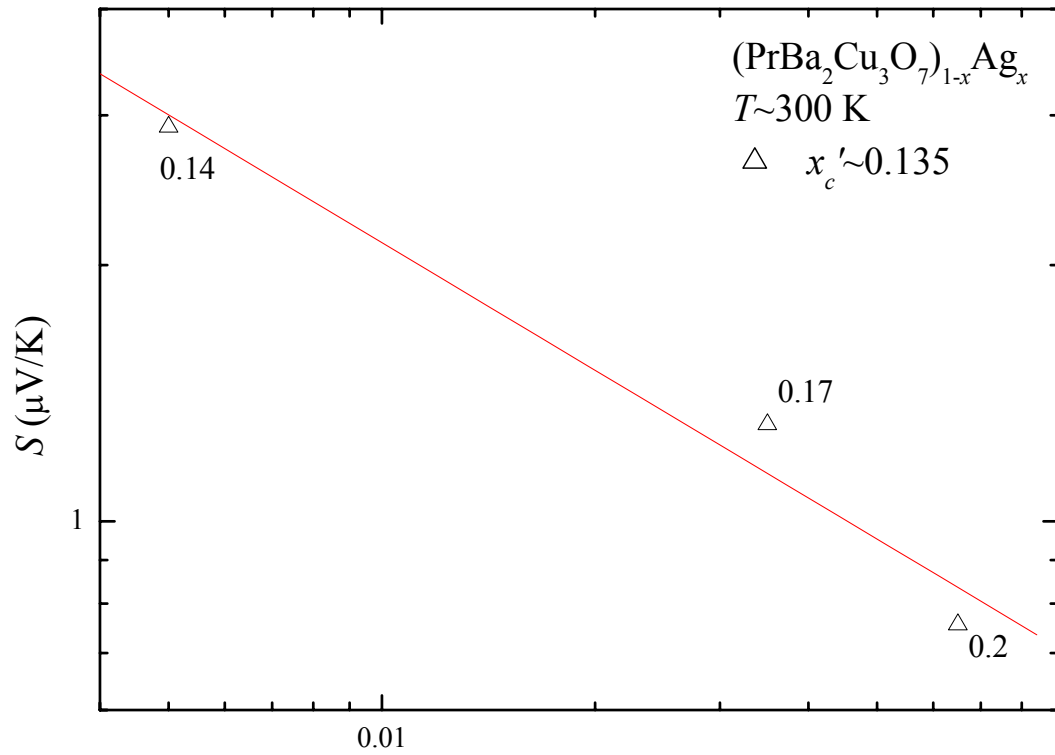


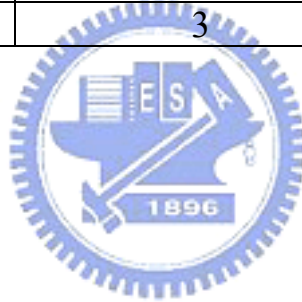
圖 4-11(f)  $\log S - \log(x - x_c')$  圖。  $x_c'$  取 0.135。





表 4-2 (PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> 的 Seebeck 係數擬合所得之最小平方差之總和的平均:  $\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N$  ; (x<sub>i</sub>, y<sub>i</sub>) : data point ; N : number of data point 。 而 y = A + Bx 即是指擬合線的式子。 300 K 時，用 x<sub>c</sub>' = 0.113 ± 0.001 所得到的  $\overline{\chi^2}$  值最小。

(PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1-x</sub> Ag <sub>x</sub>		
x <sub>c</sub> ' (300 K)	N	$\overline{\chi^2}$
0.08	6	0.00633
0.108	6	0.03073
<b>0.112</b>	<b>5</b>	<b>0.000202474</b>
<b>0.113</b>	<b>5</b>	<b>0.000198307</b>
<b>0.114</b>	<b>5</b>	<b>0.000346176</b>
0.118	5	0.00567
0.119	5	0.01153
0.12	4	0.000256738
0.121	4	0.00034165
0.127	4	0.0029
0.135	3	0.00181



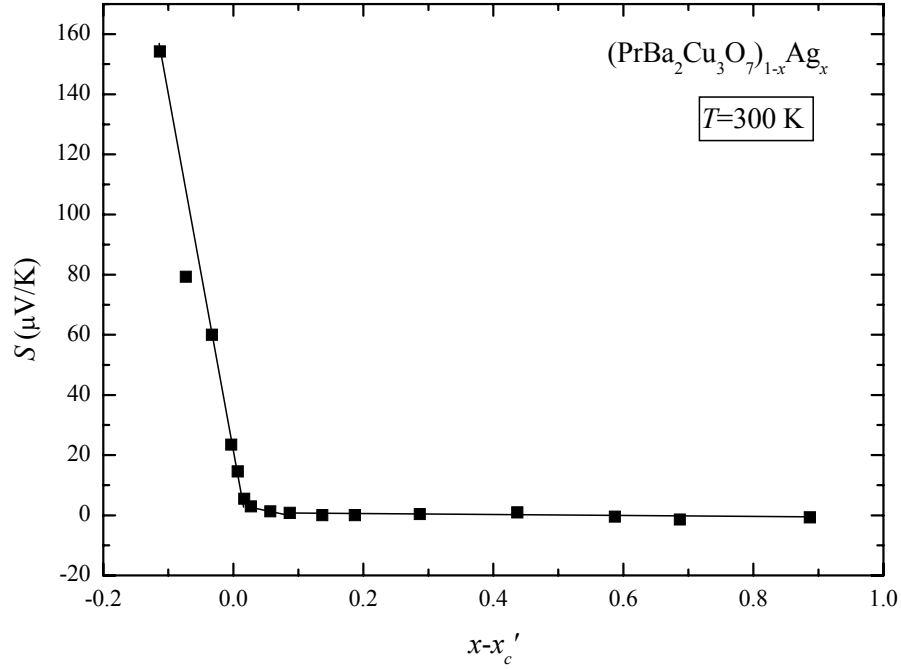


圖 4-12(a) 本實驗的  $S-(x-x_c')$  結果。

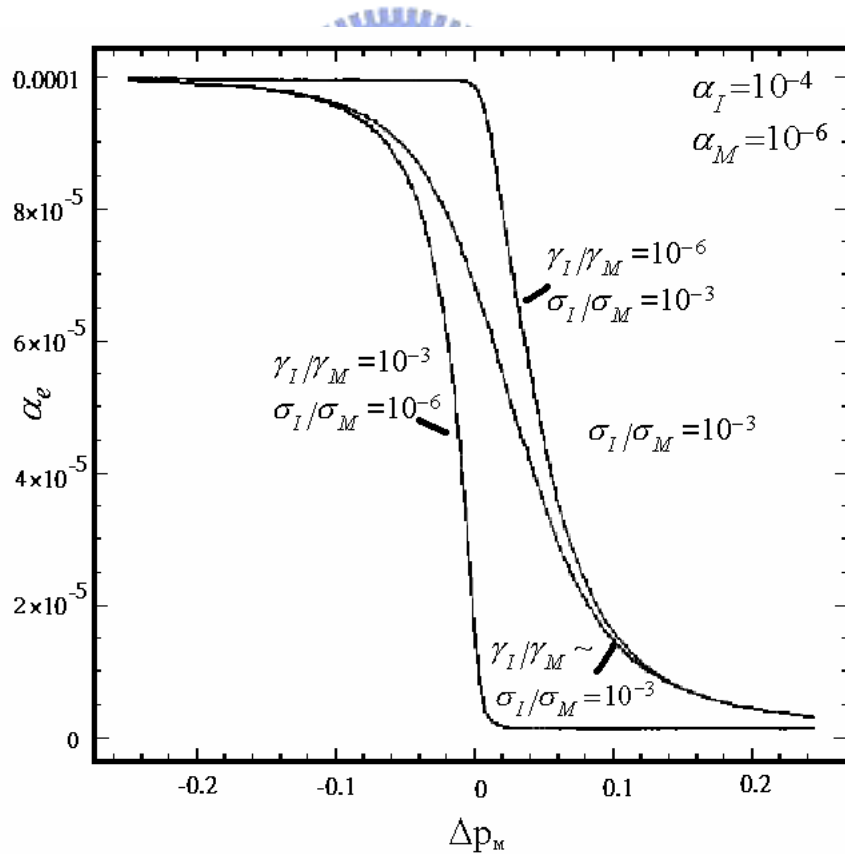


圖 4-12(b) 用不同的熱導和電導比畫出的圖。Y 軸的  $\alpha_e$  是指各種不同比例的複合物之 Seebeck 係數。X 軸的  $\Delta p_M$  則是金屬比例值與 critical value 的差，即  $\Delta p_M = \Delta x = x - x_c'$  [6]。

## 4-2 $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 的實驗結果

這批樣品由於在 percolation threshold 附近的數量不夠多，數據不足，兼且樣品製作與預其的比例  $x$  似乎不大一致，能分析的有限，加上所得到電阻率  $x_c$  值與理論預期落差甚大，因此放在實驗結果的第二部份，也可當作參考。

### 4-2-1 電阻率之 $x_c$ 與臨界指數 $t$ 之分析結果

這批樣品是香港製作後送過來的，圖 4-13 是他們測量一部份樣品之  $\log \rho - T$  圖。 $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  的  $\log \rho - T$  圖與  $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$  的  $\log \rho - T$  圖相比，顯然  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  電阻率對溫度變化較小得許多。而利用香港的  $\log \rho - T$  圖。將這些樣品的電阻率 ( $T=300 \text{ K}$ ) 對溫度的斜率變化畫出如圖 4-14，圖中看起來，樣品似乎在  $x=0.573\sim 0.54$  之間時變換了正負號。但一直到  $x=0.499\sim 0.491$  之間時數值才有了很明顯的變化。

而圖 4-15，可以很明顯的看出來，每個樣品在各個溫度時的電阻率幾乎都重疊在一起。且曲線中有幾個點顯然可能是  $x$  的值不如預估，例如  $x=0.577$ 、 $x=0.615$  等，所以讓曲線失去了平滑，之後分析  $x_c$  及  $t$  時會直接將這種樣品省略。以上是利用香港給的電阻率而作的分析。

圖 4-16 則是樣品被送來之後，我再次用四點量測電阻率的結果，與香港科大給的數據作比較。大多樣品之電阻率都有稍微高了一些，這應該也是有少許氧化的結果。而我多量到幾個樣品其  $x$  值小於 0.491。但是電阻率在  $x < 0.469$  之後又向下掉，應該也是那兩個樣品在製作時造成真實樣品的  $x$  與預估的  $x$  之間有很大的誤差。

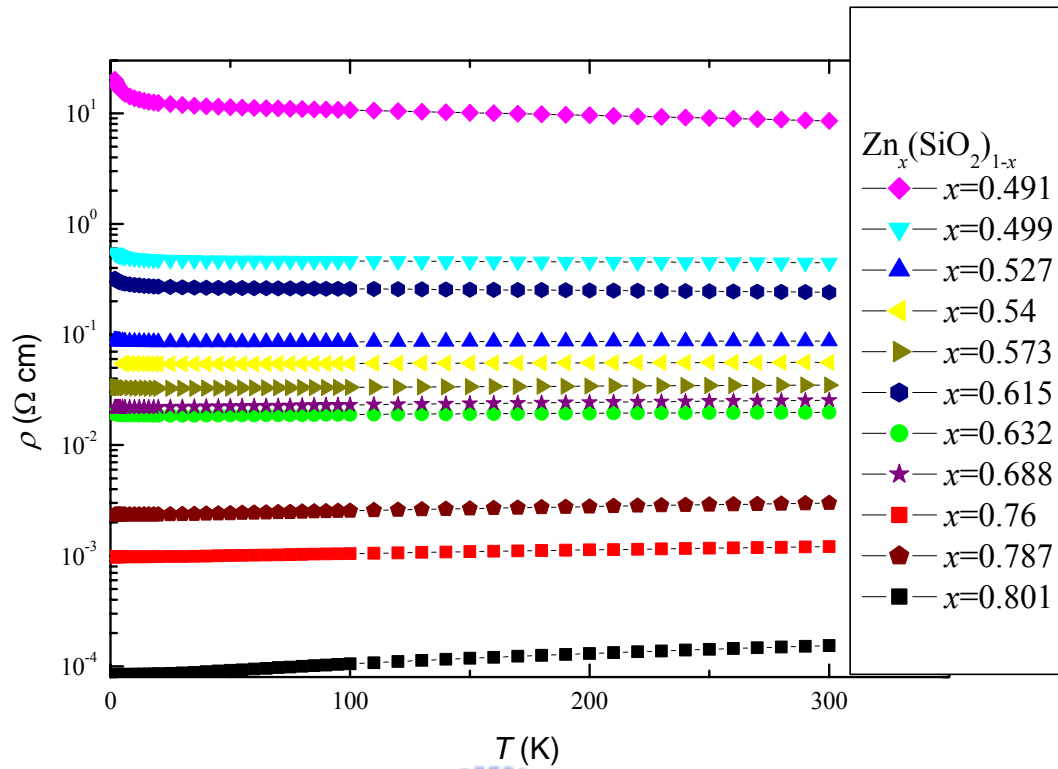


圖 4-13 同一批  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  樣品香港科大所量到的  $\log \rho - T$  圖。

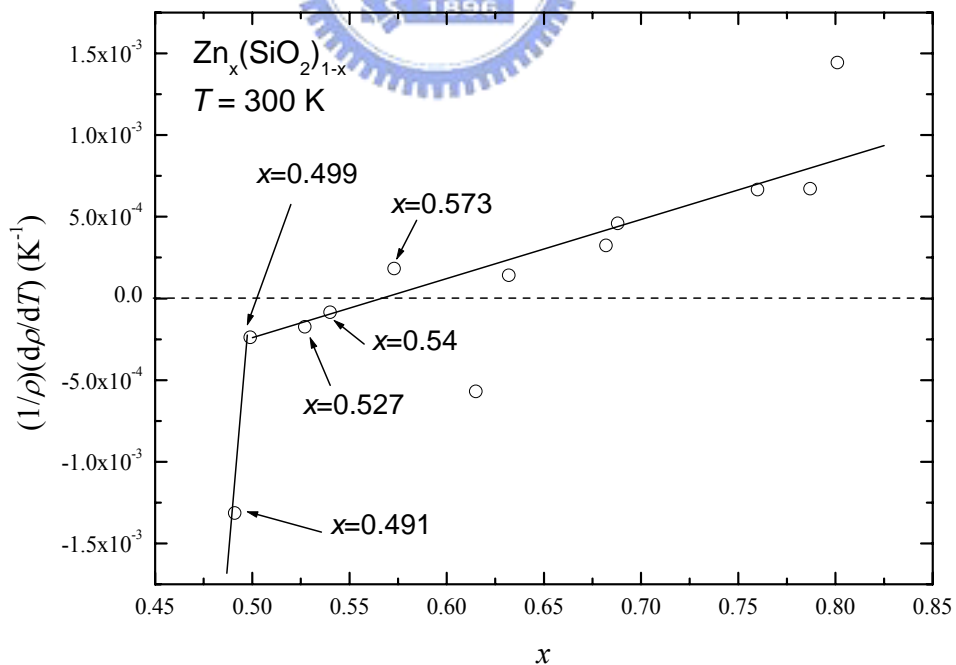


圖 4-14 將圖 4-13 中各樣品在室溫 300 K 時  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  值對  $x$  之關係圖。

圖中實線是直接手繪。

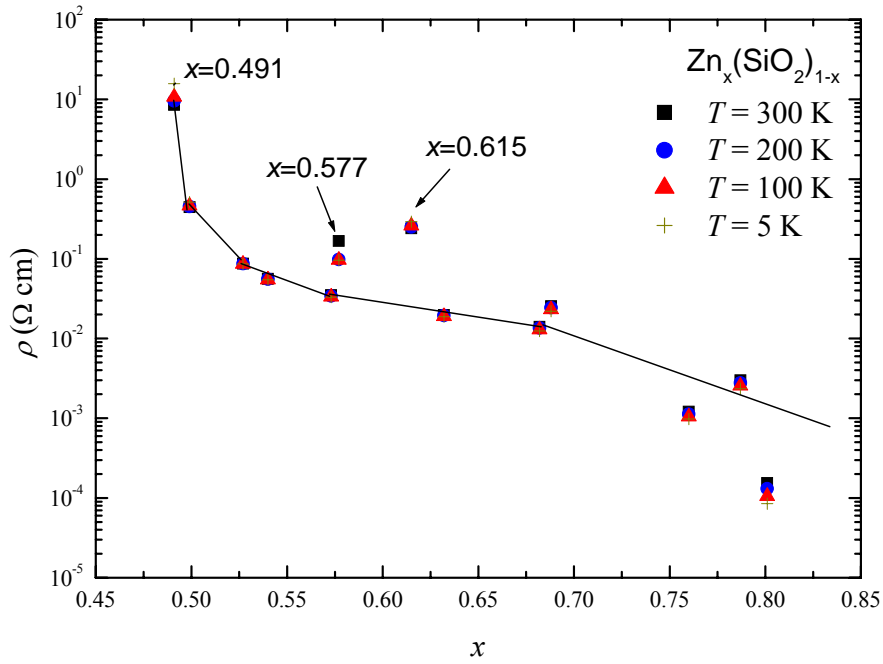


圖 4-15 各樣品之  $\log \rho - x$  圖。含四種溫度的曲線，分別是 300 K(■)，200 K(●)，100 K(▲) 及 5 K(+). 而且每個溫度的  $x_c$  都大約為 0.5~0.55 附近。

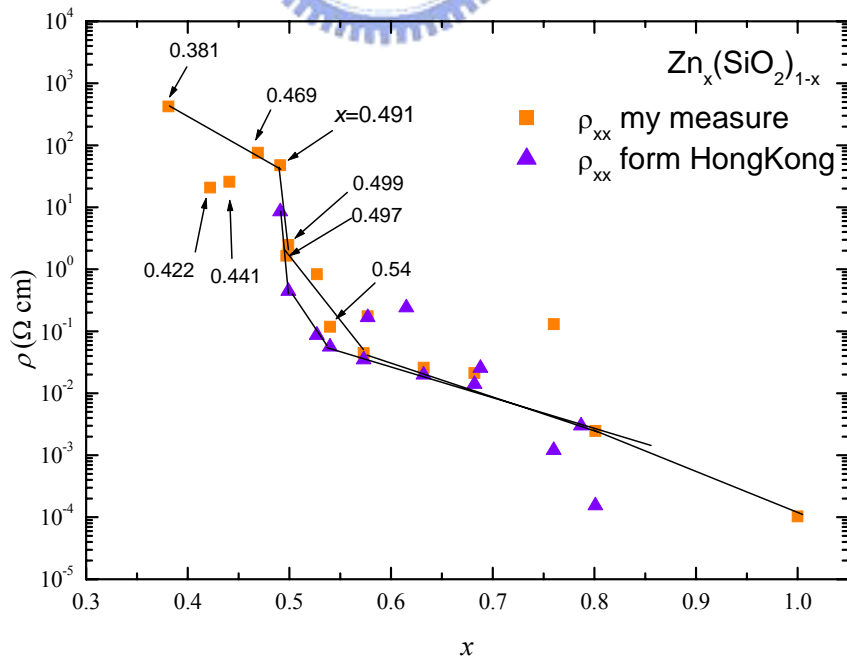


圖 4-16  $\log \rho - x$  圖(300 K)：我的測量與香港提供的數據比較。

接下來利用式子(4.1)，來求出電阻率有關的 $x_c$ 及 $t$ 。來自香港的數據所得到的最合適的 $x_c=0.502$ 及 $t=0.9018$ 。而我測到的結果是 $x_c=0.533$ 及 $t=0.5665$ ，見圖 4-17(a)、圖 4-17(b)及表 4-3。這與討論 $(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}\text{Ag}_x$ 時曾提到因為氧化的緣故造成 $x_c$ 上升的結果是一樣的。兩者的 $x_c$ 都大於0.5，看起來似乎與 percolation theory 所預測的 $x_c$ (三維) $<0.5$ 不符合，因為這批樣品是屬於厚膜，平均厚度在 1620.88 nm，這已經是屬於三維樣品了，但得到的 $x_c$ 值卻好像是二維的預測值 0.5。若考慮是人為因素造成的影響，猜測應該整批樣品的實際上的 $x_c$ 值都比原來預估的小，可惜的是這批樣品並沒有被拿去作成份分析。實際上更可能的原因是，這批樣品並非良好的金屬顆粒和絕緣顆粒的複合膜，而是金屬顆粒表面外絕緣物包圍著，就好像同心球。只有在三維樣品是金屬顆粒和絕緣顆粒良好混合時， $x_c \sim 0.15$  [18,19]，但這在實驗技術上是很難做到理想狀態的。



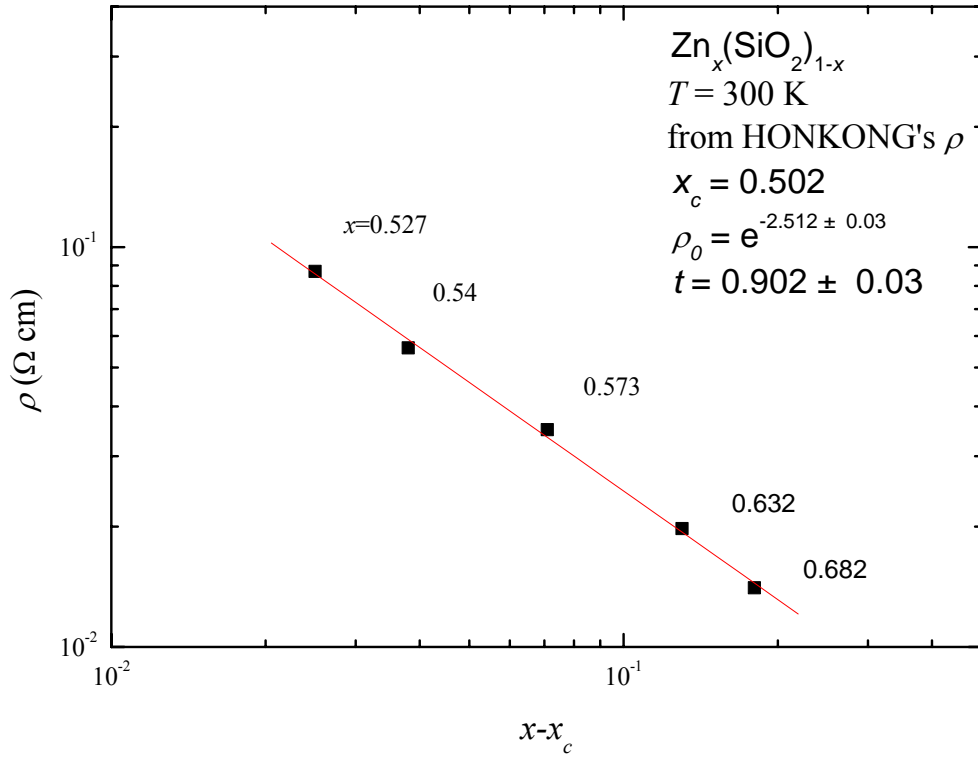


圖 4-17(a) 用香港之數據的到的  $x_c = 0.502$  及  $t = 0.9018$ 。

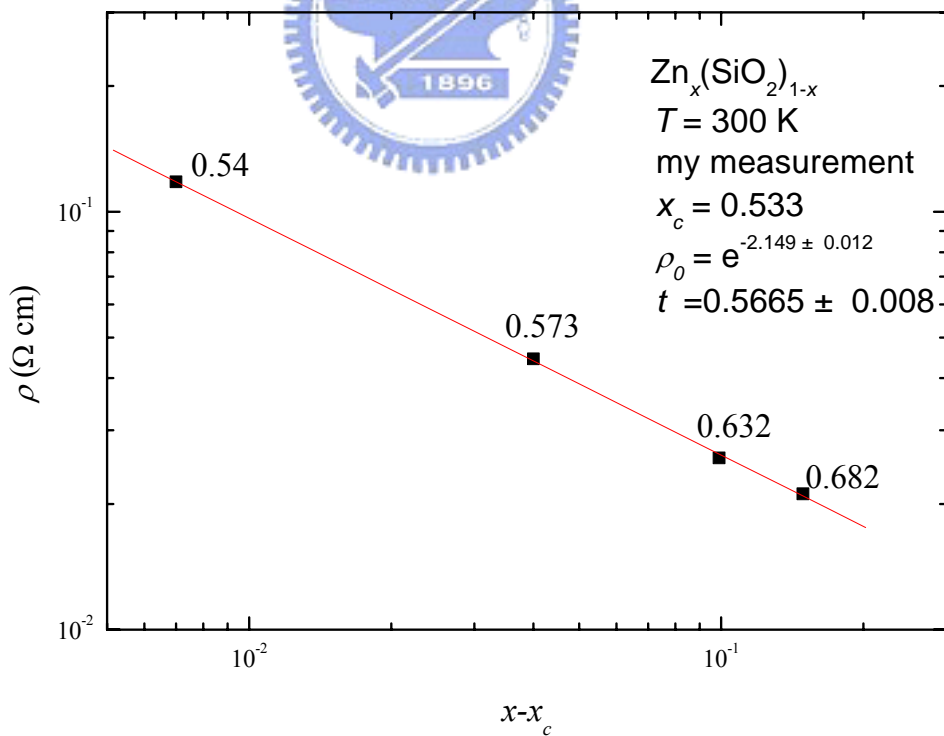


圖 4-17(b) 我所測到的  $\log \rho - \log(x - x_c)$  圖 ( $T = 30 \text{ K}$ )。擬合出  $x_c = 0.533$  及  $t = 0.5665$ 。

表 4-3 擬合我所測的電阻率之  $x_c$  所得之最小平方差之總和的平均：

$$\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N ; (x_i, y_i) : \text{data point} ; N : \text{number of data}$$

point。而  $y = A + Bx$  即是指擬合線的式子。300 K 時，用  $x_c = 0.533 \pm 0.001$  所得到的  $\overline{\chi^2}$  值最小。

$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$		
$x_c$ (300 K)	N	$\overline{\chi^2}$
0.4905	5	$1.53 \times 10^{-3}$
0.5	4	$2.87 \times 10^{-3}$
0.51	4	$2.02 \times 10^{-3}$
0.52	4	$1.04 \times 10^{-3}$
0.53	4	$1.303 \times 10^{-4}$
<b>0.532</b>	<b>4</b>	<b><math>4.334 \times 10^{-5}</math></b>
<b>0.533</b>	<b>4</b>	<b><math>3.354 \times 10^{-5}</math></b>
<b>0.534</b>	<b>4</b>	<b><math>5.757 \times 10^{-5}</math></b>



#### 4-2-2 Seebeck 係數之 $x_c'$ 與臨界指數 $q$ 之分析結果

圖 4-18 是  $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$  的十二個樣品之 Seebeck 係數對溫度的曲線。每條曲線的斜率都不一樣，但幾乎都是與溫度呈線性關係，Seebeck 係數的絕對值幾乎是一直線的降到 0。只是金屬性高時，斜率是正的，通過了 critical value  $x_c'$  之後，絕緣性高時，斜率變成負的。而且當  $x = 0.381$  時，在室溫的 Seebeck 係數絕對值  $\sim -36(\mu V/K)$ ，比起一般金屬而言是相當大的。

圖 4-19(a) 中可看出 Seebeck 係數在  $x < 0.491$  之後開始大幅的往負的向方走。4-19(b) 畫出了  $|S| - x$  與  $\rho - x$  的比較圖，從這些曲線可以很明顯的看出當  $x = 0.441$ 、 $x = 0.422$  時，其電阻率及 Seebeck 係數都不增反減，充分顯示出這二個樣品的  $x$  值是有問題的。 $\rho - x$  之所以有兩條曲線是因為看到圖



形不如預期，所以再次確認一次，而結果仍然差不多。雖然所有樣品的  $x$  值都未必是對的，但照曲線看來其相對  $x$  的關係都還不錯，幾個少數跳掉的點，則顯然是  $x$  誤差太大，因此分析時不列入考慮。若不考慮  $x=0.441$ 、 $x=0.422$  的數據，可看到 Seebeck 係數的 critical value  $x_c'$  很可能也在 0.49~0.5 之間。表 4-4 列出這些樣品的相關數據，表中粗斜體字表示 Zn 體積比有問題的樣品。

由於這批樣品的  $S$  似乎在  $x_c'$  附近有正負號的改變，因此若要擬合 Seebeck 係數的  $x_c'$  和  $q$ ，需將(4.4)式修改如下：

$$|S| = |S_0(x - x_c')^{-q}|; x > x_c'; x \rightarrow x_c' \quad (4.5)$$

左右各取  $\log_{10}$ ：

$$\log |S| = \log |S_0(x - x_c')^{-q}| = \log |S_0| - q \log |(x - x_c')| \quad (4.6)$$

但是由於  $x > x_c'; x \rightarrow x_c'$ ，所以  $x - x_c' > 0$ ，因此將(4.6)式簡化為：

$$\log |S| = \log |S_0| - q \log(x - x_c') \quad (4.7)$$

所以用(4.7)式擬合出來的結果如圖 4-20。我們得到  $x_c' = 0.490$ ， $q = 1.215$ 。比較 4-2-1 的結果，我們再一次的得到相同的結果：Seebeck 係數之  $x_c'$  (0.490) 會小於電阻率的  $x_c$  (0.533)。但是這批樣品的  $t$  (0.5665) 卻比理論值  $t \sim 2$  小得很多，原因前面已經講過，而且得到  $q > t$  (第一批樣品是  $q < t$ )，目前還看不出有關於  $q$  之數值大小的確切範圍，但  $\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}$  及  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  所得到的  $q$  也都小於 2。

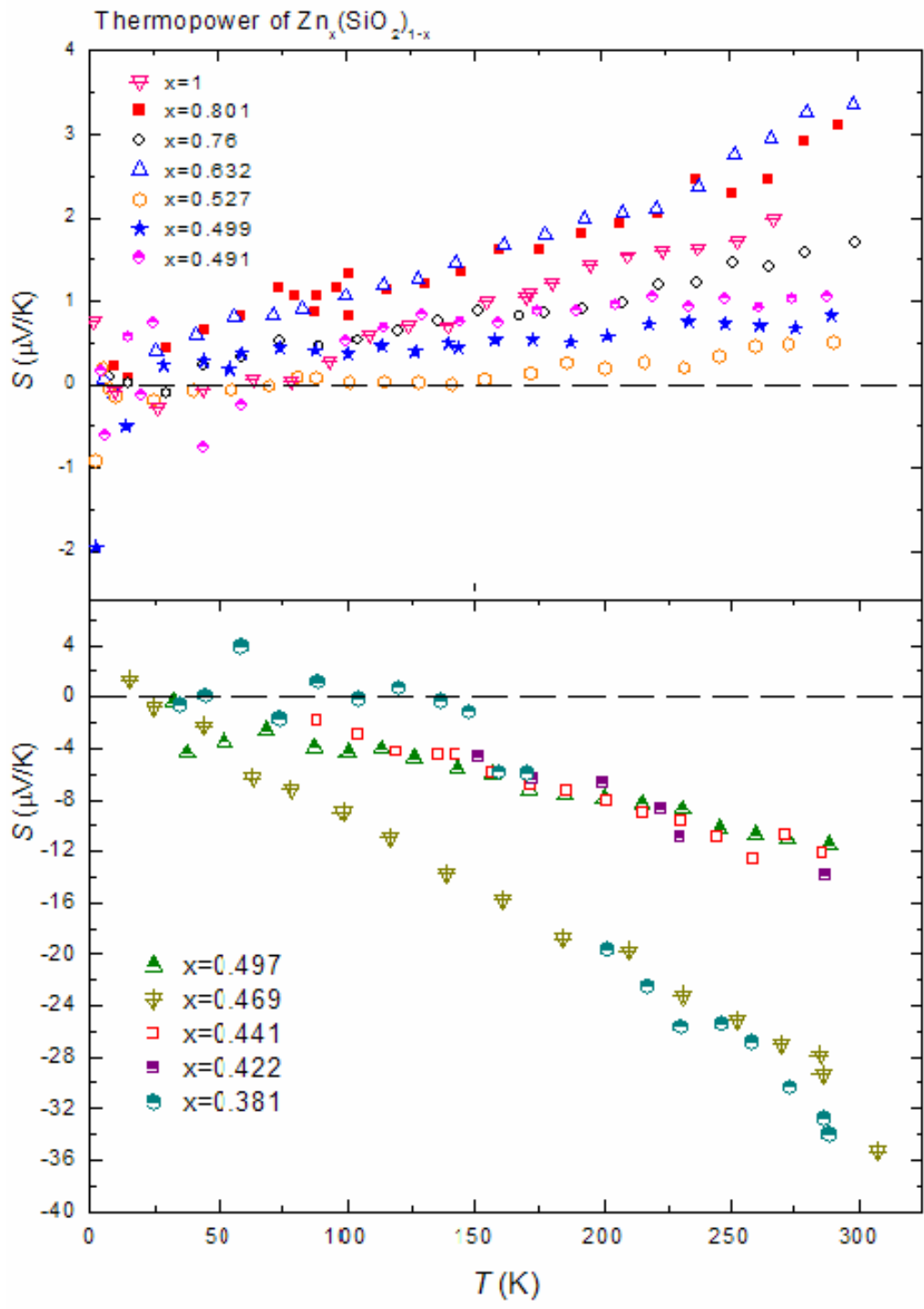


圖 4-18  $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$  的十二個樣品之  $S-T$  圖。

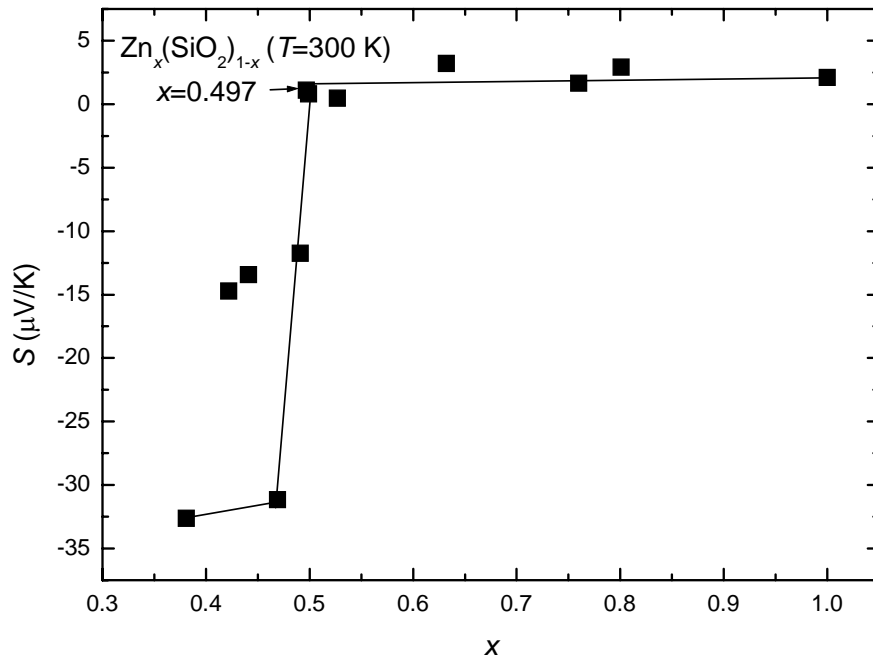


圖 4-19(a)  $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$  的  $S-x$  圖 ( $T=300\text{ K}$ )。

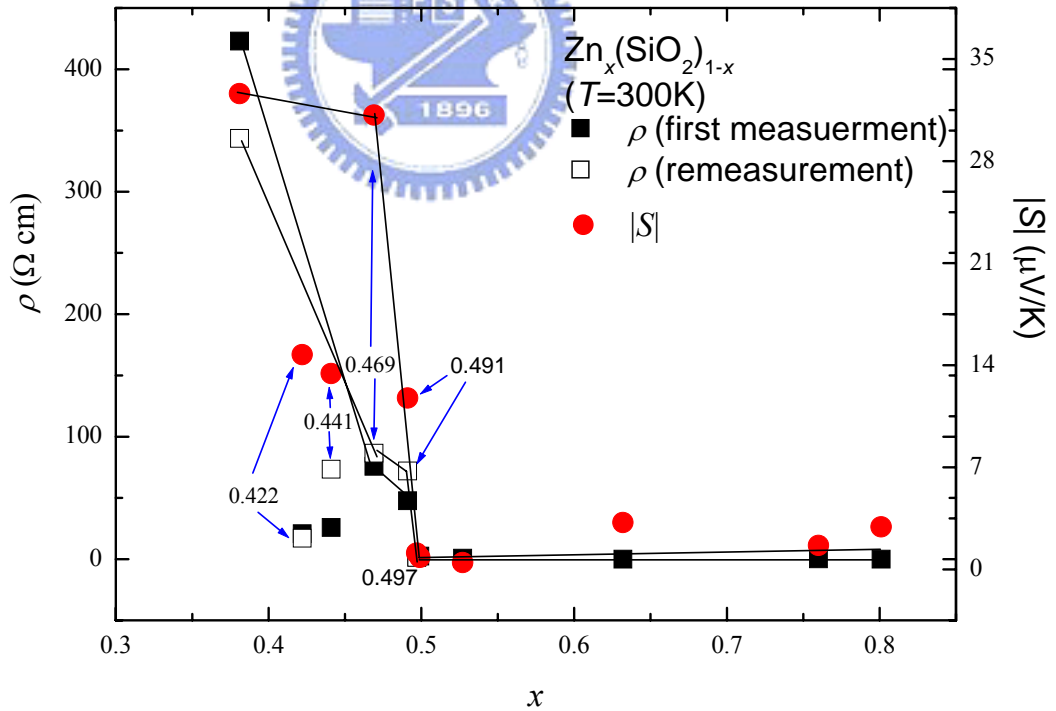


圖 4-19(b)  $|S|-x$  與  $\rho-x$  的比較圖 ( $T=300\text{ K}$ )。  $\rho-x$  在  $x \leq 0.497$  後測了二次，(■)是第一次測量，(□)是第二次測量。(●)則是  $|S|-x$ 。

表 4-4 樣品之 Zn 體積比與電阻率的數據。表中粗斜體字表示 Zn 體積比有問題的樣品。

樣品代號	香港科大測的 $\rho$ ( $\Omega$ cm)(300 K)	膜厚(香港科大提供)( $\mu$ m)	我測的 $\rho$ ( $\Omega$ cm)(300 K)	樣品內 Zn 之體積比 $x$	我測的 Seebeck 係數
36	$8.48 \times 10^{-05}$	2.41	$2.48 \times 10^{-3}$	0.801	2.915
<b>37</b>	<b><i><math>9.77 \times 10^{-04}</math></i></b>	<b><i>1.215</i></b>	<b><i><math>1.296 \times 10^{-1}</math></i></b>	<b><i>0.76</i></b>	<b><i>1.644</i></b>
8	$1.882 \times 10^{-2}$	1.09	$2.58 \times 10^{-2}$	0.632	3.217
5	$8.664 \times 10^{-2}$	0.855	0.833	0.527	0.461
23		1.27	2.475	0.499	0.812
7		1.06	1.654	0.497	1.111
24		1.54	47.719	0.491	-11.756
3		1.8	75.788	0.469	-31.156
<b>22</b>		<b><i>1.19</i></b>	<b><i>25.809</i></b>	<b><i>0.441</i></b>	<b><i>-13.439</i></b>
<b>45</b>		<b><i>0.44</i></b>	<b><i>20.806</i></b>	<b><i>0.422</i></b>	<b><i>-14.723</i></b>
18		1.03	422.994	0.381	-32.626

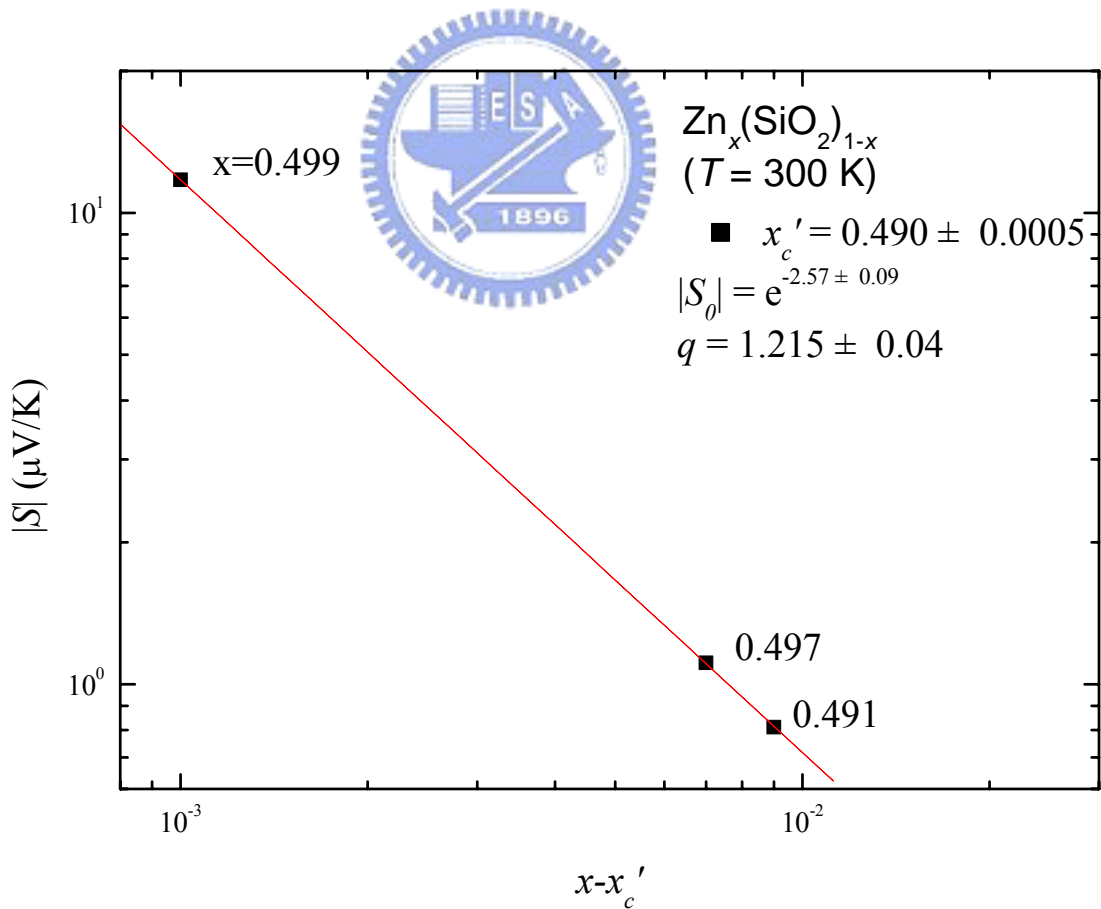


圖 4-20  $\log S - \log(x - x'_c)$  圖。  $x'_c$  取 0.490。  $q = 1.215$ 。

表 4-5 Seebeck 係數擬合所得之最小平方差之總和的平均：  
 $\overline{\chi^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - (A + Bx_i))^2 / N$  ;  $(x_i, y_i)$  : data point ; N : number of data point 。而  $y = A + Bx$  即是指擬合線的式子。300 K 時，用  $x_c' = 0.490 \pm 0.0005$  所得到的  $\overline{\chi^2}$  值最小。

$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$		
$x_c'$ (300 K)	N	$\overline{\chi^2}$
0.4885	3	$2.286 \times 10^{-4}$
0.489	3	$1.151 \times 10^{-4}$
<b>0.4895</b>	<b>3</b>	<b><math>2.871 \times 10^{-5}</math></b>
<b>0.490</b>	<b>3</b>	<b><math>2.288 \times 10^{-6}</math></b>
<b>0.4905</b>	<b>3</b>	<b><math>2.871 \times 10^{-5}</math></b>



## 五、結論

從第四章所討論的  $\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}$  及  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  這兩批樣品中，目前得到的結果以表 5-1 列出：

表 5-1  $\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}$  及  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  的實驗結果。

參數 \ 樣品	$\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}$		$\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$
	30 K	300 K	300 K
電阻率的 $x_c$	$0.145 \pm 0.001$	$0.141 \pm 0.001$	$0.533 \pm 0.001$
$t$	1.516	1.479	0.567
Seebeck 係數的 $x_c'$		$0.113 \pm 0.001$	$0.490 \pm 0.0005$
$q$		1.173	1.215
$x_c$ 與 $x_c'$ 的比較		$x_c' < x_c$	$x_c' < x_c$
$q$ 與 $t$ 的比較		$q < t < 2$	$t < q < 2$

關於臨界指數  $t$ ，我們都得到了  $t < 2$  的結果，但理論值  $t = 2$  是建立在當  $\rho_I/\rho_N \rightarrow \infty$  時成立，亦即當  $\rho_I/\rho_N$  比值愈大，得到的  $t$  應該愈接近 2。但是從二個樣品的  $\rho-x$  圖中可觀察得到  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  的  $\rho_I/\rho_N$  應該會比  $\text{Ag}_x(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-x}$  的  $\rho_I/\rho_N$  值大，但得到的  $t$  卻反而比較小，這問題除了是出在  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  的體積比例不夠精確造成的，我們也猜測這批樣品的結構並非如原本預期的金屬顆粒-絕緣體顆粒混成的，如同前面所述，而是絕緣體包著金屬顆粒。

但是在 300 K 下兩者也都得到了”Seebeck 係數之  $x_c' < \text{電阻率之 } x_c$ ”的結果，甚至連文中提到的  $\text{SbSiO}_2$  的結果也是如此，而三者的結構卻差別甚多，這顯示很可能大多的 percolation 行為，都會有同樣的結果，甚至可能是在某個條件下會有這樣的結果。這是個很重要的問題，但以前缺乏有系統的測量。所以這方面的數據則需要有更多人投入心力，或許可以更快的有方法解釋為什麼 Seebeck 係數的 percolation threshold 會比電阻率之表現更慢發生。



## 參考文獻

- [ 1 ] For example, T. C. Harman and J. M. Honig, Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [ 2 ] N. F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, 1936.
- [ 3 ] J. M. Ziman, Electrons and Phonons, 1972.
- [ 4 ] C. Herring, J. Appl. Phys., 31, 1939, 1960.
- [ 5 ] David J. Bergman, Ohad Levy, J. Appl. Phys., 70, 6821, 1991.
- [ 6 ] Ohad Levy, David J. Bergman, J. Phys. A: Math. Gen., 25, 1875, 1992.
- [ 7 ] H. Kesten, Commun. Math. Phys., 74, 41, 1980.
- [ 8 ] H. Kesten, Percolation Theory for Mathematicians, Birkhäuser, Boston, 1982.
- [ 9 ] Richard Zallen, The physics of amorphous solids, 1998.
- [ 10 ] J. J. Lin, Phy. Rev. B, 44, 789, 1991.
- [ 11 ] Y. R. Shen, W. F. Leonard, H. Y. Yu, Rev. Sci. Instrum, 48, 688, 1977.
- [ 12 ] J. P. Straley, Scaling Predictions for Physical Properties, in Percolation Structures and Processes, edited by G. Deutscher, R. Zallen and J. Adler, Hilger, Bristol, 1983.
- [ 13 ] D. Stauffer, Phys. Rep., 54, 1, 1979.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] A. P. Goncalves, I. C. Santos, E. B. Lopes, R. T. Henriques, and M. Almeida, Phys. Rev. B, 37, 7476, 1988.
- [ 16 ] A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, L. N. Demyanets, T. G. Uvarova, A. B. Bykov, Physica B, 194-196, 479-480, 1994.



- [ 17 ] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics seventh edition, pp. 126 & pp. 160, 1996.
- [ 18 ] Percolation Structures and Processes, edited by G. Deutscher, R. Zallen, J. Adler, Hilger, Bristol, 1983.
- [ 19 ] J. Lafait, D. B. Tanner, Proceedings of the Second International Conference on Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media [ *Physica A*, 157, 1, 1989 ] .

