

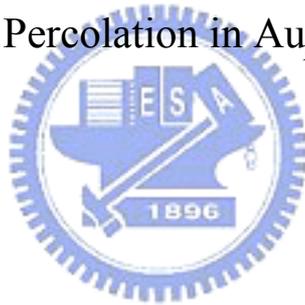
國立交通大學

電子物理系

碩士論文

$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 之熱電勢的展透行為研究

Thermoelectric Power and Percolation in $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ composites



研究生：韓顏吉

指導教授：林志忠 教授

中華民國九十五年七月

$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 之熱電勢的展透行為研究
Thermoelectric Power and Percolation in $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ composites

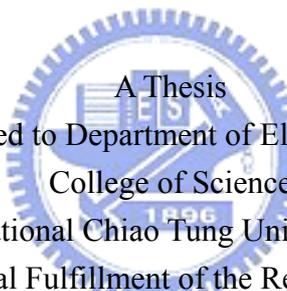
研究生：韓顏吉

Student : Yan-Ji Han

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin

國立交通大學
電子物理系
碩士論文



A Thesis
Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Electrophysics

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 之熱電勢的展透行為研究

學生：韓顏吉

指導教授：林志忠 教授

國立交通大學電子物理系碩士班

摘 要



對於金屬-絕緣體複合材料的導電率 σ 所具有的 percolation 行為，是早已眾所皆知。其值在 $p > p_c$ 時，將遵循一個簡單的 power law： $\sigma \propto (p - p_c)^t$ ，其中 p_c 為臨界體積比， t 為臨界指數。但對於熱電勢所具有的 percolation 行為卻僅有理論上的探討，而缺乏有效且直接的實驗證據來支持。本實驗的目的便是為了驗證理論上認為：熱電勢在 percolation threshold 附近的行為與 σ_I/σ_M 、 γ_I/γ_M 及 $(p - p_c)$ 有關，其中 γ 為熱導率，下標 I 及 M 分別代表絕緣體及金屬。而本實驗的結果符合此一理論，並得到在 $\sigma_I/\sigma_M \ll \gamma_I/\gamma_M$ 時， $S \propto (p - p_c')^{-q}$ 且 $p_c \approx p_c'$ 。

本篇論文中，我們研究一系列不同成份的三維粒狀結構金屬-半導體複合物： $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ ，其中 $\rho_{PBCO}/\rho_{Au} \approx 10^5$ ，是良好的 percolation 系統。在實驗中採用 4He 低溫系統以及自製的樣品座來量測樣品從室溫到 5 K 的熱電勢以及導電率。

Thermoelectric Power and Percolation in $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ composites

Student : Yan-Ji Han

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The percolation behavior of electrical conductivity, σ , in metal-insulator composites has been well established. For $p > p_c$, a simple power law governs the electrical conductivity: $\sigma \propto (p - p_c)^t$, where t is a critical exponent and p_c is the critical volume fraction. On the other hand, the percolation behavior of thermoelectric power has been only discussed theoretically, while there are few experimental results to test the theoretical predictions. In this work, we show that the behavior of thermoelectric power near the percolation threshold depends on three dimensionless parameters, namely, the electrical and thermal conductivity ratios of the two constituent components σ_I/σ_M , γ_I/γ_M , and the distance away from the percolation threshold $\Delta p = (p - p_c)$, where I and M stand for the insulator and metal, respectively. Our experimental result agrees with the theoretical prediction. In particular, we observe that, for $\sigma_I/\sigma_M \ll \gamma_I/\gamma_M$ (which is pertinent to our case), $S \propto (p - p_c)^{-q}$. Our result also confirms that the percolations thresholds for electrical conductivity and thermoelectric power are the same, i.e., $p_c \approx p_c'$ to within our experimental uncertainty.

Our samples are a series of three-dimensional granular metal-insulator composites: $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$, which is an ideal percolation system with a resistivity ratio $\rho_{\text{PBCO}}/\rho_{\text{Au}} \approx 10^5$. Our resistivity and thermoelectric power measurements between room temperature and 5 K were performed on a ^4He cryostat equipped with a homemade sample holder.

誌 謝

首先，我以最誠摯的心向林志忠老師致上最深切謝意，在他悉心的指導與教誨之下，讓我能順利的完成此項研究。

感謝林永翰、葉勝玄、邱劭斌、王陸生、王碩雍，以上諸位學長的愛護與關照，在實驗、課業及生活方面給予我許多幫助。

感謝實驗的夥伴陳劭其，與我同甘共苦，一起為了使實驗的量測更加精確而努力，有他的參與，使實驗得進展更加順利。

感謝學弟、學妹洪舜治及江品頁，有他們的加入讓實驗室更加充滿活力。

在此還要感謝實驗室的博士後研究員 Dr. Christophe Le Touze 及東華大學的郭永綱教授在實驗上所給予的指導。

兩年的研究生活，在此畫下完美的句點，在往後的人生旅途上，它會是我寶貴的資產及回憶。最後再一次感謝那些曾經幫助過我的人。



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	x
一、 緒論	1
1-1 熱電效應 (Thermoelectric Effect) 的簡介	1
1-1-1 熱電效應的緣由與發展	1
1-2 研究動機與方向	2
1-2-1 展透模型 (Percolation Model) 的由來與發展	3
二、 基本理論	7
2-1 熱電效應	7
2-1-1 Seebeck Effect	7
2-1-2 Peltier Effect	12
2-1-3 Thomson Effect	13
2-1-4 Thomson Relations	14
2-1-5 巨觀傳輸係數 (The macroscopic transport coefficients)	17
2-2 展透理論 (Percolation Theory)	18
2-2-1 What is percolation ?	18
2-2-2 Percolation Model	19
2-2-3 The Critical Phenomenon	19
三、 實驗方法與原理	23
3-1 樣品的選擇與製作	23
3-1-1 金屬-半導體複合物	23
3-1-2 樣品的製備	23
3-2 熱電效應的量測系統與設計概念	24
3-2-1 電阻式溫度計之熱電效應量測系統	24
3-2-2 熱電偶式溫度計之熱電效應量測系統	30
3-3 低溫小訊號量測	36
3-3-1 ⁴ He 低溫系統 (⁴ He cryostat)	36
3-3-2 溫度測量與控溫系統	43
3-3-3 小訊號量測 (Low Level Signal Measurements)	48

3-4	實驗相關	52
3-4-1	測量儀器簡介	52
四、	實驗結果與分析	55
4-1	Resistivity measurements.....	55
4-1-1	電阻率的 percolation behavior	57
4-2	TEP (thermoelectric power) measurements.....	60
4-2-1	熱電勢的 percolation behavior	64
4-2-2	電阻率與熱電勢的關聯性	67
五、	結論.....	68
參考文獻	70



表 目 錄

表 2-1	空間晶格的臨界機率。〔16〕	20
表 2-2	percolation 的臨界指數。〔16〕	21
表 3-1	溫度校正後的各項參數	46
表 4-1	$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的外觀及尺寸大小	57
表 4-2	電阻率的 percolation 行為分析得到的各項參數	59
表 4-3	熱電勢的 percolation 行為分析得到的各項參數	65
表 5-1	$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的實驗結果	68



圖 目 錄

圖 1-1	最早發現之熱電效應示意圖	2
圖 1-2	(a)至(d)四圖分別代表不同體積比例 p 的 percolation model，其中 (c)圖的體積比例 $p = p_c$ ，因此(c)、(d)兩圖會有通路產生。〔10〕...	5
圖 1-3	此圖為一片導體紙，並在其上隨機打洞，而洞的面積比為 0.268。〔6〕	5
圖 1-4	1974 年 Fitzpatrick，Malt 及 Spaepen 對於 percolation model 的實驗裝置圖。〔11〕	6
圖 1-5	使用不同的等效熱導率的比值 γ_I/γ_M 和電導率的比值 σ_I/σ_M 所畫出的理論圖。Y 軸的 α_e 是指各種不同比例的複合物之 Seebeck 係數。X 軸的 Δp_M 則是金屬比例值與臨界體積比的差，即 $\Delta p_M = \Delta p = p - p_c$ 。〔9〕	6
圖 2-1	簡單的熱電效應迴路示意圖	7
圖 2-2	費米-狄拉克分佈函數 (Fermi-Dirac Distribution) 的圖及三維空間內自由電子氣體的濃度 n 對能量 ε 之關係圖。	10
圖 2-3	A：簡單金屬的熱電勢 $S_a \propto T$ ，由帶電載子擴散所造成的；B：Phonon-drag 所造成的熱電勢 S_g ，在高溫時 ($T \gg \theta_D$)， $S_g \propto 1/T$ ，而在低溫時 ($T \ll \theta_D$)， $S_g \propto T^3$ 。〔14〕	12
圖 2-4	Peltier effect 示意圖	13
圖 2-5	基礎的熱電封閉迴路圖	13
圖 2-6	Thomson effect 示意圖	14
圖 2-7	熱力學機制示意圖	15
圖 2-8	二相(液體與氣體)質量迴路與熱電電路	16
圖 2-9	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 $1-p$ 。〔11〕	18
圖 2-10(a)	Site percolation model	19
圖 2-10(a)	Bond percolation model	19
圖 2-11	二維 square lattice 的臨界指數與行為的函數圖。〔17〕	22
圖 3-1	本實驗所採用的鉛線之 Seebeck 係數-溫度的數據圖	25

圖 3-2	加熱前後樣品兩端電壓與熱端溫度的變化圖	26
圖 3-3(a)	樣品座側面及 cold finger 示意圖	28
圖 3-3(b)	樣品座正面及 cold finger 示意圖	28
圖 3-3(c)	樣品座製作過程示意圖	29
圖 3-4	熱電偶的簡單示意圖	31
圖 3-5(a)	電壓(mV)對溫度(K)的關係圖；參考點為 0°C。.....	31
圖 3-5(b)	S_{ab} 對溫度(T)的關係圖.....	32
圖 3-6	樣品接線示意圖.....	33
圖 3-7	ΔV vs. ($\Delta V_{34} - \Delta V_{12}$) 圖	34
圖 3-8(a)	Pd 的 $S-T$ 圖。[23]	34
圖 3-8(b)	Ni 的 $S-T$ 圖。[24]	35
圖 3-8(b)	Co 的 $S-T$ 圖。[25]	35
圖 3-9	^4He 相圖	37
圖 3-10(a)	^4He 低溫系統(cryostat)結構示意圖.....	40
圖 3-10(a)	^4He 低溫系統的樣品區示意圖	41
圖 3-10(a)	^4He 流線示意圖	41
圖 3-11	測量 Seebeck 係數的步驟示意圖，左邊為電阻式溫度計之熱電效應量測系統的量測流程，右邊為熱電偶式溫度計之熱電效應量測系統的量測流程。.....	42
圖 3-12(a)	Carbon-Glass 溫度計的電阻隨溫度變化的關係圖	44
圖 3-12(b)	Carbon-Glass 溫度計校正圖	44
圖 3-12(c)	Cernox 溫度計的電阻隨溫度變化的關係圖	44
圖 3-13(a)	Carbon-Glass 溫度計的靈敏度隨溫度變化的關係圖	45
圖 3-13(b)	Cernox 溫度計的靈敏度隨溫度變化的關係圖	45
圖 3-14	Carbon-Glass 溫度計電阻值的 $\ln T$ 對 $\ln R$ 的關係圖.....	46
圖 3-15	PID 控制示意圖	47
圖 3-16(a)	磁場造成電壓偏移示意圖	49
圖 3-16(b)	雙線對絞示意圖	49
圖 3-17	接地迴路造成電壓偏移示意圖	50
圖 3-18(a)	四點量測法	51
圖 3-18(b)	兩點量測法	51

圖 3-19(a)	熱電偶式溫度計之熱電效應量測系統	53
圖 3-19(b)	電阻式溫度計之熱電效應量測系統	54
圖 4-1(a)	$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的電阻率與溫度的關係圖； $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$ ， $0 \leq p \leq 1$ 。	55
圖 4-1(b)	分析各樣品在室溫 300 K 時 $\frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)$ 值對 Au 的體積比 p 之關係圖。圖中實線是直接手繪。	56
圖 4-1(c)	一系列樣品的 $\log \rho - p$ 圖。圖中三條曲線是在不同溫度下所畫，分別是：300 K (■)，50 K (●) 及 4 K (▲)。	56
圖 4-2(a)	$\ln(\rho_{300K}) - p$ 的分析圖	58
圖 4-2(b)	$\ln(\rho_{50K}) - p$ 的分析圖	58
圖 4-2(c)	$\ln(\rho_{4K}) - p$ 的分析圖	59
圖 4-3	$\log\text{-}\log$ plot of the sample resistivity ρ vs. $p-p_c$ 。	60
圖 4-4(a)	$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的熱電勢 (S) 與溫度 (T) 的關係圖； $5\text{ K} < T < 300\text{ K}$ ， $0 \leq p \leq 1$ 。	61
圖 4-4(b)	$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的熱電勢 (S) 與溫度 (T) 的關係圖；只畫出體積比 $p < 18\%$ 的樣品，可以清楚看到樣品的熱電勢在臨界體積比附近的變化。	61
圖 4-4(c)	$Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的熱電勢 (S) 與溫度 (T) 的關係圖；只畫出體積比 $p > 20\%$ 的樣品，可以更清楚樣品的熱電勢隨溫度的變化。	62
圖 4-5	固定溫度在 300 K、250 K、200 K、150 K 及 100 K， $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的熱電勢 (S) 與體積比 (p) 的關係圖。而方塊內為急劇變化的區域。	62
圖 4-6	A. P. Goncalves 等人之論文中，提到的 $Pr_xY_{(1-x)}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) 之 $S-T$ 圖，和我們所量測到的 $PrBa_2Cu_3O_7$ 的熱電勢之值相近。[28]	63
圖 4-7(a)	$\ln(S_{300K}) - p$ 的分析圖	64
圖 4-7(b)	$\ln(S_{250K}) - p$ 的分析圖	64
圖 4-7(c)	$\ln(S_{200K}) - p$ 的分析圖	65
圖 4-8	$\log\text{-}\log$ plot of the sample thermopower S vs. $p - p_c'$	66
圖 4-9	$\log S - p$ (■) 與 $\log \rho - p$ (○) 的比較圖	66



符 號 說 明

S	: Seebeck coefficient; thermoelectric power
Π	: Peltier coefficient
μ	: Thomson coefficient
p_c	: critical volume fraction; percolation threshold
σ	: conductivity
γ	: effective thermal conductivity
V	: voltage
T	: temperature
J_E	: current density
J_Q	: heat-current density
e	: carrier's charge
C_g	: heat capacity per unity volume
s	: entropy
E_f	: Fermi energy



一、緒論

1-1 熱電效應 (Thermoelectric Effect) 的簡介

長久以來，我們對於固體中電子傳輸性質 (electrical-transport properties) 感到極大的興趣。許多科學家嘗試藉由測量許多巨觀的物理量，如電阻、磁阻、熱導……等，來了解電子傳輸性質。當然，熱電效應的測量也有助於我們對固體中電子傳輸性質的了解。熱電效應顧名思義就是物質因溫度梯度而導致傳輸性質的改變，或是因電子傳輸行為而產生熱效應，此效應有別於一般因電場而產生的電子傳輸行為或是因溫度而產生的熱效應。

1-1-1 熱電效應的緣由與發展

第一種熱電效應是在 1821 年由德國物理學家 T. J. Seebeck 從實驗中發現的；若將一指南針放置在一個由兩相異導體所組成的封閉迴路中，同時在其中的一端接點處加熱，會看到指南針出現偏轉的現象，此處磁針的偏轉是由電流通所致，而此種由熱生電的現象，則稱為「Seebeck effect」。如圖 1-1 所示。同時 Seebeck 也做許多實驗來找出此現象的成因，而最後歸納出來的結果是：當材料兩端有溫度梯度時，將伴隨著電位差的產生，此效應亦為熱電偶 (Thermocouple) 的工作原理。第二種效應是在 1834 年由法國物理學家 J. Peltier 發現的：當電流通過兩相異金屬的接點時，將會使接點產生吸熱或放熱的行為，人們稱之為「Peltier effect」，此效應為熱電致冷器的工作原理。而在 1854 年由英國物理學家 William Thomson (Lord Kelvin) 建立了熱電效應的理論基礎：他推導出 Seebeck coefficient (S)、Peltier coefficient (Π) 及 Thomson coefficient (μ) 之間的關係，並預測第三種熱電效應的存在—「Thomson effect」：當導線兩端置於不同的溫度環境下，當電流通過導線時，導線會與周圍的環境發生能量的交換。

然而在往後的大約 100 年間，由於一般材料的熱電效率極低，造成應用上的困難，因此無法引起科學家廣泛的興趣，也間接導致對熱電現象的研究停滯不前。直到 1954 年，Goldsmid 和 Douglas [1] 用有較高熱電效率的半導體材料，將其研發成熱電致冷器且能成功的將物品冷卻至 0°C 以下，才因此引起全球性的研發熱潮。直至今日，人們

對新能源的迫切需求以及環保意識抬頭，使得現今熱電效應的發展可分為兩大主軸：熱電發電 (Thermoelectric Power Generation) 及熱電冷卻 (Thermoelectric Cooling)。其中熱電發電早已被美國的太空總署用來當作深太空衛星探勘任務的主要電力來源，如 1977 年所發射的航海家太空船 (The Voyage Spacecraft) 便是以放射性同位素熱電產生器 (Radioisotope Thermoelectric Generators) 來作為能源的供應，能將熱能(由放射性元素鈾衰變產生)轉換為電能。而熱電冷卻也被應用到家庭冷卻器上以及精密電路的散熱裝置等方面。

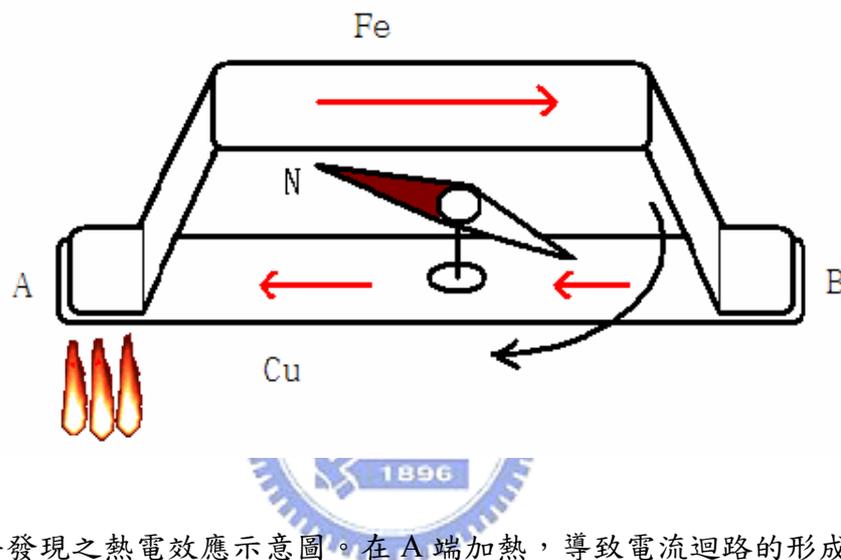


圖 1-1 最早發現之熱電效應示意圖。在 A 端加熱，導致電流迴路的形成，而根據 Biot-Savaet Law 得知，此電流將會造成磁場的產生，使得迴路中央的指南針發生偏轉。

1-2 研究動機與方向

熱電效應在長久的研究與發展下，科學家開始發現，不同的材料成份，在不同的環境溫度下，皆有不同的 Seebeck 係數(亦稱為熱電勢 (thermoelectric power))，並意識到 Seebeck 係數的變化與材料內部的電子傳輸性質有極大的關係，因此對於此一現象，人們嘗試建立一套有系統的理論來解釋各種材料的 Seebeck 係數對溫度之關係，藉此來了解各種材料的電子傳輸性質。

雖然現今熱電效應的研究比較著重於研發新的熱電材料，但本實驗的研究重點則著重於複合物的金屬-絕緣體轉變 (metal-insulator transition)，以及造成金屬-絕緣體轉變的

各種物理機制，此乃屬於電子傳輸性質的研究範疇。而在這些機制中我們更感興趣的是，在實驗中看到複合材料的電阻率所呈現出的 percolation 行為：電阻率將會在 $p = p_c$ 的附近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 $M_p I_{1-p}$ ，其中金屬 (M) 成份的體積比例是 p ，則絕緣體 (I) 的比例是 $1-p$ ，而當材料之電阻率由金屬性過渡到絕緣性時，其體積比例 p 即是 p_c (critical volume fraction)。而與此相關的實驗與理論已經被探討已久，因此本實驗將更進一步的結合 Seebeck effect 與 Percolation model 兩大現象，來研究熱電效應與電阻率的臨界體積比及臨界指數的關聯性，這會是一個值得研究與探討的物理行為。另外，如何精準地量測到樣品的 Seebeck 係數，在本實驗中也是一重要課題，因此在本文中也將介紹如何架設一套熱電效應的量測系統以及其設計理念。

1-2-1 展透模型 (Percolation Model) 的由來與發展

展透模型的簡單架構如圖 1-2 所示，在此二維的系統中，將其劃分出 $n \times n$ 個小方格，每一小方格有 p 的機率被佔據，反之有 $1-p$ 的機率不被佔據，此模型的重點是在於當 $p > p_c$ 時，這些被佔據的小方格將相互連結，而使 A、B 兩端忽然有一通路產生，而人們便是利用此行為來描述許多物理相變的發生。

而早在 1941 年，美國的化學家 Flory [2] 使用此一概念來描述一非平衡的相變過程，此過程稱為「the sol-gel transition of polymers」。並由數學家 J. M. Hammersley [3, 4, 5] 在 1957 年提出了數學模型—「Percolation Model」之後，各領域的專家開始對此模型感到有興趣，因此此模型不僅被用來描述物理相變，而是被廣泛的應用到各個領域，如：森林大火(環境科學)、疾病或謠言的擴散(社會科學)……等等。

然而到了 1971 年，物理學家 B. J. Last 和 D. J. Thouless [6] 利用簡單的一張導體紙(二維系統)，在其上隨機打洞，如圖 1-3，然後測量其電導率 σ ，這是最早企圖用實驗來驗證電導率 σ 與 percolation 的關聯性，隨後經過多年的研究，理論學家發現到在 percolation threshold 之前的導電率 σ 將遵循一個簡單的 power law：

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (1.1)$$

其中 t 為臨界指數 [7]。此外在 1974 年時，哈佛物理系一年級生 Fitzpatrick, Malt 及 Spaepen [8] 也依據這個理論以簡單的手法作了相關實驗，此實驗中他們首度採用了無序系統的金屬-絕緣體複合物的概念，這有別於一般理論計算時所假設的有序排列。他

們以各種體積比混合了同樣體積大小及形狀的小塑膠球 (acrylic plastic) 及小金屬球 (Al)，將其倒入燒杯中，並搖動燒杯使之混合均勻，且排除因重力造成分佈不均的情形，然後在燒杯的底部及小球的上端加上鋁箔，將鋁箔接出導線，來測量這些小球所造成的電導率及隨金屬球的體積比 p 變化之關係。其實驗示意圖如圖 1-4。

而對於本論文所要探討的金屬-絕緣體複合物之熱電效應與 percolation 行為，則是在 1991 年，David J. Bergman 和 Ohad Levy[9] 認為熱電勢的 percolation 行為與 σ_I/σ_M 、 γ_I/γ_M 及 $\Delta p = p - p_c$ 有關，進而推導出：

$$\frac{S_M - S_E}{S_M - S_I} \propto \left(\frac{\sigma_I}{\sigma_M} \right) (\Delta p)^{-t-s} \text{ for } p > p_c, \frac{\gamma_I}{\gamma_M} \gg \frac{\sigma_I}{\sigma_M} \quad (1.2)$$

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， γ_M 、 γ_I 分別是純金屬、純絕緣體的等效熱導率 (effective thermal conductivity)， σ_M 、 σ_I 分別是純金屬、純絕緣體的導電率。而根據 σ_I/σ_M 和 γ_I/γ_M 大小關係的不同，因而得出不同理論圖形。如圖 1-5 所示。



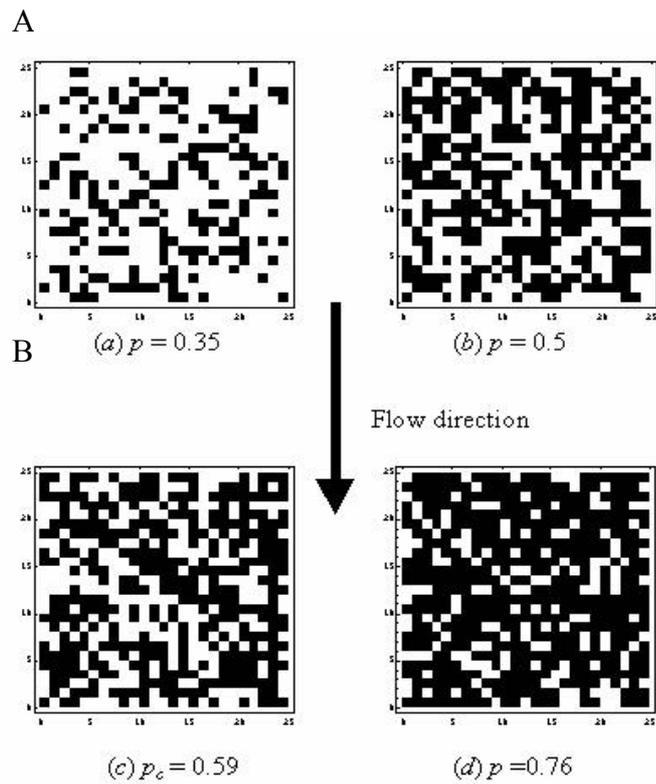


圖 1-2 (a)至(d)四圖分別代表不同體積比例 p 的 percolation model，其中(c)圖的體積比例 $p = p_c$ ，因此(c)、(d)兩圖會有通路產生。〔10〕

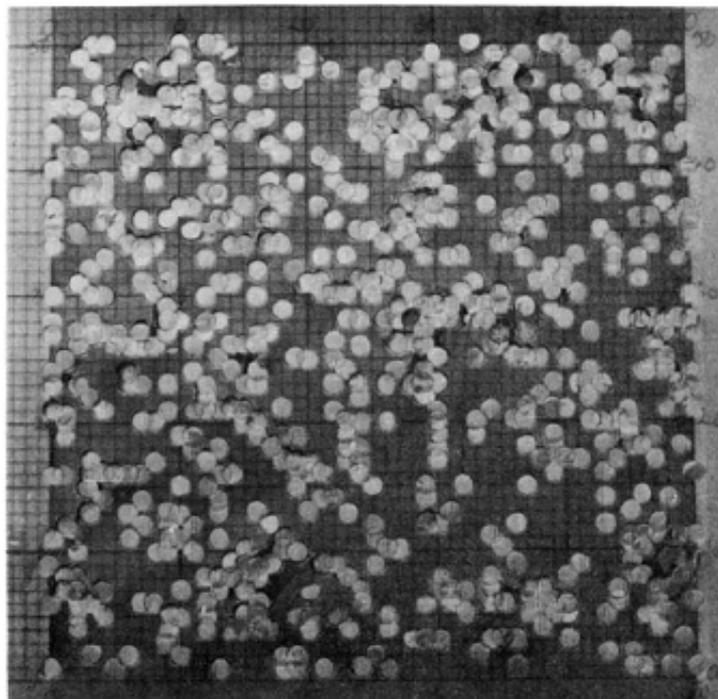


圖 1-3 此圖為一片導體紙，並在其上隨機打洞，而空洞的面積比為 0.268。〔6〕

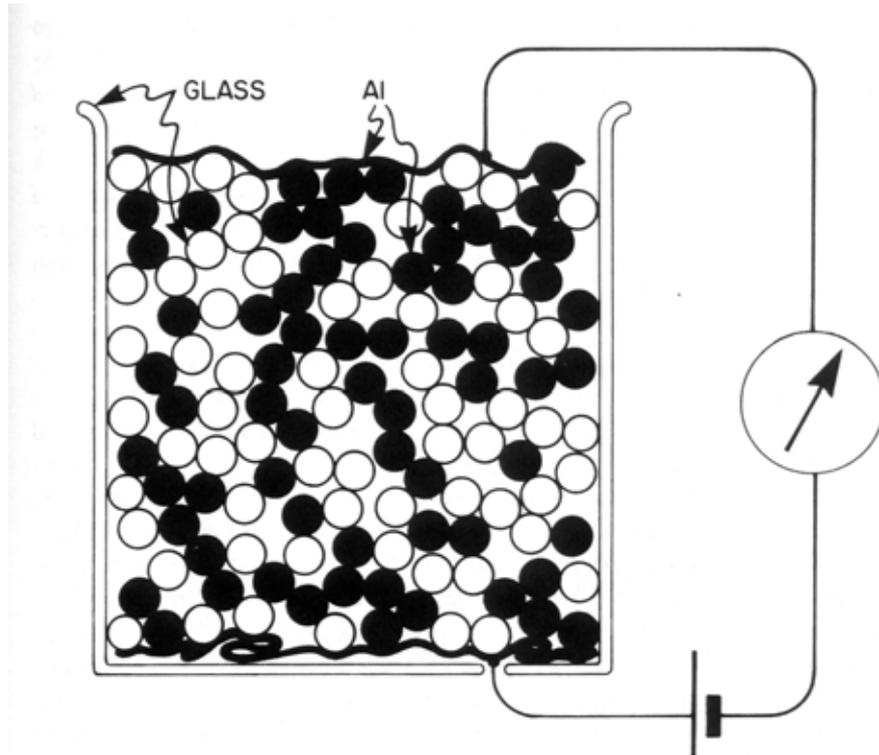


圖 1-4 1974 年 Fitzpatrick, Malt 及 Spaepen 對於 percolation model 的實驗裝置圖。〔11〕

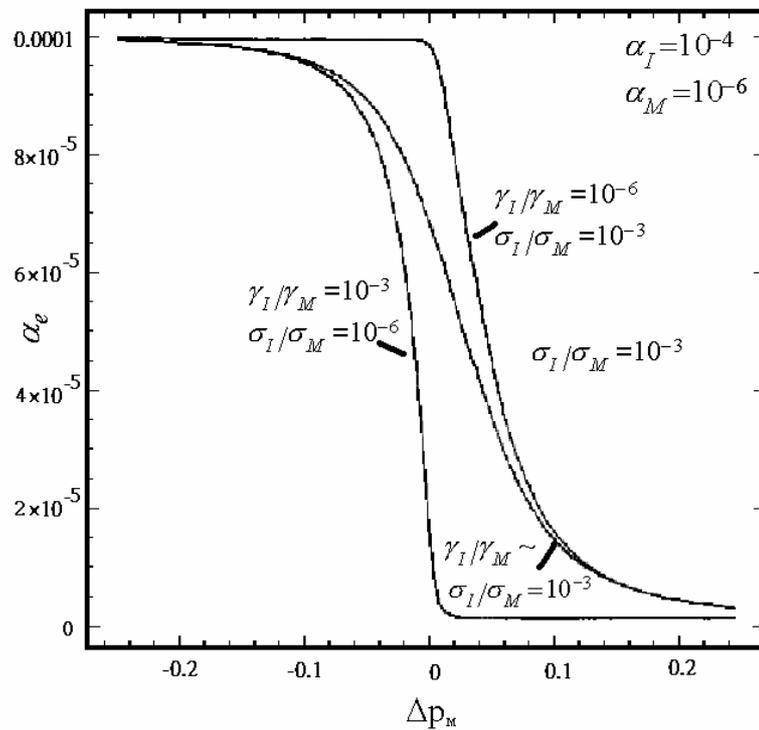


圖 1-5 使用不同的等效熱導率的比值 γ_I/γ_M 和電導率的比值 σ_I/σ_M 所畫出的理論圖。Y 軸的 α_e 是指各種不同比例的複合物之 Seebeck 係數。X 軸的 Δp_M 則是金屬比例值與臨界體積比的差，即 $\Delta p_M = \Delta p = p - p_c$ 。〔9〕

二、基本理論

2-1 熱電效應

本節內容主要是介紹三種熱電效應的成因及三者之間的關係，並藉由對其成因的探討來理解固體內部因電場及溫度梯度所帶來的電子傳輸、熱交換以及熵值 (entropy) 變化……等行為。

2-1-1 Seebeck Effect

此一效應最早是由德國物理學家 Thomas Johann Seebeck 在 1821 年所發現的，他發現到當金屬棒的兩端存在溫度梯度 ∇T 時，則金屬棒兩端將具有電位差。如圖 2-1，當 A、B 兩種不同材質的金屬或半導體，在其兩端接點具有溫差時將產生電位差 ΔV ，其形式如下。

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

其中 S_A 和 S_B 分別 A、B 兩材質的 Seebeck 係數 (也稱為 thermoelectric power 或 thermopower)， T_1 、 T_2 為兩接點溫度。Seebeck 係數與材質的溫度的關係是非線性的。但當測量的溫度在一個合理的小範圍時，Seebeck 係數將會接近一個常數。則(2.1)將可近似為

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

此為熱電偶的基本工作原理。

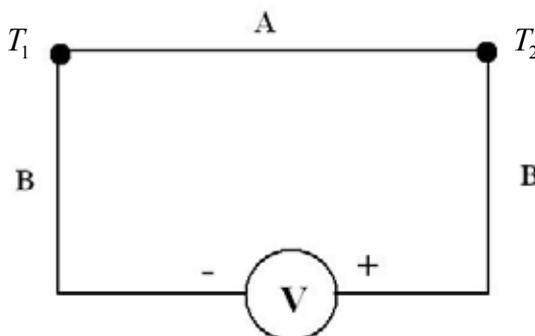


圖 2-1 簡單的熱電效應迴路示意圖

Seebeck effect 的產生主要與兩種效應有關：(1) 帶電載子的擴散 (charge carrier diffusion) 和(2) 聲子拖曳 (phonon drag)。而由此兩種效應所產生的 Seebeck 係數 本文中將分別以 S_d 及 S_p 表示之。

1. 帶電載子的擴散

在此我們將簡單的利用物理概念來說明 S_d 的成因，然後再輔以理論推導，以期對 S_d 有更深入的認知。以下內容將針對金屬材料來加以說明，因為金屬的 Seebeck 係數是以 S_d 為主。

當金屬材料的兩端具有不同的溫度時，其內部的自由電子將會有擴散的情形發生。熱電子將由熱端擴散到冷端，這是因為熱電子在冷端的密度較低；反之，冷電子將由冷端擴散到熱端，若不考慮任何因素，則冷熱電子的擴散速率將會相等，但很顯然地這與事實是不符的。由於金屬材料兩端的溫度不同，造成兩端電子的費米-狄拉克分佈 (Fermi-Dirac Distribution) 不同，而使得兩端在費米能量上的電子濃度不同，如圖 2-2 所示，也因此造成兩端電子擴散速率的不同，使得有一淨電子流由熱端流向冷端。再者因為冷熱載子所具有的熱量不同，熱 (以熱載子的形式) 將會從熱端傳遞到冷端，因而形成了熱流。然而實際上除了兩端冷熱電子因濃度不同所造成的擴散速率的差異外，在電子擴散的過程當中，電子也受到雜質、缺陷、和聲子的散射。若散射機率和電子能量是有關聯的，則冷熱載子擴的散速率也會有所影響。因此綜合以上兩種效應，冷熱電子的不對稱的擴散行為將會造成材料的一端會有電荷堆積的現象，也因此金屬材料兩端產生了電位差或者是電場。

然而電場的產生將會抵制冷熱電子不對稱的擴散行為，使得因擴散速率差別所造成的單一方向的電子流因電場的產生而受到抵制，直到電子流為零，則電場將為一定值，此為一靜態平衡。而由巨觀性質來看，我們可以說因為材料兩端溫差而產生電位差，這也是 Seebeck effect 所描述的巨觀行為。同時由上述的說明，意謂 Seebeck 係數極易受到雜質、缺陷、和結構改變的影響。因此，我們得知材料的 Seebeck 係數和其內部的帶電載子的擴散有極密切的關係。

接下來將以簡單的理論推導來說明金屬的 Seebeck 係數，在此我們先借用 Thomson

relations 及 Peltier effect 中 $\Pi = TS = \frac{J_Q}{J_E}$ 的概念， J_Q 及 J_E 分別為熱流密度及電流密度，而至於此概念將於下一節再作詳細的討論。

在金屬材料中，當其兩端無溫度梯度時，熱流的大小僅和電流相關，其方向與載子流動方向是一樣的，因此可簡單的寫出

$$TS = \frac{J_Q}{J_E} = \frac{\sum h_i \times v_i}{e \sum v_i} = \frac{\sum (E_i - E_F) v_i}{e \sum v_i} \quad (2.3)$$

在(2.3)中， e 為載子電量，在此則為電子電量， v 為漂移速度，下標 i 代表第 i 個電子， $h_i = (E_i - E_F)$ 代表電子所攜帶的熱能，也就是高出費米能量的額外能量。我們可利用 Boltzmann equation 推導出(2.4)及(2.5)。[12]

$$J_E = -\frac{e^2 \varepsilon_x}{4\pi^3 \hbar} \iint \tau v_x^2 dA \frac{df_0}{dE} dE = -\varepsilon_x \int \sigma(E) \frac{df_0}{dE} dE \quad (2.4)$$

$$\sigma(E) = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \tau v_x^2 \frac{dA}{v} \quad (2.5)$$

在(2.4)及(2.5)中， ε_x 為在 x 方向的電場， f_0 為平衡分佈函數，對電子而言則是費米分佈函數， v 及 v_x 分別為電子速度及在 x 方向的速度， τ 為 relaxation time， E 為電子能量。而對於(2.5)的雙重積分，是先對整個等能量的費米面積分，然後再對所有能量積分。因此可以再由(2.3)、(2.4)及(2.5)給出

$$TS = \frac{1}{e} \frac{\int_0^\infty \sigma(E)(E - E_F) \frac{df_0}{dE} dE}{\int_0^\infty \sigma(E) \frac{df_0}{dE} dE} \quad (2.6)$$

然對金屬而言我們考慮 $E \approx E_F$ 的範圍， $E - E_F$ 約為 $k_B T$ ，並且使用 Sommerfeld Expansion [13]，可以分別算出分子及分母而得到(2.7)。

$$S = \frac{1}{eT} \frac{-\frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \times \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E}}{-\sigma(E)} \bigg|_{E_F} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right) k_B T \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right) \bigg|_{E_F} \quad (2.7)$$

因此金屬的 Seebeck 係數的正負取決於載子的電量 e ，及 $\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E}$ 項。

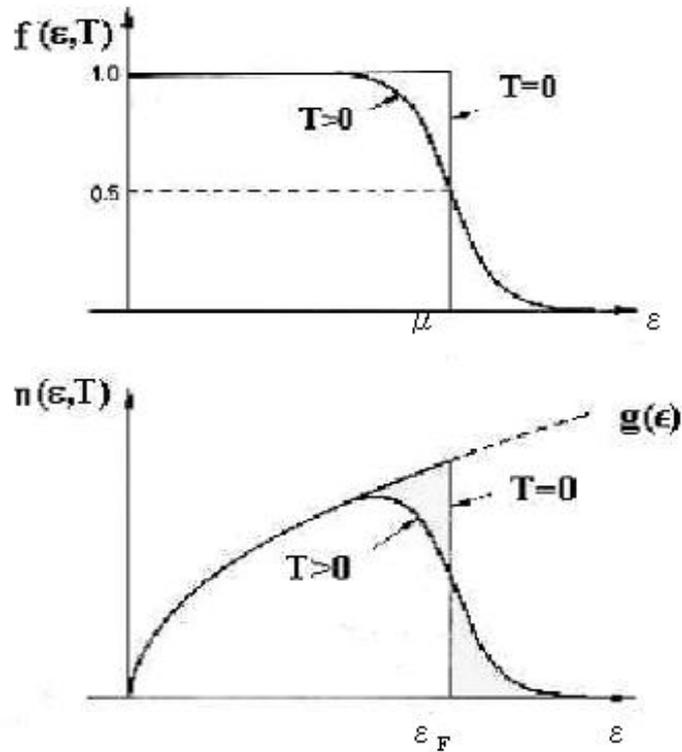


圖 2-2 費米-狄拉克分佈函數 (Fermi-Dirac Distribution) 的圖及三維空間內自由電子氣體的濃度 n 對能量 ϵ 之關係圖。

2. 聲子拖曳

如果電子和晶格間的交互作用夠微弱的話，那麼使用理想的「自由電子」模型就足以來討論熱電效應。但是在某些情況下這是不夠的，我們必須加以修正。

因溫度梯度的關係造成流過「原子晶格」的能量以熱的形式產生晶格波(聲子)，而使一淨能量由高溫流向低溫。假如晶格和導電電子之間無明顯的交互作用的話，那麼仍舊可用「自由電子」模型來討論熱電效應。則在晶格中的能量流(熱流)將不受到重視。但是在聲子和導電電子的交互作用很明顯時，此情形就好像電子和聲子碰撞造成電阻率的變化和溫度相關。這些聲子將會沿著導體的熱端到冷端「沖走(sweep)」電子。這些電子被沖走或拖曳(dragging)的現象乃是因為晶格中的熱流所造成的，這也就是所謂的聲子拖曳效應。

我們可以使用簡單的模型來計算 S_0 (聲子拖曳所造成的 Seebeck 係數)。假設我們把聲子想為準粒子，且當聲子與其他粒子交互作用(碰撞)時，會施加壓力在粒子上。假

設聲子的能量密度為 $U(T)$ ，且行為就像等向 (isotropic) 的氣體。因此若受到其他粒子碰撞，將會產生壓力 p 作用於其他粒子上。

$$p = 1/3U(T) \quad (2.8)$$

若只考慮聲子和電子間的碰撞則

$$\alpha p = 1/3U(T) \quad (2.9)$$

其中 α 為電子-聲子碰撞機率和聲子與所有粒子碰撞機率之比。若溫度梯度一直存在，將會產生每單位體積的淨力 F_x

$$F_x = -\alpha \frac{dp}{dx} = -\frac{\alpha}{3} \frac{dU(T)}{dT} \times \frac{dT}{dx} \quad (2.10)$$

此力將作用於導電電子上，因而產生一電流，但是達到穩態時電流為零，因此將產生電場 E_x 作用於導電電子上來抵制此淨力 F_x 。現假設每單位體積有 N 個導電電子，則

$$NeE_x + F_x = 0 \quad (2.11)$$

$$NeE_x = \frac{\alpha}{3} C_g \times \frac{dT}{dx} \quad (2.12)$$

其中 C_g 為每單位體積的晶格比熱，因此

$$S_g = \frac{E_x}{dT/dx} = \frac{\alpha}{3Ne} C_g \quad (2.13)$$

一般金屬的 Seebeck 係數很小，乃是由於 α 在室溫時很小；且當溫度上升時聲子-聲子的碰撞機率將大於電子-聲子的碰撞機率。我們可以粗略的說，在高溫時，聲子-聲子的碰撞機率隨溫度 T 增加，這意謂 α 將正比於 $1/T$ ，另外高溫時聲子比熱 C_g 為一定值，因此 S_g 將正比於 $1/T$ 。而在低溫部分 ($T \ll \theta_D$)， θ_D 為 Debye temperature，利用 Debye 模型，在低溫時

$$C_g \propto T^3 \Rightarrow S_g \propto T^3 \quad (2.14)$$

對金屬而言 S_g 在高溫時隨溫度降低而增加，在低溫時隨 T^3 衰減，因此 $S-T$ 圖的曲線會有高起的行為。如圖 2-3 所示。

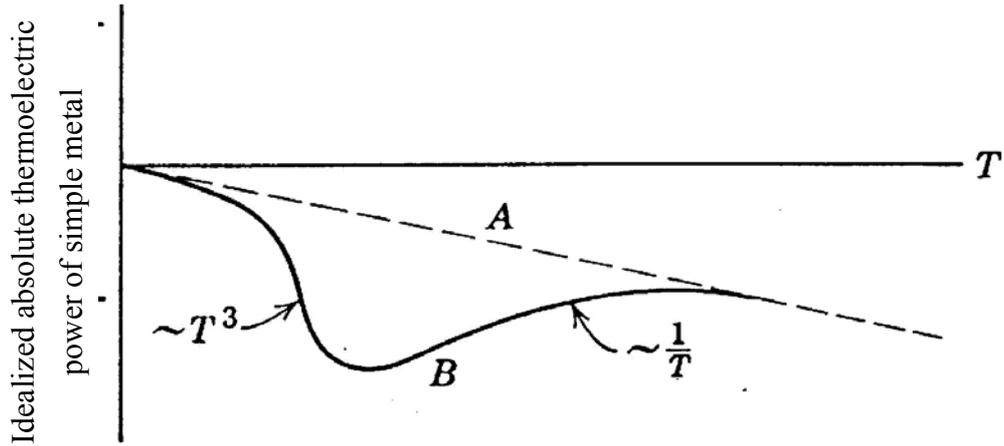


圖 2-3 A：簡單金屬的熱電勢 $S_d \propto T$ ，由帶電載子擴散所造成的；B：Phonon-drag 所造成的熱電勢 S_g ，在高溫時 ($T \gg \theta_D$)， $S_g \propto 1/T$ ，而在低溫時 ($T \ll \theta_D$)， $S_g \propto T^3$ 。〔14〕

2-1-2 Peltier Effect

Peltier effect 為法國物理學家 J. Peltier 在 1834 年所發現的，此效應就是當電流通過兩不同導體的接面時，在接面的區域將會有吸熱或放熱的現象發生。我們稱此放熱或吸熱的行為為 Peltier heating，而且僅和電流的方向與大小有關，和接面的性質無關，如圖 2-4 所示，而其關係式為(2.15)。

$$J'_Q = (\Pi_A - \Pi_B)J_E = \Pi_{AB} \times J_E \quad (2.15)$$

其中 Π_A 、 Π_B 分別為兩材相異材料的 Peltier 係數， J'_Q 為接面所放出的熱流，此為一可逆行為。這和焦耳定律 ($P = I^2R$) 有很大的差異，因為焦耳熱 (Joule heating) 的大小與電流方向無關，而且是不可逆的。

至於是何種機制造成接面會有吸熱或放熱的情形，我們認為在等溫時，電流通過一均質導體時，將會伴隨熱流的產生 $J_Q = \Pi \times J_E$ ，也就是說載子的流動會傳遞能量，因此當電流流過兩材質的接面時，因為電流守恆，熱流不守恆，因此在接面處會有能量的吸收或放出的行為。注意在此我們並沒有去討論其真正的成因。

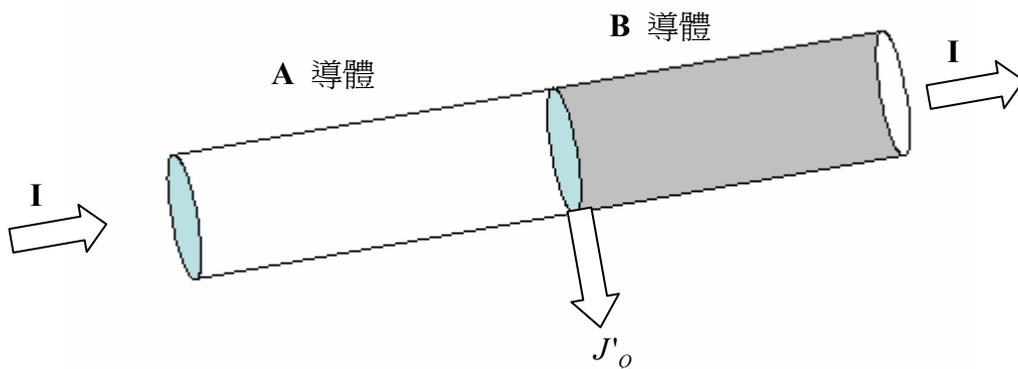


圖 2-4 Peltier effect 示意圖

2-1-3 Thomson Effect

第三種熱電效應是在 1854 年由物理學家 William Thomson 所提出的，因為由實驗證據得到單純的以焦耳定律及 Peltier effect 來解釋圖 2-5 此一封閉迴路的放熱與吸熱是不夠的，因此 Thomson 預測了 Thomson effect：也就是當單一導體其兩端具有溫度梯度時，通以一電流，將造成導體與周圍環境有能量的交換。如圖 2-6 所示，並具有(2.16)之關係。

$$\dot{Q} = -\mu J_E \frac{dT}{dx} \quad (2.16)$$

其中 \dot{Q} 為單位體積單位時間所放出的熱，且 $\dot{Q} = \frac{\partial J'_Q}{\partial x}$ ， J_E 為電流密度， μ 是 Thomson coefficient，此效應也是可逆過程，僅和電流大小、方向及梯度有關。同樣地在此也沒解釋其成因。

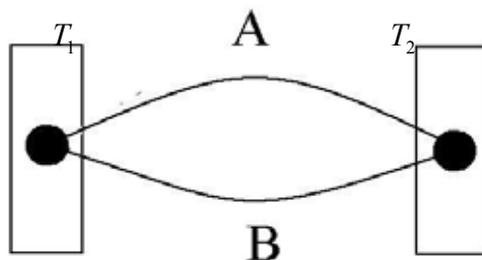


圖 2-5 基礎的熱電封閉迴路圖

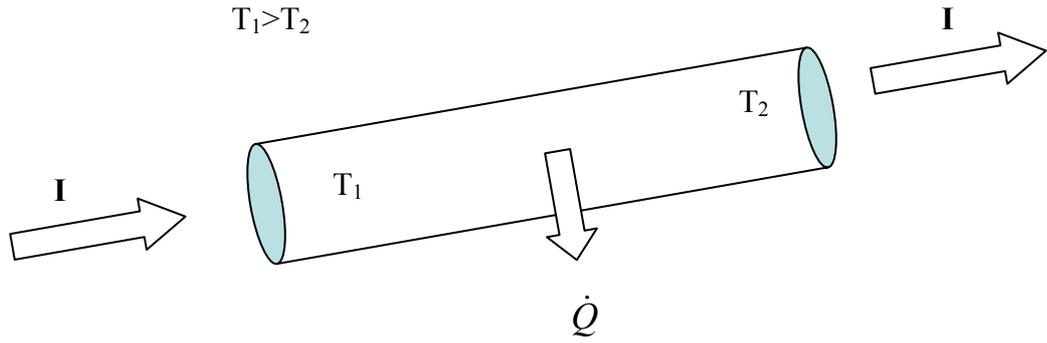


圖 2-6 Thomson effect 示意圖

2-1-4 Thomson Relations

對於上述的三種熱電效應，Thomson 提出了 Thomson relations 來說明三種效應間彼此的關係，使熱電效應的理論更趨於完整。(2.17)及(2.18)為 Thomson relations 的數學關係式。



$$\mu = \frac{TdS}{dT} \quad (2.17)$$

$$\Pi = ST \quad (2.18)$$

接下來將藉由一簡單熱力學機制來重新闡述三種熱電效應，並對其成因加以說明，更進而驗證了 Thomson relations。

茲考慮導體內部載子為電子，兩端溫度分別為 T_1 、 T_2 ($T_2 > T_1$)，如圖 2-7 所示，而且為一可逆過程，當達到平衡態時：

$$dQ = dU + dW \quad (2.19)$$

其中 dU 為內能變化， dQ 為流進系統的熱流， dW 為系統對外界作功，並定義熵 (entropy) 為 $s(T)$ ，因此當電子由高溫流向低溫，並且在冷端堆積而形成一電位差 ΔV 。在此僅討論一顆電子達到平衡態時的能量變化，首先，其熱流變化為

$$dQ = \int_{T_2}^{T_1} Tds(T) = T \times s(T) \Big|_{T_2}^{T_1} - \int_{T_2}^{T_1} s(T)dT = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} s(T)dT \quad (2.20)$$

且內能變化 dU 和 dW 對外界作功分別為

$$dU = dQ_c + dQ_H = dU_c + dU_H = T_1 \cdot s(T_1) - T_2 \cdot s(T_2) \quad (2.21)$$

前項為電子流到冷端而造成冷端內能改變，後項為電子流出熱端而造成熱端內能的改變，因此冷熱端內能變化的總合就代表整各系統的內能變化。

$$W = -e\Delta V = e \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT \quad (2.22)$$

由上述之計算，我們可以定義 Seebeck 係數 $S(T) = \frac{s(T)}{e}$ ，也就是每載子單位電量的熵，其中 e 為載子電量，在此為電子的電量。

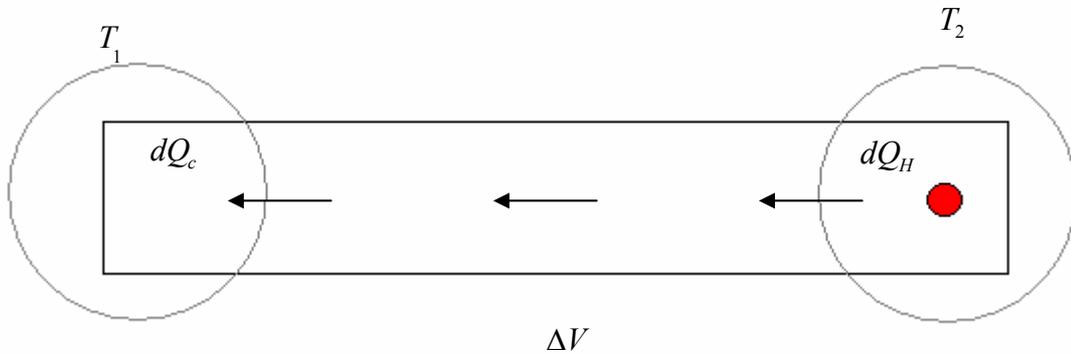


圖 2-7 熱力學機制示意圖

接著利用此定義來重新闡述 Peltier effect，Thomson effect 及 Thomson relations，並了解導致這些效應的原因。就 Peltier effect 來說，當電流通過兩相異材質 A、B 的接面時，在接面處會有吸熱或放熱的情形。我們可以說是因為電流流經接面時，電子的 entropy 發生變化所引起的。由(2.15)可知：

$$\frac{J'_Q}{J_E} = \frac{-T \times n \times \Delta s}{n \times e} = -T \times \left(\frac{S_B}{e} - \frac{S_A}{e} \right) = T \times (S_A - S_B) = (\Pi_A - \Pi_B) \quad (2.23)$$

其中 n 為單位時間通過接面的載子數， Δs 為載子通過接面時所產生的熵值變化， e 為載子電量，負號表示熵值增加 ($\Delta s > 0$) 時接面為吸熱，減少 ($\Delta s < 0$) 時為放熱。由(2.23)可得知 $\Pi = S \times T$ 。

而就 Thomson effect 來說，當單一導體其兩端具有溫度梯度時，通以一電流，將造成導體與周圍環境有能量的交換，我們可以說當電流由高溫流到低溫時電子的熵值發生

變化所引起的。由(2.16)可知：

$$\dot{Q} = -\mu J_E \frac{dT}{dx} \Rightarrow \mu = -\frac{\dot{Q}}{J_E} \frac{dx}{dT} = -\frac{\frac{dJ'_Q}{dx} \cdot dx}{J_E \cdot dT} = -\frac{1}{J_X} \times \frac{dJ'_Q}{dT} = -\frac{-Tds}{e \cdot dT} = \frac{TdS}{dT} \quad (2.24)$$

由(2.24)可以得到另一個 Thomson relation 為 $\mu = \frac{TdS}{dT}$ 。

另外 Thomson 指出，熱電電路類似一個二相（液體與氣體）質量迴路，如圖 2-8 所示，材料的單位質量代替單位載子的電量，Seebeck 係數類似液體或氣體的 specific entropy，Peltier 係數類似兩相變化的潛熱 (latent heat)，Thomson 係數類似 saturated specific heat。：而其物理上的相關類比如下。

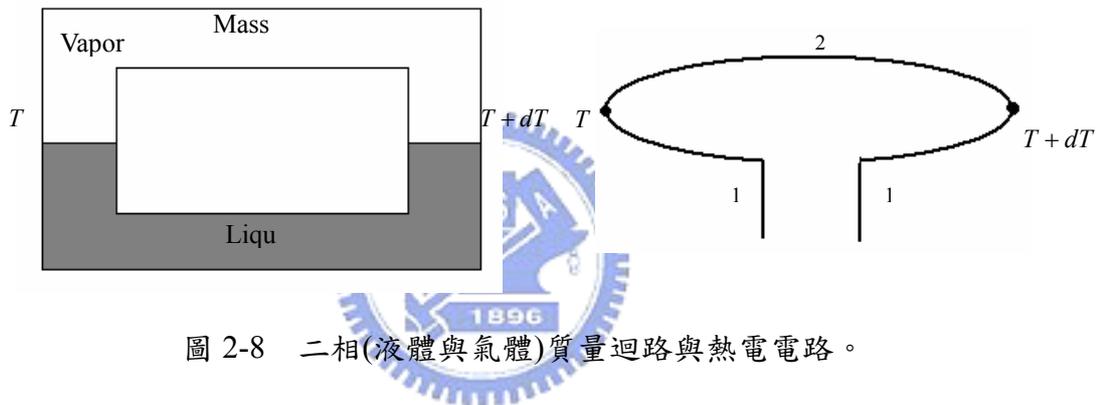


圖 2-8 二相(液體與氣體)質量迴路與熱電電路。

L_{lv} 潛熱 (latent heat)

Π_{12} Peltier coefficient

s_v 氣體單位質量的熵 \Leftrightarrow

S_1 Seebeck coefficient

s_l 液體單位質量的熵

S_2 Seebeck coefficient

c saturated specific heat

μ Thomson coefficient

$$mL_{lv} = Q = Tds = T(ms_l - ms_v)$$

$$L_{lv} = T(s_l - s_v) \quad \Leftrightarrow$$

$$\Pi_{12} = T(S_1 - S_2)$$

$$Q = mcdT \Rightarrow c = \frac{Tds}{mdT}$$

$$\mu = \frac{TdS}{dT}$$

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

由以上所了解到的熱電效應，再加上已知的歐姆定律及熱傳導的概念，我們可以得知固體的巨觀傳輸性質。在 1972 年，Ziman [15] 提出了一組方程式來描述一個同質 (homogeneous) 等向的 (isotropic) 材料內部的巨觀傳輸行為：

$$\vec{J}_E = L_{EE} \vec{E} + L_{ET} \nabla T \quad (2.25)$$

$$\vec{J}_Q = L_{TE} \vec{E} + L_{TT} \nabla T \quad (2.26)$$

其中 L_{EE} 、 L_{ET} 、 L_{TE} 及 L_{TT} 為巨觀傳輸係數，可由以下幾個已知的物理條件推的，而 \vec{J}_E 及 \vec{J}_Q 的產生僅與電場和溫度梯度有關。

1. 若材料的 $\nabla T = 0$ ，則 $\vec{J}_E = \sigma \vec{E}$ ，因此 $L_{EE} = \sigma$ 。
2. 若材料是絕緣的且無電流通過，則 $\vec{J}_E = 0 = L_{EE} \vec{E} + L_{ET} \nabla T$ ，而且我們又已知 $\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T = L_{TE} \vec{E} + L_{TT} \nabla T$ ，因此可以推得 $\kappa = -(L_{TT} - \frac{L_{TE} \cdot L_{ET}}{L_{EE}})$ 。
3. 由 Seebeck effect 得知 $J_E = 0$ 時， $\vec{E} = S \nabla T$ ，因此 $S = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}}$ 。
4. 由 Peltier effect 得知當 $\nabla T = 0$ 時， $\vec{J}_Q = \Pi \vec{J}_E$ ，因此 $\Pi = \frac{L_{TE}}{L_{EE}}$ 。

由以上四個條件可改寫(2.25)及(2.26)。

$$\vec{J}_E = \sigma \cdot \vec{E} - S \sigma \cdot \nabla T \quad (2.27)$$

$$\vec{J}_Q = \Pi \sigma \cdot \vec{E} - (\Pi S \sigma + \kappa) \cdot \nabla T = \Pi \vec{J}_E - \kappa \nabla T \quad (2.28)$$

由(2.25)及(2.26)，可以很容易的計算出熵值的產生率。

$$\dot{s} = \frac{\vec{J}_E \cdot \vec{E}}{T} - \nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_Q}{T} \right) = \frac{J_E^2}{T\sigma} + S \vec{J}_E \cdot \nabla T + \nabla \cdot \left(\frac{\kappa \nabla T}{T} \right) - \frac{\partial S}{\partial T} \times \vec{J}_E \cdot \nabla T \quad (2.29)$$

其中最後一項便是由所謂的 Thomson effect 產生的。

2-2 展透理論(Percolation Theory)

本節將介紹展透理論，並將重點著重在概念上的描述，而對於數值的計算與推導，將不在此多作討論。

2-2-1 What is percolation?

Percolation 簡單來說就是由系統一邊伸展至另一邊的意思，在這之中包含了統計與幾何的概念。此概念可用來研究二維或三維網絡 (network) 中，第 i 點與第 j 點間的真實連接路徑，其中 $i \neq j$ ，因此科學家藉由此概念來描述許多自然界的現象。在此舉一個二維的 percolation model 來說明，如圖 2-9，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)，當網路線的聯結的比例 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，因此電流會變為零(或電阻變為無限大)。當然我們也可以很容易的聯想到，一維時只有 $p=1$ 時才会有電流能通過。

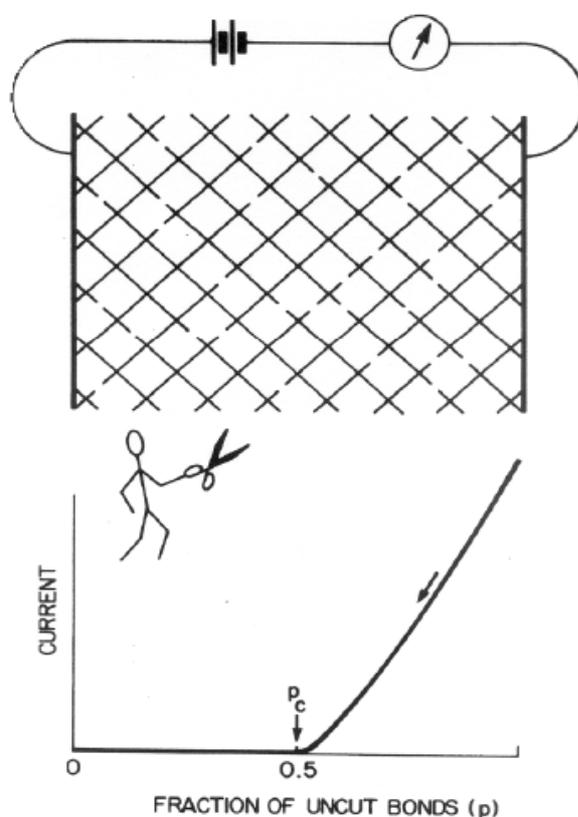


圖 2-9 percolation 的例子：隨機剪掉網路線。圖中下方的 p 是指聯結線(未被剪斷的線)的比例，斷線的比例即為 $1-p$ 。〔11〕

2-2-2 Percolation Model

Percolation model 是由數學家 J. M. Hammersley 在 1957 年所建立的。以下我們將藉由介紹幾個相關概念來幫助我們理解 Percolation model。

如圖 2-10(a)這是一個二維的正方晶格，然後每個小方格 (site) 被隨機填入黑點，填入的機率為 p ，相反的沒被佔據的機率為 $1-p$ ，而其中某些黑點會與其相鄰最近的黑點形成一個團 (cluster)，此為位置展透模型 (Site percolation model)。另一種模型為鍵展透模型 (Bond percolation model)，如圖 2-10(b)，交叉處視為晶格點，粗體線代表接通的鍵，每一連接最鄰近點的鍵有 p 的機率被接通，有 $1-p$ 的機率不被接通。凡是被接通鍵接在一起的點就是在同一團 (cluster)。若此團 (cluster) 由晶格一邊伸展至另一邊我們便稱之為展透團，其他的團就叫非展透團。而當 $p > p_c$ 時，便會有展透團的產生。

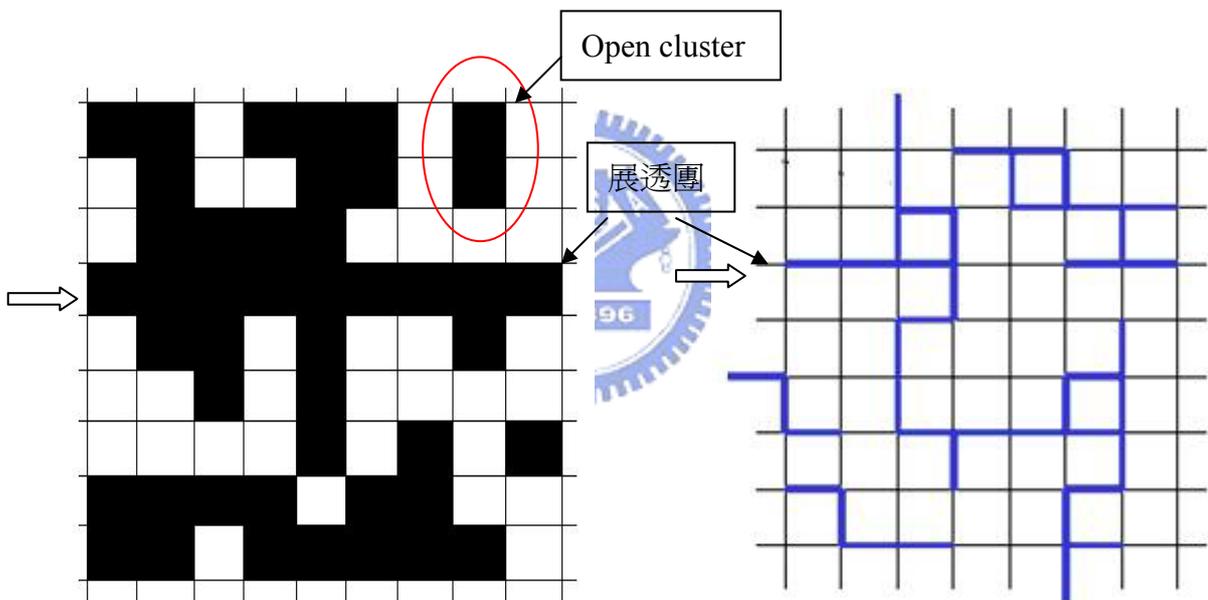


圖 2-10(a) Site percolation model

圖 2-10(b) Bond percolation model

2-2-3 The Critical Phenomenon

當 percolation 發生時，我們可以定義出臨界機率為 p_c ，同時這也意謂此模型和許多用來描述相變的模型一樣，具有共通的特性。對臨界點附近的描述，可以給出一些普適參數 (universal parameter)，人們稱之為臨界指數，並只和空間維度有關。以下將介紹各種空間晶格的臨界機率 p_c ，以及一些臨界行為。

表 2-1 列出了各種空間晶格的臨界機率，我們不難發現到 $p_c^{site} > p_c^{bond}$ ，且隨著維度的得增加 p_c 的值越來越小，因此我們可以得出一個定性上的概念：每個晶格點延伸出去的路徑越多越容易發生 percolation，因此二維的 p_c 大於三維的 p_c ，此外在同一維度下，堆積越密的越容易發生 percolation，因此在三維系統中，由於 FCC 晶格為最密堆積，則其 p_c 便是三維尺度下的最小值。

表 2-1 空間晶格的臨界機率。[16]

維度(d)	晶格結構	p_c^{bond}	p_c^{site}
1	Chain	1	1
2	Honeycomb	0.6527	0.6528
2	Square	0.5	0.593
2	Triangular	0.3473	0.5
3	Simple cubic	0.2488	0.3116
3	BCC	0.1803	0.246
3	FCC	0.119	0.198

接下來將針對 percolation 在臨界點附近所發生的臨界行為加以介紹。對一維系統而言，具有 n 個晶格點，假設晶格點間的聯接機率為 p ，則其發生 percolation 的機率為 p^n ，若 $n \rightarrow \infty$ ，則發生 percolation 的條件便是 $p = 1$ 。而對於更高的維度其情形就不是如此簡單，因此引進幾個概念來幫助我們了解 percolation 的臨界行為。

(1) $C(x)$ ：the open cluster at x 。如圖 2-10 所示。

(2) $|C(x)|$ ： $C(x)$ 所包含的晶格點數。當 $|C(x)| = \infty$ 時，便是發生了 percolation 現象，此

團便稱為展透團。

(3) $\theta(p)$: percolation probability, 也就是 percolation 發生的機率, 此機率等同於發生

$|C(x)| = \infty$ 的機率, 因此 $\theta(p) = P_p(|C| = \infty)$, 並在 $p > p_c$ 會有以下的特性。

$$\theta(p) \begin{cases} = 0 & \text{if } p < p_c \\ > 0 & \text{if } p > p_c \end{cases} \quad (2.30)$$

$$\theta(p) \propto (p - p_c)^{-\beta} \quad \text{for } p > p_c \quad (2.31)$$

(4) $\sigma(p)$: conductivity。 $\sigma(p) \propto (p - p_c)^t$ 。

其中 β 及 t 皆為臨界指數, 至於其經由數值方法所得到數值將列於表 2-2 之中。而由此我們可以知道, 對於 percolation 行為的研究, 著重於臨界指數與臨界點的探討, 且許多行為的臨界指數不盡相同, 但臨界點卻是一致的。如圖 2-11 所示, 四種不同的 percolation 行為, 其臨界點皆為 p_c 。



表 2-2 percolation 的臨界指數。[16]

d	β	t
1	0	-
2	0.14	1.3
3	0.41	2.0

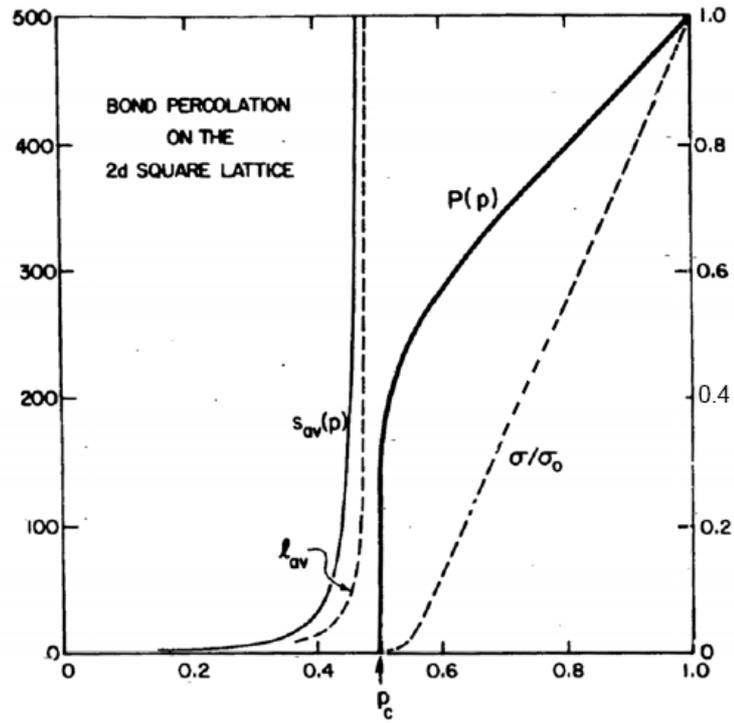


圖 2-11 二維 square lattice 的臨界指數與行為的函數圖。[17]



三、 實驗方法與原理

本章內容可分成四部份，第一部份是介紹樣品的製作方式以及為何選擇此系列的樣品，第二部份將介紹熱電效應的量測系統與設計概念，第三部份是低溫量測系統的簡介，而第四部份則是介紹本實驗之相關細節。

3-1 樣品的選擇與製作

本實驗測量了一系列的 $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的複合物，其中 $0 \leq p \leq 1$ 。以下將說明為何選用此系列的樣品以及樣品的製作方法。

3-1-1 金屬-半導體複合物

一直以來，我們對於金屬-絕緣體和金屬-半導體的複合材料之電子傳輸性質有很大的興趣。其中 $Ag-YBa_2Cu_3O_7$ 以及 $Au-YBa_2Cu_3O_7$ 的複合材料已經被許多團隊拿來研究其物理性質，並用來驗證這些材料的展透行為 [18,19,20]。而眾所皆知， $PrBa_2Cu_3O_7$ (以 Pr 取代 Y，皆為稀土族元素且化學性質相似)具有絕緣體或半導體的特性，雖然有研究發現 $PrBa_2Cu_3O_7$ 的單晶具有超導性質但仍具有爭議 [21]。因此我們可用 $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 此一系列不同體積比例的樣品來研究金屬-半導體的展透行為。這一系列的樣品在 1991 年時曾被林志忠老師用來研究其電阻率的展透行為，而在今日我們將重新利用此樣品來研究複合物的熱電效應是否也具有展透行為，並檢視其和電阻率的展透行為間的關聯性。而文獻上很少看到對於熱電效應的展透行為之研究，這也是本實驗的研究動機之一。

3-1-2 樣品的製備

首先將 Pr_6O_{11} 、 $BaCO_3$ 及 CuO 以一定的莫耳比例混合並加以研磨，然後將其放入高溫爐內通空氣加熱燒結 (900 °C, 16 小時) 然後將複合物磨碎，再一次放入高溫爐通空氣加熱燒結 (900 °C, 16 小時)，並在 550 °C 停留六小時，確保樣品有足夠的氧。(以上的製程是標準的固態化學方法可以在許多文獻上找到 [22])。再將冷卻後的 $PrBa_2Cu_3O_7$

粉末與 Au 的粉末以不同體積比例混合，其中 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和 Au 的密度分別是 6.7 和 19.3 g/cm^3 。將這些材料在保持氧氣流通的情況下加熱到 900°C 維持 12 小時，隨後在 450°C 持續通氧的情況下，退火 12 小時。取出後再一次研磨，然後反覆重複上述步驟數次，以期能混合均勻。最後將其製成直徑約 1 cm，厚度約 1-2 mm 的大小，再切成適合測量的形狀 (2 mm × 2 mm × 8 mm)，這批樣品是由林志忠老師在 1990 所製造的。

3-2 熱電效應的量測系統與設計概念

本節將介紹兩套量測熱電效應的系統，其中一套是使用電阻式溫度計來測量樣品兩端的溫度變化，而另一套則是使用熱電偶溫度計來測量樣品兩端的溫差。這兩套系統的主要差別在於第一套系統的重點是如何使樣品與溫度計間有良好的熱接觸，而第二套系統的重點主要是在熱電偶本身使用上的技術問題。

3-2-1 電阻式溫度計之熱電效應量測系統



1. 設計概念

由前章所敘述的熱電效應理論可知 $S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$ ，因此只需在樣品具有溫度梯度時，測量樣品兩端的電位差 ΔV 及溫差 ΔT ，既可得到樣品的 Seebeck 係數，話雖如此，但要架設一套合適的量測系統在設計上仍須有諸多考量：

- (1) 既然要量測溫差，那麼如何在樣品兩端產生一穩定的溫度梯度便是一大重點，而且還要確保熱端的熱不會經由其他途徑而流至冷端。
- (2) 要如何準確量到樣品兩端的溫度，這是做低溫實驗所必須注意的，因此必須考慮樣品和溫度計之間使否有良好的熱接觸，並且還要確定溫度計所量到的溫度是否正確。
- (3) 另外所量到的 Seebeck 係數也包含接線的 Seebeck 係數，因此必須選擇合適的樣品接線。而本實驗則選用了鉛線當接線，其好處是，一方面鉛線本身的 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。鉛線的 S - T 的關係如圖 3-1 所示。

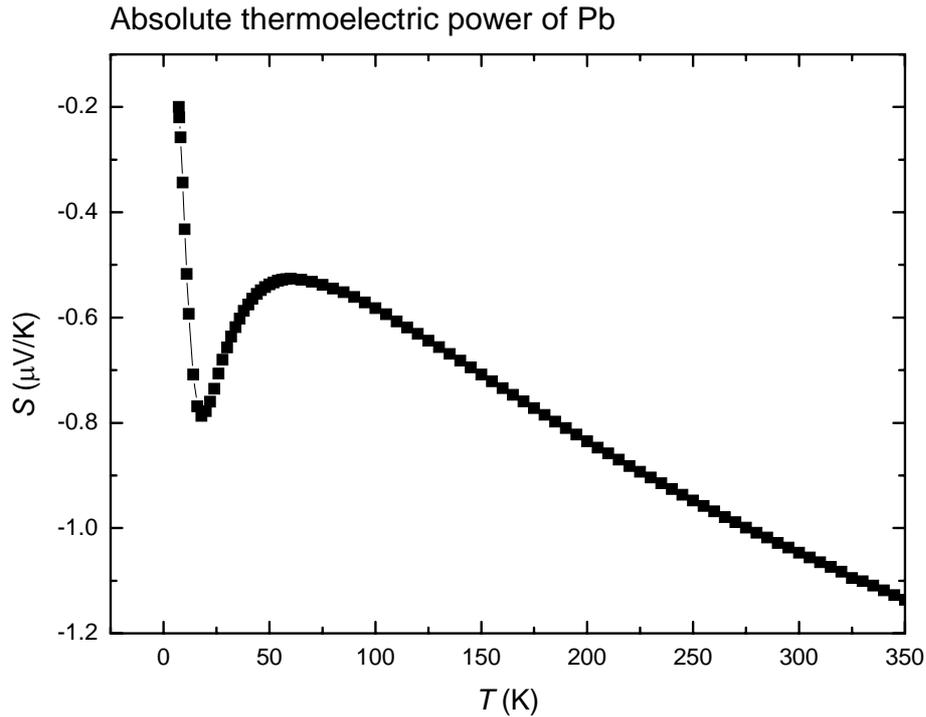


圖 3-1 本實驗所採用的鉛線之 Seebeck 係數-溫度的數據，這份數據精確到 $0.01 \mu\text{V/K}$ ，溫度範圍是 $0\sim 350 \text{ K}$ ，鉛線在 $T=7.18 \text{ K}$ 時變成超導 (Data taken from B. B. Roberts, *Phils. Mag.* **86**, 91 (1997))。

而在數據量測方面，必須使用高解析度的電壓計(因為 ΔV 通常只有 μV 的等級或者更低)，以及適當的溫度計來量測樣品兩端的電壓及兩端溫度，並希望從加熱前後樣品兩端電壓與溫差的變化，來獲得樣品的 Seebeck 係數。然後考慮接線的 Seebeck 係數及冷端溫度的變化，加以修正，便可得到樣品真正的 Seebeck 係數。

可由圖 3-2 得知樣品加熱後兩端電壓的變化及熱端溫度變化 ΔT_h ，且因為在加熱的過程中，不僅熱端溫度會上升，冷端溫度也會因熱傳導的關係而有稍微的上升，因此實際的 ΔT 必須扣掉冷端所上升的溫度， $\Delta T = \Delta T_h - \Delta T_c$ ，其中 T_c 為冷端量到的溫度。最後得出 $S_{total} = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$ ，($S_{total} = S_{sample} - S_{lead}$ ，可由下一節(3.10)得知)。此外我們將環境溫度視為初始溫度加上 $\Delta T/2$ 。

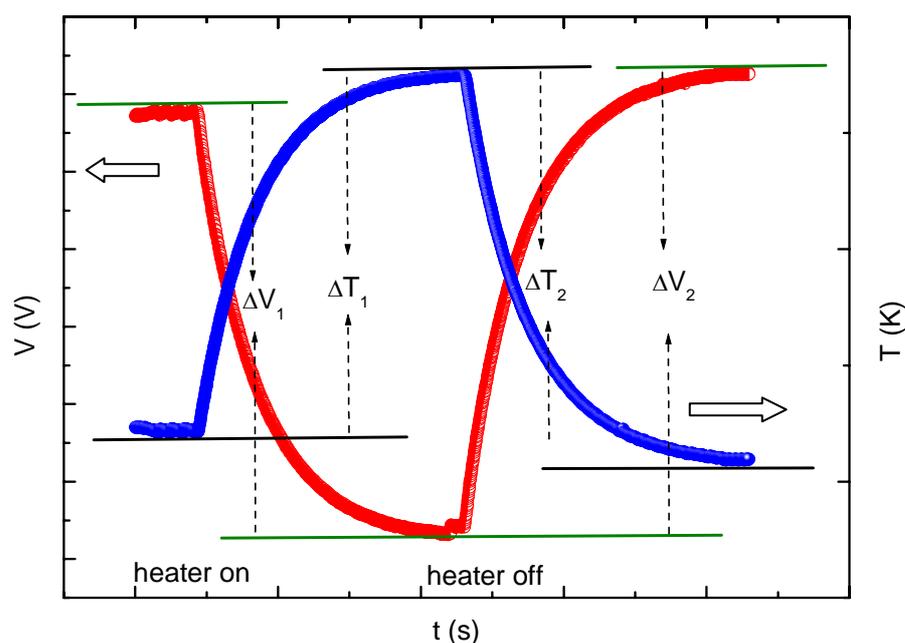


圖 3-2 加熱前後樣品兩端電壓與熱端溫度的變化圖。其中 ΔV_1 及 ΔT_1 代表加熱過程的變化， ΔV_2 及 ΔT_2 代表降溫過程的變化。

2. 樣品座的設計

當決定好樣品之後，我們必須設計合適的樣品座來幫助測量。首先，樣品座本身的材質幾乎都是使用無氧銅 (Oxygen-free copper, OFC) 所製成的，而無氧銅也就是所謂的純銅，純度至少在 7N 以上，因此無氧銅的特性就是熱傳導率高，導熱良好，這樣可使樣品與溫度計能更快達到熱平衡，而且也可使溫度計與樣品間不易有溫度梯度產生。

另外根據上述之設計概念，測量 Seebeck 係數必需在樣品的一端提供一個穩定熱量 (高溫熱庫)，而另一端需儘量維持在一恆定的溫度 (低溫熱庫)，使樣品的兩端形成一個穩定的溫度梯度，此外還須考慮樣品規格以及測量空間的大小，所以對樣品座的形式及尺寸大小便有所講究。本樣品座是委託『財團法人國家實驗研究院儀器科技研究中心』所製造的。

而當樣品座主體完成後，接下來便是將其與各項零件組裝起來。如圖 3-3(a)及圖 3-3(b)所示。樣品座的熱端處(以下將之稱為熱端基座)，會黏上一個 SMD (Surface Mount Device) 電阻來當 heater，其大小約為 1 K Ω ，藉由外加電流而提供熱量，此電阻不能太

小，因為電阻太小時，熱量基本上都會加在訊號線(室溫電阻值約為 30-50 Ω)上。另外熱端基座底部會利用一片厚度適中的 Teflon 板來隔絕 heater 與無氧銅樣品座主體接觸，如此可使 heater 所產生的熱量不會由熱端底部經由樣品座主體傳導至冷端，且不易使整個樣品座主體的溫度上升，然後在熱端基座處放置 Carbon-Glass 溫度計來量測熱端溫度，此溫度計是屬於電阻式溫度計的一種，是由石墨 (graphite) 薄膜所作成的電阻式溫度計，使用銀膠黏著於熱端基座上。

而冷端基座是與樣品座主體是一體成型的，並且使用 Cernox 溫度計(另一款薄膜電阻式溫度計)來量測溫度，目的是用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。

另外在樣品座上黏上 16 個針腳，並用康銅線(含銅 55%的銅鎳合金)與外界訊號線連接，使用康銅線的目的是因為其熱傳導比銅線差，不會使外界的熱量藉由導線傳遞到樣品座上，此有助於整個系統的降溫。而在放置樣品的方面，為了使樣品和溫度計之間有良好的熱接觸，因此利用銀膠將樣品黏放於樣品座上，此項動作非常重要，因為準確量測樣品兩端溫度的變化，對於熱電效應的量測是很重要的。



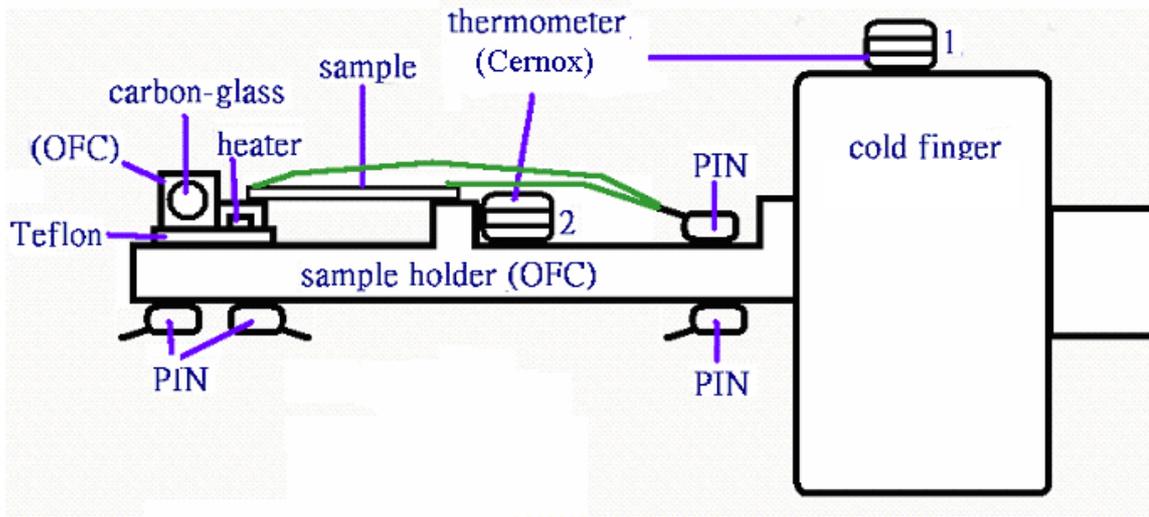


圖 3-3(a) 樣品座側面及 cold finger 示意圖

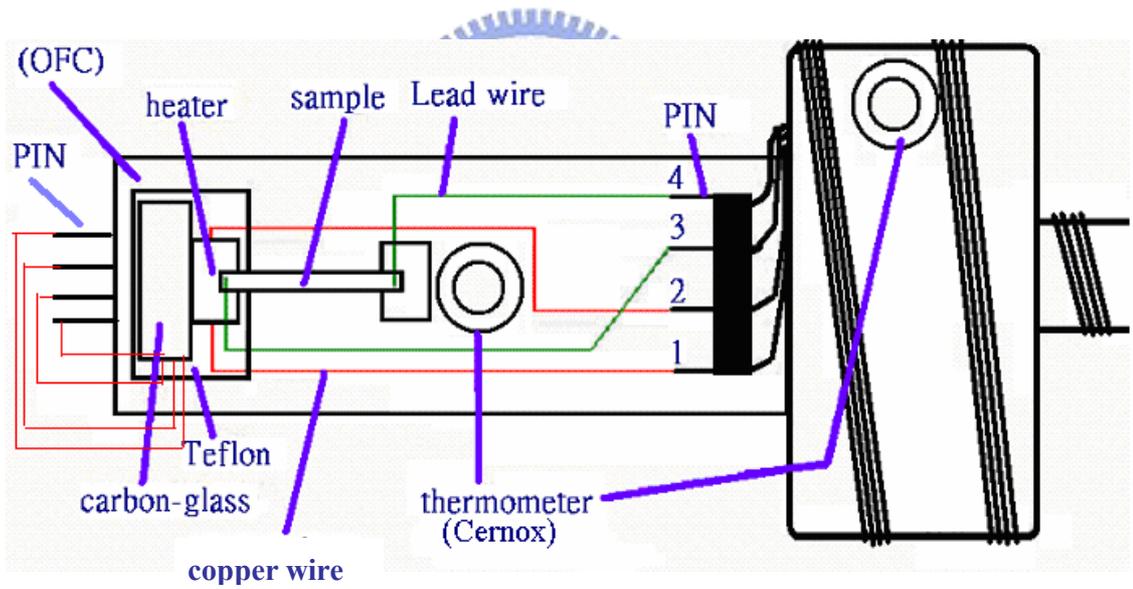


圖 3-3(b) 樣品座正面及 cold finger 示意圖

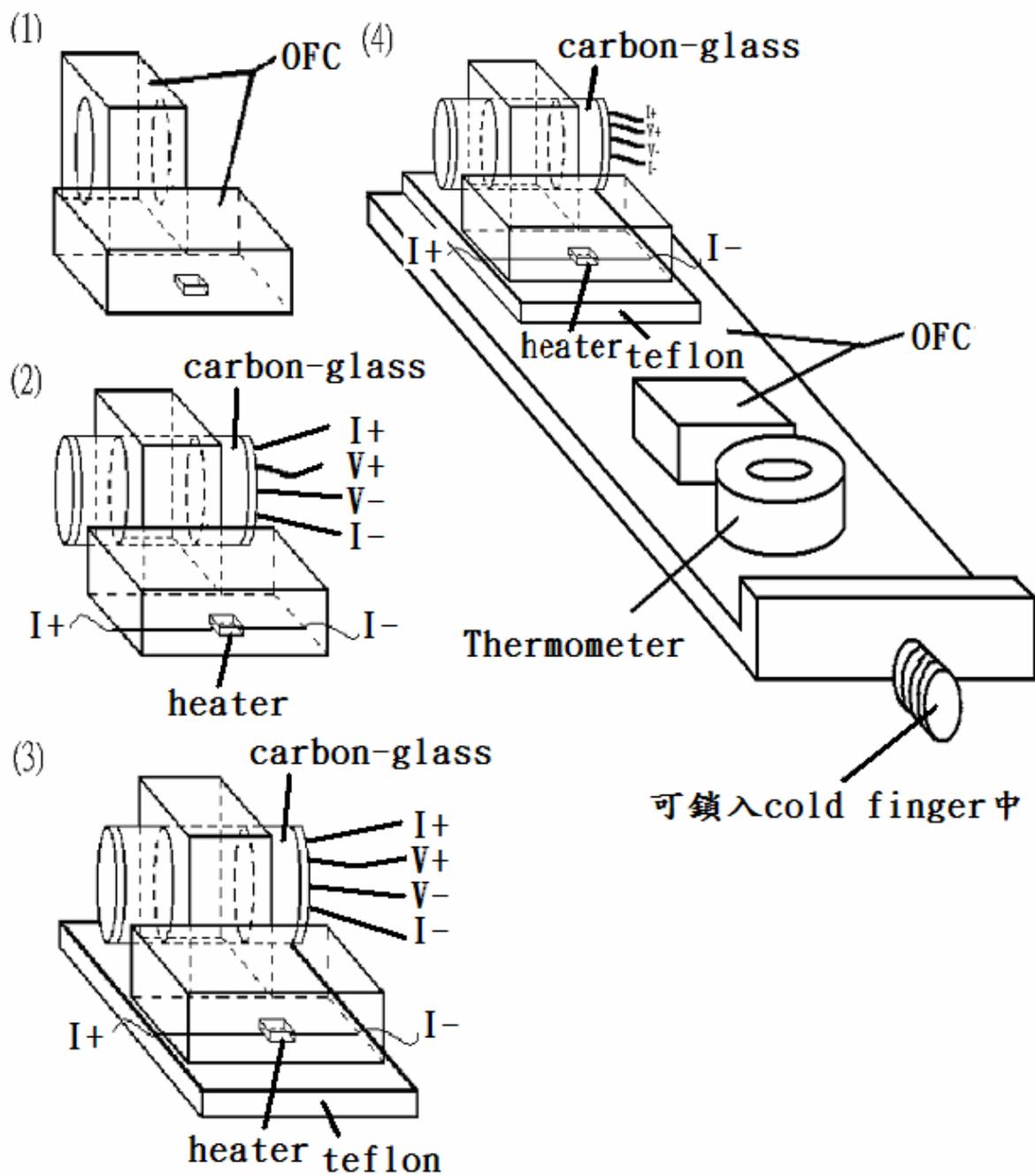


圖 3-3(c) 樣品座製作過程示意圖

3-2-2 熱電偶式溫度計之熱電效應量測系統

為了更加準確的量測到樣品的兩端溫差，除了延續之前所設計的樣品座外，我們改用熱電偶溫度計來量測溫差，並以此套系統來測樣品的 Seebeck 係數。此套系統的設計將面臨以下幾個問題：

- (1) 必須根據實驗的需求，選用適當溫度區間的熱電偶，但是僅這樣是不夠的，還必需有相對應的電壓與溫度的換算表。
- (2) 在熱電偶的使用上，要消除因參考點溫度的變化所造成的影響。
- (3) 如何以所量取的電壓及溫度求出樣品的 Seebeck 係數。

1. 熱電偶的使用方法

首先，我們必須了解熱電偶的工作原理，如圖 3-4 所示，利用前面所知的理論可以得到：


$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} (S_a(T) - S_b(T)) dT = \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT \quad (3.1)$$

因此當 T_1 被定為參考點時(通常定為 0)，我們便可以得到 ΔV 與 T_2 關係，其中 T_2 為所欲量測的溫度，因此便可藉由量測到的電壓來推算出接點溫度。但是本量測系統無法給定參考點溫度，因為參考點的溫度必須恆定，對於量測大範圍的溫度區間 300 K-5 K，很難給定恰當的參考點溫度，再者，對於 Seebeck 係數的測量，較著重於冷熱端得溫差，並非一定要得到冷熱端的真實溫度，所以我們必須再更進一步的去尋找新的關係。

假設我們先定 T_1 為參考點溫度，分別去量測接點位於 T_2 及 T_3 時的電壓，如(3.1)所示。

$$\Delta V_2 = \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT \quad \Delta V_3 = \int_{T_1}^{T_3} S_{ab}(T) dT \quad (3.2), (3.3)$$

兩式相減

$$\Delta V_2 - \Delta V_3 = \int_{T_3}^{T_2} S_{ab}(T) dT \quad (3.4)$$

若當 $T_2 \approx T_3$ 時，則 S_{ab} 在此溫度區間內可視為定值，因此可推得

$$\frac{\Delta V_2 - \Delta V_3}{T_2 - T_3} = S_{ab} \Rightarrow \frac{dV}{dT} = S_{ab}(T) \quad (3.5)$$

由(3.5)可知 S_{ab} 的值和參考點溫度無關。

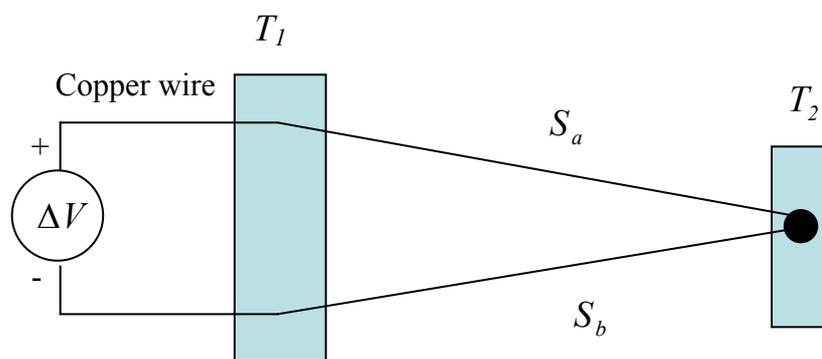


圖 3-4 熱電偶的簡單示意圖

以下便以 E-type (Chromel / Constantan) 的熱電偶溫度計為例，來加以說明。圖 3-5(a) 為其電壓 V 對溫度 T 的關係圖，然後把電壓對溫度做一次微分，可得圖 3-5(b)，此關係圖與參考點溫度無關，只和接點溫度有關。此關係圖便是 $S_{ab}(T)$ 的函數圖形，為本套系統的重點所在。

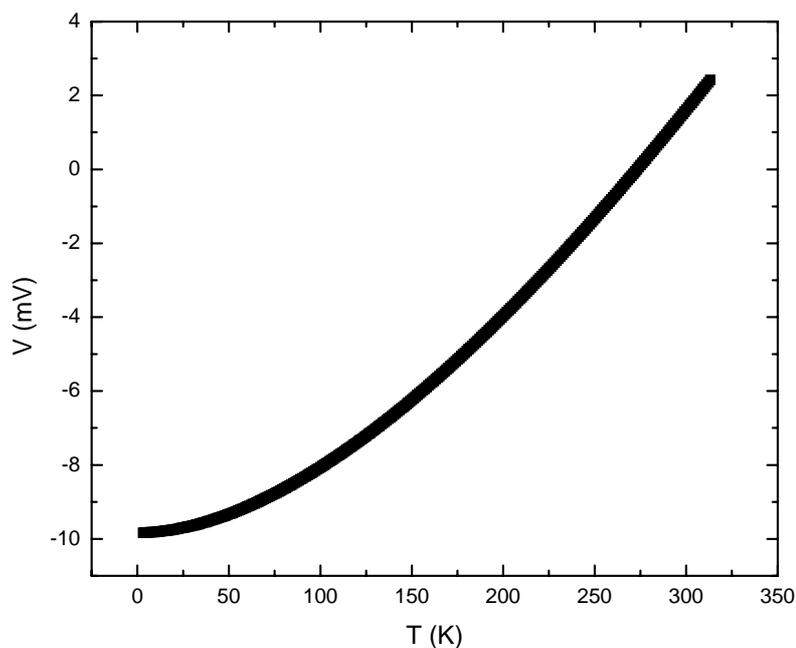


圖 3-5(a) 電壓(mV)對溫度(K)的關係圖；參考點為 0

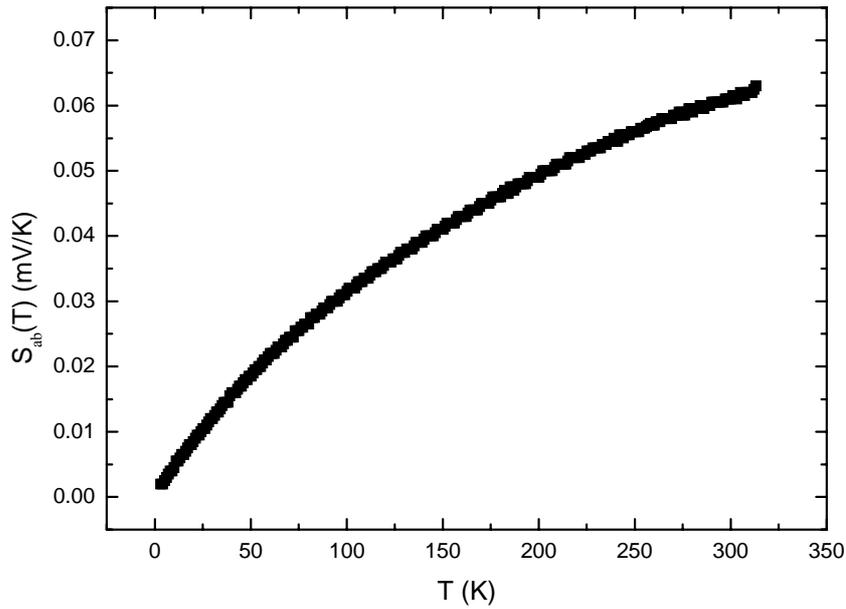


圖 3-5(b) S_{ab} 對溫度(T)的關係圖

2. 數據的量測與如何換算出樣品的 Seebeck 係數

由圖 3-5(b)我們可得到 $S_{ab}(T)$ 與溫度的關係式，接下來我們必須利用此關係式以及所量測到的所有電壓(包含兩組熱電偶電壓及樣品兩端電壓)，來求得樣品的 Seebeck 係數。

接線如圖 3-6 所示，我們分別在樣品兩端各接上一組熱電偶，並量測到電壓 V_{12} 及 V_{34} ，並且接上 Pb 線，來量測樣品兩端電壓 ΔV 。

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_{12} &= V_1 - V_2 = (V_1 - V_{cold}) + (V_{cold} - V_2) \\ &= -S_a(T_1 - T_{cold}) - S_b(T_{cold} - T_1) \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_{cold} - T_1 = \frac{\Delta V_{12}}{S_a - S_b} \quad (3.6)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_{34} &= V_3 - V_4 = (V_3 - V_{hot}) + (V_{hot} - V_4) \\ &= -S_a(T_1 - T_{hot}) - S_b(T_{hot} - T_1) \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_{hot} - T_1 = \frac{\Delta V_{34}}{S_a - S_b} \quad (3.7)$$

$$S_{thermocouple} = S_a - S_b = S_{ab} \quad (3.8)$$

$$\Delta T = T_{hot} - T_{cold} = \frac{\Delta V_{34} - \Delta V_{12}}{S_a - S_b} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{Pb2} - V_{Pb1} = (V_{cold} - V_{Pb1}) + (V_{hot} - V_{cold}) + (V_{Pb2} - V_{hot}) \\ &= -S_{Pb}(T_{cold} - T_{Pb}) - S_{sample}(T_{hot} - T_{cold}) - S_{Pb}(T_{Pb} - T_{hot}) \\ &= (S_{Pb} - S_{sample})\Delta T \end{aligned} \quad (3.10)$$

由(3.6)至(3.10)我們可推得

$$S_{sample} = S_{Pb} - \frac{\Delta V \times S_{ab}}{\Delta V_{34} - \Delta V_{12}} \quad (3.11)$$

由(3.11)之結果，已知 S_{Pb} 及 S_{ab} ，然後根據所量測的電壓 ΔV_{12} 、 ΔV_{34} 及 ΔV 作 ΔV vs. $(\Delta V_{34} - \Delta V_{12})$ 的圖並求其斜率，如圖 3-7 所示。並根據此斜率來求出樣品實際的 Seebeck 係數。

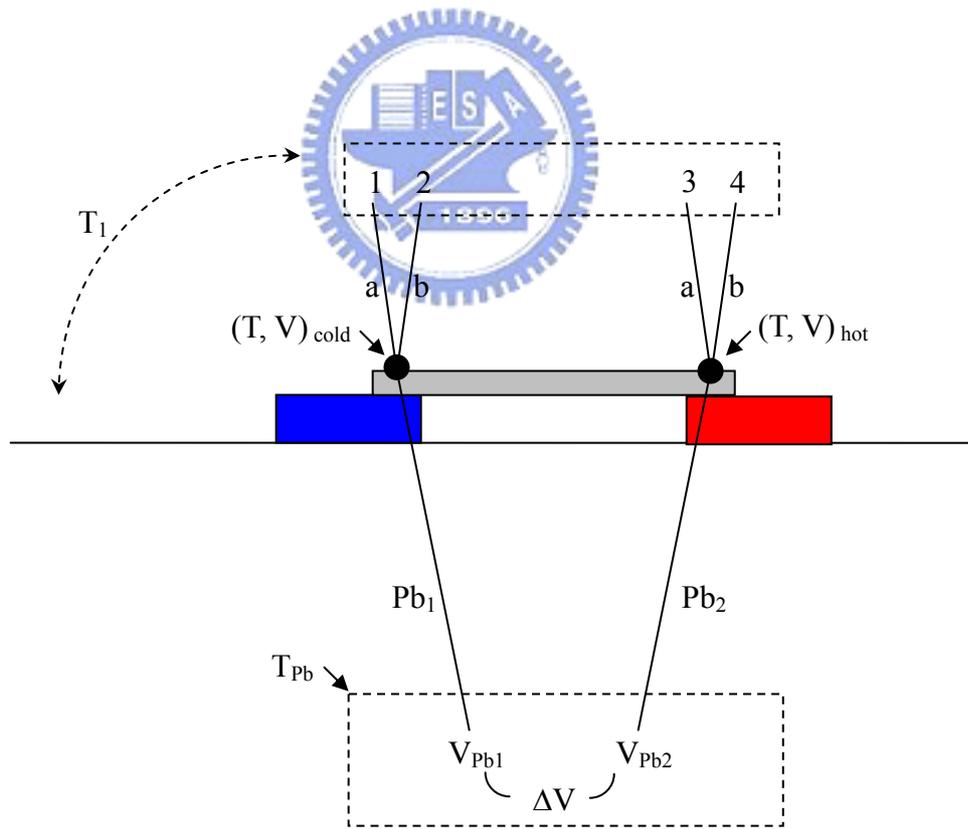


圖 3-6 樣品接線示意圖

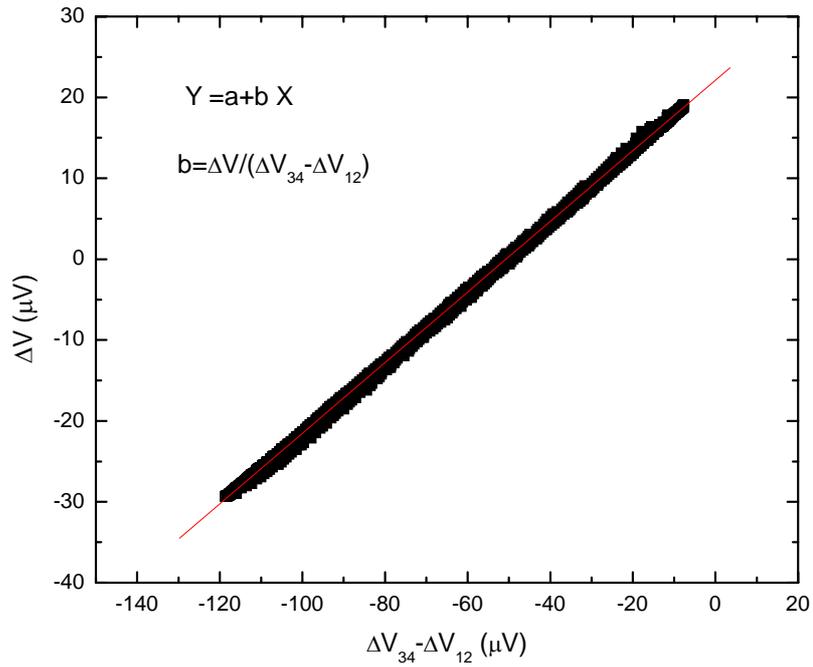


圖 3-7 ΔV vs. $(\Delta V_{34} - \Delta V_{12})$ 圖

以下我們將分別展示使用上述兩套熱電效應量測系統，來測量 Ni、Pd 及 Co 所量的到 thermopower，並與文獻之值作比較。

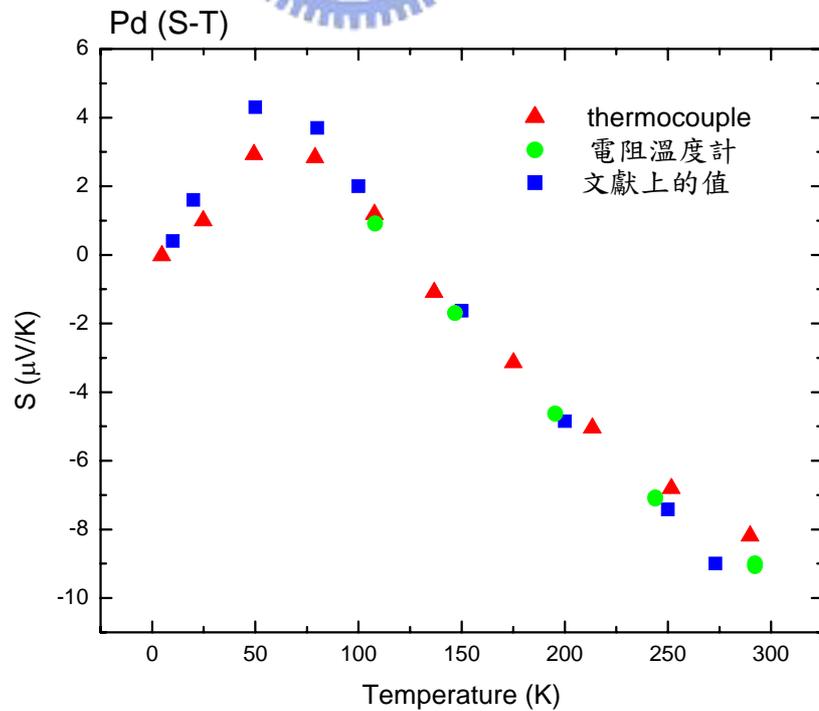


圖 3-8(a) Pd 的 $S-T$ 圖。[23]

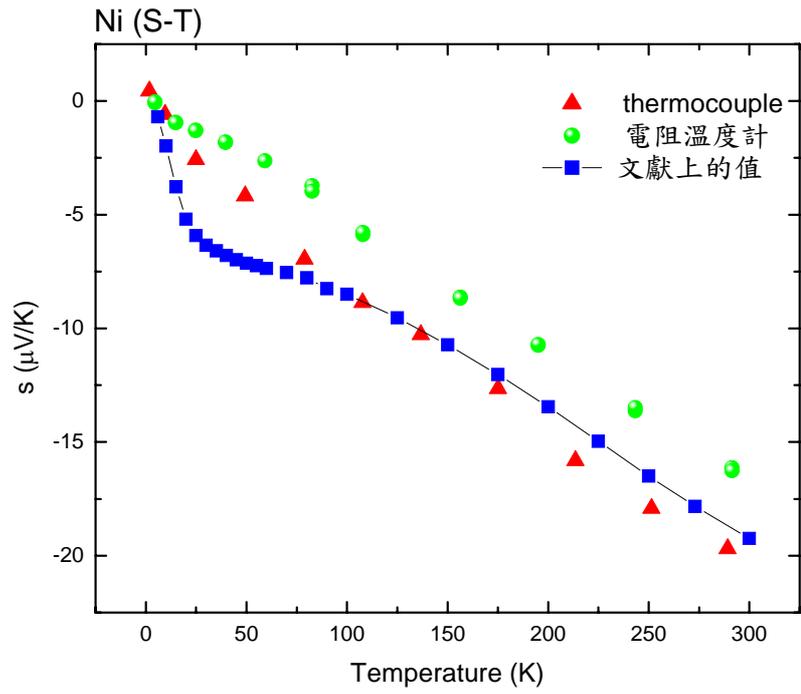


圖 3-8(b) Ni 的 S - T 圖。[24]

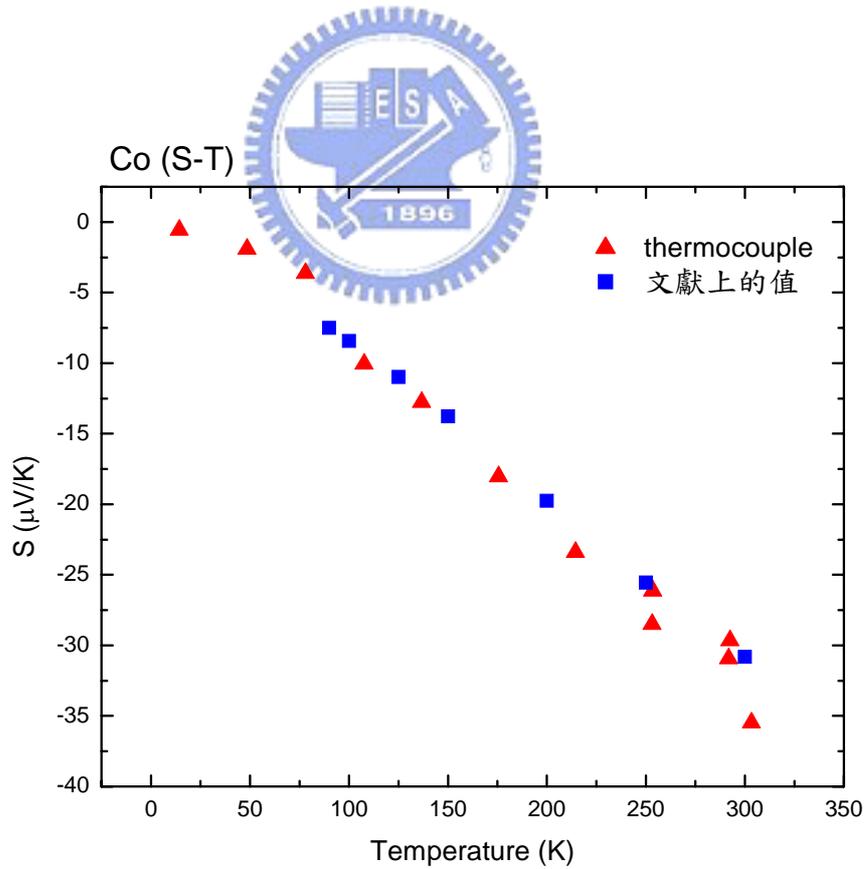


圖 3-8(c) Co 的 S - T 圖。[25]

3-3 低溫小訊號量測

本節將介紹與實驗相關的低溫技術包含了如何降溫、量溫及控溫等部分，並且還針對當測量小訊號時所必須考慮的事相加以說明。

3-3-1 ^4He 低溫系統(^4He cryostat)

本實驗所使用的 ^4He 低溫系統(cryostat)，一般可降至 1.4 K，是由 CRYO INDUSTRIES 所製。

1. 降溫原理

1908 年，荷蘭物理學家 Kamerlingh Onnes 採用液體蒸發及氣體節流膨脹 (Joule-Thomson effect) 的方法，成功的將氮氣液化後，使低溫實驗往更低溫邁進。在低溫物理的實驗中，沸點比室溫低的低溫液體通常被用來當作降溫的冷源，系統藉由這些低溫液體的蒸發而達到降溫的目的。而本實驗室所使用的低溫液體為液態 ^4He 和液態 N_2 。以下將降溫過程(室溫到 1.5 K)分成三個階段來做說明。

(1) 300 K-77 K

利用液態 N_2 冷卻 insert(cryostat 的主體)，主要是藉由對流及傳導的方式來降溫。(必須先用液態 N_2 預冷，若直接插入液氮桶中，將耗費太多液態 ^4He)

(2) 77 K-4.2 K

利用液態 N_2 冷卻 insert，而其降溫的方式會因儀器的設計及操作方式不同而有所差異。(稍後將有實際的介紹)

(3) 4.2 K-1.5 K

利用減壓降溫的方式，來降低液態 ^4He 的沸點，進而達到降溫的目的。而所謂的減壓降溫就是：當液體加熱至某一定溫度，液體粒子得到足夠能量，可以克服外界壓力、液體表面張力及分子間作用力，表面與內部同時汽化的現象稱之為沸騰，而此時之溫度稱為沸點。而當蒸發速率=凝結速率時，其壓力稱為飽和蒸汽壓。因此我們利用幫浦抽取

液態 ^4He 使其表面壓力降低，沸點也相對降低，然後再藉由液態 ^4He 的蒸發帶走熱能而降溫，直到蒸發、凝結、幫浦抽氣及外界熱源達到平衡為止。我們可從圖 3-9 得知，當壓力持續降低時，沸點也一直降低，甚至液態 ^4He 還會在 2.2K 轉變為超流態(Superfluid)。

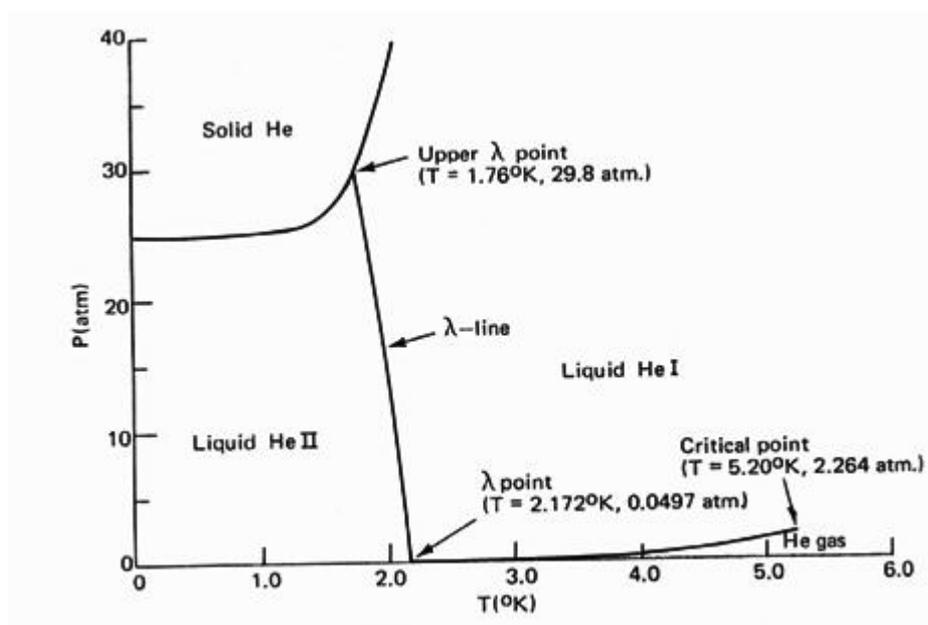


圖 3-9 ^4He 相圖

2. 降溫步驟

- (1) 在正式降溫之前必須確定圖 3-10(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 3-10(a) cryostat 的頂端 E 處(即 vent port，此處接通圖 3-10(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，然後再用幫浦抽管路並重複此次步驟數次，目的是為了防止管路中空氣(尤其是水氣)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)。
- (2) 在測量時，為了能夠維持穩定的溫度，因此置放樣品的空間區(sample tube)需以 COPPER VACUUM SHROUD 封真空，在 COPPER VACUUM SHROUD 與 cryostat 本體接合處(圖 3-10(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 5×10^{-3} torr 左右。雖然較低的真空度有助於降溫，但是由前面所述之概念，Seebeck 係數與熱流是有關的，若熱藉由其他途徑流至冷端對所

測量的 Seebeck 係數會有所影響，因此在高真空環境下則有助於降低此影響。(有論文〔26〕指出在真空中測量與在空氣中測量，其結果會相差約 1~2 %)；然而電阻的測量便不受此限制，我們可以放入少量的交換氣體 N_2 ，且若要使用 4He 來當交換氣體，則必須要有活性碳在低溫時來吸附 4He ，因為在高溫時外界的液態 4He 是冷源，而當溫度低至 4.2 K 以下時則變為熱源，因此必須排除交換氣體，所以 N_2 為不錯的選擇。

- (3) 作好前兩項準備工作後，便可將 insert 置入液氮桶中，降溫至約 90~100 K 左右並，利用 ITC 503 這一套溫控系統來精準的控溫。而在使用液氮降溫的過程中，仍然需在圖 3-10(a)上方的 E 處保持以氬氣來暢通管路，在此通常以灌滿氬氣的「無縫乳膠閥門氣球」代替氬氣鋼瓶，持續到將 insert 插入液氮桶中為止。
- (4) 當溫度降到 90 K 之後，因液氮的冷卻效率變差，便將 insert 由液氮桶更換至液氬桶中。但因為液氬溫度更低，使得較多的氣體冷凝在腔壁上，讓真空度變的更好，因此無法像在液氮桶中僅靠對流來降溫，必須藉由抽取較冷的氬氣氣體進入 cold finger 來幫助冷卻。此時關閉圖 3-10(a)的 E 處的閥門，並且移除灌氬氣的氣球，更換成連結機械幫浦，始開始經由圖 3-10(b)的 C、D 二個管路抽取氬氣。當氬氣經過 cold finger 時，將會冷卻連結在 cold finger 的樣品座及其上之樣品。
- (5) 當想要降到 5 K 以下，必須關掉連結圖 3-10(b)的 D 處的閥門，使可直接由圖 3-10(b)的 C 處抽到 cold finger 中。理由是，經由 D 處進來的氬氣，會順著管路先經過室溫再到 cold finger 由此來冷卻整個系統，冷卻效果較佳，但此路徑所得的氬氣溫度會較高，而經由 C 處抽進來的氬氣可直接進入 cold finger，因此所得的氬氣溫度會較低，但若一開始就只使用 C 抽，因為管徑小抽氣數率低，且溫度較高，抽進去的基本上是氬氣氣體而不是液態 4He ，因此冷卻效果不彰，但是若在較低溫時使用則會有液態 4He 流入，此時便會有產生減壓降溫的效果。
- (6) Shut down
 1. 關掉所有 heater 的 power。
 2. 慢慢地將液氮桶內的壓力降至大氣壓力。
 3. 慢慢地將 insert 筆直的抬高，直到拉出液氮桶。
 4. 然後讓整個系統自然的回溫到室溫，或用吹風機來幫助回溫，然後才能有後續

動作(如：取樣品)。

(7) 使用 cryostat 時應注意：

1. 真空對於降溫系統非常重要，一旦無法封真空，將無法穩定的控溫，這樣便無法有效且正確的量到樣品的物理特性，因此必須防止 COPPER VACUUM SHROUD 與 cryostat 本體接合處(圖 3-10(b)的 B 處)去刮到或撞到。
2. 應維持外部持續的供應氦氣進入 vent tube(圖 3-10(a) cryostat 的頂端 E 處)，直到 insert 冷卻且已被固定在 Dewar 中(即 insert 已放入氦氣桶中)。絕對不能在空氣還存在 flow region 中便開始冷卻 insert。
3. 應讓 vent port 的氦氣氣壓維持在 3~5 psig，不可使壓力過大。
4. 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。
5. 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。
6. 必須防止任何漏熱的情形發生，如樣品座碰到真空腔壁，以及量電壓的訊號線改用康銅線，這些都是為了確保系統能降到最低溫度。

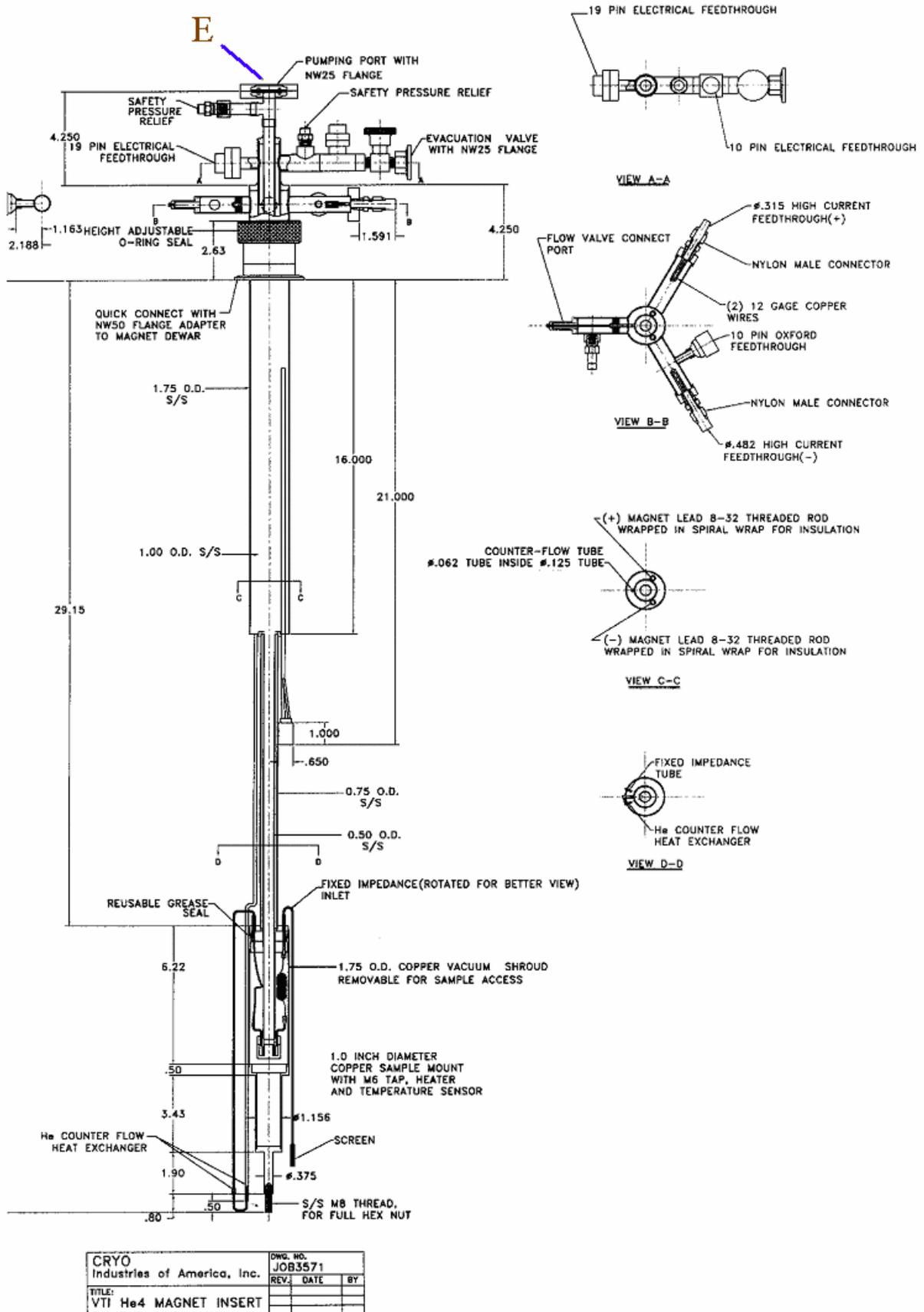


圖 3-10(a) ^4He 低溫系統(cryostat)結構示意圖

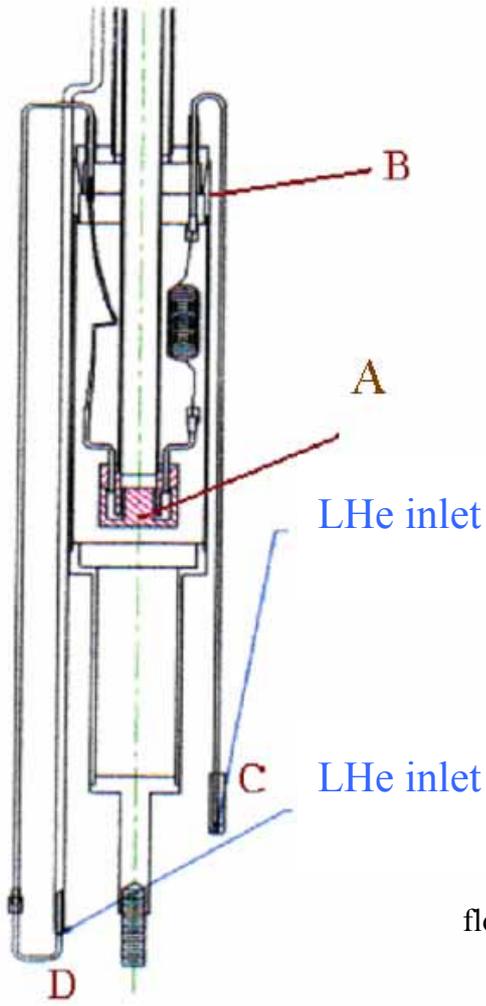


圖 3-10(b) ^4He 低溫系統的樣品區示意圖

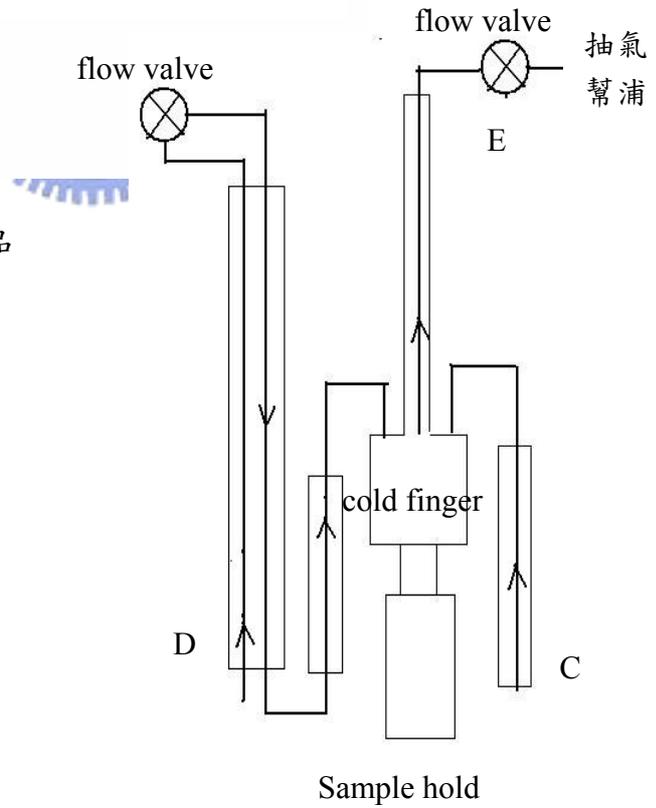


圖 3-10(c) ^4He 流線示意圖

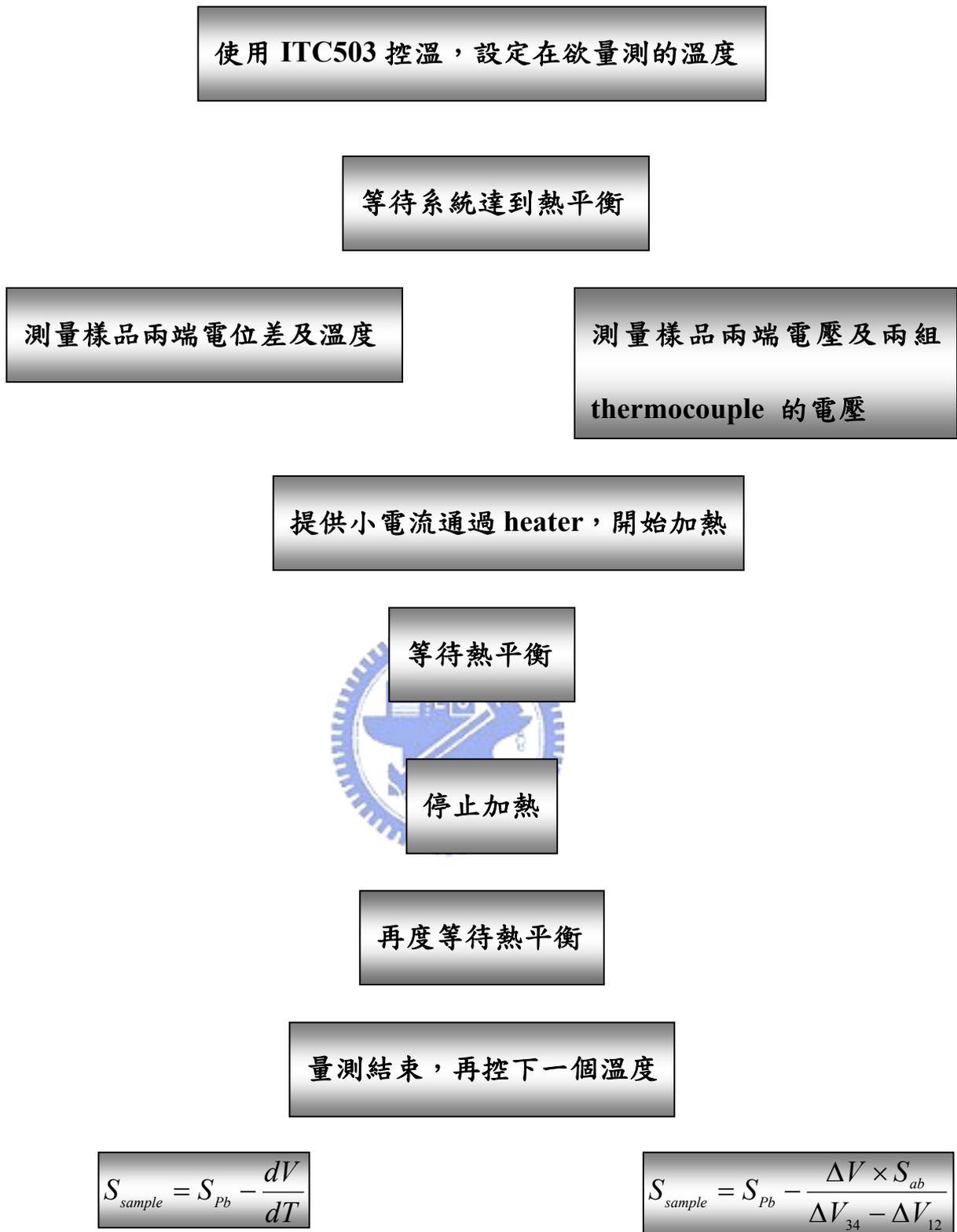


圖 3-11 測量 Seebeck 係數的步驟示意圖，左邊為電阻式溫度計之熱電效應量測系統的量測流程，右邊為熱電偶式溫度計之熱電效應量測系統的量測流程。

3-3-2 溫度測量與控溫系統

在低溫物理實驗中，低溫技術不僅僅只包含了冷卻技術，還包含了溫度測量與控溫技術。在本章節將針對本實驗所使用到的溫度計加以說明，而對於其他種類的溫度計在此並不多加贅述。此外還對控溫的部份作稍微的說明。

1. 量溫

因此為了保證溫度測量的準確可靠，需要進行精細的實驗準備工作。首先，必須根據實驗的要求及條件選擇適當的溫度計，而本實驗選用了 Cernox 和 Carbon-Glass 兩款溫度計(皆為電阻式溫度計，且電阻隨溫度下降而上升，表示適合做低溫溫度計)，其 R-T 圖分別為 3-12(a)及 3-12(c)，而靈敏度對溫關係圖分別為 3-13(a)及 3-13(b)。而由這些圖可以得知溫度計適合的量溫範圍，而可由兩個條件決定。第一：溫度計本身的電阻值不能太小或太大，約為 $1\ \Omega$ 至 $10^6\ \Omega$ 之間；第二：電阻對溫度的靈敏度 $\frac{dR}{dT}$ 要大，這樣溫度變化，就可以輕易的從電阻值的變化解析出來，其範圍大約介於 $10^{-3}\ \Omega/K$ 至 $10^6\ \Omega/K$ 。因此可以知道這兩款溫度計的測量範圍皆可從室溫到 1.4 K。

而且考慮一些實驗需求我們做了一些處理，我們為了改善溫度計和待測物間的熱接觸而使用銀膠來固定溫度計，另外，為了能得到穩定的溫度，溫度計的大小及反應時間也在我們考慮之中。適當大小的溫度計能使我們得到穩定且快速平衡的溫度。而決定好適當的溫度計後，接下來最重要的就是溫度計校正的工作。

Cernox 溫度計在買來時就已校正好了，因此我們利用它來校正剩下的另一顆 Carbon-Glass 溫度計，我們將兩顆溫度計放置在一起，然後每隔一段溫度便量取 Carbon-Glass 溫度計的電阻值，採控溫量法，也就是等溫度平衡後再去量取 Carbon-Glass 溫度計的電阻值及 Cernox 溫度計的溫度，來獲得從 300 K-1.4 K 的 R-T 關係圖，如圖 3-12(b)，再藉由公式 $\ln T = \sum_{n=0}^6 A_n (\ln R)^n$ 來分析數據 [27]，以求得 A_n ，至此我們便可由量測 Carbon-Glass 的電阻值來換算出溫度。表 3-1 將列出分析後所得各項參數，且為了分析的準確度，將其分成 300 K-100 K、100 K-30 K 及小於 30 K 的三種溫度區間。

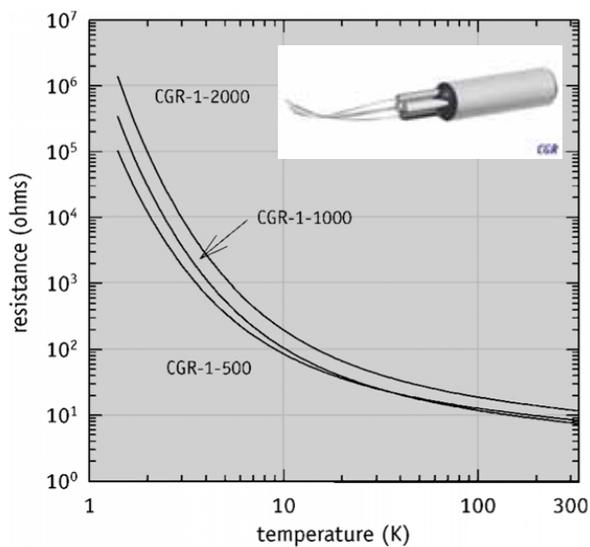


圖 3-12(a) Carbon-Glass 溫度計的電阻
隨溫度變化的關係圖

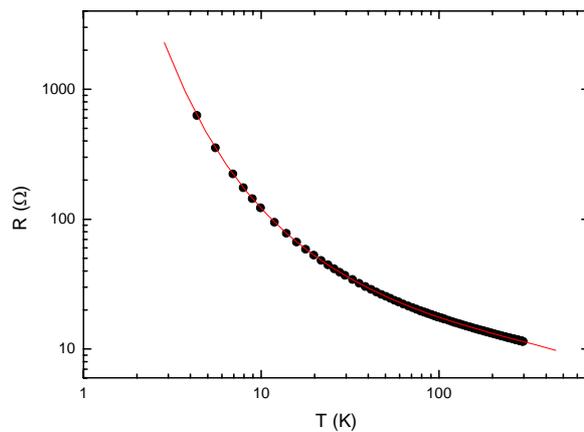


圖 3-12(b) Carbon-Glass 溫
度計校正圖

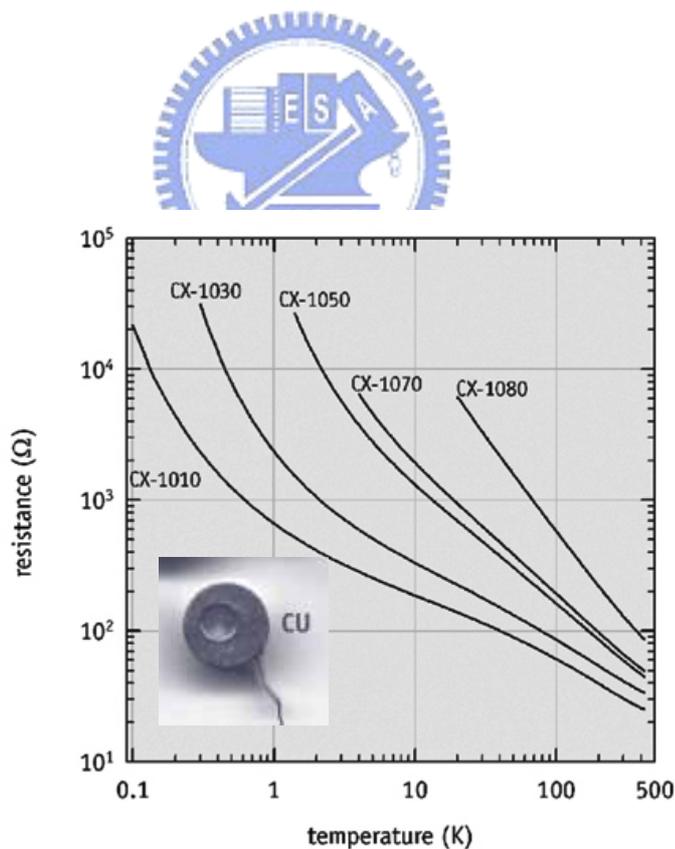


圖 3-12(c) Cernox 溫度計的電阻與溫度的關係圖，本實驗使用的 Cernox 溫度計，其編號為 CX-1050-CU-1.4L，當中 CX-1050 是其型號，而 CU 是指外包裝樣式(如左下角圖示)，而 1.4L 代表其適用範圍(1.4 K~300 K)。

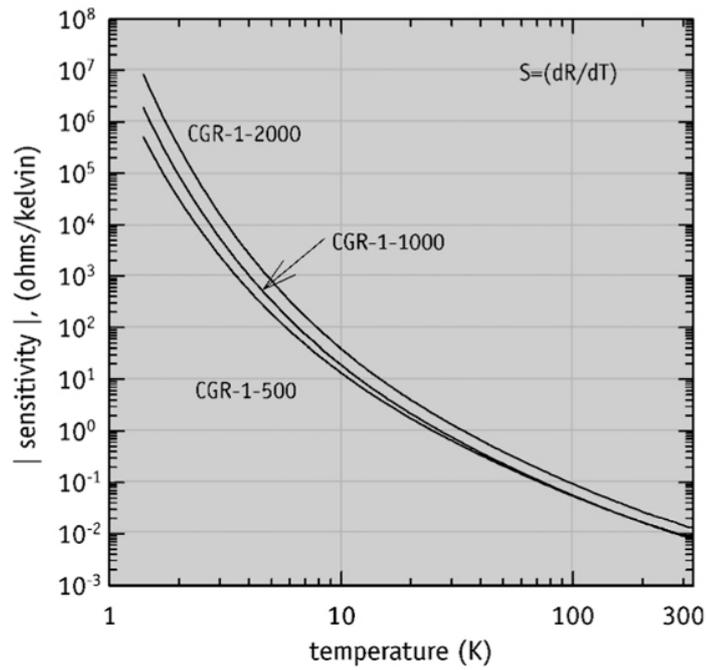


圖 3-13(a) Carbon-Glass 溫度計的靈敏度隨溫度變化的關係圖

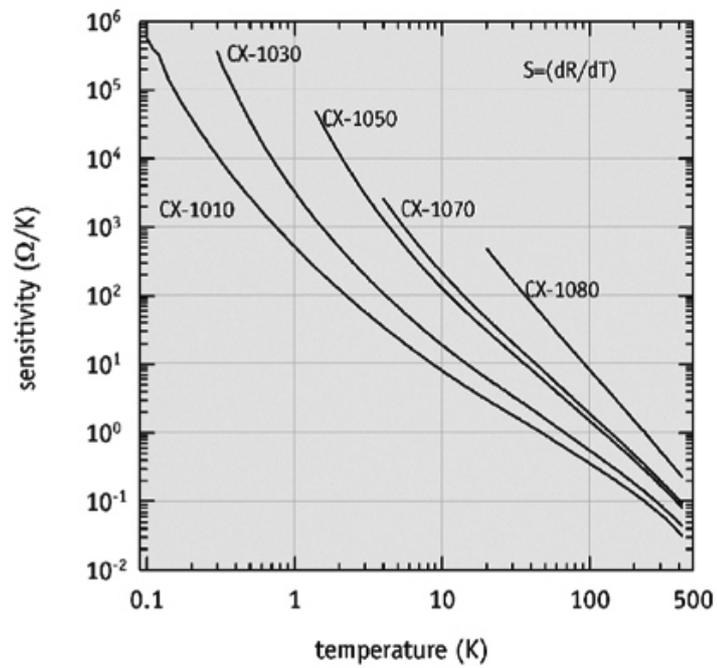


圖 3-13(b) Cernox 溫度計的靈敏度與隨溫度變化的關係圖

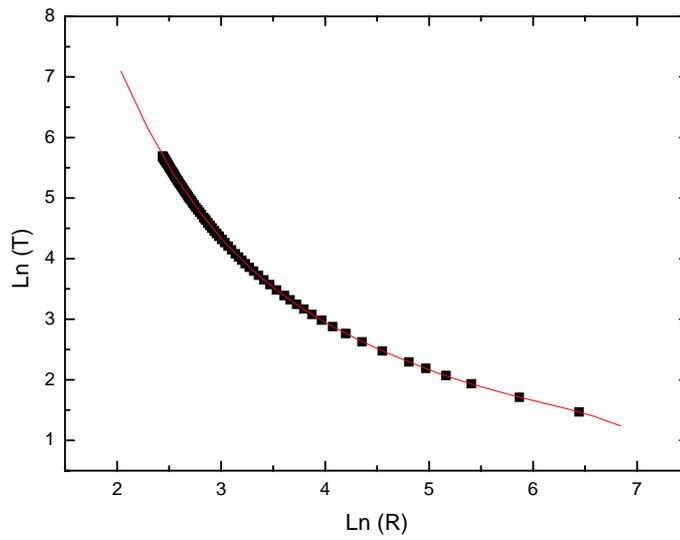


圖 3-14 Carbon-Glass 溫度計電阻值的 $\ln T$ 對 $\ln R$ 的關係圖

$$Y = \ln T \quad X = \ln R$$

$$Y = A + B1 * X + B2 * X^2 + B3 * X^3 + B4 * X^4 + B5 * X^5 + B6 * X^6$$

表 3-1 溫度校正後的各項參數

	A	B1	B2	B3
300 K - 100 K	-19619.65528	44354.50868	-41738.10441	20936.13497
100 K - 30 K	-1216.0777	2317.85969	-1820.66945	759.58486
30 K -	17.5566	-7.378	0.78689	0.23617

	B4	B5	B6
300 K - 100 K	-5904.60711	887.76124	-55.58997
100 K - 30 K	-177.82607	22.16417	-1.14941
30 K -	-0.07992	0.00891	-3.58238E-4

2. 控溫系統

本系統採用電加熱控溫方法，這是一種調節電加熱功率使之與漏熱相平衡，從而得到穩定的溫度。而本系統使用 ITC503 的溫控器來控溫，其控溫方法分為手控和自動控溫。手控的方式就是根據溫度偏離給定值得大小，利用人工的方式來決定提供多少熱，此種方法適用於比較容易達熱平衡的實驗，我們在 10 K 以下時便是利用此一方法，溫度比較不會出現震盪的情形。而自動控制是利用 PID 的溫控電路，當溫度計測量到的數值與給定值有所偏離時，其給出的偏差訊號將使電加熱器決定加熱功率的大小，然後一直循環下去，直到溫度達到設定值為止。在 300 K-10 K 都是利用此法控溫。至於要得到好的溫控性能，我們必需注意幾項問題：(1) 溫度計時間常數要短，與待測物熱接觸要好。(2) 加熱器熱容要小，與待測物熱接觸要好。

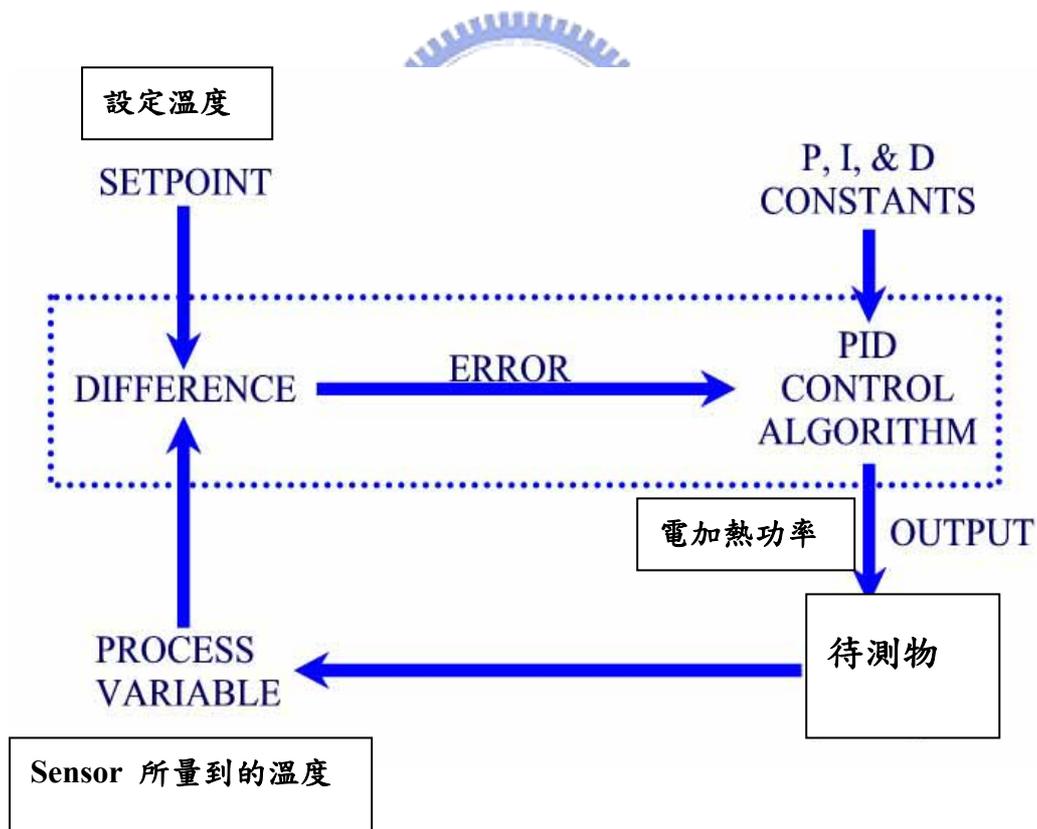


圖 3-15 PID 控制示意圖

3-3-3 小訊號量測 (Low Level Signal Measurements)

為了要測量小訊號的物理量變化，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。然而雜訊是無時不在的，所以雜訊是否變成干擾，就是我們所要去克服的。而要有效的消除雜訊的干擾，對雜訊的來源就必須有所了解，其來源可分為外界環境的干擾，如電磁波干擾、振動……等，及內部電路所產生的干擾，如電源的不穩、熱雜訊……等。另外還須考量這些雜訊的干擾對於我們所要量測的物理量是否有顯著的影響，而在本實驗中，所量測到樣品兩端電壓的變化以及 Carbon-glass 溫度計的電阻，此兩者的靈敏度必須達到 0.1 mV 及 $10^{-3} \Omega$ 的數量級。以下將說明實驗中所遇到的雜訊來源與消除的方法。

1. 小電壓量測 (Low Voltage Measurements)

(1) 電壓偏移 (Offset Voltage)

- 
- i. 熱電勢：應保持所有的接點在相同的溫度，使用同一種材質的接線，可減少熱電動式的產生。
 - ii. 無線電頻率干擾 (Radio frequency interference) 及 電磁干擾 (Electromagnetic interference)：可以藉由金屬屏蔽以及儀器接地來消除。

(2) 雜訊

- i. Johnson noise：在任何材料中，熱能會引起電荷粒子的運動，而這些電荷運動便會造成干擾。 $V = \sqrt{4kTRB}$ ，其中 V 為雜訊電壓， k 為波茲曼常數， B 為 noise bandwidth， R 為電阻值。
- ii. Magnetic Fields：如圖 3-16(a)磁場會造成電壓雜訊，可將量測所使用的接線用雙絞線連結，來排除如圖 3-16(b)。
- iii. 接地迴路(Ground loop)：如果儀器間的接地點不同，就會產生接地迴路，而使量測有誤差存在，如圖 3-17，而且不穩定的接地也同樣會造成影響。因此量測用的電子儀器必須單點接地，且皆外加 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。另外控制儀器的電腦皆先通過雜訊隔離器讀取訊號 (Isolator 488)或控制儀器，以避免電腦雜訊干擾電表讀數。

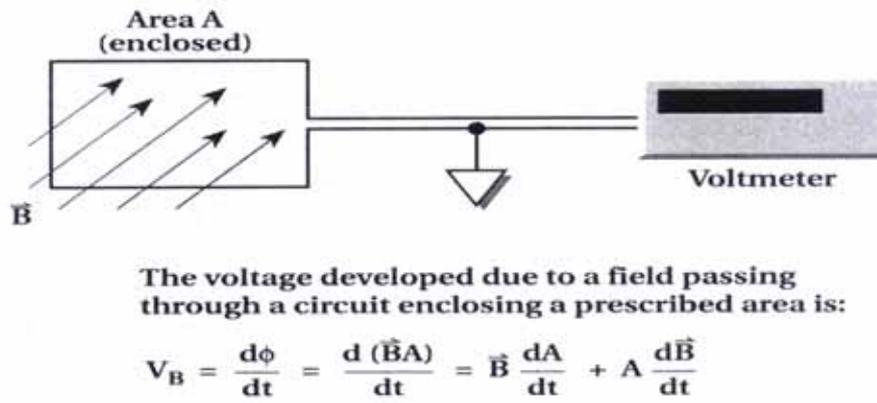


圖 3-16(a) 磁場造成電壓偏移示意圖

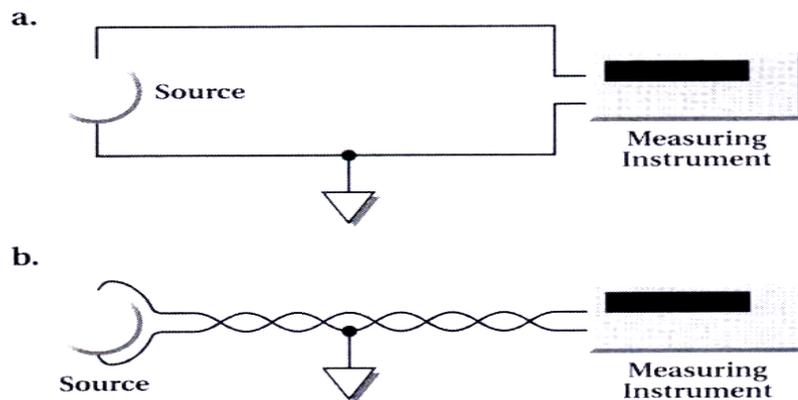
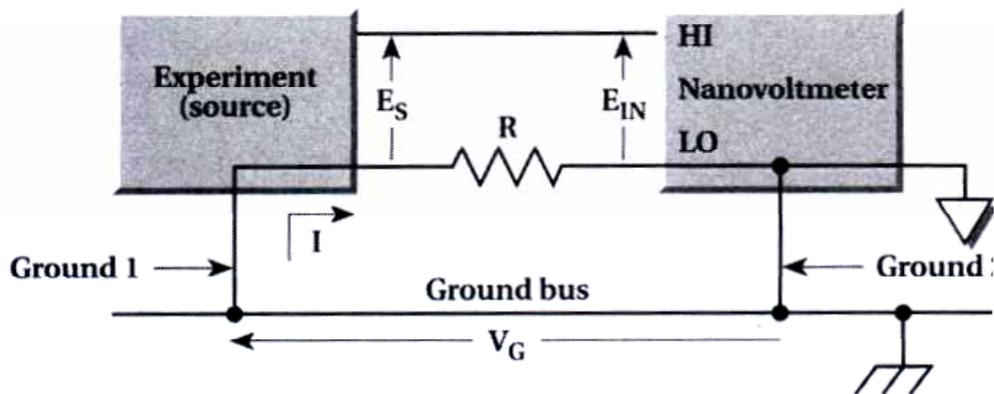


圖 3-16(b) 雙線對絞示意圖



Input voltage to the nanovoltmeter is:

$$E_{IN} = E_S + I R$$

- Resistance of input LO connection (typically around 100mΩ)
- Current passing through input LO connection due to ground voltages (V_G) in the ground bus (magnitude may be amperes).
- Source voltage (desired signal)

IR may exceed E_S by orders of magnitude.

圖 3-17 接地迴路造成電壓偏移示意圖

2. 小電阻量測

小電阻的量測基本上仍須具備小電壓量測的考量之外，還須考慮到接點電阻。因此在量測電阻時必須要使用四點量測法來消去接點電阻。而和兩點量測的差別可由圖 3-18(a)及圖 3-18(b)得出。兩點量測會比四點量測多量測到接點或接線電阻。

$$\text{兩點量測：} \frac{V_M}{I} = R_S + 2 \times R_{Lead}$$

$$\text{四點量測：} \frac{V_M}{I} = R_S$$

其中 V_M 為電表所量測到的電壓， I 為電表所提供的電流， R_S 為樣品電阻， R_{Lead} 為接點與接線電阻。

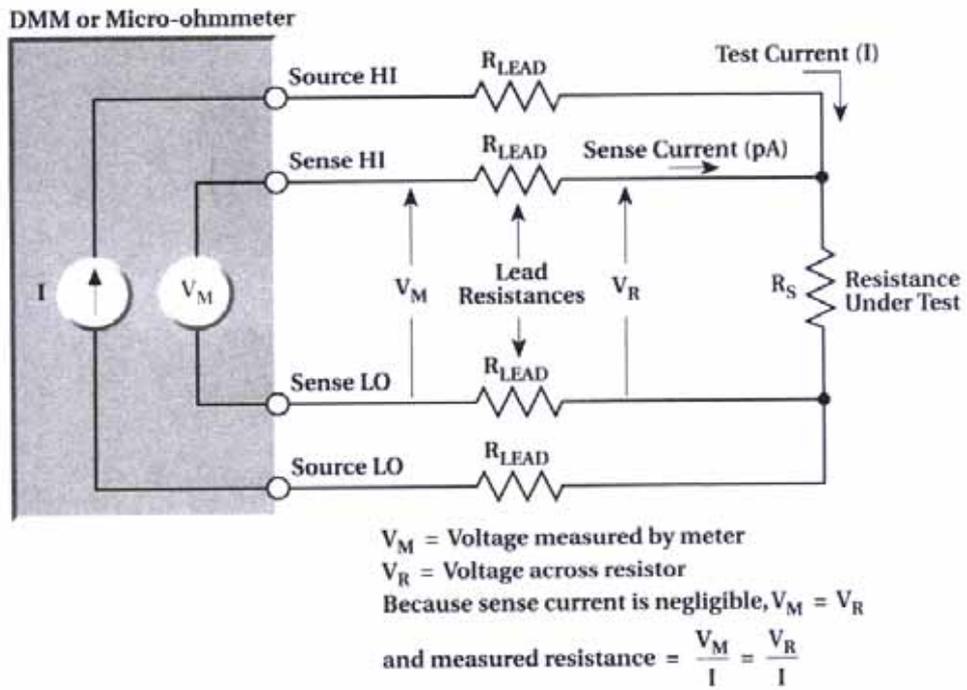


圖 3-18(a) 四點量測法

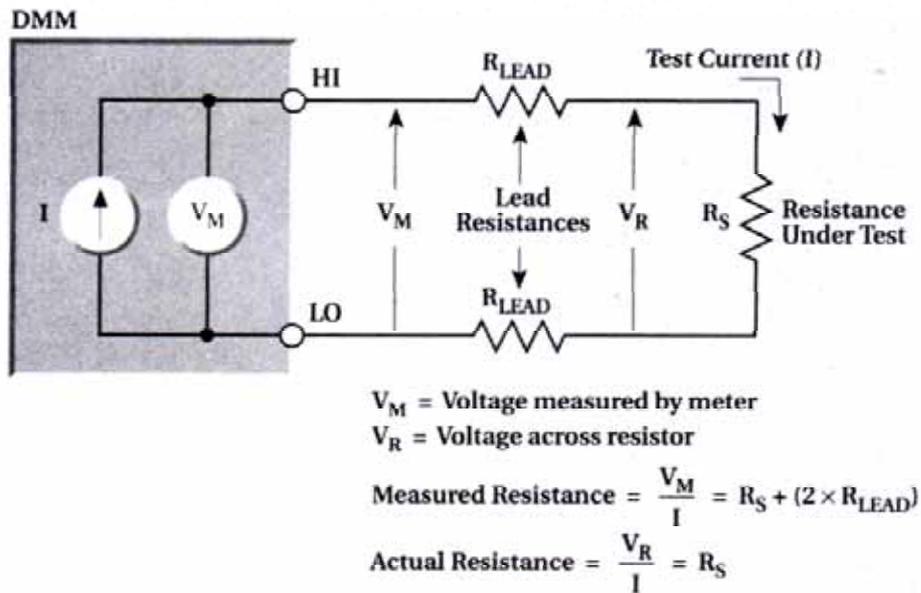


圖 3-18(b) 兩點量測法

3-4 實驗相關

3-4-1 測量儀器簡介

1. Oxford ITC503：用來顯示 cold finger 及冷端溫度，並且具有控溫的功用。
2. LR700 AC resistance bridge：我們使用此儀器來量測 Carbon-Glass 溫度計電阻值，並換算出溫度。此儀器的電阻檔位從 2 MΩ 至 2 mΩ，然而經由儀器操作可以顯示至 $10^{-9} \Omega$ 的位數。
3. Keithley 182：本實驗使用此台儀器來量測樣品兩端的電壓，在快速量測時，擁有低雜訊且可以解析到 10^{-9}V ，適用於低電壓的量測。
4. Keithley 181：此台電表是 Keithley 182 的前身，通常用來量測熱電偶的電壓。
5. Keithley 2001：此為一多功能電表，但在實驗中只用它來量測熱電偶的電壓，其靈敏度為 10 nV，精確度為 0.0018%。
6. Keithley 224：此為一電流供應器，用它來輸出通過 heater 的電流。
7. Isolator488：雜訊隔離器，利用光學訊號來代替電表與電腦之間傳遞的訊號，防止電腦的電子訊號對電路有所干擾，消除接地迴路的產生，此外還能濾掉較高頻的雜訊。
8. 電腦與 LabView 程式：用來記錄所有電表所量測到的數值。
9. UPS 不斷電系統：可避免因電源異常所造成的電腦資料損失與儀器設備破壞，並可有效保護設備內部元件，確保設備之使用壽命與精確度。不斷電系統並不是只有當停電時才有動作的，前面所提到的電源異常，包含了電源電壓過低、過高、突波、雜訊等，足以影響設備正常運作的電源品質問題，均能將電源穩壓抑制雜訊，因此不斷電系統能一次性解決電源問題。

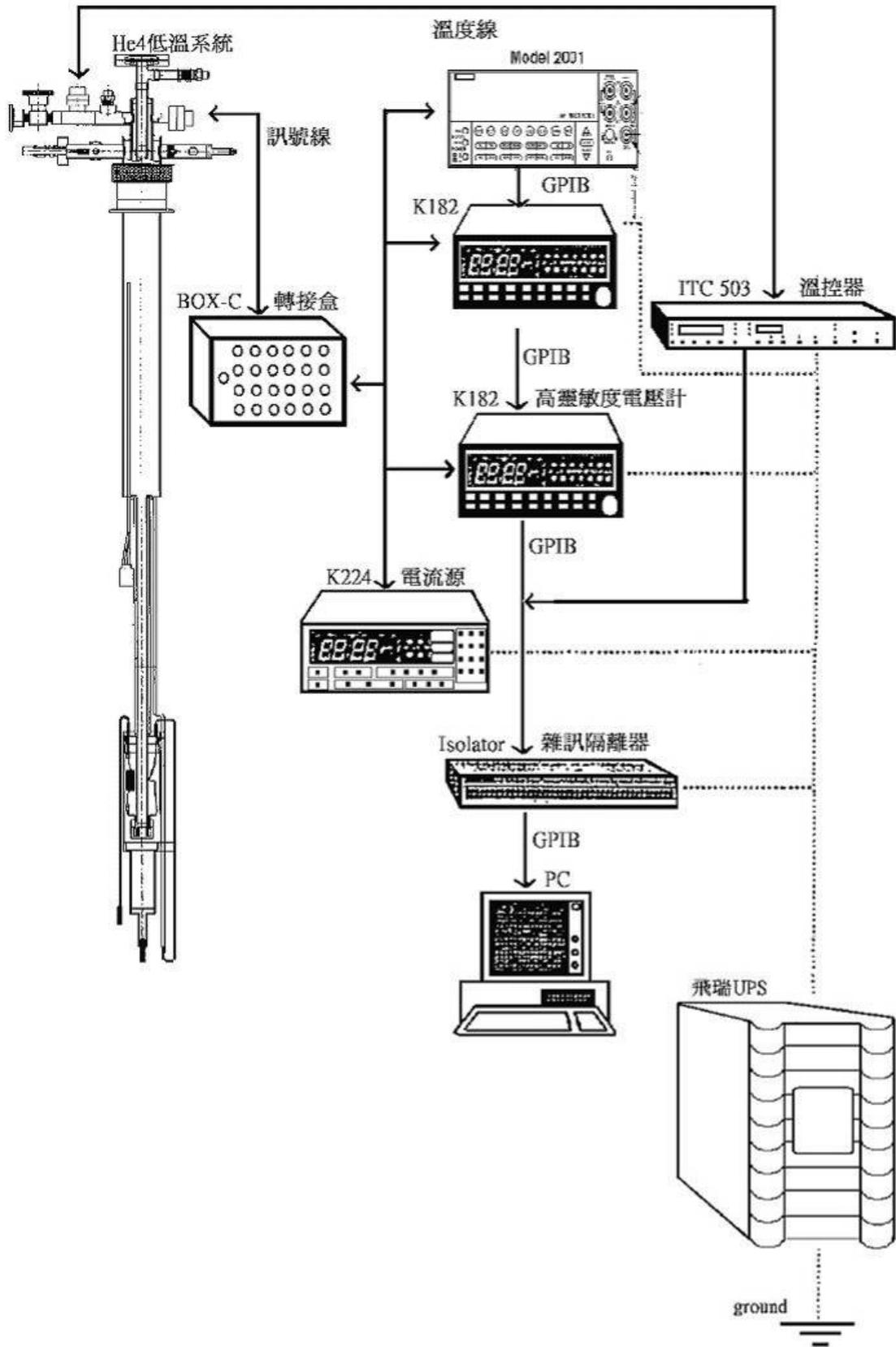


圖 3-19(a) 熱電偶式溫度計之熱電效應量測系統

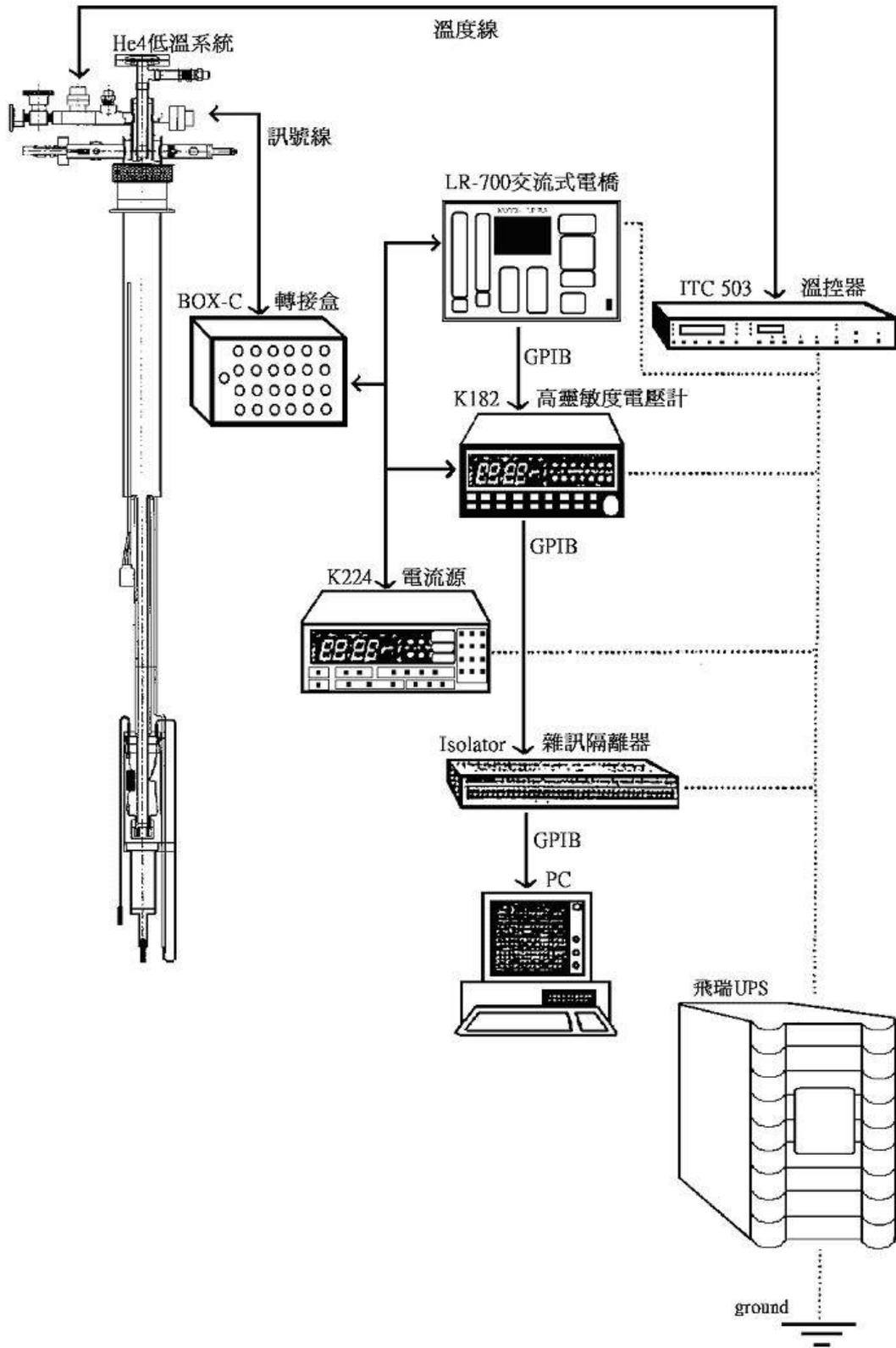


圖 3-19(b) 電阻式溫度計之熱電效應量測系統

四、實驗結果與分析

4-1 Resistivity measurements

圖 4-1(a)呈現出一系列不同體積比例的 $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ 的電阻率與溫度的關係，其溫度的量測範圍是從室溫到 2 K，而樣品的 Au 的體積比例則由 0 至 100%，這項測量工作是由本實驗室的博士後研究員 **Dr. Christophe Le Touze** 所完成的。

由圖 4-1(a)中，我們不難發現到，Au 的體積比例 p 小於 19% 的這些樣品，其電阻率有隨溫度下降而上升的趨勢；而同樣地，對於 Au 的體積比例 p 大於 20% 的這些樣品，其電阻率卻有隨溫度下降而下降的行為。

另外圖 4-1(b)是針對各個樣品在室溫時的 $(1/\rho)(d\rho/dT)$ (TCR; temperature coefficient of resistivity) 對 Au 體積比 p 的關係圖，圖中可以看出隨著體積比 p 的增加，在 $p < 20\%$ 時，有急劇的轉變，其符號由負號(定義為絕緣性)轉為正號(定義為金屬性)，而這也就是所謂的金屬-絕緣體轉變。

再者，由圖 4-1(c)來看，選定 300 K、50 K 及 4 K 這三個溫度，並在此固定溫度下針對樣品的電阻率及體積比 p 作圖。我們也可發現到在體積比 $p < 20\%$ 時，電阻率也會有劇烈上升的情形。因此由圖 4-1(a)、(b)及(c)我們約略可以得出發生金屬-絕緣體轉變的臨界體積比約為 19% 附近。

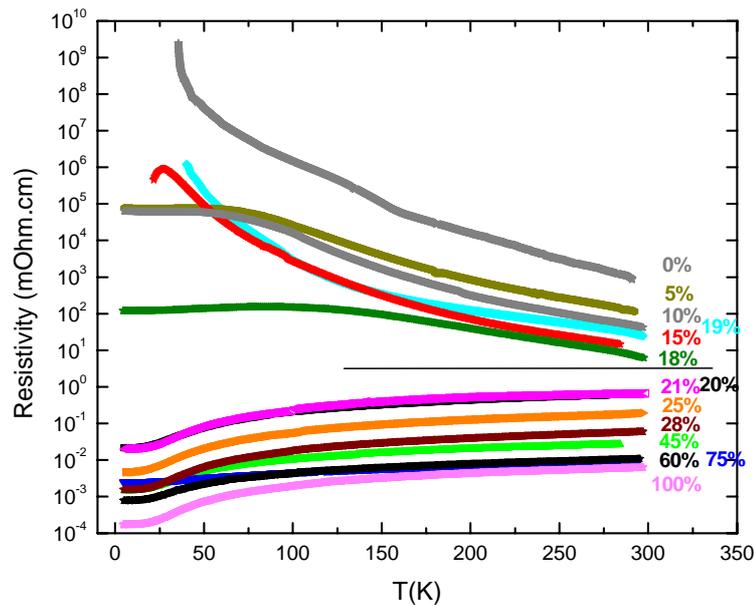


圖 4-1(a) $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ 的電阻率與溫度的關係圖； $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$ ， $0 \leq p \leq 1$ 。

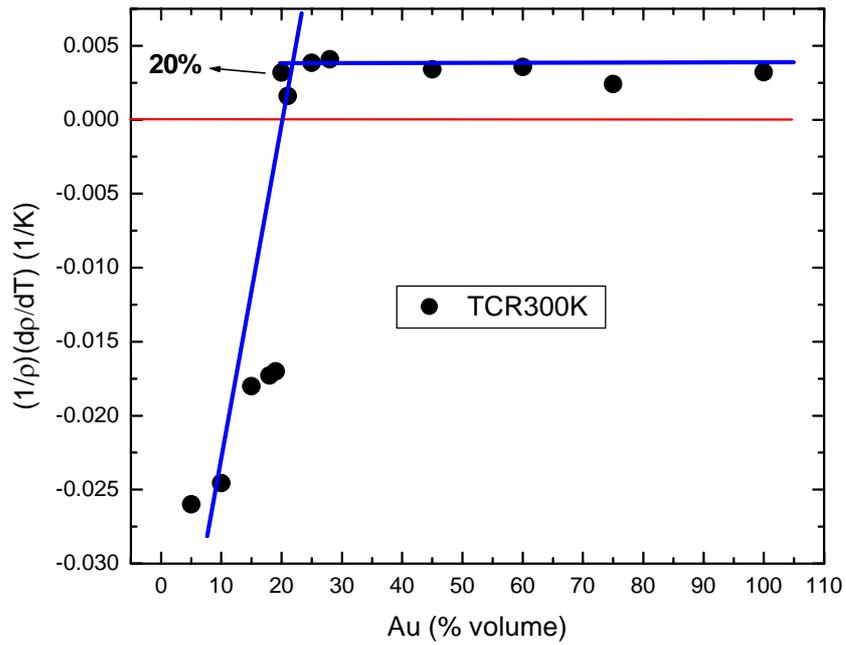


圖 4-1(b) 分析各樣品在室溫 300 K 時 $\frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)$ 值對 Au 的體積比 p 之關係圖。圖中實線是直接手繪。

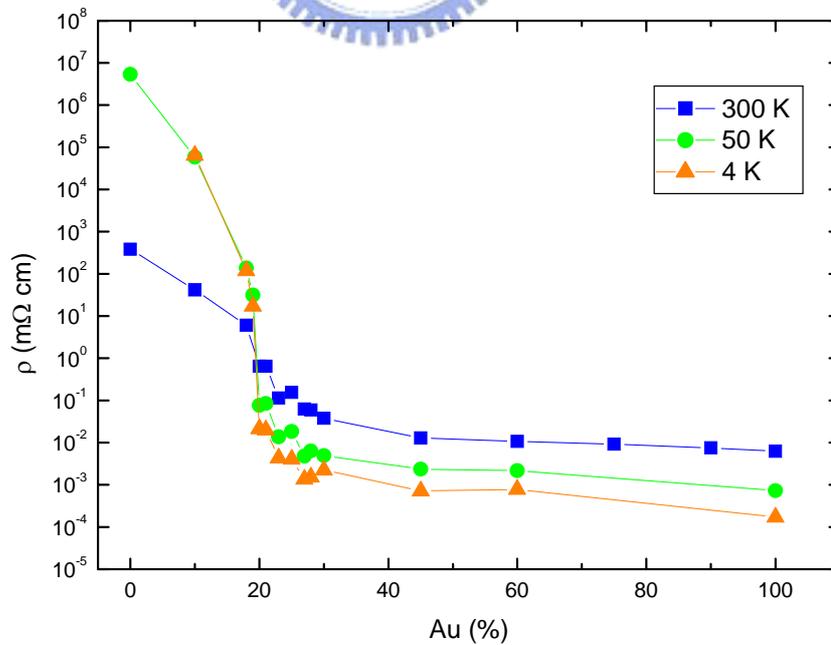


圖 4-1(c) 一系列樣品的 $(\log \rho) - Au(\%)$ 圖。圖中三條曲線是在不同溫度下所畫，分別是：300 K (■)，50 K (●) 及 4 K (▲)。

表 4-1 $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的外觀及尺寸大小

Sample name: $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$	Color / shape	L (V ₋ - V ₊) (mm)	W: Width (mm)	H: Thickness (mm)
04-1 (Au0%)	Black porous / half moon	4.47	3.36~3.69=3.525	1.77
04-22 (Au5%)	Dark Brass / bar	6.7	2.085	1.465
04-23 (Au10%)	/ half moon	4.26	3.215	1.22
04-3 (Au15%)	Dark brass/ bar	4.42	1.63	1.18
04-12 (Au17%)	Brass / bar	4.53	2.16	1.15
04-13 (Au18%)	/ bar	7	2.08	1.16
04-14 (Au19%)	/ bar	5.26	2.245	1.23
04-4 (Au20%)	/ bar	3.37	2.22	1.07
04-15 (Au21%)	/ bar	6	2.24	1.18
04-17 (Au23%)	Brass / bar	6.67	2.075	1.165
04-19 (Au25%)	Brass / Bar	7.2	2.04	1.12
04-24 (Au27%)	Brass/bar	7.045	1.79	1.06
04-25(Au28%)	/ bar	7.2	1.9	1.1
04-05 (Au30%)	Brass/bar	6.84	2.05	0.99
04-6 (Au45%)	Gold /bar	6.34	1.60	0.925
04-7 (Au60%)	Brass gold / bar	7.11	1.675	0.67
04-8 (Au75%)	Gold / bar	5.64	1.75	0.73
04-9 (Au90%)	Gold / bar	7.39	2.18	0.765
04-10 (Au100%)	Gold / bar	6.63	1.375	0.85

4-1-1 電阻率的 percolation behavior

根據第三章的 percolation 理論，在該 model 的架構下，電阻率在臨界點附近的行為將遵循一簡單的 power law：

$$\rho = \rho_0(p - p_c)^{-t}, p \rightarrow p_c \quad (4.1)$$

其中 t 為臨界指數，其值為正，而 p_c 為臨界體積比。而為了分析的準確度以及方便性，便將(4.1)兩邊取對數並改寫如下：

$$\ln \rho = \ln \rho_0 - t \times \ln(p - p_c), p \rightarrow p_c \quad (4.2)$$

因此我們便可以使用一簡單數學式 $y = a - b \times \ln(x + c)$ 來分析，其中變數 y 代表 $\ln \rho$ ，變數 x 為 Au 體積比 p ，而參數 a 、 b 及參數 c 別為 $\ln \rho_0$ 、臨界指數 t 及負的臨界體積比 $-p_c$ 。而我們所使用的程式是 Origin 這套軟體本身所內建的分析程式。我們利用此數學式分別來分析 300 K、50 K 及 4 K 的電阻率，因而得到 4-2(a)、(b) 及 (c) 三個圖，並將所得到的結果彙整在表 4-2。

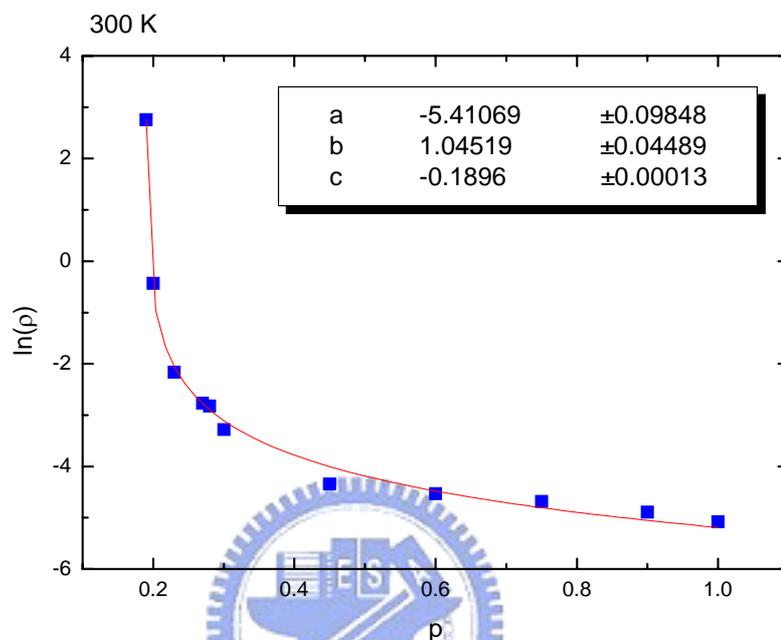


圖 4-2(a) $\ln(\rho_{300K}) - p$ 的分析圖

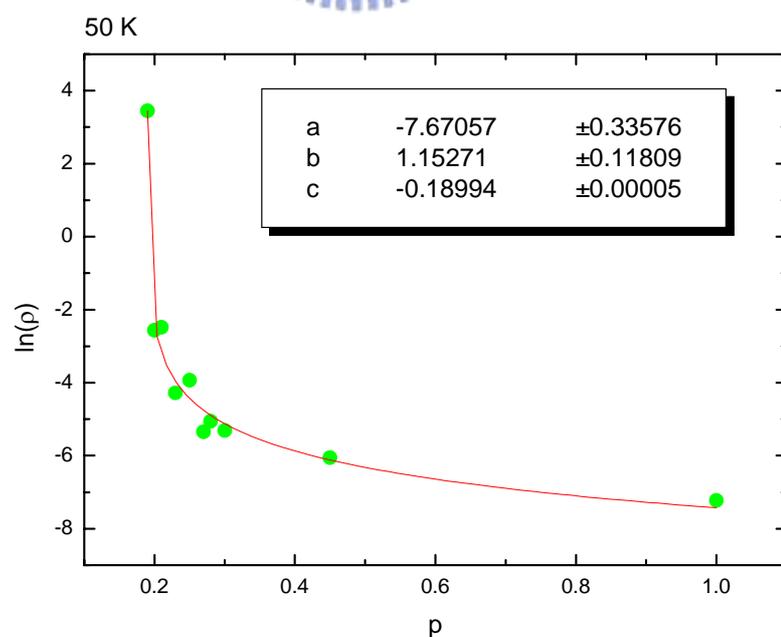


圖 4-2(b) $\ln(\rho_{50K}) - p$ 的分析圖

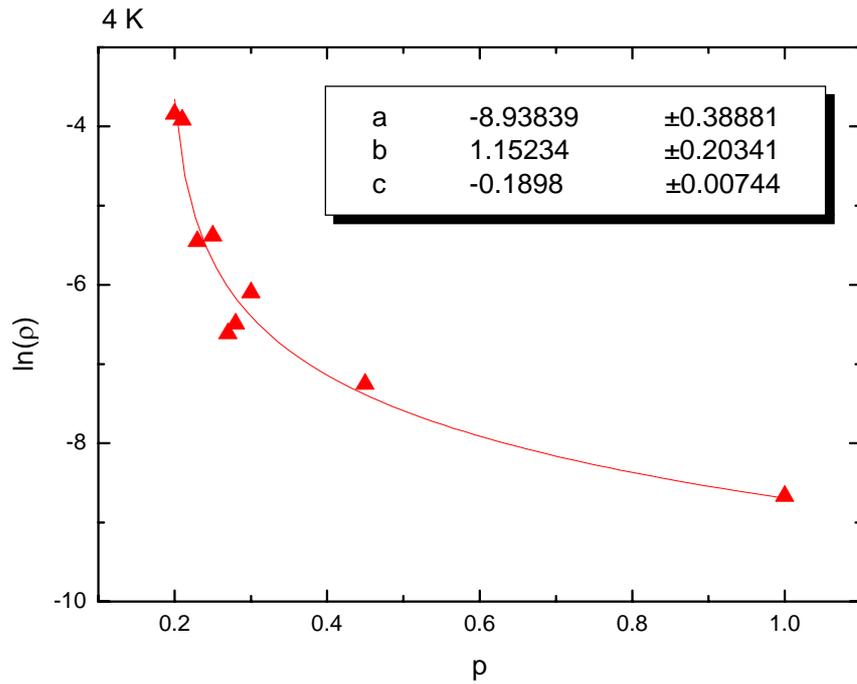


圖 4-2(c) $\ln(\rho_{4K}) - p$ 的分析圖

表 4-2 電阻率的 percolation 行為分析得到的各項參數

$T(K)$	a ($\ln(\rho_0)$)	b (t)	c ($-p_c$)
300 K	-5.40 ± 0.098	1.045 ± 0.045	-0.1896 ± 0.0001
50 K	-7.67 ± 0.34	1.15 ± 0.12	-0.1899 ± 0.0005
4 K	-8.94 ± 0.39	1.15 ± 0.2	-0.1898 ± 0.0074

由表 4-2 我們可知發生 percolation 行為的臨界體積比 p_c 不隨溫度而變，也就是說當 percolation 的通路產生不會受到溫度的影響，而臨界指數 t 的變化，是跟電阻率在臨界點附近變化的程度有關，變化的越劇烈，其 t 值越大。我們也可以用圖 4-1(c) 來加以佐證，圖中樣品 50 K 及 4 K 的電阻率變化情形相似且皆比 300 K 的變化還要劇烈，因此

50 K 及 4 K 所分析得到的 t 值較為接近，同時也比 300 K 所分析的 t 值來的大。

我們再利用所得到臨界體積比 p_c ，對電阻率 ρ 以及 $(p - p_c)$ 作 log-log plot，則可以得到圖 4-3。

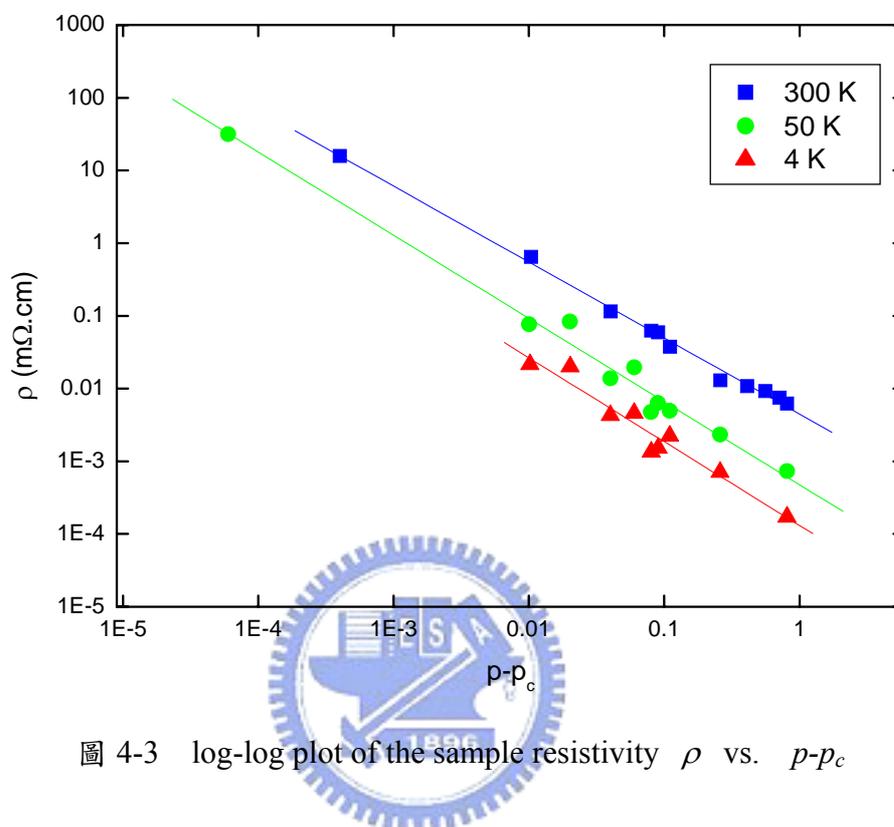


圖 4-3 log-log plot of the sample resistivity ρ vs. $p-p_c$

4-2 TEP (thermoelectric power) measurements

本實驗同時也對此一系列樣品 $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ 作熱電勢的測量，所得到的結果如圖 4-4(a)、(b)及(c)所示，而溫度的測量範圍大約是由室溫至 5 K。而由此三圖我們也可約略的得出此系列樣品在體積比 $p < 20\%$ 時，其熱電勢有急劇上升的現象。而我們又在固定溫度下，對樣品的熱電勢 S 及體積比 p 作圖，而得到圖 4-5。而由圖 4-5 我們就可以明確地看到樣品的熱電勢在臨界點附近有急劇上升的現象。

此外由圖 4-2(a)我們發現到 $p = 0\%$ 、 5% 及 10% 的 $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ 樣品的熱電勢 S 隨溫度 T 的變化具有下列的行為：在溫度小於 100 K 時，熱電勢隨溫度的上升而緩慢增加，然後在溫度大於 100 K 時，熱電勢會有隨溫度上升而急劇增加的行為，直到 200 K 左右達到最大值，然後再隨著溫度的上升而減小。如圖 4-6 所示，我們所量測到 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 之熱電勢隨溫度變化的行為與文獻上相同。[28]

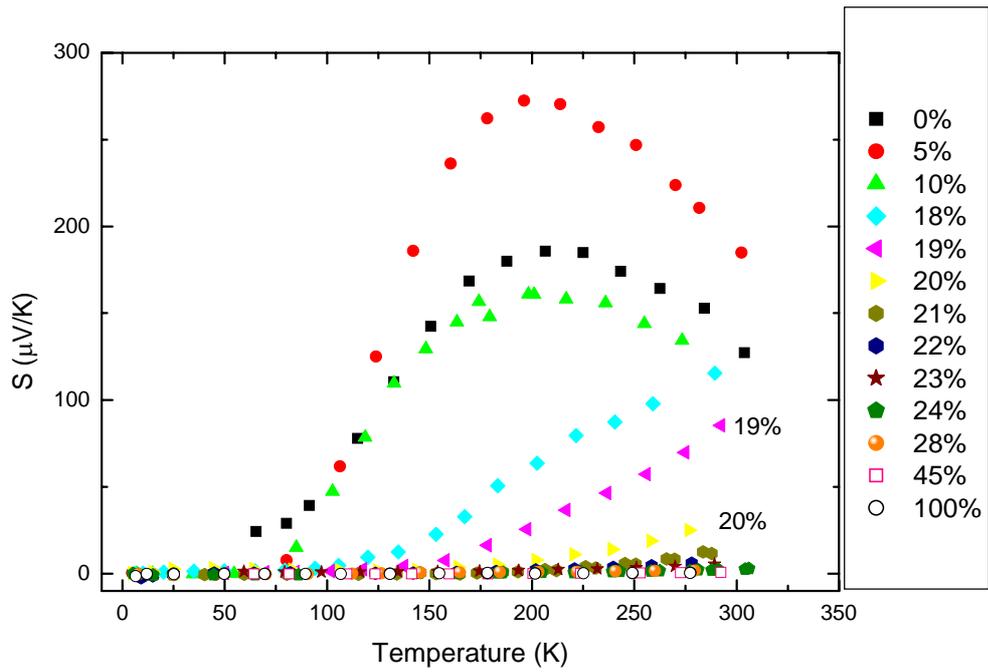


圖 4-4(a) $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的熱電勢 (S) 與溫度 (T) 的關係圖； $5\text{ K} < T < 300\text{ K}$ ， $0 \leq p \leq 1$ 。

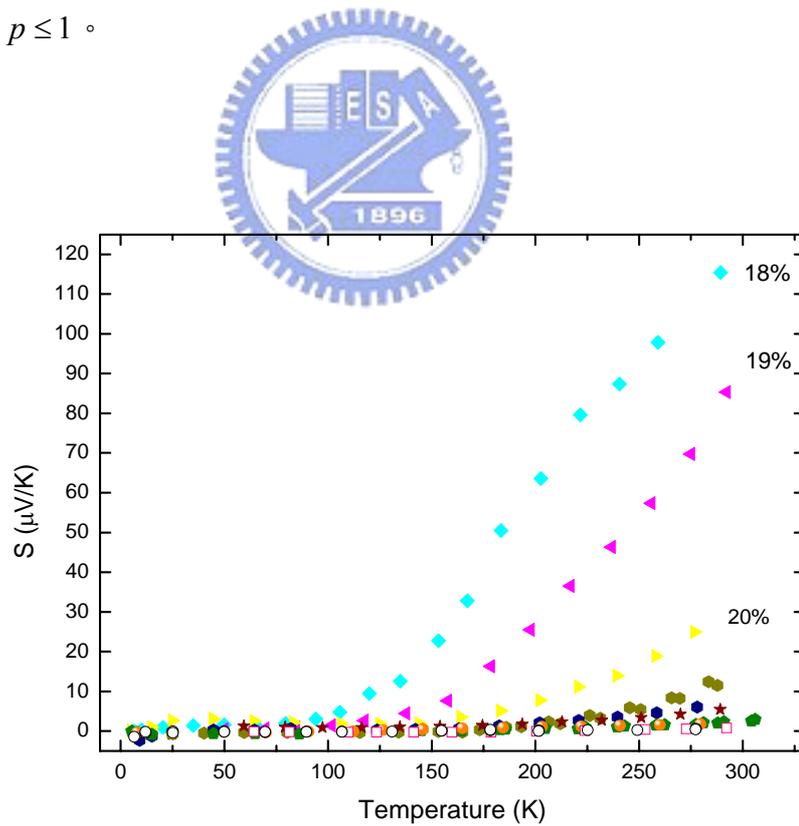


圖 4-4(b) $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 熱電勢 (S) 與溫度 (T) 的關係圖；只畫出體積比 $p < 18\%$ 的樣品，可以清楚看到樣品的熱電勢在臨界體積比附近的變化。

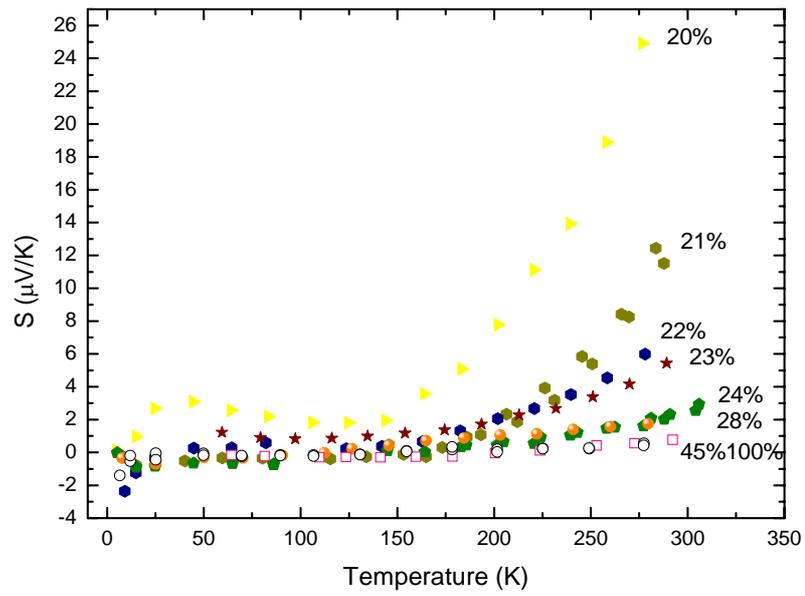


圖 4-4(c) $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ 的熱電勢 (S) 與溫度 (T) 的關係圖；只畫出體積比 $p > 20\%$ 的樣品，可以更清楚樣品的熱電勢隨溫度的變化。

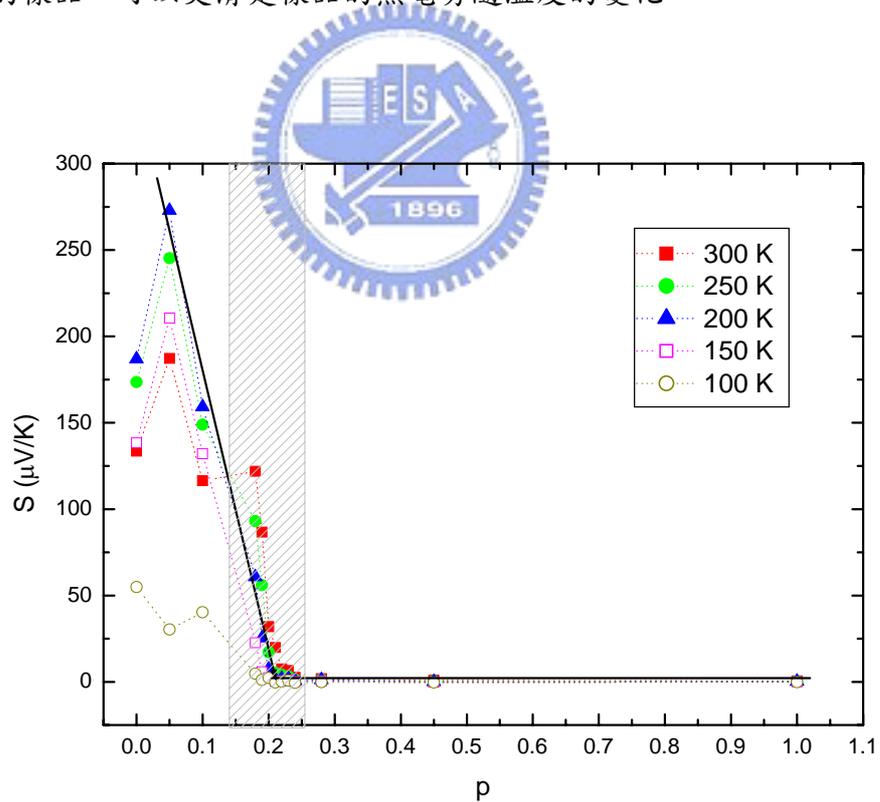


圖 4-5 固定溫度在 300 K、250 K、200 K、150 K 及 100 K， $\text{Au}_p\text{-(PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_{1-p}$ 的熱電勢 (S) 與體積比 (p) 的關係圖。而方塊內為急劇變化的區域。

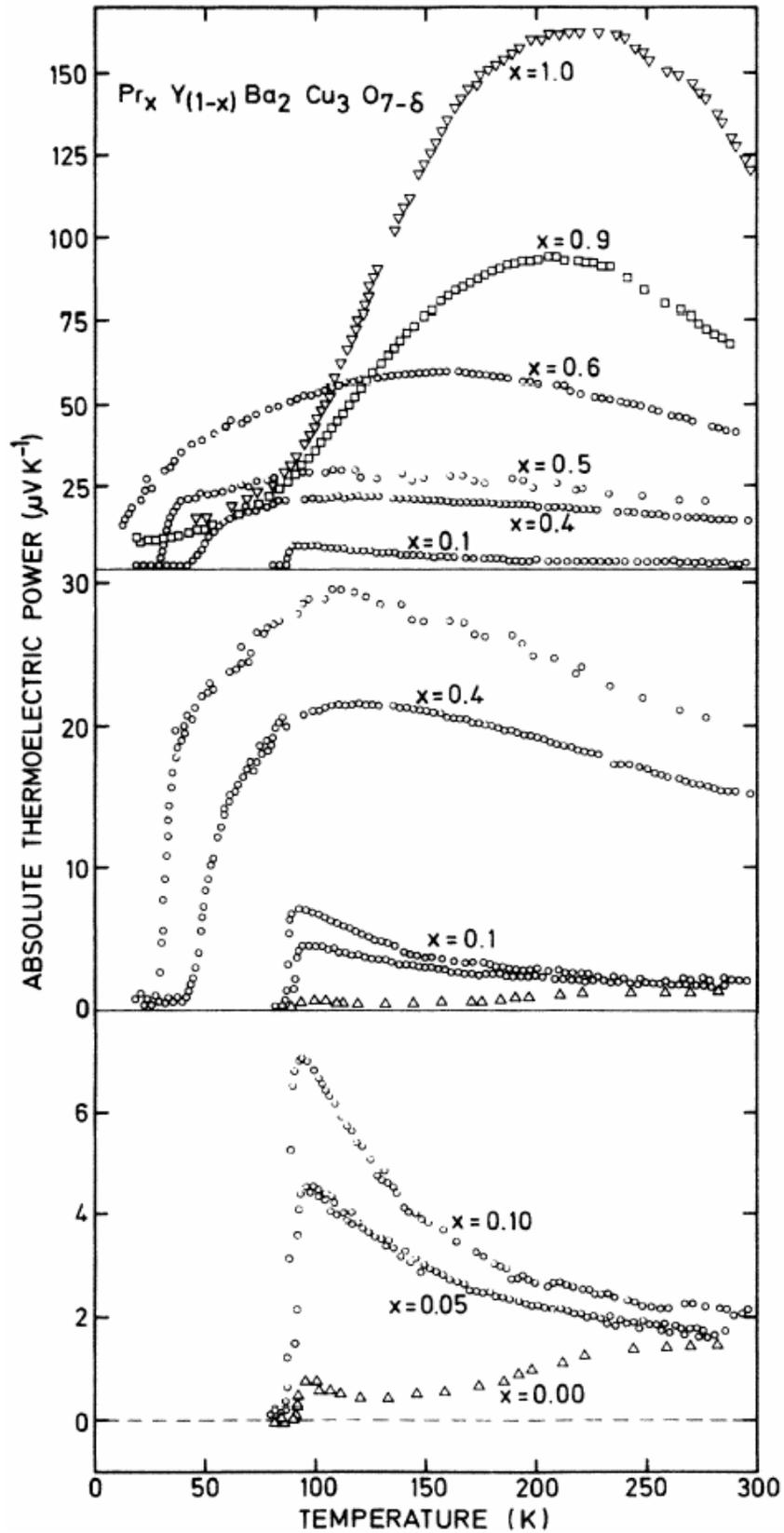


圖 4-6 A. P. Goncalves 等人之論文中，提到的 $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) 之 $S-T$ 圖，和我們所量測到的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的熱電勢之行為相近。〔28〕

4-2-1 熱電勢的 percolation behavior

我們仍舊依循 4-1-1 小節的分析模式來處理數據，若 $S \propto \ln(p - p_c')^{-q}$ ，其中 q 為臨界指數，為了表示與電阻率的 percolation 行為的臨界指數不同，因此使用不同的符號。而分析的數學式為 $y = a - b \times \ln(x + c)$ ，且分別對溫度為 300 K、250 K 及 200 K 時，不同 Au 體積比 p 的樣品之熱電勢作分析，因為在高溫區 Au 和 PBCO 的熱電勢差異較為明顯。圖 4-7(a)、(b)及(c)為分析之情形與結果。並將結果整理在表 4-3。

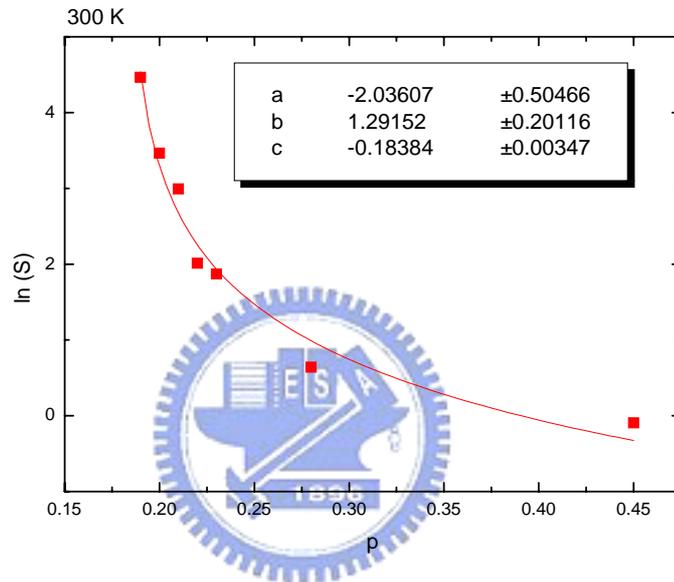


圖 4-7(a) $\ln(S_{300K}) - p$ 的分析圖

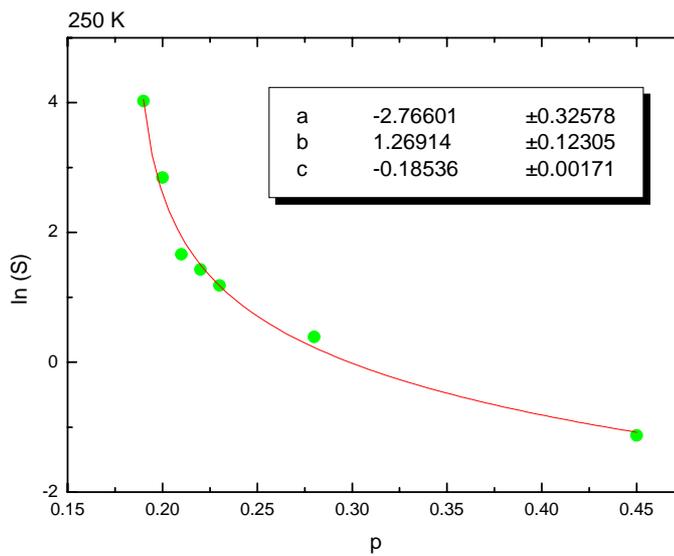


圖 4-7(b) $\ln(S_{250K}) - p$ 的分析圖

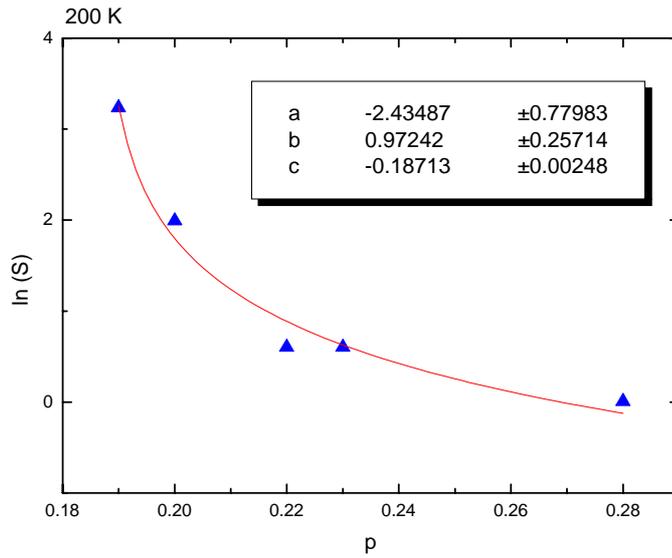


圖 4-7(c) $\ln(S_{200K}) - p$ 的分析圖

表 4-3 熱電勢的 percolation 行為分析得到的各項參數

$T(K)$	a ($\ln(S_0)$)	b (q)	c ($-p_c'$)
300 K	-2.04 ± 0.5	1.3 ± 0.2	-0.184 ± 0.003
250 K	-2.77 ± 0.34	1.27 ± 0.12	-0.185 ± 0.002
200 K	-2.43 ± 0.78	0.97 ± 0.25	-0.187 ± 0.002

由表 4-3 所整理出來的結果我們發現到，對熱電勢的 percolation 行為來說，其臨界體積比 p_c' 也不隨溫度改變而有所變化。我們再利用所得到臨界體積比 p_c' ，對電動勢 S 以及 $(p - p_c')$ 作 log-log plot，則可以得到圖 4-8。

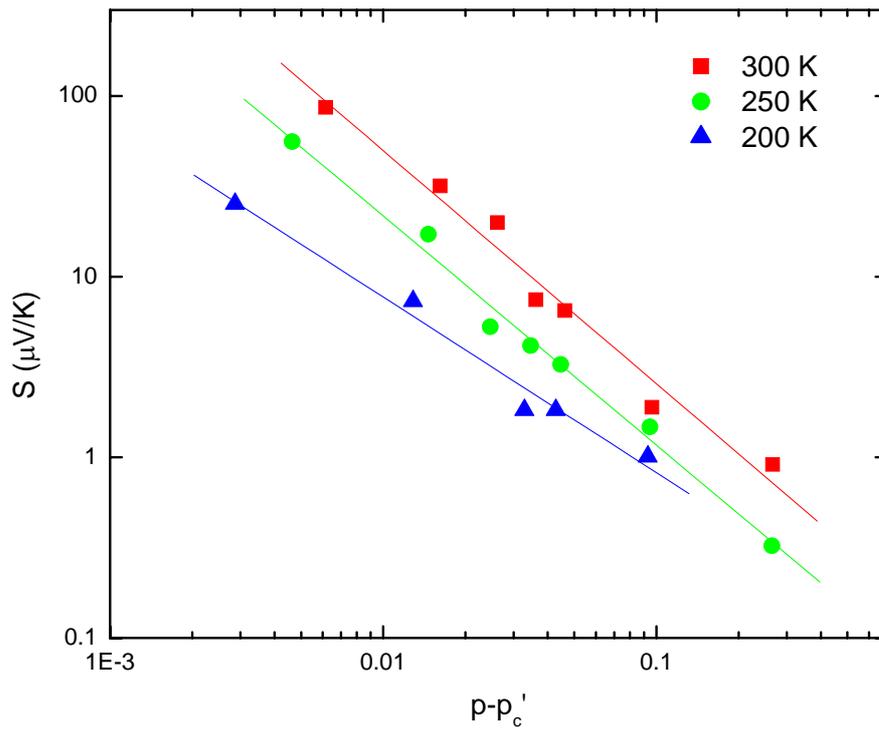


圖 4-8 log-log plot of the sample thermopower S vs. $p - p_c$

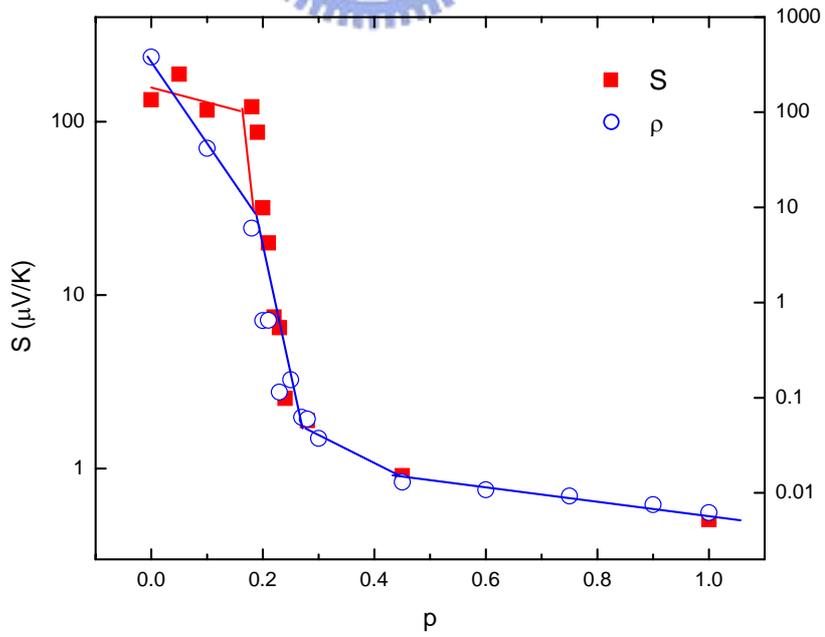
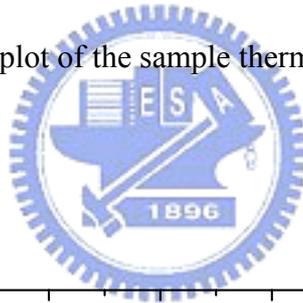


圖 4-9 $\log S - p$ (■)與 $\log \rho - p$ (○)的比較圖

4-2-2 電阻率與熱電勢的關聯性

我們畫出 $\log S - p$ 與 $\log \rho - p$ 的比較圖，如上頁的圖 4-8，從圖中可以看到熱電勢 S 與電阻率隨 Au 體積比 p 變化的情形很接近。此外 Bergman 與 Levy [9] 也認為三維樣品的 Seebeck 係數在 percolation 附近的行為與三個參數有很大的關係： σ_I/σ_M ， γ_I/γ_M 及 $\Delta p_M = \Delta p = p - p_c$ 。其中 σ 、 γ 、 p 、 p_c 分別是電導、熱導、金屬體積比及電阻率的 percolation threshold，而下標 I、M 分別是指絕緣體、金屬。本系列樣品的參數如下：

$$T = 300 K \begin{cases} \sigma_I = 1.6(\Omega \text{ cm})^{-1} \\ \sigma_M = 1.84 \times 10^5(\Omega \text{ cm})^{-1} \\ \sigma_I/\sigma_M \cong 8.7 \times 10^{-6} \end{cases} \quad T = 300 K \begin{cases} \gamma_I = 0.04(\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ \gamma_M = 3.17(\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ \gamma_I/\gamma_M \cong 1.26 \times 10^{-2} \end{cases}$$

電導率是實驗所量到的數據，而熱導率則是從各處查出來的數據。其中 γ_I 來源是參考 Inyushkin 等人[29]的論文。 γ_M 則是 KITTEL 的 Introduction to Solid State Physics [30] 一書中查到的。利用這些參數所得到的結果是： $\sigma_I/\sigma_M \ll \gamma_I/\gamma_M \ll 1$ 。而本實驗的結果如圖 4-10 恰好與圖 1-5 的理論圖中 $\sigma_I/\sigma_M \ll \gamma_I/\gamma_M \ll 1$ 的那條曲線相似。因此若電導率差異的影響遠大於熱導率差異的影響時，那熱電效應的 percolation 行為將會近似電阻率的 percolation 行為。

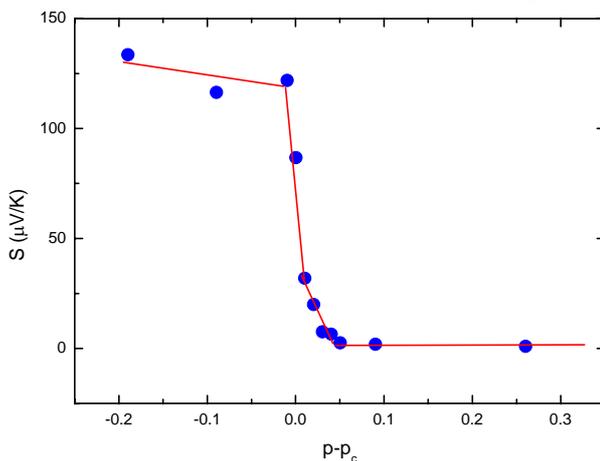


圖 4-10 本實驗的 S vs. $(p-p_c)$ 結果， p_c 為電阻率的 percolation threshold

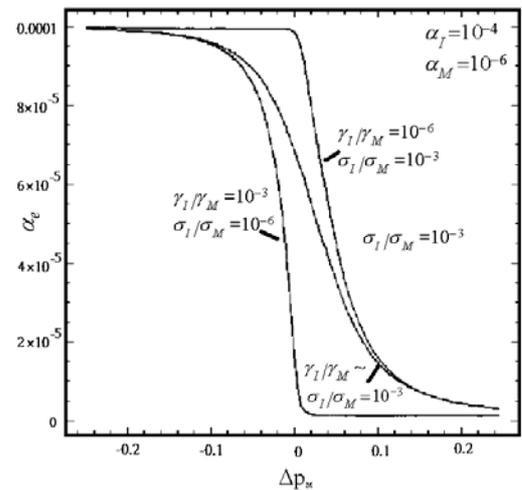


圖 1-5 使用不同的等效熱導率的比值 γ_I/γ_M 和電導率的比值 σ_I/σ_M 所畫出的理論圖。

五、結論

從第四章所討論的 $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 這批樣品中，把對其電阻率與熱電勢所得到的分析結果統整後以表 5-1 列出。

表 5-1 $Au_p-(PrBa_2Cu_3O_7)_{1-p}$ 的實驗結果

溫度	電阻率 ρ			熱電勢 S		
	300 K	50 K	4 K	300 K	250 K	200 K
臨界體積比 p_c 及 p_c'	0.1896 ± 0.0001	0.1899 ± 0.0005	0.1898 ± 0.074	0.184 ± 0.003	0.185 ± 0.002	0.187 ± 0.002
臨界指數	1.045 ± 0.045	1.15 ± 0.12	1.15 ± 0.2	1.3 ± 0.3	1.27 ± 0.12	0.97 ± 0.25

從表 5-1 整理的結果來看，臨界體積比 p_c 的值介於 0.18 及 0.19 之間，而根據第三章所述的 percolation 理論，對於三維系統而言，臨界體積比 p_c 的最小值為 0.119，且發生在其結構為最密堆積時，再者二維系統的臨界體積比 p_c 必大於三維系統的臨界體積比 p_c (數學家 Kesten [31] 證明了 $p_c(3) < p_c(2)$)，因此我們所得的 p_c 值得範圍是非常合理的。

此外又由表 5-1，我們發現電阻率及熱電勢發生 percolation 行為的臨界體積比 p_c 的值不隨溫度改變，甚至兩種行為的臨界體積比的大小幾乎一致。因此結合第三章所述的 percolation 理論，我們認為臨界體積比的大小僅和樣品的維度及結構有關，因為之前提到當 percolation 發生時，會產生 percolation cluster，我們認為當通路產生時，即便溫度發生變化，通路也不會有所變化。另外 Bergman 與 Levy 有推導出兩種成份組成的複合物在 percolation 臨界點時，其熱電勢的行為 [9]：

$$\frac{S_M - S_E}{S_M - S_I} \propto \left(\frac{\sigma_I}{\sigma_M} \right) (\Delta p)^{-t-s} \text{ for } p > p_c, \frac{\gamma_I}{\gamma_M} \gg \frac{\sigma_I}{\sigma_M} \quad (5.1)$$

其中 S_M 、 S_I 分別是純金屬、純絕緣體的 Seebeck 係數， t 及 s 為臨界指數，在此不討論其意義。若純金屬的 Seebeck 係數 S_M 很小，則 $S \propto (p-p_c)^{-q}$ ，因此由此理論的結果及我們得到的實驗結果，可以總結出一個結論就是：熱電勢的大小與電導率 σ 及熱導率 γ 有關，若當 $\sigma_I/\sigma_M \ll \gamma_I/\gamma_M$ 時，也就是說純金屬與絕緣體的電導率的差異遠大於熱導率的差異，則複合物的電阻率在臨界體積比附近發生急劇變化時，熱電勢也會同時發生急劇的變化，所以 $p_c \approx p_c'$ 。而我們的實驗結果也同樣可以看到此一現象。



參考文獻

- [1] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, Br. J. Appl. Phys. **5**, 386 (1954).
- [2] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3083, 3091, 3096 (1941).
- [3] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, Proc. Cambridge Philos. Soc. **53**, 629 (1957).
- [4] J. M. Hammersley, Proc. Cambridge Philos. Soc. **53**, 642 (1957).
- [5] J. M. Hammersley, Ann. Math. Statist. **28**, 790 (1957).
- [6] B. J. Last and D. J. Thouless, Phys. Rev. Lett. **27**, 1719 (1971).
- [7] D. Stauffer, Phys. Rep. **54**, 1(1979).
- [8] J. P. Fitzpatrick, R. B. Malt, and F. Spaepen, Phys. Lett. A **47**, 207 (1974).
- [9] Ohad Levy and David J. Bergman, J. Phys. A: Math. Gen. **25**, 1875 (1992).
- [10] H. B. Park, S. Y. Ha, and Y. M. Lee, Journal of Membrane Science. **177**, 143 (2000).
- [11] *The physics of amorphous solids*, edited by Richard Zallen (Wiley , New York, 1983).
- [12] *The electrical properties of disordered metals*, edited by J. S. Dugdale (Cambridge University Press, New York, 1995).
- [13] *Solid State Physics*, edited by Neil W. Ashcroft and N. David Mermin (Saunders College, Orlando, 1976).
- [14] *Thermoelectricity: an introduction to the principles*, edited by D. K. C. MacDonald (John Wiley & Sons, New York, 1962)
- [15] *Electrons and Phonons*, edited by J. M. Ziman (Oxford, New York, 2001).
- [16] *Introduction to Percolation Theory*, edited by Dietrich Stauffer and Amnon Aharony (Taylor & Francis, London, 1992).
- [17] J. W. Essam, Rep. Prog. Phys. **43**, 834 (1980).
- [18] Gang Xiao, F. H. Streitz, M. Z. Cieplak, A. Bakhshai, A. Gavrin, and C. L. Chien, Phys. Rev. B **38**, 776 (1988).
- [19] B. Dwir, D. Pavuna, M. Affronte, H. Berger, and J. L. Tholence, J. Super-conduct. **2**, 419 (1989).

- [20] J. J. Lin and T. M. Chen, *Z. Phys. B* **81**, 13 (1990).
- [21] Azusa Matsuda, Kyoichi Kinoshita, Takao Ishii, Hiroyuki Shibata, Takao Watanabe, and Tomoaki Yamada, *Phys. Rev. B* **38**, 2910 (1988).
- [22] J. J. Lin, *Phys. Rev. B* **44**, 789 (1991).
- [23] *Thermoelectric Power of Metals*, edited by F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig (Plenum, New York, 1976).
- [24] F. J. Blatt, D. J. Food, V. Rowe, P. A. Schroeder, and J. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 395 (1976).
- [25] J. M. Laubitz and T. Matsumura, *Can. J. Phys.* **51**, 1247 (1973).
- [26] Y. R. Shen, W. F. Leonard, H. Y. Yu, *Rev. Sci. Instrum*, **48**, 688 (1977).
- [27] *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics*, edited by Guy K. White, and Philip J. Meeson (Oxford, New York, 2002).
- [28] A. P. Goncalves, I. C. Santos, E. B. Lopes, R. T. Henriques, and M. Almeida, *Phys. Rev. B* **37**, 7476 (1988).
- [29] A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, L. N. Demyanets, T. G. Uvarova, and A. B. Bykov, *Physica B*, **194**, 479 (1994).
- [30] *Introduction to Solid State Physics*, edited by Charles Kittel (Wiley, New York, 1996).
- [31] *Percolation Theory for Mathematicians*, edited by H. Kesten (Birkhauser, Boston, 1982).