鋅-氧化矽複合物之熱電勢的展透行為研究

學生：陳劭其　　指導教授：林志忠教授

國立交通大學物理研究所

摘要

數十年來，展透理論已經被廣泛的運用在各種自然現象當中。例如，森林大火、疾病的傳染以及電子傳輸效應。而在金屬-絕緣體複合物(M_xI_{1-x}，M 為金屬、I 為絕緣體 x 是金屬所佔的成分體積比)中，其導電率所具有的展透行為，也已經被討論了許多年之久。當金屬體積比大於臨界體積比時；$x > x_c$，電阻率將遵循一個簡單的power law；$\rho = \rho_0 (x - x_c)^{-t}$，當中 x_c 為臨界體積比，t 為臨界指數。而就另一方面而言，熱電勢的展透行為也已經有理論的討論。1991 年，Bergman和Levy認為熱電勢的展透行為與導電率(σ)以及熱導率(γ)的比值有關，以我們所量測的系統為例，當 $\sigma_I/\sigma_M << \gamma_I/\gamma_M$ 且 $x > x_c$ 時，其臨界行為可以表示為：$\frac{S_M - S}{S_M - S_I} \propto (\frac{\gamma_M}{\gamma_I})^{q/t+q} (\frac{\sigma_I}{\sigma_M})(x - x_c)^{-t}$，當中 S 為複合物的熱電勢，下標 I 與 M 分別表示金屬以及絕緣體。

我們在^{4}He變溫系統下，架設了一個可以量測熱電勢的樣品座。並藉由量測一系列不同成分體積比的$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$之電阻率以及熱電勢，來研究其展透行為。而由我們實驗的結果得知，熱電勢的臨界體積比(x_c)介於 0.261 與 0.265 間，與電阻率的臨界體積比($x_c = 0.262 \pm 0.003$) 約略相等，且此值介於三維臨界體積比($x_c(3)_{\min} = 0.119$)與二維臨界體積比($x_c(2)_{\min} = 0.347$)的最小值之間，符合 1980 年，H. Kesten 所證明的 $x_c(3) < x_c(2)$。

Thermoelectric Power and Percolation in $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$ Composites

Student：Shao-Chi Chen Advisor：Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Percolation theory in natural phenomena has been known for several decades. Typical examples include forest blaze, contagious disease and the properties of electrical-transport, etc. In particular, the percolation behavior of electrical conductivity in the metal-insulator composites $M_x I_{1-x}$, (where M =metal, I =insulator and x is the volume fraction) has long been of great interest. In a sample with the metal volume fraction larger than the critical volume fraction, i.e., $x > x_c$ the resistivity is given by a simple power law: $\rho = \rho_0 (x - x_c)^{-t}$, where x_c is the critical volume fraction and t is a critical exponent. The thermoelectric power in a metal-insulator composite has also been discussed. In 1991, Bergman and Levy proposed that the behavior of thermoelectric power should depend on electrical (σ) and thermal conductivity (γ) ratios of the two constituent components. For $\sigma_I / \sigma_M << \gamma_I / \gamma_M$ and $x > x_c$ (which is pertinent to our case) $\frac{S_M - S}{S_M - S_I} \propto (\frac{\gamma_M}{\gamma_I})^{q/t+q} (\frac{\sigma_I}{\sigma_M})(x - x_c)^{-t}$, where S is thermopower of the composites, *I* and *M* stand for the insulator and metal.

We have set up a system which can measure thermoelectric powers at low temperatures in a ^{4}He variable temperature cryostat. By measuring thermoelectric powers and resistivities

of a series of $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$ composites, we have studied the percolation behavior of thermoelectric power and resistivity. According to our experimental result, the critical volume fraction (x_c) for the thermoelectric power is 0.261-0.265, which is close to the critical volume fraction for resistivity ($x_c = 0.262 \pm 0.003$). This value lies between the three-dimensioned critical volume fraction ($x_c(3)_{\min} = 0.119$) and the two-dimensioned critical volume fraction minimum ($x_c(2)_{\min} = 0.347$), confirming that $x_c(3) < x_c(2)$, as theoretically by H. Kesten , 1980.

致謝

首先，感謝林志忠老師讓我有機會，可以在這頂尖的低溫實驗室裡，度過求學生涯中最璀璨的兩年，而您的身教與言教，也讓我體認到做研究應有的嚴謹態度。同時也感謝博班學長林永翰、葉勝玄和邱劭斌，感謝你們無私的奉獻以及對我悉心的教導。感謝夥伴韓顏吉，和你一起討論與學習是我受益最多的日子。感謝洪舜治以及江品頁，有你們參與讓我覺得實驗室更付色彩。感謝碩班同學光胤、老皮與佳唯，與你們在考前奮戰，是我碩士裡美好的回憶。

研究的時光雖然規律，但卻驚喜不斷充滿挑戰，無論是在實驗失敗時所感受到的挫折與壓力，還是在完成實驗後的喜悅與感動，都讓人捨不得拋下。尤其每當推開實驗裡的大門，看到每個人戰戰兢兢辛勤的工作，一刻也不放鬆的態度，總是能讓人熱血沸騰，不自覺的一起跟著努力奮鬥。而在實驗室裡的日子就是如此美好，即使有許多個日子無法在家中溫暖的床上舒服入眠，卻依舊能讓人甘之如飴。

雖然只有短短兩年的碩士，卻讓我覺得紮實有意義，回想每個平靜的夜裡，實驗室裡的所有人總是不停歇的奮戰，無論是對抗繁雜的 Tunneling Junction，還是惱人易斷的奈米線，每個人失敗或成功時逗趣的姿態，總是能讓我開心大笑，同時也感動不已。

時光苒在，轉眼在實驗室裡的日子已經到了倒數的階段，在過不久就要步出這裡，邁向未知的旅程。在此我要再次的感謝你們所有人，是你們熱血的奮戰讓我覺得驕傲，與你們一起生活的兩年使我覺得自豪，在未來的日子裡，無論我走往何處，這兩年精采豐富的體驗，都將成為我生命裡最重要的寶藏，同時也祝福每個人，並期許我自己，能夠充分運用這份寶藏，迎接未來的每個挑戰。

僅以此文，獻給兩個我最敬愛的家庭，並為我短暫卻美好的研究時光，畫下休止符。

目錄

中文摘要	……	i
英文摘要	……	ii
誌謝	……	iii
目錄	……	v
圖目錄	……	vii
表目錄	……	ix
第一章	緒論……	1
1-1	金屬-絕緣體複合物之臨界行為 ……	1
	(1) 展透模型(percolation model) ……	1
	(2) 金屬-絕緣體複合物之電性展透行為……	3
	(3) 熱電效應(thermoelectric power) ……	3
第二章	基礎理論……	6
2-1	Peltier 效應與 Thomoson 關係式 ……	7
2-1-1	Peliter 效應與 Peltier heat ……	8
2-1-2	Thomson 效應與 Thomson heat……	9
2-1-3	Thomson 關係式……	11
2-1-4	Thomson 關係式的物理圖像……	13
2-2	熱電效應在金屬中的行為與聲子拖曳現象……	14
2-2-1	熱電效應在金屬中的行為……	14
2-2-2	聲子拖曳現象……	17
2-3	展透理論(Percolation theory)……	21
2-3-1	臨界現象……	21
2-3-1a	描述臨界行為的兩種展透模型之臨界點……	21
第三章	實驗方法……	24
3-1	樣品的選擇……	24
3-2	量測系統的選用及原理……	26
3-2-1	降溫系統……	26
3-2-2	溫控器與溫度計……	32
3-2-3	小訊號量測與雜訊來源(Johnson Noise) ……	34

3-2-4 四點量測與兩點量測…… 36
3-2-4a 四點量測原理…… 36
3-2-4b 兩點量測原理…… 37
3-2-5 儀器之間的連結以及初步量測流程…… 38
3-3 熱電效應的測量概念…… 40
3-3-1 利用電阻式溫度計量測熱電效應…… 40
3-3-1a 樣品座的位置以及製作過程…… 40
3-3-1b 溫度計的校正…… 42
3-3-1c 測量方法…… 45
3-3-2 利用 thermocouple 量測熱電勢…… 48
3-3-2a 靈敏度的概念…… 48
3-3-2b 溫差的取法…… 48
3-3-2c 熱電勢的計算…… 51
3-3-3 電阻式溫度計與 thermocouple 之量法的測量值校正…… 53
第四章 實驗結果與分析…… 56
4-1 電阻率量測結果…… 56
4-1-1 電阻率的展透行為(percolation behavior)…… 59
4-1-2 電阻率的比值與臨界指數的關係…… 62
4-2 熱電勢的量測結果…… 63
4-2-1 熱電勢的展透行為(percolation behavior)…… 64
4-2-1a 在較高溫度下(300 K、250 K、200 K)之展透行為…… 65
4-2-1b 在較低溫度下(100 K、30 K)之展透行為…… 70
第五章 結論…… 72
5-1 熱電勢量測系統架設的結果…… 72
5-1-1 電阻式溫度計的量法…… 72
5-1-2 熱電偶式溫度計的量法…… 72
5-2 電阻率與熱電勢的展透行為…… 72
5-2-1 臨界成分體積比與臨界指數…… 73
5-2-1a 臨界成分體積比…… 73
5-2-1b 臨界指數…… 73
參考文獻 …… 75

圖目錄

圖 1-1　二維展透示意圖。…… 2
圖 1-2　Fitzpatrick，Malt 以及 Spapepen 之實際測量圖。…… 2
圖 2-1(a)　Peltier heat 示意圖。…… 10
圖 2-1(b)　Thomson heat 示意圖。…… 10
圖 2-2(a)　液、氣兩相的熱力學系統。…… 13
圖 2-2(b)　不同材質的導線所構成之電路。…… 13
圖 2-3　不同溫度下，導電電子隨著能量的分佈曲線。…… 16
圖 2-4　Au，Cu，Ag 的熱電勢對隨溫度變化之圖形。…… 20
圖 2-5　二維系統的展透模型的示意圖。…… 22
圖 2-6(a)　Site 模型二維通路示意圖。…… 22
圖 2-6(b)　Bond 模型二維通路示意圖。…… 22
圖 3-1　$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$之室溫電阻率(Resistivity)對樣品成份體積比作圖。… 25
圖 3-2　^{4}He相圖。…… 27
圖 3-3　^{3}He相圖。…… 27
圖 3-4　^{4}He系統降溫方式的簡易示意圖。…… 28
圖 3-5　CRYO公司的^{4}He降溫系統。…… 29
圖 3-6　^{4}He降溫系統下端設計之透視圖。…… 31
圖 3-7　Carbon-glass 溫度計其靈敏度 $S=(dR/dT)$ 對溫度的曲線圖。…… 33
圖 3-8　Cernox 溫度計其靈敏度 $S=(dR/dT)$ 對溫度的曲線圖。…… 33
圖 3-9(a)　參數 P(proportional band)的示意圖。…… 35
圖 3-9(b)　比例帶與平衡時間的關係示意圖。…… 35
圖 3-10　四點量測接線方式。…… 37
圖 3-11　兩點量測接線方式。…… 37
圖 3-12　熱電勢對溫度量測系統儀器圖。…… 39
圖 3-13　樣品座製作過程示意圖。…… 41
圖 3-14(a)　溫度校正裝置示意圖。…… 43
圖 3-14(b)　cernox 以及 carbon-glass 之溫度校正圖。…… 44
圖 3-15(a)　樣品座側面示意圖。…… 46
圖 3-15(b)　樣品座正面示意圖。…… 46
圖 3-16　鉛，溫度對熱電勢作圖。…… 47
圖 3-17　E -type 熱電偶(康銅-鉻鎳)在參考溫度 $0°C$ 之電壓與溫度的關係值。 …… 49
圖 3-18(a)　E -type 熱電偶之溫度對電壓的關係圖。…… 50
圖 3-18(b)　E -type 熱電偶之靈敏度對溫度作圖。…… 50

圖 3-19(a) 熱電偶的溫差取法之裝置示意圖。…… 52
圖 3-19(b) 利用 thermocouple 量測熱電勢之樣品做示意圖。…… 52
圖 3-20(a) 利用 Pd 為標準值作校正所得的 S-T 圖。…… 54
圖 3-20(b) 利用 Ni 為標準值作校正所得的 S-T 圖。…… 54
圖 3-20(c) 利用 Co 為標準值作校正所得的 S-T 圖。…… 55
圖 4-1(a) $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$電阻率與溫度的關係圖；30.44%≤ x ≤100%。…… 57
圖 4-1(b) $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$電阻率與溫度的關係圖； x =22.38%。…… 57
圖 4-1(c) 室溫下電阻率與樣品,$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$,成分體積比之關係圖。…… 58
圖 4-2 (a) 一系列樣品的電阻率(ρ)與鋅在樣品中的成分體積比(x)作圖，圖中兩條曲線表示不同的溫度，分別為 300 K 與 150 K。…… 59
圖 4-2 (b) 一系列樣品的電阻率(ρ)與鋅在樣品中的成分體積比(x)作圖，圖中兩條曲線表示不同的溫度，分別為 30 K 與 10 K。…… 60
圖 4-3 (a) ($x-x_c$)與ρ取自然對數作圖，而其斜率即為臨界指數(critical exponent)，當中兩種不同形狀的符號，分別表示兩個不同的溫度(300 K、150 K)。…… 61
圖 4-3 (b) ($x-x_c$)與ρ取自然對數作圖，而其斜率即為臨界指數(critical exponent)，當中兩種不同形狀的符號，分別表示兩個不同的溫度(30 K、10 K) 。…… 62
圖 4-4 各溫度下(300 K、150 K、30 K 以及 10 K)，($x-x_c$)與ρ取對數作圖。…… 62
圖 4-5(a) $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$熱電勢與溫度的關係圖；30.44%≤ x ≤100%。…… 63
圖 4-5(b) $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$；x = 85.4% 熱電勢與溫度關係圖。…… 64
圖 4-6 一系列樣品的熱電勢(S)與鋅在樣品中的成分體積比(X)作圖。 66
圖 4-7 在不同熱導率與電導率的條件下，所作出之α_e與Δp_M關係圖。 66
圖 4-8(a) 在 300 K 下，熱電勢(S)取絕對值與自然對數並對成分體積比 x 作圖。…… 68
圖 4-8(b) 在 250 K 下，熱電勢(S)取絕對值與自然對數並對成分體積比 x 作圖。…… 68
圖 4-8(c) 在 200 K 下，熱電勢(S)取絕對值與自然對數並對成分體積比 x 作圖。…… 69
圖 4-9 較高溫度下(300 K、250 K、200 K)，($x-x_c$)與 S 取對數作圖。… 69
圖 4-10(a) 在 100 K 下，熱電勢(S)取絕對值與自然對數並對成分體積比 x 作圖。…… 70
圖 4-10(b) 在 30 K 下，熱電勢(S)取絕對值與自然對數並對成分體積比 x 作圖。…… 71

表目錄

表 2-1　一般常見的晶格，其臨界體積比。…… 23

表 4-1　$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$各成分比之室溫電阻率與樣品膜厚。…… 56

表 4-2　各溫度(300 K、150 K、30 K以及 10K)下，$Zn_x(SiO_2)_{1-x}$之金屬-絕緣體電阻率比值，與臨界指數(t)間的關係表。…… 62

表 4-3　300 K、250 K 以及 200 K 時，熱電勢展透行為的各項參數。… 70

表 4-4　100 K 與 30 K 時，熱電勢展透行為的各項參數。…… 71

表 5-1　熱電勢及電阻率，溫度與臨界指數的關係表。…… 73